

О возможном спин-пайерлсовском переходе в кристаллической фазе металломезогена железа

© Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 31 июля 1996 г.)

В области низких температур 1.5–4.4 К проведено ЭПР-исследование металломезогена железа FeCl_2 ($S = 5/2$). В этом диапазоне на основном ЭПР-сигнале с $g = 2$ наблюдалось появление новых линий, обусловленных возбужденными состояниями. Показано, что они возникают в результате зеемановского расщепления магнитного триплетного состояния $S = 1$, характеризующего величину спин-пайерлсовской щели. Температурные зависимости ширины новых линий и их интегральной интенсивности обсуждаются в рамках концепции существования в системе спин-пайерлсовского перехода.

В последние годы ведется поиск новых спин-пайерлсовских (СП) [1–3] и халдановских (ХД) [4–6] материалов. Согласно теоретическим предсказаниям, СП и ХД-нестабильности наблюдаются в одномерных гейзенберговских антиферромагнитных цепочках при низких температурах. Ниже температуры фазового перехода такие системы характеризуются немагнитным синглетным основным состоянием с $S = 0$ и магнитным возбужденным триплетным состоянием с $S = 1$, отделенным от основного энергетической щелью Δ . При наложении внешнего магнитного поля выше критического $H > H_{\text{crit}}$ происходит закрытие энергетической щели, и спиновая система скачком становится магнитной. Диаграммы энергетических уровней для СП- и ХД-систем аналогичны, но физика их совершенно различна. Энергетическая щель в случае СП-переходов возникает в результате димеризационных процессов в решетке, а в ХД-системах она появляется благодаря нелинейным квантовым флуктуациям в основном состоянии. По теоретическим предсказаниям [7,8], ХД-щель возможна для одномерных гейзенберговских антиферромагнетиков лишь с целым спином $S \geq 1$. Забегая вперед, заметим, что полуцелая величина спина железа $S = 5/2$ в изучаемом нами металломезогене, вероятно, отвергает возможность ХД-перехода в нем.

СП-переходы наблюдались в донорно-акцепторных соединениях [9]. Первый неорганический СП-материал, CuGeO_3 , был получен и исследован в 1993 г. [2]. Все исследованные до сих пор системы являлись гейзенберговскими цепочками с $S = 1/2$. СП-системы со спином $S > 1/2$, тем более на основе металломезогенов, в литературе не описаны. Мы полагаем, что металломезоген железа, о котором пойдет речь далее, является возможным кандидатом в СП-материалы.

Смектический жидкий кристалл, FeCl_2 , где L — основание Шиффа ($\text{L} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}(\text{O})-\text{CH} = \text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, спин железа $S = 5/2$), был изучен ранее [10] в твердой фазе методами ЭПР, магнитной восприимчивости и ЯГР-спектроскопии в температурной области $T = 4.2-300$ К. Показано, что структура твердой и жидкокристаллической фазы металломезогена неоднородна и содержит как дискретные низкосимме-

тричные комплексы железа, так и одномерные гейзенберговские цепочки, в которых высокосимметричные (октаэдрические) комплексы железа связаны через атомы хлора антиферромагнитным обменным взаимодействием, $J_c = -0.37$ К. Одномерные цепочки образуют смектические слои, доля цепочек составляет порядка 75%, им соответствует сигнал ЭПР с эффективным $g_1 \approx 2$ и шириной линии (X-диапазон) порядка 220 Ое. Доля низкосимметричных, вкрапленных между слоями комплексов железа составляет порядка 25%, их g -фактор $g_2 \approx 4.3$, ширина линии равна 190 Ое.

Далее представлены результаты ЭПР-исследования (X-диапазон) данного порошкообразного металломезогена в области низких (1.5–4.4 К) температур. В указанном диапазоне в спектре ЭПР на компоненте $g_1 \approx 2$ появляются дополнительные узкие линии (рис. 1). При $T = 4.2$ К спектр дополнительных линий состоит из двух хорошо разрешенных компонент, расположенных при значениях $H = 3213$ и 3322 Ое, и слабо разрешенной, фиксируемой лишь при больших усилениях компоненте в поле $H = 3100$ Ое. Понижение температуры приводит к резкому падению интегральной интенсивности дополнительных узких линий и ее увеличению для основных сигналов $g_1 \approx 2$ и $g_2 \approx 4.3$. В области температур 1.5–2 К дополнительные линии полностью исчезают.

