

УДК 538.11

©1995

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЗАРЯДОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КЛАСТЕРОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

*С.И.Клокишнер, И.В.Рементова*

Государственный университет Молдовы, Кишинев  
(Поступила в Редакцию 18 июля 1994 г.)

Исследуется влияние магнитного поля на фазовые состояния кристалла, содержащего кластеры смешанной валентности переходных металлов типа  $d^1-d^2$ . Исходная модель учитывает внутрикластерный гайзенберговский и двойной обмены, взаимодействие с внешним магнитным полем, а также межкластерное диполь-дипольное взаимодействие. Показано, что достаточно сильные магнитные поля, приводя к основному ферромагнитному состоянию, способствуют дelokализации электрона и дестабилизации зарядово-упорядоченной фазы.

1. Существование зарядового упорядочения в кристаллах, состоящих из кластеров смешанной валентности (СВ), надежно доказано в настоящее время экспериментами по температурной зависимости теплоемкости, мессбауэровских и ЭПР спектров [1-3]. В [4-7] получены условия стабилизации зарядово-упорядоченной (дипольной) фазы с одновременным подавлением туннелирования лишнего электрона внутри каждого кластера для систем типа  $d^n-d^{n+1}$ . Поскольку температурная зависимость среднего дипольного момента (параметра порядка) определяется взаимным расположением уровней изолированного кластера и величиной межкластерного взаимодействия, следует ожидать, что внешние магнитные поля, расщепляя уровни кластера, могут привести к изменению условий возникновения дипольной фазы. Ниже исследуются особенности зарядового упорядочения кристаллов СВ в магнитном поле, продемонстрирована возможность определения ключевых параметров задачи по полевой зависимости среднего дипольного момента.

2. Рассмотрим кристалл, содержащий кластеры СВ переходных металлов типа  $d^1-d^2$ . Предположим, что орбитальные моменты каждого иона погашены и спектр низших состояний кластеров  $d_a^1-d_b^2$  ( $S_a = 1/2$ ,  $S_b = 1$ ) с локализованными электронами состоит из двух обменных мультиплетов  ${}^{2,4}A$ , расщепленных туннельным взаимодействием на состояния разной четности  ${}^{2S+1}A_{1g(2u)}$  (спин кластера  $S = 1/2, 3/2$ ) [8]

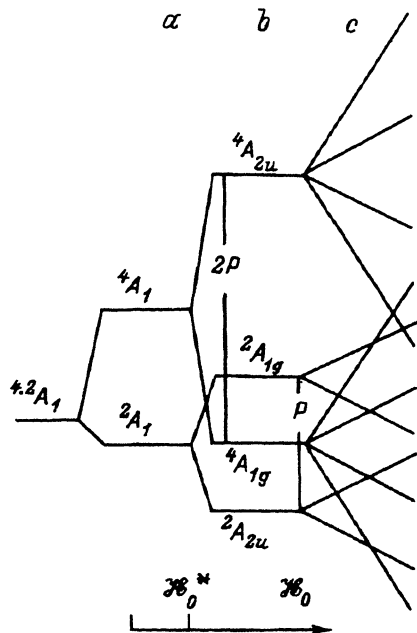


Рис. 1. Уровни энергии изолированного димерного кластера СВ  $d^1 - d^2$  при  $p > 0$ ,  $J < 0$ ,  $1/6 < |x| < 1/2$  в присутствии магнитного поля  $\mathcal{H}_0$ .

$a$  — обменное расщепление,  $b$  — резонансное расщепление,  $c$  — зеемановское расщепление.

(рис. 1). Гамильтониан кристалла имеет вид

$$\mathbf{H} = \sum_1 \mathbf{H}_1 - \frac{1}{2} \sum_{1,1'} K(1 - I') \mathbf{d}_1^z \mathbf{d}_{1'}^z,$$

где  $\mathbf{H}_1$  — гамильтониан изолированного кластера. Второй член в (1) описывает диполь-дипольное взаимодействие кластера [4], матричные элементы оператора дипольного момента  $\mathbf{d}_i^z$  имеют вид  $\langle SM_S, \Gamma_g | d_i^z | SM'_S, \Gamma'_g \rangle = d_0 \delta_{M_S M'_S}$ ,  $d_0 = eR/2$ ,  $R = R_{ab}$ . С учетом зеемановского взаимодействия  $g\mu_B \mathcal{H}_0 S$  в приближении молекулярного поля уровни энергии кластера описываются формулами

$$\varepsilon_{1,2}(S, M_S) = g\mu_B \mathcal{H}_0 M_S \pm W(S) - J \left[ S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1) \right],$$

$$W(S) = \left( \frac{P^2(S+1/2)^2}{(2S_0+1)^2} + (L\bar{d}d_0)^2 \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $L = \sum_1 K(1 - I')$ ,  $\bar{d}$  — среднестатистическое значение дипольного момента, выступающее в роли параметра порядка, — удовлетворяет уравнению

$$\bar{d} = \text{Sp} \left[ \exp(-\mathbf{H}/kT) \mathbf{d}_z^1 \right] / \text{Sp} \left[ \exp(-\mathbf{H}/kT) \right],$$

