

## СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С. И. Клокишнер, Б. С. Цукерблат

1. Кластеры смешанной валентности содержат ионы металла в разных степенях окисления. Туннелирование «лишнего» электрона приводит к расщеплению обменных уровней. Межкластерное диполь-дипольное взаимодействие может стабилизировать зарядово-упорядоченную (сегнетоэлектрическую) фазу [1-3], в которой туннелирование подавлено и каждый узел кристалла (кластер) обладает дипольным моментом. При повышении температуры корреляция дипольных моментов разрушается и

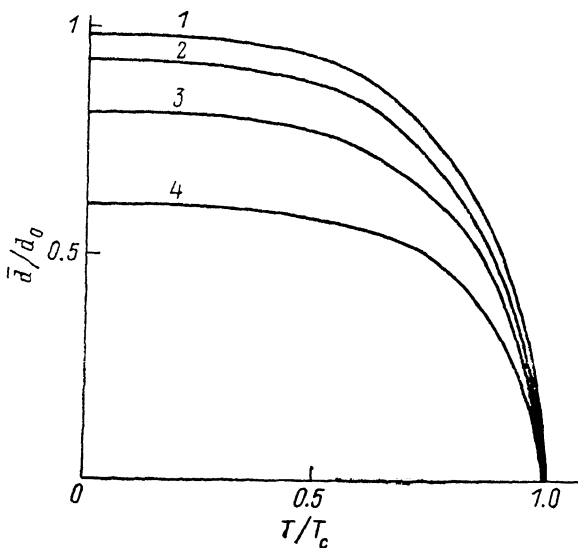


Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка.

$\gamma$ : 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.6, 4 — 0.8.

кристалл переходит в неупорядоченную фазу. Фазовые переходы такого рода обнаружены в ряде кристаллов (например, в производных биферроцена) по температурному поведению электронной теплоемкости и температурным переходам в мессбауэровских и ЭПР спектрах [4-6]. При низких температурах наблюдается суперпозиция спектров, характерных для ионов кластера с фиксированными степенями окисления. При повышении температуры наблюдаются спектры с усредненными параметрами, характерными для полной делокализации электрона. Интерпретация такого рода температурных переходов проводится в рамках представлений о внутрикластерных динамических процессах локализации и делокализации «лишнего» электрона [7].

В настоящей работе предложен новый механизм температурных изменений в сверхтонкой структуре спектров ЭПР кластеров смешанной валентности [8]. Указанный механизм учитывает возможность стабилизации зарядово- и структурно-упорядоченной фазы в молекулярных кристаллах смешанной валентности [1-3]. В этой модели делокализация электрона обусловлена не динамическим, а «пространственным» [7] перераспределением электронной плотности.

2. Рассмотрим систему двух переходных ионов  $a$  и  $b$  с одним «лишним» электроном (или дыркой) поверх заполненных оболочек. Тунне-

лирование приводит к образованию четного и нечетного состояний с энергиями  $\varepsilon_{\sigma(n)} = \pm p$  и волновыми функциями  $\varphi_{\sigma(n)} = (\varphi_a \pm \varphi_b) (2)^{-1/2}$ , где  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  соответствуют локализованным состояниям,  $p = \int \varphi_a(\mathbf{r}) r_{ab}^{-1} \varphi_b(\mathbf{r}) d\tau$  — параметр переноса.

3. Матричный гамильтониан кристалла имеет вид

$$H = p \sum_n \sigma_z^n - \frac{d_0^2}{2} \sum_{n, m} K(n-m) \sigma_z^n \sigma_z^m, \quad (1)$$

где первый член описывает систему не взаимодействующих кластеров (базис  $\varphi_a^n, \varphi_b^n$ ), второй член — диполь-дипольное взаимодействие,  $m$  и  $n$  нумеруют узлы кристалла,  $K(n-m)$  приведено в [2],  $d_0 = eR_{ab}/2$  — дипольный момент кластера с локализованным электроном. В приближении молекулярного поля уровни кластера и волновые функции имеют вид

$$\varepsilon_{1,2} = \pm [p^2 + (L\bar{d}d_0)^2]^{1/2} = \pm W, \quad L = \sum_m K(n-m), \quad (2)$$

$$\varphi_{1,2} = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{L\bar{d}d_0}{W} \right) \right]^{1/2} \varphi_a \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{L\bar{d}d_0}{W} \right) \right]^{1/2} \varphi_b, \quad (3)$$

где  $\bar{d}$  — среднестатистическое значение дипольного момента (параметр порядка), удовлетворяющее при  $L > 0$  уравнению

$$W/Ld_0^2 = \text{th}(W/k_B T) \quad (4)$$

(ферроэлектрическое упорядочение). С ростом температуры параметр порядка монотонно убывает (рис. 1) и при температуре фазового перехода  $T = T_c$  обращается в нуль. При температурах  $T < T_c$  кристалл находится в зарядово-упорядоченном состоянии. Максимальное значение дипольного момента убывает с ростом параметра  $y = |p|/Ld_0^2$  вследствие подавления диполь-дипольного взаимодействия туннелированием электрона на каждом кластере. При низких температурах  $\bar{d}(T=0) = d_0(1-y^2)^{1/2}$ . Таким образом, даже в упорядоченном состоянии локализация является частичной, а не полной.

