

©1993

ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ ДИМЕРОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ

С.И.Клокишнер, Б.Д.Гейтман

Рассматривается кристалл, состоящий из асимметричных димерных кластеров смешанной валентности $d_a^n - d_b^{n+1}$. Предполагается, что искажение кластера обусловлено различием кристаллических полей на центрах a и b . Принятая модель наряду с гайзенберговским и двойным обманом учитывает асимметрию кластера и межкластерное диполь-дипольное взаимодействие. Исследованы ферроэлектрические зарядовоупорядоченные состояния кристаллов, состоящих из асимметричных кластеров. Показано, что фазовые переходы в таких системах являются размытыми. Качественно интерпретированы эксперименты группы Хендриксона по мессбауэровским спектрам ряда производных биферроцена.

1. В работах [1-3] выяснены условия стабилизации зарядовоупорядоченной формы в молекулярных кристаллах, состоящих из димеров смешанной валентности (СВ) типа $d_a^n - d_b^{n+1}$. Рассмотрены системы, в которых локальная симметрия ионов d_a^n и d_b^{n+1} переходного металла одинакова [4].

Между тем можно указать кристаллы (производные биферроцена), в которых ионы низкоспинового железа в кластерах Fe(II)-Fe(III) ($d^0 - d^1$) занимают неэквивалентные положения, обусловленные различием действующих на них кристаллических полей [5,6] (асимметричные кластеры). Асимметрия приводит к дополнительной, не зависящей от температуры локализации лишнего электрона и, следовательно, к особенностям в температурной зависимости мессбауэровских спектров.

По наблюдаемому температурному поведению мессбауэровские спектры кристаллов с асимметричными кластерами можно разделить на два типа. В спектрах I типа при низких температурах наблюдается два дублета (Fe^{2+} , Fe^{3+}). При повышении температуры линии дублетов сближаются, и начиная с некоторой температуры спектр состоит из одного дублета. При этом в отличие от симметричных кластерных систем [4] интенсивность дублета не удваивается и ширина каждой из его компонент значительно превышает лоренцевскую ширину одиночной линии [5]. Спектры II типа изменяются с температурой, однако содержат два дублета в широком температурном интервале [6].

В настоящей работе предлагается модель зарядового упорядочения в кристаллах с асимметричными димерами СВ. На основе этой модели проводится численное моделирование мессбауэровских спектров, дается качественная интерпретация экспериментов.

2. Гамильтониан кристалла в обозначениях [1] имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{H}_{\mathbf{n}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} K(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \mathbf{d}_{\mathbf{n}}^z \mathbf{d}_{\mathbf{m}}^z, \quad (1)$$

где $\mathbf{H}_{\mathbf{n}}$ — гамильтониан изолированного кластера, второй член в (1) описывает диполь-дипольное взаимодействие кластеров.

В базисе волновых функций

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_b(S, M) \pm \varphi_a(S, M))$$

($\varphi_{a,b}$ соответствуют локализованным состояниям) матрицы $\mathbf{H}_{\mathbf{n}}$ и $\mathbf{d}_{\mathbf{n}}^z$ состоят из двумерных блоков, нумеруемых значением спина S кластера и его проекции M

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{n}}(S) = & -J[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)]\mathbf{I}^{\mathbf{n}} + \\ & + (-1)^{S-1/2} \frac{P(S+1/2)}{2S_0+1} \sigma_z^{\mathbf{n}} + W\sigma_x^{\mathbf{n}}, \\ \mathbf{d}_{\mathbf{n}}^z(S) = & d_0\sigma_x^{\mathbf{n}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mathbf{I}^{\mathbf{n}}$ — единичная матрица; $\sigma_z^{\mathbf{n}}$, $\sigma_x^{\mathbf{n}}$ — матрицы Паули; S_0 — минимальный из спинов S_a и S_b ионов кластера; J и P — параметры гайзенберговского и двойного обмена соответственно; W — параметр асимметрии, характеризующий различие кристаллических полей, действующих на центры a и b ; d_0 — дипольный момент кластера с локализованным электроном [1].

