

УДК 539.11

©1995

ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ТРИМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С.И.Клокишнер, А.В.Коряченко

Государственный университет Молдовы, Кишинев
Поступило в Редакцию 1 июня 1994 г.

Исследованы фазовые состояния кристалла, состоящего из тримерных кластеров смешанной валентности (СВ) типа $d_a^0 - d_b^0 - d_c^1$. Показаны, что различные типы температурной зависимости среднего дипольного момента (параметра порядка) определяются спектром кластера в неупорядоченной фазе и величиной межкластерного взаимодействия. В зависимости от знака и величины параметра переноса в системе могут происходить фазовые переходы первого либо второго рода. Предсказана возможность существования зарядово-упорядоченной фазы в области низких температур при малых значениях энергии межкластерного взаимодействия. На основе пространственного механизма температурных переходов типа «локализация-делокализация» проведено численное моделирование мессбауэровских спектров тримеров СВ низкоспинового железа $2\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$.

Изучение переноса электрона в твердофазных координационных соединениях привело к открытию нового явления — зарядового упорядочения в молекулярных кристаллах, содержащих в качестве элемента решетки кластеры смешанной валентности (СВ) [1,2]. Общая основа явления состоит в следующем. Каждый кластер содержит туннелирующий электрон. Межкластерное взаимодействие индуцирует дипольные моменты кластеров и может стабилизировать зарядово-упорядоченную фазу, в которой туннелирование подавлено, и кристалл обладает макроскопическим дипольным моментом электронной подсистемы.

Существование зарядового упорядочения в настоящее время надежно идентифицировано с помощью спектроскопических и термодинамических измерений в целом ряде димерных и тримерных систем СВ, например в кристаллах производных биферроцена, содержащих димерные кластеры СВ низкоспинового железа $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$, в соединениях, содержащих трехъядерные комплексы СВ $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(L)_3]S$ (S — сольватная молекула, L — лиганд) [3,4], $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(py)_3](py)$ [5,6], $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Co}_x^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(py)_3](py)$ [7], (py — пиридин). Установлено, что в перечисленных кристаллах температуры «усреднения» мессбауэровских спектров совпадают с температурами, при которых теплоемкости претерпевают скачок.

В серии работ [8-13] построена микроскопическая теория кооперативных свойств молекулярных кристаллов СВ, учитывающая много-

электронный характер ионов переходных металлов, внутрикластерный гайзенберговский обмен, а также диполь-дипольное взаимодействие кластеров и их взаимодействие через поле фононов. На основе предложенных общих представлений выяснены условия возникновения зарядово-упорядоченной фазы в кристаллах, содержащих димерные кластеры СВ переходных металлов типа $d^n - d^{n+1}$. Однако микроскопический подход к описанию кооперативных явлений, развитый в [8-13], не был распространен на тримерные системы СВ.

В теоретических работах других авторов [4-16], посвященных проблеме зарядового упорядочения тримеров СВ, показано, что межкластерное взаимодействие приводит к возможности существования целого ряда фазовых состояний и соответственно нескольких типов фазовых переходов. Однако при записи гамильтонианов в [14-16] используются приближенные полуфеноменологические подходы. Например, в [15,16] гамильтониан задачи записан на основе изинговской модели тремя обменными параметрами, введенными в него, учитывается как взаимодействие кластеров с различной локализацией «лишнего» электрона, так и взаимодействие кластеров с локализованным и делокализованным электронами. Гайзенберговское обменное и туннельное взаимодействия не рассматриваются, природа межкластерного взаимодействия не обсуждается. Между тем, как будет показано далее, существенные свойства тримерных систем СВ определяются именно этими взаимодействиями.

В настоящей работе предлагается микроскопическая модель зарядового упорядочения в кристаллах с тримерными кластерами СВ. На основе этой модели проводится численное моделирование мессбауэровских спектров тримеров СВ низкоспинового железа.

1. Гамильтониан взаимодействующих кластеров. Приближение молекулярного поля

Рассматривается кристалл, состоящий из тримерных кластеров СВ $d_a^0 - d_b^0 - d_c^1$ (рис. 1). В этой системе гайзенберговское обменное взаимодействие не приводит к расщеплению локализованных состояний, энергетический спектр изолированного кластера характеризуется только

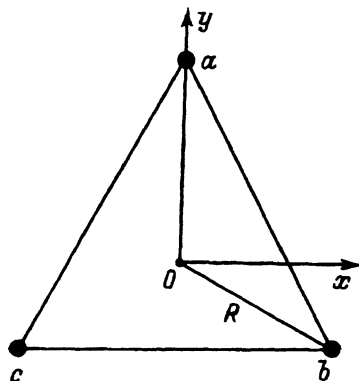


Рис. 1. Модель тримерного кластера СВ.

