

ного изучения и анализа комплекса кинетических явлений в широком интервале температур и концентраций носителей тока и, по-видимому, при учете ферми-жидкостных эффектов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Грузинов Б. Ф., Константинов П. П. ПТЭ, 1972, № 5, с. 225—227.
 [2] Бурков А. Т., Ведерников М. В. Метрология, 1981, № 4, с. 53—58.
 [3] Cheong S. W., Brown S. E., Fisk Z. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 7, p. 3913—3916.
 [4] Bayot V., Delannay F., Dewitte C. et al. Proc. European workshop on: High T_c superconductors and potential applications. Genova, 1987, p. 99—100.
 [5] Howson M. A., Wang J., Jassin S. et al. Proc. European workshop on: High T_c superconductors and potential applications. Genova, 1987, p. 373—374.
 [6] Uchida S., Tajima S., Takagi H. et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, suppl. 3, p. 1105—1106.
 [7] Hurd C. M. The Hall Effect in Metals and Alloys. New York; London: Plenum Press, 1972. 400 p.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 февраля 1988 г.

УДК 54 124/128+588.11

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М. И. Белинский, Б. С. Цукерблат

1. В настоящее время спектроскопическими и дифракционными методами надежно доказано существование зарядово-упорядоченных кристаллов смешанной валентности (СВ) с двухэлектронным переносом типа $M(N) - M'(N-2)$ [1^{-5}]. К числу таких систем относятся квазиодномерные полупроводники на основе дисульфитных комплексов платины $Pt^{II} - Pt^{IV}$, линейные цепи гомо- и гетерометаллического типа, содержащие 4d- и 5d-металлы ($M, M' = Pt, Pd$) [$2, 3$], $M^{III}Sb^V$ ($M = Sb, Bi, In, Te, Eu, Rh$) [4], сложные окислы [5]. Корректное исследование условий зарядового упорядочения, фазовых переходов и магнитных свойств такого рода систем требует детального расчета структурной единицы типа $M(N) - M'(N-2)$. Проведенное ниже рассмотрение основано на идеях феноменологической теории смешанной валентности Андерсона—Хасегавы [6] и квантовой теории [7]. Цель настоящей работы состоит в рассмотрении электронных состояний двухатомной структурной единицы (кластера СВ с двухэлектронным переносом).

2. Рассмотрим общий случай гетерометаллической системы $M - M'$, предполагая ионы M и M' высокоспиновыми и их основные состояния в локальном кристаллическом поле невырожденными. Обозначим через s спин иона в состоянии наибольшего окисления ($s = s_{M(N-2)} = s_{M'(N-2)}$). Кластер с локализованными электронами описывается гайзенберговским гамильтонианом вида $H = -2J s_{MSM'}$ с собственными значениями $E(S) = = J [S(S+1) - (s+1)(s+3)]$ (предполагается, что обменный интеграл одинаков для двух возможных локализаций электронов); S — полный спин кластера: $S = 2s + 1, 2s, \dots, 1$. Рассмотрим теперь матричный элемент скалярного оператора двухэлектронного переноса

$$\langle s_{M(N)} s_{M'(N-2)}^S | \hat{T} | s_{M(N-2)} s_{M'(N)}^S \rangle = K \tau_0, \quad (1)$$

где τ_0 — интеграл двухэлектронного переноса, а K — коэффициент унитарного преобразования двух схем сложения моментов, отвечающих различным локализациям электронов

$$K = \langle s_M, 1(s_M + 1); s_{M'}, SM | s_M; s_{M'}, 1(s_{M'} + 1), SM \rangle =$$

$$= (-1)^{2s+s+1} (2s + 3) \begin{Bmatrix} s & 1 & s + 1 \\ s & S & s + 1 \end{Bmatrix} = (-1)^{2s} \frac{S(S+1)}{2(s+1)(2s+1)}. \quad (2)$$

Таким образом, каждый обменный мультиплет S испытывает туннельное расщепление

$$E(S) = \pm (-1)^{2s} \frac{S(S+1)}{2(s+1)(2s+1)} \tau_0. \quad (3)$$

Явный вид интеграла двухэлектронного переноса τ_0 зависит от симметрии и электронного строения мооядерных фрагментов кластера. Для иллюстрации рассмотрим биоктаэдрический кластер d -ионов типа d^1-d^3 . Пусть локальное кристаллическое поле расщепляет уровни d^1 -иона так, что основным оказывается состояние ζ ($\sim xy$). Будем также считать, что низкосимметричная компонента этого поля полностью подавляет орбитальную компоненту магнитного момента, так что спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь. Для d^3 -иона волновая функция основного состояния ${}^4A_2(t_2^3)$ имеет вид $|\xi\eta\xi\rangle$ ($\xi \sim yz$, $\eta \sim xz$). Для энергии уровней с $S=1$ и $S=2$ получаем

$$\delta [{}^6\Gamma_g ({}^6\Gamma'_u)] = -4\bar{J} (\mp) \tau, \quad \delta [{}^3\Gamma_g ({}^3\Gamma'_u)] = (\pm) \frac{\tau}{3}, \quad (4)$$

где

$$\bar{J} = \frac{1}{3} [J(\zeta\zeta) + \bar{J}(\xi\xi) + \bar{J}(\eta\eta)],$$

$$\tau = \langle \xi_a \eta_a | \xi_b \eta_b \rangle - \langle \xi_a \eta_a | \eta_b \xi_b \rangle + \langle \xi_a | \xi_b \rangle \delta_\eta + \langle \eta_a | \eta_b \rangle \delta_\zeta + 2 \langle \zeta_a | \zeta_b \rangle \delta_\xi \delta_\eta -$$

$$- 2 \langle \zeta_a \xi_a | \zeta_a \xi_b \rangle \delta_\eta - 2 \langle \zeta_a \eta_a | \zeta_a \eta_b \rangle \delta_\xi. \quad (5)$$

Сопоставление выражений (3) и (4) показывает, что спиновая модель двухэлектронного переноса (3) правильно описывает величины резонансных расщеплений обменных мультиплетов. В отличие от феноменологического подхода микротория дает точные квантовые характеристики результирующих состояний — спин и неприводимые представления точечной группы, включая четность.