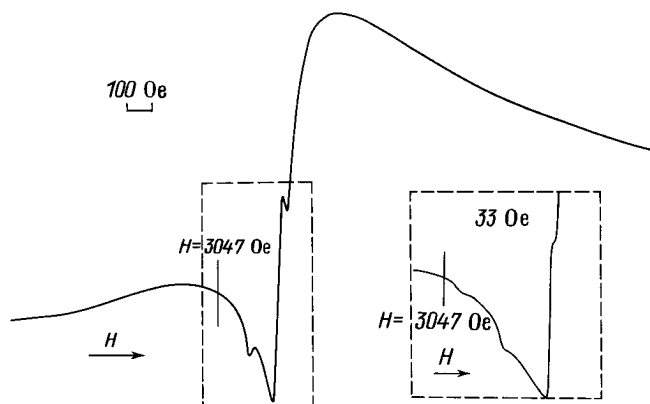


Рис. 1. Вид спектра ЭПР при $T = 4$ К.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что наблюдаемые дополнительные линии связаны с возбужденными состояниями. Покажем, что их спектр можно объяснить, предположив, что возбужденные состояния являются триплетными, т.е. имеют эффективный спин $S = 1$. Такие состояния возникают в результате обменного взаимодействия $J(S_1, S_2)$ между двумя ионами железа со спином $S_1 = S_2 = 5/2$. Обменное взаимодействие приводит к образованию шестиуровневой системы со спином $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; энергия вышележащих уровней больше энергии состояния с $S = 0$ на величину $1/2JS(S + 1)$ [11]. Заметим, что в исследуемом нами низкотемпературном интервале при значениях kT , много меньших величины обменного интеграла J (когда заселенными оказываются лишь низколежащие синглетное и триплетные состояния), одномерную $S = 5/2$ гейзенберговскую цепочку можно рассматривать как цепочку с эффективным спином $S = 1/2$. При антиферромагнитном типе взаимодействия состояние $S = 0$ является нижним, а низколежащее возбужденное триплетное состояние с $S = 1$ описывается спин-гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \{g\}\beta H \hat{S} + D [\hat{S}_Z^2 - 1/3S(S + 1)] + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2), \quad (1)$$

где D и E — параметры, характеризующие расщепление триплета в нулевом магнитном поле, g — фактор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, X, Y, Z — оси координат, связанные с молекулой.

Анализ формы порошкообразных спектров молекул, описываемых гамильтонианом (1), показал [12,13], что в спектрах ЭПР фактически наблюдаются лишь линии, отвечающие каноническим ориентациям молекулярных осей X, Y, Z вдоль направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Число линий зависит от соотношения между величиной кванта $h\nu$ и расщеплениями D и E . Значения H , при которых обнаружены дополнительные сигналы ЭПР в исследуемом металломезогене, показывают, что в нашем случае $D < h\nu$. Поэтому для разрешенных $\Delta m = \pm 1$ переходов решение (1) дает следующие значения резонансных полей:

$$\begin{aligned} H_{X_1}^2 &= (g_e/g_X)^2[(H_0 - D' + E')(H_0 + 2E')], \\ H_{X_2}^2 &= (g_e/g_X)^2[(H_0 + D' - E')(H_0 - 2E')], \\ H_{Y_1}^2 &= (g_e/g_Y)^2[(H_0 - D' - E')(H_0 - 2E')], \\ H_{Y_2}^2 &= (g_e/g_Y)^2[(H_0 + D' + E')(H_0 + 2E')], \\ H_{Z_1}^2 &= (g_e/g_Z)^2[(H_0 - D')^2 - E'^2], \\ H_{Z_2}^2 &= (g_e/g_Z)^2[(H_0 + D')^2 - E'^2], \end{aligned} \quad (2)$$

где $H_0 = h\nu/g_e\beta$, $D' = D/g_e\beta$, $E' = E/g_e\beta$, g_e — фактор свободного электрона. Если $E = 0$ и $H_{X_1} = H_{Y_1}$, в спектре остаются лишь четыре линии. Проведем сопоставление ожидаемых и наблюдаемых линий. Линии, наблюдаемые в магнитном поле $H = 3213$ и 3322 Ое, описываются спин-гамильтонианом (1) только при условии $D \neq 0$,

