

ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С.И.Клокишнер, Б.С.Цукерблат

Предсказано зарядовое упорядочение в кристаллах, содержащих в качестве структурной единицы обменные кластеры смешанной валентности. Показано, что в таких системах возможны один или два фазовых перехода. Предсказано аномальное температурное поведение магнитного момента зарядово-упорядоченного кристалла.

1. Полуклассическая теория смешанной валентности ¹⁻³ позволила объяснить ферромагнетизм ряда оксидов делокализацией (туннелированием) лишнего электрона внутри кластера разновалентных ионов (двойной обмен). Результаты ¹⁻³ относятся по сути к элементарной ячейке кристалла, и потому из рассмотрения ¹⁻³ выпала проблема фазового состояния кристалла. Ниже будет показано, что учет взаимодействия между кластерами, а также гайзенберговского обмена (не учитываемого полуклассической теорией) качественно и количественно меняет представления о магнетизме систем смешанной валентности.

2. Воспользуемся результатами квантовой теории смешанной валентности ⁴ для переходных ионов, учитывающей наряду с кристаллическими полями также обменное взаимодействие. Примем модель биоктаэдрического кластера с общей осью $C_4(z)$ ⁴. Спектр кластера состоит из серии кулоновских мультиплетов, расщепленных обменным и туннельным взаимодействием ⁴. Энергии стационарных состояний ${}^4A_{1g, 2u}$, ${}^2A_{1g, 2u}$ определяются параметрами гайзенберговского обменного взаимодействия J и переноса P . Гамильтониан кристалла представим в виде

$$H = \sum_n H_n - \sum_{n m} K(n - m) d_n^z d_m^z, \quad (1)$$

$$H_n = \begin{pmatrix} {}^4A_{1g} & {}^4A_{2u} & {}^2A_{1g} & {}^2A_{2u} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2}(J+P) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(3J+P) \end{pmatrix}, \quad d_n^z = \begin{pmatrix} {}^4A_{1g} & {}^4A_{2u} & {}^2A_{1g} & {}^2A_{2u} \\ 0 & d_1 & 0 & 0 \\ d_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_2 \\ 0 & 0 & d_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$K(n-m) = (3\cos^2\theta_{nm} - 1)R_{nm}^{-3},$$

$$d_1 = \langle {}^4A_{1g} | d^z | {}^4A_{2u} \rangle, \quad d_2 = \langle {}^2A_{1g} | d^z | {}^2A_{2u} \rangle. \quad (3)$$

H_n — гамильтониан изолированного кластера с собственными значениями, определенными в ⁴. Второй член в (1) описывает диполь-дипольное взаимодействие кластеров, d_n^z — матрица дипольного момента. В пренебрежении неортогональностью атомных функций ионов a и b кластера $d_1 = d_2 = (eR/2) = d_0$, $R = R_{ab}$. В приближении молекулярного поля собственные значения $\epsilon(S)$ гамильтониана кластера имеют вид

$$\epsilon_{1,2} = \left(\frac{3}{2}\right) = P \pm W_1, \quad \epsilon_{3,4} = \frac{3}{2}J + P \pm \frac{1}{2}W_2,$$

$$W_1 = (P^2 + L^2 d_0^2 \bar{d}^2)^{1/2}, \quad W_2 = (P^2 + 4L^2 d_0^2 \bar{d}^2)^{1/2}, \quad L = \sum_n K(n-m). \quad (4)$$

Для среднего значения дипольного момента \bar{d} , выступающего в роли параметра порядка, получаем уравнение

$$\frac{1}{|L| d_0^2} = \frac{W_1^{-1} \operatorname{sh}\left(\frac{W_1}{kT}\right) + W_2^{-1} \operatorname{sh}\left(\frac{W_2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{W_1}{kT}\right) + \frac{1}{2} \operatorname{ch}\left(\frac{W_2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right)}. \quad (5)$$