переносом «лишнего» электрона между ионами кластера и состоит из орбитально-невыврожденного уровня 2A_1 и дублета 2E [17]:

$$\varepsilon({}^2A_1) = 2p, \quad \varepsilon({}^2E) = -p, \quad (1)$$

Волновые функции, соответствующие указанным состояниям, имеют вид

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c), \quad \psi_{E_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_b - \varphi_c), \quad \psi_{E_y} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_a - \varphi_b - \varphi_c), \quad (2)$$

где φ_c — волновая функция с локализованным на ионе с электроном. Состояния с локализованным электроном обладают значительным дипольным моментом, превышающим таковой для обычных сегнетоэлектриков, в которых типичные значения ионных смещений — порядка 0.05 \AA [18]. Поэтому межкластерное диполь-дипольное взаимодействие может существенно влиять на состояния электронных оболочек кристалла, приводя к коллективным явлениям. Гамильтониан межкластерного диполь-дипольного взаимодействия в кристалле записывается в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} R_{\mathbf{mn}}^{-3} \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{R_{\mathbf{mn}}^\alpha R_{\mathbf{mn}}^\beta}{R_{\mathbf{mn}}^2} \right) d_{\mathbf{m}}^\alpha d_{\mathbf{n}}^\beta, \quad (3)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$, $d_{\mathbf{n}}^\alpha$ — α -ая компонента оператора дипольного момента, $\mathbf{R}_{\mathbf{mn}} = \mathbf{R}_{\mathbf{m}} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}$, $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ — радиус-вектор, определяющий центр треугольника, образованного ионами a, b и c n -го тримерного кластера (рис. 1). Для электрически нейтральных кластеров дипольный момент не зависит от выбора начала системы координат, поэтому радиус-векторы зарядов n -го кластера будем отсчитывать от конца вектора $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$. Представим гамильтониан взаимодействия в матричной форме, используя в качестве базиса произведение волновых функций изолированных кластеров (2).

Запишем матричный гамильтониан кристалла в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{H}_{\mathbf{n}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \sum_{\alpha, \beta} K^{\alpha\beta} (\mathbf{n} - \mathbf{m}) d_{\mathbf{n}}^\alpha d_{\mathbf{m}}^\beta, \quad (4)$$

где

$$\mathbf{H}_{\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} \psi_A & \psi_{E_x} & \psi_{E_y} \\ 2p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (5)$$

гамильтониан изолированного кластера, второй член в (4) описывает диполь-дипольное взаимодействие кластеров. В системах, состоящих из тримеров СВ, в базисе состояний $\psi_A, \psi_{E_x}, \psi_{E_y}$ отличны от нуля x - и y -компоненты дипольного момента (оси x и y лежат в плоскости треугольника, образованного ионами кластера (рис. 1)). Матрицы $\mathbf{d}_{\mathbf{n}}^x$ и $\mathbf{d}_{\mathbf{n}}^y$ имеют вид

$$\mathbf{d}_{\mathbf{n}}^x = \frac{1}{2} d_0 \begin{pmatrix} \psi_A & \psi_{E_y} & \psi_{E_x} \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & -1 \\ \sqrt{2} & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{d}_{\mathbf{n}}^y = \frac{1}{2} d_0 \begin{pmatrix} \psi_A & \psi_{E_y} & \psi_{E_x} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где $d_0 = eR$ — дипольный момент кластера с локализованным электроном, R — расстояние от центра треугольника до ионов.

В (4)

$$\begin{aligned} K^{xx}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) &= (3 \cos^2 \varphi_{\mathbf{nm}} \sin^2 \theta_{\mathbf{nm}} - 1) R_{\mathbf{nm}}^{-3}, \\ K^{yy}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) &= (3 \sin^2 \varphi_{\mathbf{nm}} \sin^2 \theta_{\mathbf{nm}} - 1) R_{\mathbf{nm}}^{-3}, \\ K^{xy}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) &= 3 \sin \varphi_{\mathbf{nm}} \cos \varphi_{\mathbf{nm}} \cos^2 \theta_{\mathbf{nm}} / R_{\mathbf{nm}}^3. \end{aligned} \quad (7)$$

Углы $\theta_{\mathbf{nm}}$ и $\varphi_{\mathbf{nm}}$ определяют направление вектора $\mathbf{R}_{\mathbf{nm}}$.