4. Гамильтониан изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электрона с ядрами может быть записан в виде [9]

$$H_{nf} = \sum_{i=a,b} a(r_c) I_c S, \quad (5)$$

где  $I_c, S$  — спиновые операторы ядра и электрона; функции  $a(r_c)$  определяются механизмом СТВ. Спиновый гамильтониан СТВ получается усреднением (5) по орбитальным состояниям  $\Psi_{1,2}$  (3) в молекулярном поле

$$H_{nf} = [A_{\mp}(T) I_a + A_{\pm}(T) I_b] S, \quad (6)$$

где эффективные параметры СТВ, зависящие от температуры, имеют вид

$$A_{\pm}(T) = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{L\bar{d}d_0}{W} \right) A. \quad (7)$$

Здесь  $A = \langle \varphi_c(\mathbf{r}) | a(\mathbf{r}) | \varphi_c(\mathbf{r}) \rangle$  — параметр СТВ индивидуального иона с локализованным электроном, знаки «+» и «-» относятся к состояниям  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ . С учетом изотропного электронного зеемановского взаимодействия находим уровни в магнитном поле

$$\varepsilon_{1,2} = \pm W + g\beta \mathcal{H} M_S + (A_{\mp}(T) M_a + A_{\pm}(T) M_b) M_S. \quad (8)$$

В формуле (8)  $M_a$  и  $M_b$  — это любые возможные проекции спинов ядер  $a$  и  $b$ .

5. Некоторые качественные следствия легко усмотреть из предельных случаев. При слабом туннелировании  $|p| \ll Ld_0^2$  и низких температурах зарядовое упорядочение сопровождается полной локализацией электрона. В этом случае  $A_{-}(T) = 0, A_{+}(T) = A$ , что приводит к стандартному результату

тату для сверхтонких уровней одного иона. В предельном случае полной делокализации  $T > T_c$  (зарядово-упорядоченное состояние,  $d=0$ ) получаем

$$\tilde{\epsilon}_{1,2} = \pm W + g\beta\mathcal{H}M_S + (A/2)(M_a + M_b)M_S. \quad (9)$$

Сверхтонкие уровни определяются квантовым числом  $M = M_a + M_b$  проекции полного спина ядер, а константа СТВ редуцируется вдвое. При  $T < T_c$  делокализация является частичной, так что уровни сверхтонкой структуры (СТС) зависят от  $M_a$  и  $M_b$  в отдельности, а не от их суммы  $M_a + M_b$ . Спектр СТС представляет собой наложение двух спектров с различными температурно-зависящими константами СТВ.

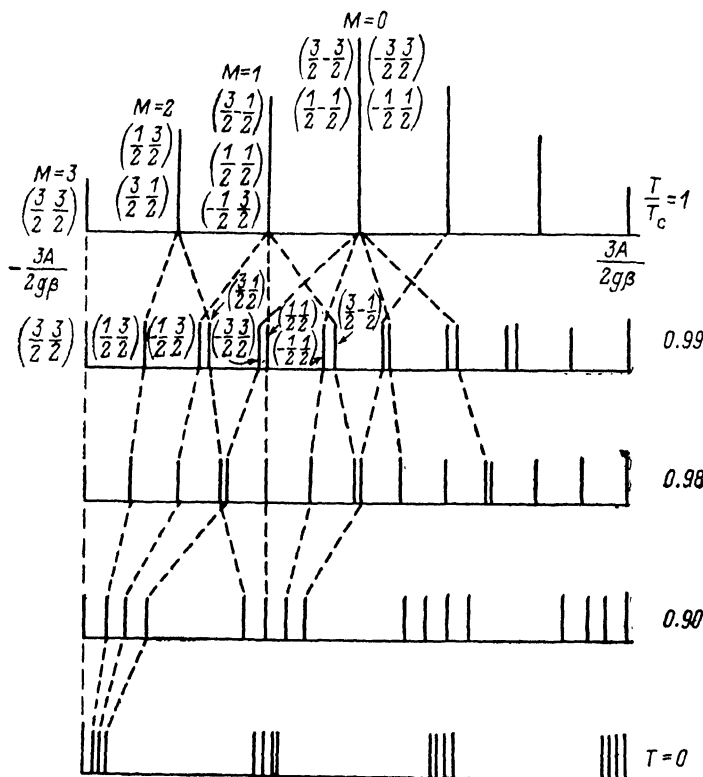


Рис. 2. Температурная зависимость сверхтонкой структуры спектра ЭПР димера Cu(I)—Cu(II) ( $I_a = I_b = 3/2$ ). В скобках указаны ( $M_b, M_a$ ).