Из физических соображений ясно, что распределение электронной плотности в основном состоянии кристалла определяется конкуренцией между двойным обменом, приводящим к де-локализации "лишнего" электрона и диполь-дипольным взаимодействием кластеров, стабилизирующим зарядово-упорядоченную фазу. Поведение системы определяется двумя безразмерными параметрами $x = |J|/|P|$, $y = |P|/|L| d_0^2$. Исследование уравнения (5) показывает, что в случае антиферромагнитного гайзенберговского обмена ($J < 0$) при $y \leq 1$ и произвольных x или $2 > y \geq 1$, $x > 1/3$ имеет место один фазовый переход. Низкотемпературный предел \bar{d} определяется как $\bar{d} = d_0(1-y^2)^{1/2}$ при $y \leq 1$, $x < x_1$ либо $\bar{d} = d_0(1 - \frac{y^2}{4})^{1/2}$ при $y \leq 1$, $x > x_2$ и $2 > y \geq 1$, $x > \frac{1}{3}$, где $x_1 = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{1}{y^2} + \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{y} \right]$, $x_2 = \frac{2}{3} \left[\frac{1}{y} - \left(\frac{1}{y^2} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \right]$ (рис. 1, кривые 1-3). При $y \leq 1$, $x_1 < x < x_2$ значение \bar{d} при $T \rightarrow 0$ определяется численно (рис. 1, кривая 4). При $1 < y \leq \frac{4}{3}$, $x^*(y) < x \leq \frac{1}{3}$ (где $x^*(y)$ определяется численно) температурная зависимость параметра порядка немонотонна, в системе могут реализоваться два фазовых перехода при температурах T_c' и T_c , причем зарядово-упорядоченное состояние имеет место в интервале $T_c' < T < T_c$ (рис. 1, кривые 5, 6). Качественное объяснение этого результата состоит в следующем, При низких температурах, когда заселен основной уровень ${}^4A_{1g}$ ($P > 0$), локализация электрона в системе с туннельным параметром $2P$ невозможна, заселение уровня ${}^2A_{2u}$ смягчает условия стабилизации зарядово-упорядоченной фазы. При дальнейшем повышении температуры заселяется уровень ${}^2A_{1g}$, и система вновь переходит в параэлектрическое состояние. В случае ферромагнитного гайзенберговского обмена ($J > 0$) щель между состояниями ${}^2A_{2u}$ и ${}^4A_{1g}$ увеличивается с ростом J , и условия появления двух фазовых переходов являются более жесткими. При $y \leq 1$ и произвольных x $\bar{d}(T=0) = d_0(1-y^2)^{1/2}$.

3. Температурная зависимость молекулярного поля приводит к температурно-зависимой схеме уровней (рис. 2), диктующей нетривиальное поведение магнитного момента (рис. 3).