В приближении молекулярного поля уровни энергии и волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} E_{1,2}(S) = & -J[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \pm V(S), \\ V(S) = & \sqrt{\frac{P^2(S+1/2)^2}{(2S_0+1)^2} + D^2}, \\ D = & Ld_0\bar{d} + W, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\Psi_{1,2}(S, M) = \left[\frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{D}{V(S)} \right) \right]^{1/2} \varphi_b(S, M) \pm \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{D}{V(S)} \right) \right]^{1/2} \varphi_a(S, M), \quad (4)$$

где \bar{d} — среднестатистическое значение дипольного момента, выступающее в роли параметра порядка, удовлетворяет трансцендентному уравнению

$$\bar{d} = \text{Sp} \left[\exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) \mathbf{d}_{\mathbf{n}}^z \right] / \text{Sp} \left[\exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) \right].$$

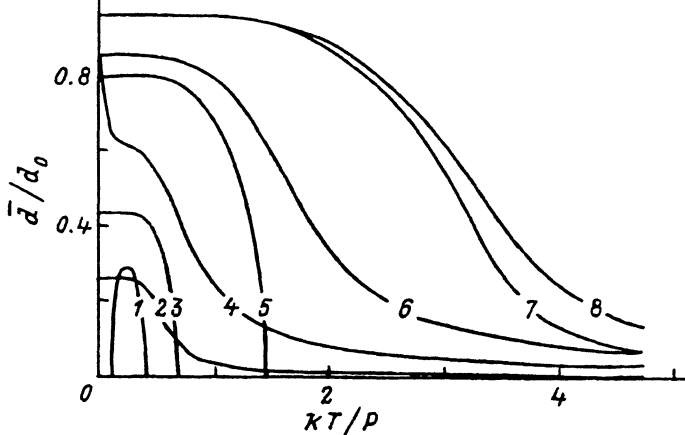


Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка для d^1-d^2 (кривые 1, 4) и d^0-d^1 систем (кривые 2, 3, 5-8).

$x = 0, y = 1.2, z = -0.14$ (1), $x = 0.01, y = 1.0$ (2), $x = 0, y = 0.9$ (3),
 $x = 0.1, y = 1.2, z = -0.14$ (4), $x = 0, y = 0.6$ (5), $x = 0.2, y = 0.6$ (6),
 $x = 0.1, y = 0.3$ (7), $x = 0.2, y = 0.3$ (8).

3. Поведение $d^n - d^{n+1}$ кристалла характеризуется тремя безразмерными параметрами: $x = W/|P|, y = |P|/Ld_0^2, z = J/|P|$. На рис. 1 представлены температурные зависимости параметра порядка для $d^0 - d^1$ и $d^1 - d^2$ систем. Видно, что при $W \neq 0$ переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную характеризуется не резким фазовым переходом с обращением в нуль среднего дипольного момента (кривые 1, 3, 5), а довольно постепенным размытым переходом, наблюдаемым в широком температурном интервале (кривые 2, 4, 6-8). При этом значительно расширяется область температур и параметров y и z , в которой существует зарядово-упорядоченная фаза.

Так, для $d^0 - d^1$ кристаллов при $W = 0 \bar{d}(T \rightarrow 0) = d_0(1 - y^2)^{1/2}$ и при $y = 1$ для всех температур $\bar{d}(T) = 0$. Однако уже при $x = 0.01$ и $y = 1 \bar{d}(P \neq 0) = 0.27$ (кривая 2). Для $d^1 - d^2$ кристаллов увеличение параметра W приводит к появлению дипольной фазы в той области температур, в которой эта фаза отсутствовала при $W = 0$ (кривые 1, 4). Качественное объяснение этого результата состоит в следующем.

При $x = 0, z = 0.14$ основным является уровень со спином $S = 3/2$ (см. (3) при $\bar{d} = 0$). Поскольку при $y = 1.2$ туннельное расщепление $2P$ уровней со спином $S = 3/2$ не может быть подавлено, кристалл оказывается при низких температурах $0 < T < T_0$ в парафазе. При $x = 0.1$ основным становится состояние с $S = 1/2$. В этом случае диполь-дипольное взаимодействие при $y = 1.2$ уже превышает энергию дестабилизации $P/2$ уровней с $S = 1/2$, и в области температур $0 < T < T_0$ возникает зарядово-упорядоченная фаза.

4. Предполагается, что температурные изменения в мессбуэровских спектрах асимметричных димеров низкоспинового железа $Fe(II)-Fe(III)$ обусловлены перераспределением с температурой электронной плотности (стационарный механизм температурных переходов [3]). Используя