$E = 0$, что отвечает переходам, происходящим при $\mathbf{H} \perp Z$. Из (2) при $E = 0$ получаем

$$g_{\perp}^2 = \frac{2g_e^2 H_0^2}{H_{\perp 1}^2 + H_{\perp 2}^2},$$

$$D' = \frac{(H_0 + (g_{\perp}/g_e)H_{\perp 1})(H_0 - (g_{\perp}/g_e)H_{\perp 1})}{H_0}.$$

Отсюда находим $g_{\perp} = 2.061$, $|D| = 0.014$ К. Значение $g_{\parallel} = 2.09$ оценивается из (2) по положению линии, отвечающей ориентации $\mathbf{H} \parallel Z$ и расположенной в поле $H_{Z_1} = 3100$ Ое. Вторая компонента H_{Z_2} явно не наблюдается, поскольку параллельная компонента, во-первых, имеет значительно меньшую интенсивность по сравнению с сигналами в перпендикулярной ориентации и, во-вторых, является суперпозиционной, ее положение сильно искажается наложением основного сигнала с $g_{\parallel} \approx 2$.

Таким образом, сам факт присутствия зеемановского расщепления от магнитных возбужденных триплетных состояний с $S = 1$ и факт димеризации цепочки сомнений не вызывают. Величина обменного интеграла J димеризованных молекул, равная величине синглет-триплетного расщепления, может быть определена из измерений температурной зависимости интегральной интенсивности дополнительных линий в спектре ЭПР. Для димерных молекул она должна удовлетворять уравнению Блинн-Бауэрса [14,15]

$$I = \left(\frac{N}{2}\right) [S(S + 1)g^2\beta^2/kT] \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-J/kT)\right]^{-1}. \quad (3)$$

На рис. 2 представлены (нормированные к единице) экспериментальные и вычисленные значения интегральной интенсивности, описываемые уравнением (3) для антиферромагнитного типа взаимодействия. Найдено, что

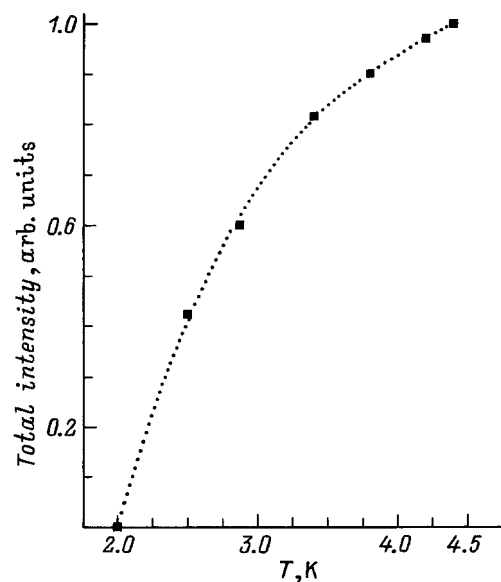


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии ЭПР, наблюдаемой в поле $H = 3213$ Ое.

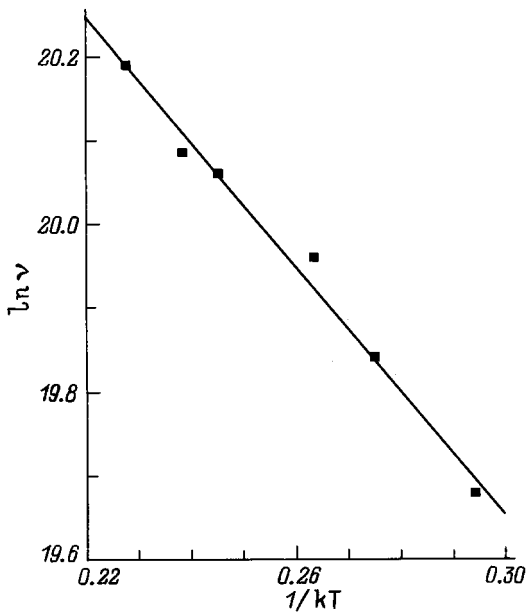


Рис. 3. Логарифмическая зависимость частоты обмена ν , описываемой уравнением (4), от температуры.

константа обменного взаимодействия в димеризованной молекуле равна $J_1 = -9.4$ К, что вполне сопоставимо со значением $J = -8$ К для ионов Mn ($S = 5/2$), связанных ковалентной связью через атомы хлора [16], и типично ($J = -10.4$ К) для двухъядерных соединений Fe(III) [14].

