

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО В ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ (II)

*В.С.Дужерблат, В.М.Новоторцев, Б.Я.Кузвская,
М.И.Белинский, А.В.Аблов, А.Н.Бажан,
В.Т.Калинников*

В интервале температур $4,2 - 11^\circ\text{K}$ и магнитных полей $0 - 50 \text{ кэ}$ проведено исследование магнитной восприимчивости трехъядерного соединения $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_3(\text{OH})]\text{SO}_4 \times 10,5\text{H}_2\text{O}$. Показано, что учет антисимметричного взаимодействия приводит к хорошему согласию теории и эксперимента.

В настоящей работе сделана попытка непосредственного определения параметра антисимметричного взаимодействия (АС), впервые введенного Дзялошинским [1] и Мориа [2]. В качестве объекта выбраны кристаллы $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_3(\text{OH})]\text{SO}_4 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, структурным элементом которых являются трехъядерные кластеры меди (II) [3]. Соображения, диктующие выбор объектов, приведены ниже. Измерение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при высоких температурах ($T \geq 105^\circ\text{K}$) [3] показало, что ионы Cu(II) связаны обменным взаимодействием антиферромагнитного типа

$$\hat{H}_0 = J_0(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3), J_0 \approx 300 \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

В рамках гайзенберговского гамильтониана (1) основным состоянием является квадруплет с полным спином $S = 1/2$ и промежуточными спинами $S' = 0,1$. Точечная группа симметрии D_3 гамильтониана (1) не допускает четырехкратного вырождения. Выяснение перестановочной симметрии спиновых функций с $S = 1/2$ ($S' = 0,1$) и построение дуальных схем Юнга для координатных компонент соответствующих гайтлер-лондоновских состояний приводит к выводу о том, что гайзенберговский квадруплет $2D^{(1/2)}$ отвечает орбитальному дублету 2E тригональной группы в схеме Гайтлера – Лондона [4]. Выяснение природы "нефизического" вырождения показывает, что изотропные формы обмена не снимают вырождение основного состояния. В самом деле, для орбитального дублета тригональной группы активно в первом порядке теории возмущений спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), расщепляющее его на два крамерсовских дублета $(A_1 + A_2) + E$. Проведенная теоретико-групповая классификация обменных мультиплетов позволяет утверждать, что АС взаимодействие, являясь эффективным спиновым эквивалентом СОВ, расщепляет основное состояние. Расщепление уровней специфично для многоядерных систем и отличает их от широко исследованных двуядерных, в которых АС обмен приводит к небольшим сдвигам мультиплетов. Именно по этой причине в качестве объекта исследования выбраны трехъядерные кластеры. На-

и более общая запись оператора АС взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{AC} = \sum_{ij} \bar{D}_{ij} [\bar{S}_i \times \bar{S}_j], \quad (2)$$

где $D_{ij} = -D_{ji}$ — векторные коэффициенты, и i, j нумеруют парамагнитные ионы. Можно показать, что для тригональной трехъядерной системы выражение (2) приводится к виду

$$\hat{H}_{AC} = D_z \sum_{ij} [\bar{S}_i \times \bar{S}_j]_z, \quad (3)$$

где $D_z = D_{1,2,z} + D_{2,3,z} + D_{3,1,z}$. По оценке Мориа [2] $D_z = \frac{\Delta g}{g_e} Z$. Поскольку для ионов Cu(II) СОВ велико ($\lambda \approx 830 \text{ см}^{-1}$), а для кластеров Cu_3 значителен изотропный обмен, АС обмен может быть обнаружен в области не слишком низких температур. Диагонализация (3) с учетом зеемансовского взаимодействия приводит к следующему результату для основного состояния

$$E = \pm 1/2 [(g\beta H)^2 + D_z^2 + 2D_z g \beta H \cos \nu]^{1/2}, \quad (4)$$