$J$  и  $P$  — параметры гайзенберговского и двойного обмена соответственно,  $M_S$  — проекция спина  $S$  кластера. Поведение системы характеризуется тремя безразмерными параметрами  $x = J/|p|$ ,

$y = |p|/Ld_0^2$ ,  $\beta = \mu_B g \mathcal{H}_0 / |p|$ . В отсутствие магнитного поля при  $J < 0$ ,  $y < 1$  и произвольных значениях  $x$  либо при  $J < 0$ ,  $1 \leq y \leq 2$  и  $|x| \geq 1/6$  в  $d^1-d^2$ -кристалле имеет место один фазовый переход [4]. При  $1 < y \leq 4/3$ ,  $x(y) < |x| < 1/6$  (где  $x(y)$  определяется численно) и  $J < 0$  могут реализоваться два фазовых перехода (кривая 5 на рис. 2) [4]. Достаточно сильные магнитные поля, приводя в  $d^1-d^2$ -системах к основному ферромагнитному состоянию ( $S = 3/2$ ,  $M_s = -3/2$ ), способствуют делокализации электрона и дестабилизации зарядово-упорядоченной фазы. Последнее проявляется в следующих эффектах: 1) убывании с ростом поля  $\bar{d}_{\max}$  (рис. 2); 2) появлении при полях  $\mathcal{H}_0 > \mathcal{H}_0^*$  ( $\mathcal{H}_0^* = (3|J| - |p|/2)/g\mu_B$ ) в области параметров  $|x| > 1/6$ ,  $1 \leq y \leq 3/2$ ,  $J < 0$  двух фазовых переходов вместо одного (кривые 3, 4, 7 на рис. 2) и как следствие сужении области  $y$ , в которой возможно упорядочение. Так, при  $\mathcal{H}_0 < \mathcal{H}_0^*$  она определяется неравенством  $y < 2$ , а при  $\mathcal{H}_0 > \mathcal{H}_0^*$  —  $y < 3/2$ , при этом один фазовый переход имеет место при  $\mathcal{H}_0 < \mathcal{H}_0^*$ ,  $y < 2$  и  $\mathcal{H}_0 > \mathcal{H}_0^*$ ,  $y < 1$ . Таким образом, по поведению в магнитном поле можно распознать систему с параметрами  $|x| > 1/6$ ,  $1 \leq y \leq 3/2$ . Физически этот результат связан с тем, что при полях  $\mathcal{H}_0 > \mathcal{H}_0^*$  и  $p > 0$  основное антиферромагнитное состояние ( ${}^2A_{2u}$ ,  $M_s = -1/2$ ) заменяется ферромагнитным ( ${}^4A_{1g}$ ,  $M_s = -3/2$ ) (рис. 1). Поэтому при низких температурах и  $1 \leq y < 3/2$  локализация электрона в системе с туннельным параметром  $2p$  ( $S = 3/2$ ) невозможна, заселение зеемановского подуровня ( ${}^2A_{2u}$ ,  $M_s = -1/2$ ) смягчает условия стабилизации зарядово-упорядоченной фазы. При дальнейшем повышении температуры заселяется подуровень ( ${}^2A_{1g}$ ,  $M_s = -1/2$ ) и система снова переходит в параэлектрическое состояние. 3) полевой зависимости температур фазовых переходов: понижению с ростом поля температуры  $T_c$  в случае одного фазового перехода (кривые 1, 2 на