Оценим относительную концентрацию димеризованных молекул. Интегральная интенсивность ЭПР-спектра димеров составляет порядка 4% от интенсивности основного сигнала цепочечных ($g_1 \approx 2$) молекул. С учетом заселенности триплетных состояний по Больцману получаем, что в цепочках димеризуется порядка 35% молекул.

Таким образом, вблизи $T = 4.2$ К в твердой фазе металломезогена железа, по-видимому, происходит фазовый переход, вызванный димеризацией цепочек; и приблизительно у 1/3 части цепочек ниже указанной температуры обменные взаимодействия изменяются из-за димеризации спинов.

Привлекает внимание факт малости ширин ЭПР-линий, обусловленных димерами или возбужденными триплетными состояниями, по сравнению с основными сигналами, а также их уширение с ростом температуры. Температурная зависимость ширины линии, находящейся в поле $H = 3213$ Ое, приведена на рис. 3. Зависящий от температуры вклад в ширину описывается экспоненциальным законом, что свидетельствует о существовании обменно-взаимодействующих возбужденных триплетных состояний, способных к миграции (экситонов). Как известно [17,18], ширина линии ЭПР в области медленного обмена (для лоренцевой формы линии) зависит от частоты обмена ν (пропорциональной концентрации экситонов) следующим образом:

$$\gamma(\Delta H - \Delta H_0) = \nu/\sqrt{3}, \quad (4)$$

где ΔH и ΔH_0 — ширина линии поглощения, измеренная между точками максимального наклона линии при наличии и отсутствии обмена, γ — гиромагнитное отношение электрона. В области низких температур концентрация экситонов в свою очередь пропорциональна $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — величина энергетической щели. Поэтому для ширины линии выполняется соотношение $(\Delta H - \Delta H_0) \sim \exp(-\Delta/kT)$. Экспериментальные результаты подчиняются экспоненциальной зависимости (рис. 3), а величина энергетической щели, найденная из нее, равняется $\Delta = 7.5 \pm 1$ К, где предэкспоненциальный множитель $\nu_0 = 3.6 \cdot 10^9$ rad/s.

Обменные взаимодействия между возбужденными триплетными состояниями в литературе достаточно хорошо изучены и наблюдались в солях ион-радикалов [17], в перхлорате Вюрстера [19], анилинатах меди [20]. Для их объяснения также была предложена модель триплетных экситонов [17,21]. Известны экситоны двух видов: экситоны Френкеля и Ванье. В нашем случае реализуются экситоны Френкеля, поскольку в спектрах ЭПР, во-первых, наблюдается тонкая структура, а, во-вторых, параметр $\alpha = J_2/J_1$ ($J_2 < J_c$), характеризующий неоднородность обменных взаимодействий в модифицированной цепочке, близок к нулю ($\alpha \leq 0.37$ К/9.4 К, $\alpha \leq 0.04$) [22].

Считать, что альтернирование (1/3 части цепочек) обусловлено СП-переходом вблизи $T = 4.2$ К, позволяют следующие экспериментальные факты: 1) модифицирование цепочки (появление новых линий ЭПР с $J_1 = -9.4$ К) происходит скачкообразно ниже характеристической температуры; узкий температурный интервал наблюдения новых линий (1.5–4.4 К) не свойствен для стационарных димерных образований; 2) линия ЭПР триплетных состояний должна была бы наблюдаться при более высоких температурах в области быстрого обмена. Отсутствие таковой свидетельствует о нарушении димерной структуры выше характеристической температуры, которую мы связываем с температурой СП-перехода T_{SP} . Об этом же свидетельствуют экспериментально наблюдаемые значения магнитной восприимчивости χ . Учет существования в системе димеров выше характеристической температуры приводил бы к существенно заниженным значениям χ во всем температурном интервале 300–4.2 К.

Тогда энергетическая щель, определенная из температурной зависимости ширины линии, должна быть порядка величины СП-щели Δ_{SP} . Величина щели может быть оценена по теории Булаевского [23] для неоднородной антиферромагнитной цепочки спинов. Булаевский показал, что величина щели Δ/J_1 должна быть порядка $1 - \alpha$, т.е. в нашем случае $\Delta \approx J_1$.