Перейдем далее к приближению молекулярного поля, заменяя в гамильтониане взаимодействия величину $d_{\mathbf{n}}^{\alpha} d_{\mathbf{m}}^{\beta}$ [18] на

$$d_{\mathbf{n}}^{\alpha} d_{\mathbf{m}}^{\beta} \approx d_{\mathbf{n}}^{\alpha} \bar{d}_{\beta} + d_{\mathbf{m}}^{\beta} \bar{d}_{\alpha} - \bar{d}_{\alpha} \bar{d}_{\beta}, \quad (8)$$

где \bar{d}_{α} — среднестатистическое значение α -компоненты дипольного момента $d_{\mathbf{n}}$ кластера, выступающее в роли параметра порядка. В приближении молекулярного поля гамильтониан кристалла (4) разбивается на сумму одноузельных

$$\mathcal{H}_{\mathbf{n}} = \mathbf{H}_{\mathbf{n}} - (L_{xx} \bar{d}_x + L_{xy} \bar{d}_y) d_{\mathbf{n}}^x - (L_{yy} \bar{d}_y + L_{xy} \bar{d}_x) d_{\mathbf{n}}^y, \quad (9)$$

где $L_{xx} = \sum_{\mathbf{m}} K^{xx}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$, $L_{yy} = \sum_{\mathbf{m}} K^{yy}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$, $L_{xy} = \sum_{\mathbf{m}} K^{xy}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ являются структурными параметрами, зависящими от взаимного расположения кластеров в кристаллической решетке. Собственные значения гамильтониана $\mathcal{H}_{\mathbf{n}}$ имеют вид

$$\varepsilon_i = 2 [p^2 + D_1^2 + D_2^2]^{1/2} \cos \left[\frac{\theta_1}{3} + \frac{2}{3}(i-1)\pi \right], \quad (10)$$

где

$$\theta_1 = \arccos \frac{p^3 - D_2 (D_2^2 - 3D_1^2)}{(p^2 + D_1^2 + D_2^2)^{3/2}}, \quad (11)$$

$$D_1 = \frac{1}{2} d_0 (L_{xx} \bar{d}_x + L_{xy} \bar{d}_y), \quad D_2 = \frac{1}{2} d_0 (L_{yy} \bar{d}_y + L_{xy} \bar{d}_x), \quad (12)$$

Из выражений (10), (11) видно, что межкластерное взаимодействие приводит к расщеплению двукратно вырожденного уровня E . В отсутствие межкластерного взаимодействия ($D_1 = 0$ и $D_2 = 0$) уровни энергии в приближении молекулярного поля ε_i переходят в стационарные состояния изолированного кластера (1).

Будем исходить в дальнейшем из конкретной структуры кристаллов, состоящих из тримерных кластеров СВ. Эксперимент показывает, что тримерные кластерные системы, демонстрирующие зарядовое упорядочение и фазовые переходы, отвечают пространственной группе симметрии $R32$ [3-7]. Как видно из рис. 2, в этих кристаллах каждый из тримерных кластеров расположен внутри восьмигранника, образованного шестью $d^0 - d^0 - d^1$ -молекулами. Вследствие сильной экранировки катионов лигандами [3-7] можно ограничиться приближением ближайших соседей. В этом приближении параметры L_{xx} , L_{yy} , L_{xy} определяются выражениями

$$L_{xx} = \frac{9}{R_0^3} \left(\sin^2 \theta - \frac{2}{3} \right), \quad L_{yy} = \frac{9}{R_0^3} \left(\sin^2 \theta - \frac{2}{3} \right), \quad L_{xy} = 0, \quad (13)$$

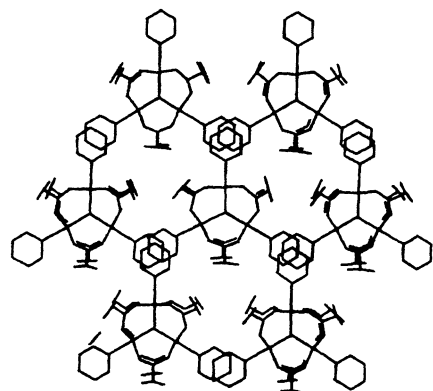


Рис. 2. Геометрическая структура кристалла, состоящего из тримеров СВ [14].

где R_0 — расстояние между кластером и каждым из его шести ближайших соседей, величина $\sin^2 \theta \equiv \sin^2 \theta_i$ ($i = 1 \div 6$) является одинаковой для ближайшего окружения. Полагая $L_{xx} = L_{yy} \equiv L > 0$, будем рассматривать в дальнейшем зарядовое упорядочение ферроэлектрического типа. Перейдем к полярным координатам и запишем выражения для компонент вектора среднего дипольного момента \bar{d}_x и \bar{d}_y в виде

$$\bar{d}_x = \bar{d} \cos \varphi, \quad \bar{d}_y = \bar{d} \sin \varphi, \quad (14)$$

где \bar{d} — абсолютное значение среднего дипольного момента кластера, угол φ определяет его направление в плоскости xy . Минимизируя свободную энергию

$$F = -kT \ln \left[\sum_{i=1}^3 \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] + \frac{1}{2} L \bar{d}^2, \quad (15)$$

приходящуюся на один кластер, по φ получаем, что угол φ может принимать значения

$$\varphi_1 = \frac{\pi}{2}, \quad \varphi_2 = \frac{7}{6}\pi, \quad \varphi_3 = \frac{11}{6}\pi, \quad (16)$$