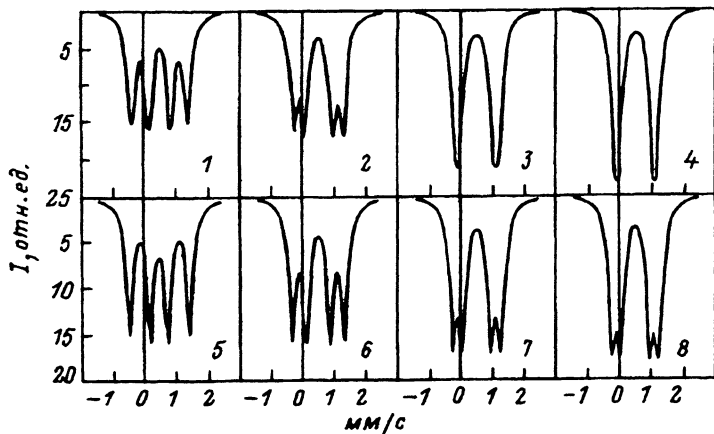


Рис. 2. Температурная зависимость мессбауэровского спектра низкоспинового асимметричного димера железа при $y = 0.3$, $x = 0.1$ (1-4) и $x = 0.2$ (5-8).

kT/P : 1, 5 — 3.40; 2, 6 — 4.60; 3, 4 — 6.20; 7 — 7.80; 8 — 7.20.

развитую в [3] методику, получаем квадрупольные расщепления $\Delta E_a^{1,2}$ и изомерные сдвиги $\delta_a^{1,2}$ на ядре иона a при произвольной температуре в данном электронном состоянии $\Psi_{1,2}(S, M)$ (4) (спин ядра $I = 3/2^{57}\text{Fe}$)

$$\Delta E_a^{1,2} = \frac{1}{4}e^2Q \left[q \left(q \mp \frac{D}{V} \right) + q^* \left(1 \pm \frac{D}{V} \right) \right], \quad (5)$$

$$\delta_a^{1,2} = \frac{1}{2} \left[\delta \left(q \mp \frac{D}{V} \right) + \delta^* \left(1 \pm \frac{D}{V} \right) \right],$$

$$V = \sqrt{P^2 + D^2}, \quad (6)$$

где

$$q = q(\text{Fe}^{3+}), \quad q^* = q(\text{Fe}^{2+}), \quad \delta = \delta(\text{Fe}^{2+}), \quad \delta^* = \delta(\text{Fe}^{3+})$$

— средние значения градиентов электрических полей и изомерные сдвиги ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Формулы для $\Delta E_b^{1,2}$ и $\delta_b^{1,2}$ могут быть получены заменой $q \rightleftharpoons q^*$, $\delta \rightleftharpoons \delta^*$ в (5) и (6).

Мессбауэровский спектр кристалла представляет собой суперпозицию лоренцевских кривых, происходящих из различных электронных состояний кластера в молекулярном поле с учетом их болъцмановских населенностей.

На рис. 2 представлены примеры температурного поведения мессбауэровских спектров при следующих характерных значениях параметров [7]: $\delta(\text{Fe}^{3+}) = \delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.486 \text{ мм/с}$, $\Gamma(\text{Fe}^{3+}) = \Gamma(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ мм/с}$, $(eQq/2)(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ мм/с}$, $(eQq/2)(\text{Fe}^{3+}) = 0.4 \text{ мм/с}$. Из рис. 2 видно, что при $y = 0.3$, $x = 0.1$ вплоть до температуры $T = 4.6 \text{ P/k}$ спектр расщеплен на четыре линии. При температурах выше 6.2 P/k спектр содержит один дублет, ширина каждой его линии превышает затравочное значение $\Gamma = 0.14 \text{ мм/с}$ (спектр типа I). Такую температурную зависимость демонстрирует мессбауэровский спектр кристалла

1', 1'''-дибензилбиферроцена гексафлюорантимоната в интервале температур 175–295 К [5]. С ростом параметра x (рис. 2) спектр остается рещепленным практически при всех температурах (спектр II типа). Примером служит спектр кристалла 1', 1'-дихлорбиферроцена октаиодида при температурах 4.2–340 К [6].

Авторы выражают благодарность Б.С.Цукерблату за обсуждение статьи и полезные замечания.

Список литературы

- [1] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2679–2686.
- [2] Клокишнер С.И., Коряченко А.В., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 311–314.
- [3] Коряченко А.В., Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2176–2186.
- [4] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D.N., Dong T.-Y., Cohn M. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 14. P. 4266–4275.
- [5] Webb R.J., Geib S.J., Staley D.L., Rheingold A.L., Hendrickson D.N. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 13. P. 963–971.
- [6] Dong T.-Y., Hendrickson D.N., Pierpont C.G., Moore M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 5. P. 5031–5042.
- [7] Dong T.-Y., Hendrickson D.N., Iwai K., Cohn M., Geib S.J., Rheingold A.L., Sano H., Motoyama I. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 26. P. 7996–8008.

Молдавский государственный университет
Кишинев

Поступило в Редакцию
12 апреля 1993 г.