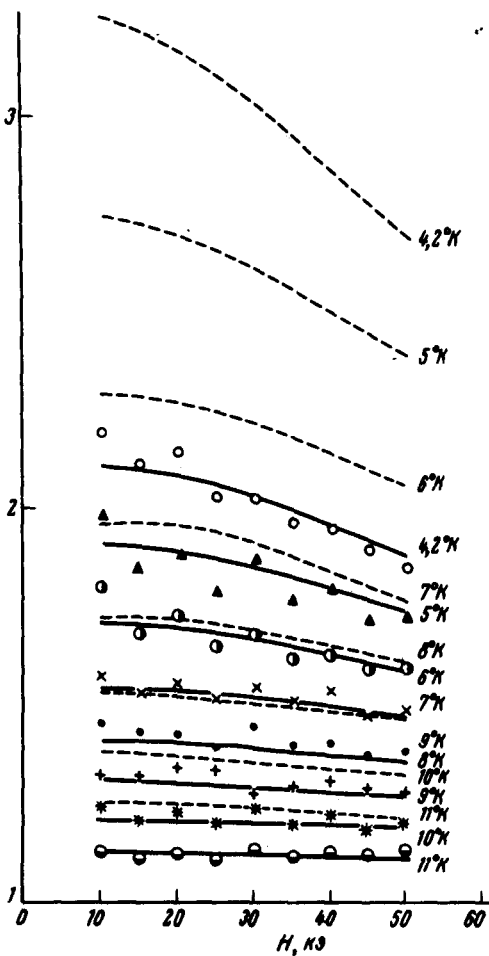
где β — магнетон Бора, g — фактор Ланде иона Cu(II) в локальном кристаллическом поле, $H_z = H \cos \theta$ ($z \parallel C_3$). В отличие от изотропной модели (1) в соответствии с изложенными общими соображениями спектр (3) содержит нулевое расщепление и существенно анизотропен. Указанные особенности, в частности, радикальное отличие от спектра гамильтониана (1) при $H \parallel C_2$, приводят к низкотемпературным особенностям магнитного поведения кристаллов. Новым эффектом является также специфическая полевая зависимость указанных характеристик.

Для проверки теоретических выводов нами было проведено исследование магнитной восприимчивости кристаллов в интервале температур 4,2 — 11°К и полей 0 — 50 кэ. Измерения проводились на вибрационном магнетометре, сконструированном в Институте физических проблем АН СССР [5]. На рисунке приведены теоретические кривые $\chi(T) = M/H$ для простой модели (1) (пунктир), которые, как видно, резко расходятся с экспериментом по температурной и полевой зависимости при низких температурах, когда не выполняется закон Кюри — Вейса. Область высоких температур достигается уже при $T = 10 - 11^\circ\text{K}$; при этом исчезает полевая зависимость $\chi(T)$, однако численные значения также резко расходятся с экспериментом при всех разумных значениях g -факторов. Из формулы (4) видно, что АС взаимодействие приводит к нелинейному поведению уровней в области слабых и промежуточных полей $g\beta H \sim D_z$. Поэтому магнитный момент системы оказывается подавленным АС взаимодействием, что качественно объясняет расхождение экспериментальных данных с изотропной моделью, приводящей к линейному поведению уровней независимо от ориентации поля. Включение в гамильтониан (1) АС взаимодействия приводит при $D_z = 12 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,1$ к практически полному совпадению теории (сплошные линии) с опытом во всей рассматриваемой области температур и полей. Поскольку использовались поликристаллические образцы, с опытом сравнивалась рассчитанная на ЭВМ БЭСМ-4М усредненная по ориентации поля

$\chi(T)$. Полученное значение параметра АС взаимодействия хорошо согласуется с оценкой Мориа [2], по которой $D_2 \approx \frac{0,1}{2} \cdot 300 \text{ см}^{-1} = 15 \text{ см}^{-1}$. Таким

образом, проведенное экспериментальное исследование позволяет утверждать, что предсказываемые теорией эффекты АС взаимодействия обнаружены в кристаллах $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_3(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}]$.

$\chi_m \cdot 10^4 \text{ ед. CGSM}$



Температурная и полевая зависимость молярной магнитной восприимчивости χ_m кристаллов $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_3(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}]$ на ион меди. Экспериментальные данные: \circ — 4,2°K, \blacktriangle — 5°K, \bullet — 6°K, \times — 7°K, \bullet — 8°K, $+$ — 9°K, $*$ — 10°K, \ominus — 11°K,

Обобщение развитой теории применительно к более широкому классу систем, обладающих искаженной (ромбической) конфигурацией, приводит к выводу о подавлении АС взаимодействия статическими искажениями. В предельном случае сильных искажений АС взаимодействие полностью подавлено, система описывается изотропным гайзенберговским гамильтонианом, так что магнитный момент разморожен и принимает значение, отвечающее спину основного состояния. Напротив, при небольших искажениях АС взаимодействие по-прежнему подавляет магнитный момент, и система, будучи геометрически искаженной, с точки зрения своих магнитных свойств остается тригональной.

Авторы глубоко признательны А.С.Боровику-Романову за обсуждение работы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 марта 1974 г.

Литература

- [1] I.Dzialoshinski. J. Phys. Chem. Solids, **4**, 241, 1958.
 - [2] T.Moria. Phys. Rev., **120**, 91, 1960.
 - [3] R.Beckett., R.Colton at all. Aust. J. Chem, **22**, 2527, 1969.
 - [4] Б.С.Цукерблат, М.И.Белинский, А.В.Аблов. ДАН СССР, **201**, 1410, 1971; ДАН СССР, **207**, 125, 1972, Phys. Lett., **41A**, 109, 1972; ФТТ, **15**, 29, 1973.
 - [5] А.Н.Бажап, А.С.Боровик-Романов, Н.М.Крейнес. ПТЭ, **1**, 213 1973.
-