что соответствует локализации «лишнего» электрона на одном из ионов кластера. При этом дипольные моменты всех кластеров кристалла выстраиваются вдоль одного направления, определяемого одним из возможных значений φ , и кристалл в целом обладает дипольным моментом. В рамках принятых приближений выражения для уровней энергии ε_i в молекулярном поле и соответствующие им волновые функции принимают вид

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(p - D \pm 3W), \quad \varepsilon_3 = -p + D,$$

$$D = \frac{1}{2} L \bar{d} d_0, \quad W = \left[p^2 + D^2 + \frac{2}{3} p D \right]^{1/2}, \quad (17)$$

$$\psi_{1,2} = \left\{ \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{p+D/3}{W} \right] \right\}^{1/2} |A\rangle \mp \left\{ \frac{1}{2} \left[1 \mp \frac{p+D/3}{W} \right] \right\}^{1/2} |E_y\rangle, \quad \psi_3 = |E_x\rangle. \quad (18)$$

Из условия $\partial F/\partial \bar{d} = 0$ для абсолютного значения дипольного момента \bar{d} находим уравнение

$$\frac{4\bar{d}}{3d_0} - \frac{1}{3} = \frac{\frac{2(p/3+D)}{W} \operatorname{sh} \left[\frac{3W}{kT} \right] - \exp \left[\frac{3(p-W)}{2kT} \right]}{2 \operatorname{ch} \left[\frac{3W}{kT} \right] + \exp \left[\frac{3(p-W)}{2kT} \right]}. \quad (19)$$

Уравнение (19) имеет ряд нетривиальных решений, определяемых соотношением между параметрами p и Ld_0^2 .

2. Температурная зависимость параметра порядка

На рис. 3, 4 показана температурная зависимость абсолютной величины среднего дипольного момента \bar{d} кластера $d^0 - d^0 - d^1$ соответственно в случаях $p < 0$ и $p > 0$. Расчет показывает, что порядок уровней в изолированном кластере, определяемый знаком параметра переноса p , существенно влияет на низкотемпературный предел \bar{d} и область параметров p и Ld_0^2 , при которых существует упорядоченная фаза кристалла.

1) $p < 0$. Основным для изолированного кластера в этом случае является невырожденный уровень A_1 . Из рис. 3 видно, что величина \bar{d} монотонно убывает с ростом температуры и обращается в нуль скачком от некоторого конечного значения. При этом переход кристалла из упорядоченного состояния в неупорядоченное является фазовым переходом первого рода. Рост абсолютной величины p приводит к уменьшению низкотемпературного предела параметра порядка за счет подавления межкластерного взаимодействия туннелированием «лишнего» электрона. При $|p|/Ld_0^2 \geq 1/3$ дипольный момент становится равным нулю при любых температурах. В этом случае локализация «лишнего» электрона возможна, когда диполь-дипольное взаимодействие подавляет туннельное расщепление $3|p|$ уровней A_1 и E .

2) При $p > 0$ основным уровнем системы невзаимодействующих кластеров является двукратно вырожденный уровень E , что существенно влияет на локализацию «лишнего» электрона. С ростом параметра $y = |p|/Ld_0^2$ низкотемпературный предел $\bar{d}(T \rightarrow 0)$ и температура фазового перехода, как и в предыдущем случае, уменьшаются. Однако при некотором критическом значении $y^* \bar{d}(T \rightarrow 0)$ достигает значения $0.5d_0$ и остается неизменным при дальнейшем росте параметра y . Упорядоченная фаза в области низких температур может существовать вплоть до бесконечно малых (по сравнению с p) значений характерной энергии диполь-дипольного взаимодействия Ld_0^2 . Из рис. 4 видно также, что увеличение параметра y приводит к изменению рода фазового перехода. При значениях $y \lesssim 1$ (кривые 1, 2 на рис. 4) имеют место фазовые переходы первого рода. Уже при $y = 1.5$ (кривая 3) параметр порядка обращается в нуль в точке фазового перехода непрерывно, а не скачком, что указывает на фазовый переход второго рода. Полученный результат можно объяснить следующим образом. В состояниях E_x и E_y изолированного кластера электронная плотность неравномерно распределена между ионами кластера. Средние значения дипольных