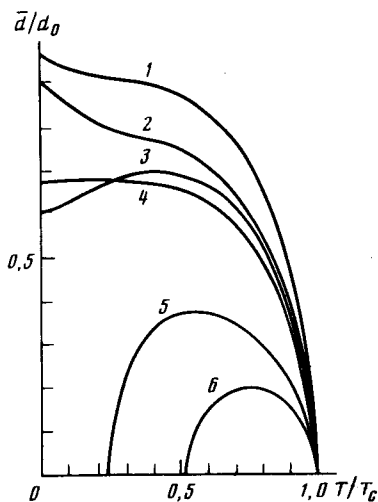


Рис. 1

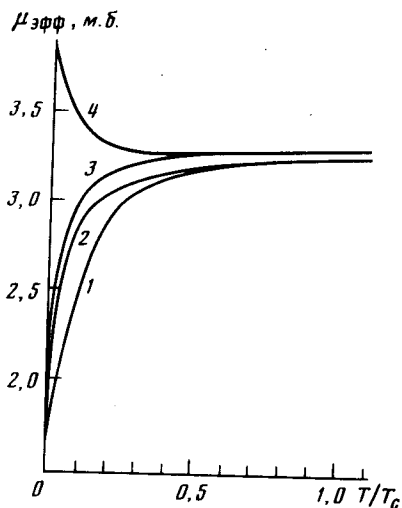


Рис. 3

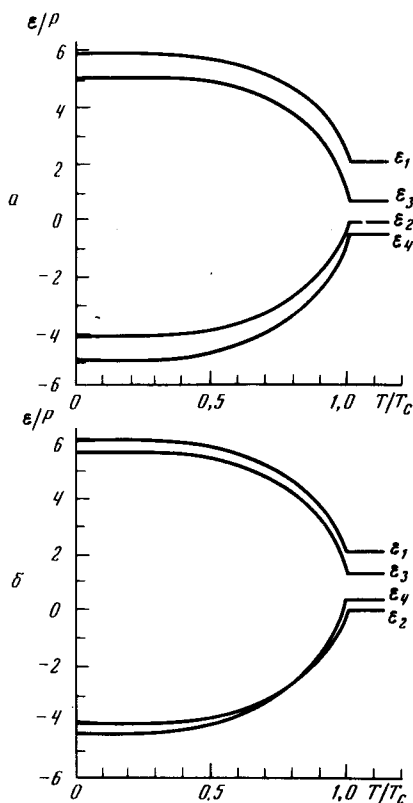


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка

при $J < 0$: 1 - $y = 0,5$; $x = 0,3$; 2 - $y = 0,8$; $x = 0,3$; 3 - $y = 0,8$; $x = 0,05$; 4 - $y = 0,9$; $x = 0,25$; 5 - $y = 1,1$; $x = 0,2$; 6 - $y = 1,1$; $x = 0,1$

Рис. 2. Температурное поведение энергетических уровней кластера в приближении молекулярного поля при $J < 0$, $P > 0$: а - $y = 0,2$; $x = 0,6$; б - $y = 0,2$; $x = 0,2$

Рис. 3. Температурная зависимость эффективного магнитного момента при $J < 0$: 1 - $y = 0,2$; $x = 0,6$; 2 - $y \rightarrow \infty$, $x = 0,6$; 3 - $y = 0,2$; $x = 0,2$; 4 - $y \rightarrow \infty$, $x = 0,2$

В частности, аномальное поведение магнитного момента (рис. 3, кривая 3) обусловлено тем, что изменение температуры при $y < 1$, $\frac{2}{3} \left[\frac{1}{y} - \left(\frac{1}{y^2} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} \right] < x < \frac{1}{3}$ приводит к пересечению уровней и переходу между двумя парамагнитными состояниями кристалла с $S = 1/2$ и $S = 3/2$ (рис. 2, б). При низких температурах молекулярное электрическое поле подавляет ферромагнетизм, и таким образом, выводы работы ² о ферромагнитном основном состоянии систем смешанной валентности оказываются ограниченными. Существенную роль в формировании основного состояния (помимо двойного обмена) играет гайзенберговский

обмен и межкластерное взаимодействие. Подчеркнем, что температурный переход между двумя парамагнитными состояниями кристалла связан с немагнитными взаимодействиями. Полученные результаты непосредственно применимы к кластерным системам ⁵ и, по-видимому, способны полуколичественно описать свойства кристаллов смешанной валентности.

Литература

1. Zener C. Phys. Rev., 1951, **82**, 403.
2. Anderson P.W., Hasegawa H. Phys. Rev., 1955, **100**, 675.
3. de Genne P.-G. Phys. Rev., 1960, **118**, 141.
4. Белинский М.И. Цукерблат Б.С. ФТТ, 1984, **26**, 758.
5. Mixed-Valence Compounds/ed. D.V. Brown.— Oxford: D. Riedel Publ. Comp., 1979, 520p.— NATO Advances Study Institute.

Кишиневский государственный университет
им. В.И.Ленина

Институт химии
Академии наук Молдавской ССР

Поступила в редакцию
8 сентября 1986 г.