О возможности СП-перехода части цепочечных структур сообщалось в [24]. Очевидно, однако, что результирующее состояние димеризованной цепочки с $J_1 = 9.4$ К не может возникнуть из однородной цепочки с $J_c = 0.37$ К только в результате действия сил, стремящихся снять вырождение низколежащих спин-волновых

возбуждений (устраняющих нестабильность однородной гейзенберговской цепочки). Вероятнее всего, эти силы посредством сближения пар ионов Fe—Cl... Fe—Cl лишь инициируют изменения в энергии взаимодействия. В результате чего двухъямный потенциал для иона хлора переходит в одноямный, что соответствует изменению характера связи —Cl... Fe— от донорно-акцепторного типа к ковалентному. Именно это обстоятельство и является причиной столь значительного изменения величины J . В пользу этого предположения, возможно, свидетельствует и наблюдаемый гистерезис температуры фазового перехода ($T_{sp} = 3.8 \pm 0.2$ К при охлаждении и $T_{sp} = 4.4 \pm 0.2$ К при нагревании образца).

Таким образом, хорошо изолированная (за счет объемных органических лигандов) цепочечная структура с донорно-акцепторным типом связи внутри цепочки, каковой является исследуемое соединение железа, заслуживает серьезного внимания как возможный объект СП-системы со спином $S = 5/2$. Приготовление монокристаллического образца и наличие рентгеноструктурных данных позволили бы более уверенно судить о природе наблюдаемого явления.

Авторы благодарят Ю.Г. Галяметдинова за предоставление металломезогена железа.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 96-03-32725а.

Список литературы

- [1] Y. Matsuda, T. Sakakibara, T. Goto, Y. Ito. J.Phys. Soc. Jap. **55**, 9, 3225 (1986).
- [2] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett. **70**, 26, 3651 (1993).
- [3] T.M. Brill, J.P. Boucher, J. Voiron, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J.P. Renard. Phys. Rev. Lett. **73**, 11, 1545 (1994).
- [4] M. Date, K. Kindo. Phys. Rev. Lett. **65**, 13, 1659 (1990).
- [5] W. Lu, J. Tuchendler, M. Ortenberg, J.P. Renard. Phys. Rev. Lett. **67**, 26, 3716 (1991).
- [6] L.C. Brunel, T.M. Brill, I. Zaliznyak, J.P. Boucher, J.P. Renard. Phys. Rev. Lett. **69**, 11, 1699 (1992).
- [7] F.D. Haldane. Phys. Rev. Lett. **50**, 15, 1153 (1983).
- [8] J.B. Parkinson, J.C. Bonner. Phys. Rev. **B32**, 7, 4703 (1985).
- [9] I.S. Jacobs, J.W. Bray, H.R. Hart, L.V. Interrante, J.S. Kasper, G.D. Watkins, D.E. Prober, J.C. Bonner. Phys. Rev. **B14**, 7, 3036 (1976).
- [10] Н.Е. Домрачева, Ю.Г. Галяметдинов, Р.А. Манапов, А.В. Просвирин, И.В. Овчинников, В. Хаазе, К. Кризар. ФТТ **36**, 8, 2154 (1994).
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс. М. (1972). 651 с.
- [12] E. Wasserman, L.C. Snyder, W.A. Jager. J. Chem. Phys. **41**, 6, 1763 (1964).
- [13] Ю.В. Яблоков. ЖСХ **5**, 2, 222 (1964).
- [14] Р. Карлин. Магнетохимия М. (1989). 399 с.
- [15] Z.G. Soos, R.C. Hughes. J. Chem. Phys. **46**, 1, 253 (1967).
- [16] R.E. Caputo, S. Roberts, R.D. Willett, B.C. Gerstein. Inorg. Chem. **15**, 4, 820 (1976).
- [17] M.T. Jones, D.B. Chesnut. J. Chem. Phys. **38**, 6, 1311 (1963).
- [18] К.И. Замаев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Новосибирск (1977). 315 с.
- [19] D.D. Thomas, H. Keller, H.M. McConnell. J. Chem. Phys. **39**, 9, 2321 (1963).
- [20] L.V. Mosina, Yu.V. Yablokov. Phys. Stat. Sol. (b) **62**, K51 (1974).
- [21] R. Lynden-Bell, H.M. McConnell. J. Chem. Phys. **37**, 4, 794 (1962).
- [22] Z. Soos. J. Chem. Phys. **46**, 11, 4284 (1967).
- [23] Л.Н. Булаевский. ЖЭТФ **44**, 3, 1008 (1963).
- [24] J.P. Pouget, H. Launois, T.M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, P. Hagenmuller. Phys. Rev. **B10**, 5, 1801 (1974).