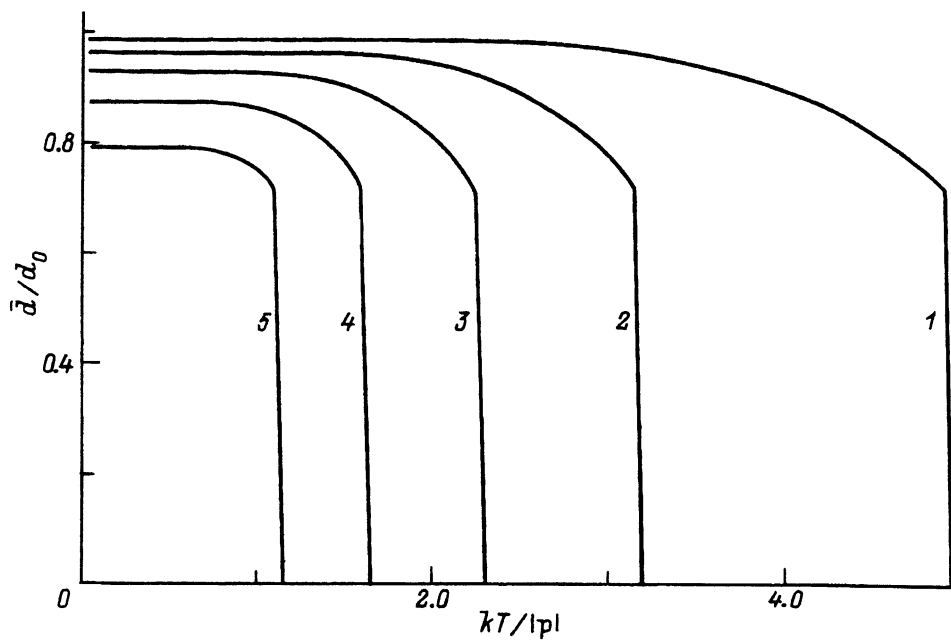


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка \bar{d} при $p < 0$ и y :
 1 — 0.1, 2 — 0.15, 3 — 0.2, 4 — 0.25, 5 — 0.3.

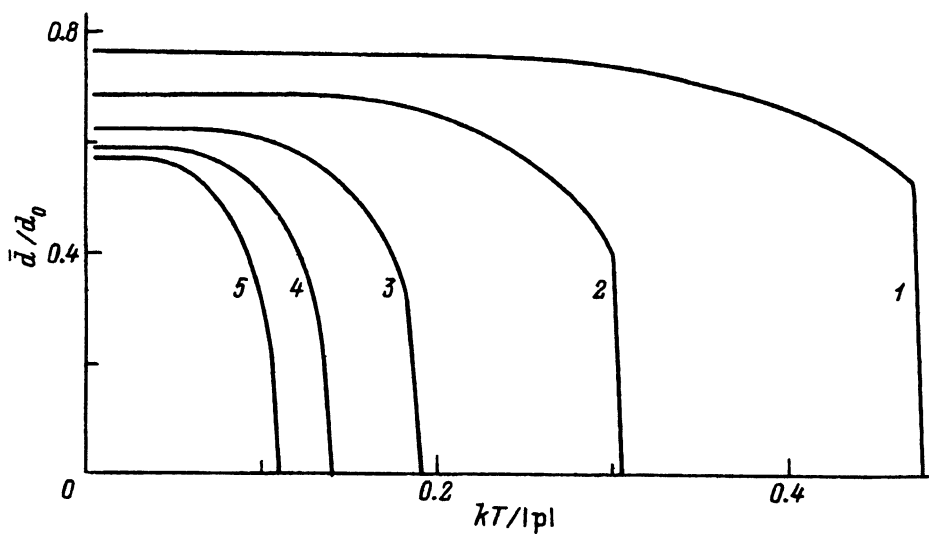


Рис. 4. Температурная зависимость параметра порядка \bar{d} при $p > 0$ и y :
 1 — 0.7, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.0, 5 — 2.5.

моментов в этих состояниях равны по абсолютной величине $0.5d_0$ (7) и противоположно направлены вдоль оси y . В результате среднестатистическое значение дипольного момента в основном двукратно вырожденном E -состоянии изолированного кластера равно нулю. Однако достаточно лишь малого возмущения, расщепляющего E -уровень, чтобы при низких температурах среднестатистическое значение дипольного момента \bar{d} кластера оказалось равным $0.5d_0$. В самом деле, при слабом молекулярном поле $Ld_0^2 \ll p$ и $p > 0$ можно пренебречь влиянием возбужденного A_1 -уровня на температурное поведение параметра \bar{d} . В этом случае уравнение для \bar{d} трансформируется к виду

$$\frac{\bar{d}}{d_0} = \frac{1}{2} \operatorname{th} \left[\frac{L\bar{d}d_0}{2kT} \right] \quad (20)$$

и описывает фазовые переходы второго рода.

Для низкотемпературного предела абсолютной величины среднего дипольного момента находим $\bar{d}(0) = d_0/2$. Температура фазового перехода при этом определяется выражением

$$kT_c = Ld_0^2/4. \quad (21)$$

Таким образом, даже слабое молекулярное поле $Ld_0^2 \ll p$ при $p > 0$ способно локализовать электрон на одном из ионов тримерного кластера, однако с ростом y область температур, в которой может реализоваться упорядоченная фаза, сужается.