Как видно из (4), туннельное расщепление уровня с $S=2$ в три раза превышает расщепление состояния с $S=1$. Мы видим также, что уровни с $S=1$ и $S=2$ отличаются порядком четных и нечетных состояний. Обменные межцентровые интегралы \bar{J} имеют обычный вид: $\bar{J} \sim \langle \varphi_a \Psi_b | \Psi_b \varphi_a \rangle$. Интегралы двухэлектронного переноса τ (5) пропорциональны второй степени интегралов перекрывания. В предельном случае нулевого перекрывания параметры двухэлектронного переноса содержат только двухчастичные интегралы переноса: $\tau' = \langle \Psi_b \chi_b | \Psi_a \chi_a \rangle - \langle \Psi_b \chi_b | \chi_a \Psi_a \rangle$.

Таким образом, в случае двухэлектронного переноса как параметры переноса, так и параметры обмена пропорциональны второй степени интегралов перекрывания. Как видно из (3), резонансное двухэлектронное расщепление $\sim S(S+1)$, т. е. действие оператора переноса \hat{T} эквивалентно действию оператора квадрата полного спина \hat{S}^2 . Так как параметры гайзенберговского обмена и двухэлектронного переноса являются величинами одного порядка, то обменные и резонансные расщепления сопоставимы. Как и в случае одноэлектронного переноса, когда

$$\Delta E = \frac{2S+1}{2s+1} P_0,$$

двухэлектронный перенос с

$$\Delta E(S) = \frac{S(S+1)}{(s+1)(2s+1)} \tau_0$$

приводит к наибольшему расщеплению $2\tau_0$ уровней с максимальным спином и наименьшему расщеплению уровней с минимальным спином. Так, для системы d^3-d^5 отношение резонансных расщеплений имеет вид

$$\Delta(S=4) : \Delta(S=3) : \Delta(S=2) : \Delta(S=1) = 10 : 6 : 3 : 1.$$

Количественное сопоставление туннельных и обменных расщеплений для различных d -конфигураций требует микроскопического рассмотрения параметров J и τ подобно тому, как это сделано в работе [8] для кластеров СВ с одноэлектронным переносом.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Ionov S. P., Ionova G. V., Lubimov V. S., Makarov E. F.* Phys. St. Sol. (b), 1975, vol. 71, N 1, p. 11—57.
- [2] *Kurtoo M., Clark R. J. H.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 25, p. 4420—4425.
- [3] *Clark R. J. H., Croud V. B.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 44, p. 588—592.
- [4] *Prassides K., Day P., Cheetham A. K.* Inorg. Chem., 1985, vol. 24, N 4, p. 545—552.
- [5] *Mixed Valence Compounds / Ed. D. B. Brown.* D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1979, 519 с.
- [6] *Anderson P. W., Hasegawa H.* Phys. Rev., 1955, vol. 100, N 2, p. 675—681.
- [7] *Белинский М. И., Цукерблат Б. С.* ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 758—764.
- [8] *Белинский М. И., Цукерблат Б. С.* Хим. физ., 1985, т. 4, № 5, с. 606—615.

Институт химии
АН СССР
Клишинев

Поступило в Редакцию
26 августа 1987 г.
В окончательной редакции
26 февраля 1988 г.

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ АНИОНА В MgO

В. А. Лобач, Б. Е. Кулябин, В. П. Жуков,
Н. И. Медведева, М. В. Левашов

Одна из главных проблем в теории электронной структуры большинства оксидных диэлектриков состоит в том, что анионам кислорода с точки зрения формальной валентности приписывается заряд -2 (в единицах заряда электрона), в то время как свободный ион O^{2-} нестабилен. Долгое время считалось, что анион O^{2-} стабилизируется полем кристалла, а потому, например, щелочно-земельные оксиды (ЩЗО) MeO ($Me=Mg, Ca, Sr, Ba$) рассматривались как двухвалентные аналоги классических ионных щелочно-галогидных кристаллов [1]. Однако позднее выяснилось, что поля кристалла недостаточно для компенсации взаимодействия с ближайшими соседями, притягивающего десятый электрон аниона O^{2-} [2]. Теоретическое значение энергии связи кристалла согласуется с экспериментальным, если предположить, что элементарная ячейка кристалла разлагается на свободные ионы Mg^{2+} , O^- и электрон [3]. Расчеты электронной структуры ЩЗО, выполненные различными методами, не дают однозначной зарядовой конфигурации аниона [4]. Одной из возможных причин такой неоднозначности зарядовой конфигурации в расчетах ячеечными методами является отсутствие четких критериев выбора радиусов «mifflin—fin» (MT) и «атомных» сфер (АС). Интегралы от функции электронной плотности $\rho(r)$ по объему таких сфер характеризуют «эффективные» заряды ионов в кристаллах.

В данной работе рассчитаны полная плотность состояний и распределение электронной плотности в кристалле MgO самосогласованным методом