6. Проиллюстрируем результаты на простейшем примере двух ядер со спинами  $I_a = I_b = 1/2$ . В парафазе спектр СТС от электронного уровня  $\epsilon_2$  состоит из трех линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. В зарядово-упорядоченном состоянии центральная линия расщепляется и при понижении температуры ее компоненты приближаются к левой и правой линиям, отвечающим  $M=1$  и  $M=-1$  соответственно. При  $T=0$  расстояние между ними минимально и равно  $A [1 - (1 - y^2)^{1/2}] / 2g\beta$  (в шкале поля). Наконец, только при  $p=0$  получается дублетный спектр СТС индивидуального иона (т. е. все линии с  $M_a = 1/2$  сливаются, равно как и линии с  $M_a = -1/2$ ).

7. Для Cu(I)—Cu(II) ( $I_c = 3/2$ ) спектр СТС представлен на рис. 2. Многократно вырожденные состояния системы расщепляются в зарядово-упорядоченной фазе, понижение температуры приводит к группировке линий спектра в соответствии со степенью делокализации электрона в состоянии  $\Psi_2$ . При  $T=0$  первый слева пакет соответствует  $M_a = 3/2$  и всем возможным значениям  $M_b = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ , для второго пакета  $M_a = 1/2$ , а  $M_b$

принимает все значения и т. д. Такой генезис спектра соответствует его переходу к случаю полной локализации электрона на одном ионе при  $p=0$  и  $T=0$ . Определяя расстояние между линиями СТС при двух температурах, можно найти ключевые параметры  $p$  и  $Ld_0^2$ .

Температурные переходы в спектре СТС наблюдались для соединений меди  $\text{Cu(I)}-\text{Cu(II)}$  [10], однако, поскольку измерения проводились в растворе, механизм локализации—делокализации следует отнести к динамическому. Полученные выше результаты могут оказаться полезными при поисках зарядово-упорядоченных состояний, надежно идентифицированных в настоящее время в кристаллах триоидид- и дибромидид биферроцена [4-6].

#### Список литературы

- [1] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25—28.
- [2] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2679—2686.
- [3] Klokishner S. I., Tsukerblat B. S. // Chem. Phys. 1988. V. 125. N 1. P. 11—20.
- [4] Cohn M. J., Dong T. Y., Hendrickson D. N. e. a. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985. N 16. P. 1095—1097.
- [5] Dong T. Y., Kambara T., Hendrickson D. N. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 19. P. 5857—5865.
- [6] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D. N., Dong T. Y., Cohn M. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 14. P. 4266—4275.
- [7] Блюменфельд Л. А., Гольданский В. И., Подгорецкий М. И. и др. // ЖСХ. 1967. Т. 8. № 5. С. 854—863.
- [8] Цукерблат Б. С., Клокишнер С. И. // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 144—149.
- [9] Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. 368 с.
- [10] Hendrickson D. N. e. a. Biological and Inorganic Cooper Chemistry, ISBN 0-940030-11X / Ed. K. D. Karlin, J. Zubieta. Adenine Press, 1985. P. 223—237.

Кишиневский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
13 марта 1989 г.  
В окончательной редакции  
29 сентября 1989 г.

УДК 539.5

© Физика твердого тела, том 32, № 2, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 2, 1990

## ДИНАМИЧЕСКОЕ ТОРМОЖЕНИЕ ВИНТОВОЙ ДИСЛОКАЦИИ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

В. В. Малащенко

В работах [1-6] исследовалось динамическое торможение краевой дислокации точечными дефектами. Сила торможения, действующая на краевую дислокацию со стороны дефектов, согласно [1-4], обратно пропорциональна скорости движения дислокации. В работах [5, 6] показано, что такая зависимость имеет место только в области независимых соударений дефектов с краевой дислокацией, т. е. тогда, когда время взаимодействия дислокации с дефектом меньше времени распространения возмущения вдоль дислокации на расстояние порядка среднего расстояния между дефектами. В противоположном случае взаимодействие дефектов с дислокацией имеет коллективный характер, т. е. каждый элемент дислокации одновременно испытывает влияние многих дефектов, и торможение становится квазивязким. В настоящей работе исследуется область независимых столкновений винтовой дислокации с точечными дефектами и показано, что сила торможения винтовой дислокации в отличие от краевой линейно зависит от скорости.

Пусть прямолинейная винтовая дислокация движется со скоростью  $v$  под действием однородных постоянных внешних напряжений в упруго-