Из сказанного выше следует, что системы, состоящие из $d^0-d^0-d^1$ -кластеров СВ, обнаруживают особенности, качественно отличающие их от димерных систем типа d^n-d^{n+1} . В d^n-d^{n+1} -кристаллах знак параметра переноса не влияет на условия стабилизации зарядово-упорядоченной фазы. Максимальное значение параметра y , при котором возможно образование дипольного порядка, определяется соотношением $y_{\max} = (2S_0 + 1)/(S_{\min} + 1/2)$ [11,12], где S_0 — минимальный из спинов S_a и S_b ионов кластера (a и b нумеруют ионы кластера). $S_{\min} = |S_a - S_b|$. Так, d^0-d^1 -кристалл может находиться в зарядово-упорядоченном состоянии при $y < 1$. В отличие от d^n-d^{n+1} -кристаллов структура и симметрия обменно-резонансных состояний $d^0-d^0-d^1$ -систем приводит не только к новым типам температурной зависимости параметра порядка (фазовые переходы первого и второго рода), но и к возможности реализации зарядово-упорядоченной фазы в области низких температур вплоть до бесконечно малых значений характерной энергии диполь-дипольного взаимодействия Ld_0^2 .

3. Мессбауэровские спектры

Зависимость молекулярного поля от температуры приводит к частично зависящей от температуры делокализации электрона. Этот эффект называют делокализацией в стационарном смысле [12,13,19–21], так как спектр определяется не частотой перескоков «лишнего» электрона, а перераспределением электронной плотности внутри кластера

при изменении температуры. В работах [12,13,20,21] впервые количественно исследован стационарный (пространственный) механизм температурных переходов типа «локализация-делокализация» в мессбауэровских спектрах молекулярных кристаллов СВ. Далее теория стационарной «локализации-делокализации» лишнего электрона обобщается на случай тримерных кластерных систем СВ, проводятся расчеты мессбауэровских спектров тримеров СВ низкоспинового железа Fe(II)-Fe(II)-Fe(III) ($d^0 - d^0 - d^1$).

Оператор квадрупольного взаимодействия электронных оболочек тримерного кластера с одинаковыми ядрами a , b и c записывается в виде [22]

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \sum_{k=a,b,c} q_k [3I_{zk}^2 - I(I+1)], \quad (22)$$

где Q — квадрупольный момент ядра, $q_k = \sum_i (3z_{ik}^2 - r_{ik}^2) / r_{ik}^5$ — оператор градиента электрического поля на ядре k , \mathbf{r}_{ik} — радиус-вектор i -го электрона, отсчитанный от ядра k , I — спин ядра. Введем также оператор изомерного сдвига [22]

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z_n e^2 \sum_{k,i} \delta(\mathbf{r}_{ik}) [R_{ex}^2 - R_{gr}^2]. \quad (23)$$

Здесь R_{ex} и R_{gr} — радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях.

Квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг в определенном электронном состоянии кластера с волновой функцией ψ_i находятся усреднением операторов (22) и (23) по электронным координатам. Ядро «чувствует» квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг от данного электронного состояния ψ_i , если ширина этого состояния меньше соответствующих ему квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, т.е. при медленной релаксации. Суммарный мессбауэровский спектр при этом получается суммированием спектров, происходящих от различных электронных состояний кластера в молекулярном поле. При быстрой релаксации, т.е. при ширине уровня, превышающей квадрупольное расщепление, обусловленное им, ядра «видят» только средние значения параметров. В этом случае вклады различных электронных состояний в квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг усредняются по равновесным заселенностям электронных состояний.

В тримерах низкоспинового железа 2Fe(II)-Fe(III) ион Fe^{3+} можно рассматривать как имеющий дырку в d_e -оболочке. Поэтому $S(Fe^{2+}) = 0$, $S(Fe^{3+}) = 1/2$ и гайзенберговский обмен внутри каждого кластера отсутствует. Задача об опорядочении низкоспиновых тримерных кластеров СВ железа сводится к решенной для $d^0 - d^0 - d^1$ -кристалла. Структура состояний кластера $d^0 - d^0 - d^1$ в молекулярном поле такова, что с ростом температуры при $p > 0$ щель между уровнями 2 и 3 уменьшается и при температуре T_c обращается в нуль, т.е. состояния ψ_2 и ψ_3 переходят в E -состояние, а ψ_1 — в A -состояние, отстоящее от E на величину Zr . Предполагая, что релаксация состояния

ψ_1 идет медленно, для расчета квадрупольных расщеплений $\Delta E_k^{(1)}$ и изомерных сдвигов $\delta_k^{(1)}$ $k = a, b, c$ на ядрах ионов кластера при произвольной температуре можно применить развитую в [12,13] методику. В результате для указанных величин при $p > 0$ получаем выражения

$$\Delta E_a^{(1)} = \frac{1}{4} \epsilon Q [A(T)q^* + B(T)q],$$

$$\Delta E_b^{(1)} = \Delta E_c^{(1)} = \frac{1}{8} \epsilon Q [(2 + A(T))q^* + B(T)q],$$

$$\delta_a^{(1)} = \frac{1}{2} [A(T)\delta^* + B(T)\delta], \quad \delta_b^{(1)} = \delta_c^{(1)} = \frac{1}{4} [(2 + A(T))\delta^* + B(T)\delta], \quad (24)$$

где $A(T) = 1 - (p/3 + D)/W$, $B(T) = 1 + (p/3 + D)/W$, а $q^* = q(\text{Fe}^{3+})$, $q = q(\text{Fe}^{2+})$, $\delta^* = \delta(\text{Fe}^{3+})$, $\delta = \delta(\text{Fe}^{2+})$ — средние значения градиентов электрических полей и изомерные сдвиги ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Увеличение скорости релаксации уровня 3 при $T \rightarrow T_c$ приводит к необходимости усреднения вкладов от состояний ψ_2 и ψ_3 в ΔE_k и δ_k по равновесным заселенностям этих состояний

$$\Delta E_a^{2,3} = \left[\frac{1}{4} \epsilon Q [B(T)q^* + A(T)q] f(T) + \frac{1}{2} \epsilon Q q \right] / [1 + f(T)],$$

$$\Delta E_b^{2,3} = \Delta E_c^{2,3} = \left[\frac{1}{8} \epsilon Q (A(T)q^* + (2 + B(T))q) f(T) + \frac{1}{4} \epsilon Q (q^* + q) \right] / [1 + f(T)],$$

$$\delta_a^{2,3} = \left[\frac{1}{2} [B(T)\delta^* + A(T)\delta] f(T) + \delta \right] / [1 + f(T)],$$

$$\delta_b^{2,3} = \delta_c^{2,3} = \left[\frac{1}{4} (A(T)\delta^* + (2 + B(T))\delta) f(T) + \frac{1}{2} (\delta^* + \delta) \right] / [1 + f(T)], \quad (25)$$

где

$$f(T) = \exp \left[\frac{3W - p - D}{2kT} \right]. \quad (26)$$

Аналогичным образом получают квадрупольные расщепления и изомерные сдвиги в электронных состояниях кластера ψ_i ($i = 1, 2, 3$) при $p < 0$. В этом случае при $T \rightarrow T_c$ сливаются уровни энергии 1 и 3, что следует учесть при расчете параметров $\Delta E_k^{(1,3)}$ и $\delta_k^{(1,3)}$.

Полный мессбауэровский спектр (т.е. наблюдаемый спектр) представляет собой суперпозицию лоренцевских кривых, происходящих из различных электронных состояний кластера в молекулярном поле с учетом их больцмановских заселенностей.

На рис. 5 показан пример температурного поведения мессбауэровского спектра при $y = 1.5$, $p > 0$ и следующих характеристических для низкоспинового железа параметрах [1]: $\frac{1}{2} \epsilon Q q(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mm/s}$, $\frac{1}{2} \epsilon Q q(\text{Fe}^{3+}) = 0.4 \text{ mm/s}$, $\delta(\text{Fe}^{3+}) = \delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.486 \text{ mm/s}$,

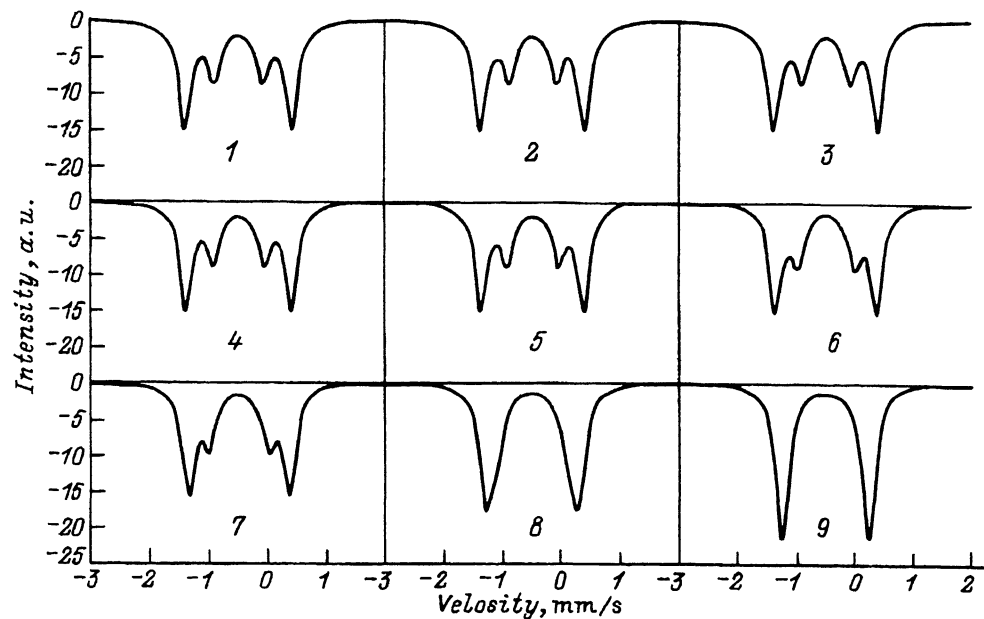


Рис. 5. Температурное поведение мессбауэровского спектра тримерного кластера СВ Fe(II)-Fe(II)-Fe(III) в зарядово-упорядоченном кристалле при $p > 0$, $y = 1.5$ и $kT/|p|$: 1 — 0.05, 2 — 0.075, 3 — 0.1, 4 — 0.12, 5 — 0.14, 6 — 0.16, 7 — 0.17, 8 — 0.18, 9 — 0.19.

$\Gamma(\text{Fe}^{3+}) = \Gamma(\text{Fe}^{2+}) = 0.14 \text{ mm/s}$. Из рис. 5 видно, что вплоть до температуры $T = 0.17 \text{ p/k}$ спектр расщеплен на 4 линии. При этом интенсивность дублета, происходящего от ядер b и c , почти в два раза превосходит интенсивность дублета от ядра a . При выбранных значениях параметров при низких температурах величины $\Delta E_a = 0.8 \text{ mm/s}$ и $\Delta E_b = \Delta E_c = 2.6 \text{ mm/s}$ отличаются от исходных параметров Fe^{3+} и Fe^{2+} вследствие неполной локализации электрона даже в максимально упорядоченном состоянии ($\bar{d}(0) \cong 0.63d_0$) (кривая 3 на рис. 4). Специфика тримерной системы СВ проявляется в температурном перераспределении интенсивностей в мессбауэровском спектре. В широком интервале температур в спектре сохраняется дублет удвоенной интенсивности от ядер, на коротких электронная плотность незначительна. При повышении температуры линии дублетов сближаются, и наконец при $T = T_c$ получается один дублет, т.е. спектр полностью усредняется. Отметим, что заметные изменения спектра происходят при температурах $T \approx 0.9T_c$.

Предложенная выше методика расчета мессбауэровских спектров отличается от приведенной в [12,13], поскольку расщепление E -уровня кластера молекулярным полем приводит к необходимости учета состояния, быстро релаксирующего с температурой.

Авторы благодарны Б.С.Цукерблату за обсуждение работы и ценные замечания.

Настоящее исследование стало возможным частично благодаря гранту № МУ/1000 от Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D.N., Dong T.-Y., Cohn M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. N 14. P. 4266-4275.
- [2] Webb R.J., Hagen P.M., Witterbort R.J., Sorai M., Hendrickson D.N. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. N 10. P. 1791-1801.
- [3] Oh S.M., Kambara T., Hendrickson D.N., Sorai M., Kaji K., Woehler S.E., Witterbort R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 18. P. 5540-5541.
- [4] Sorai M., Kaji K., Hendrickson D.N., Oh S.M. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 4. P. 702-708.
- [5] Jang Ho G., Vincent J.B., Nakano M., Huffman J.C., Christou G., Sorai M., Witterbort R.J., Hendrickson D.N. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. N 20. P. 7778-7784.
- [6] Nakano M., Sorai M., Vincent J.B., Christou G., Jang Ho G. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. N 26. P. 4608-4614.
- [7] Jang Ho G., Kaji K., Witterbort R.J., Geib S.J., Reingold A.L., Hendrickson D.N. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. N 18. P. 3547-3556.
- [8] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25-28.
- [9] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2679-2686.
- [10] Klokishner S.I., Tsukerblat B.S. // Chem. Phys. 1988. V. 125. N 1. P. 11-20.
- [11] Klokishner S.I., Koryachenko A.V., Tsukerblat B.S. // Phys. Stat. Sol. (b) 1989. V. 160. N 3. P. 641-647.
- [12] Koryachenko A.V., Klokishner S.I., Tsukerblat B.S. // Chem. Phys. 1991. V. 150. N 3. P. 295-309.
- [13] Коряченко А.В., Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2176-2185.
- [14] Kambara T., Hendrickson D.N., Sorai M., Oh S.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 185. N 5. P. 2895-2909.
- [15] Strat R.M., Adachi S.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 12. P. 7156-7163.
- [16] Adachi S.H., Panson A.E., Strat R.M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 2. P. 1134-1144.
- [17] Велинский М.И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1761-1771.
- [18] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- [19] Влюменфельд Л.А., Гольданский В.И., Подгорецкий М.И. // ЖСХ. 1967. Т. 8. № 5. С. 854-863.
- [20] Цукерблат Б.С., Клокишнер С.И. // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 144-149.
- [21] Цукерблат Б.С., Клокишнер С.И. // Хим. физ. 1990. Т. 9. № 1. С. 57-62.
- [22] Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Л.М. Крижанского, В.В. Храпова. М.: Мир, 1970. 502 с.