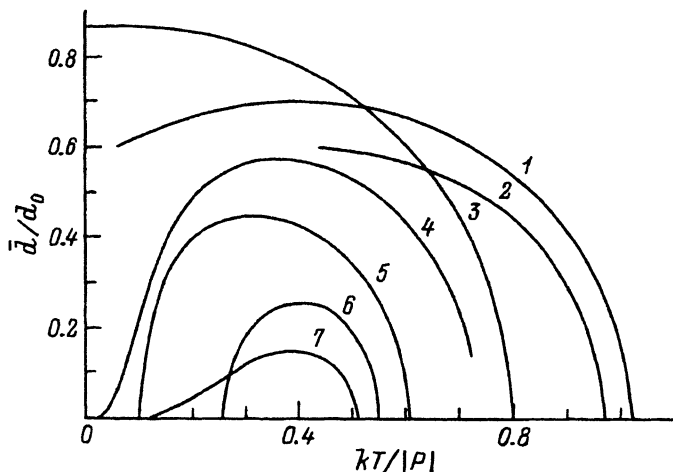


Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка для  $d^1-d^2$ -систем при  $J < 0$  в присутствии магнитного поля  $\mathcal{H}_0$ .

$\beta$ ,  $x$  и  $y$  соответственно равны: 1 — 0, -0.025 и 0.8; 2 — 1.5, -0.025 и 0.8; 3 — 0, -0.375 и 1; 4 — 1, -0.375 и 1; 5 — 0, -0.09 и 1.05; 6 — 0.5, -0.09 и 1.05; 7 — 2, -0.375 и 1.

рис. 2), повышении температуры  $T_{c1}$  и понижении температуры  $T_{c2}$  в случае двух фазовых переходов (кривые 4-7 на рис. 2). Например, при  $1 \leq y \leq 3/2$ ,  $1/6 < |x| < 1/2$ ,  $P > 0$  (рис. 1) увеличение  $\mathcal{H}_0$  ( $\mathcal{H}_0 > \mathcal{H}_0^*$ ) приводит к возрастанию энергетической щели  $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon(^2A_{1u}, M_S = 1/2) - \varepsilon(^4A_{1g}, M_S = -3/2) = g\mu_B\mathcal{H}_0 - 3|J| + P/2$ , поэтому повышается температура  $T_{c1}$  первого фазового перехода. В то же время расстояние  $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon(^2A_{1g}, M_S = -1/2) - \varepsilon(^2A_{2u}, M_S = 1/2) = P - g\mu_B\mathcal{H}_0$  убывает, и при полях  $\mathcal{H}_0 > P/g\mu_B$  уровень ( $^2A_{1g}, M_S = -1/2$ ) оказывается ниже уровня ( $^2A_{2u}, M_S = 1/2$ ), но выше уровней ( $^2A_{2u}, M_S = -1/2$ ), ( $^4A_{1g}, M_S = -1/2$ ), ( $^4A_{1g}, M_S = -3/2$ ). Очевидно, что при этом температура второго фазового перехода падает. При  $|x| < 1/6$ ,  $P > 0$  и любых значениях  $\mathcal{H}_0$  основным остается зеemanовский подуровень ( $^4A_{1g}, M_S = -3/2$ ). Поэтому в указанной области параметров магнитное поле не вызывает «драматических» изменений в температурной зависимости  $\bar{d}(T)$  (кривые 1, 2, 5, 6 на рис. 1). Однако с ростом магнитного поля щель между состояниями ( $^2A_{2u}, M_S = -1/2$ ) и ( $^4A_{1g}, M_S = -3/2$ ) увеличивается и условия появления двух фазовых переходов становятся более жесткими. В заключение отметим, что полученные результаты актуальны для систем со значением параметра переноса того же порядка, что и энергия зеemanовского взаимодействия. Поскольку при полях 200 кОе энергия  $g\mu_B\mathcal{H}_0$  составляет около  $20 \text{ см}^{-1}$ , то обнадеживающими для обнаружения магнитных эффектов являются оценки, выполненные в [9] и показывающие, что для кристаллов производных биферроцена, демонстрирующих зарядовое упорядочение,  $0.1 < P < 60 \text{ см}^{-1}$ .

Авторы выражают благодарность Б.С. Цукерблату за обсуждение работы и ценные замечания, а также Фонду Дж. Сороса за финансовую поддержку (грант № МУ 1000).

### Список литературы

- [1] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D.N., Dong T.-Yu., Cohn M.J. J. Am. Chem. Soc. **109**, 14, 4266 (1987).
- [2] Sorai M., Kaji K., Hendrickson D.N., Oh S.M. J. Am. Chem. Soc. **108**, 4, 702 (1986).
- [3] Webb R.I., Hagen P.M., Wittebort R.I., Sorai M., Hendrickson D.N. Inorg. Chem. **31**, 10, 1791 (1992).
- [4] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. Письма в ЖЭТФ **45**, 1, 25 (1987).
- [5] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. ФТТ **29**, 9, 2679 (1987).
- [6] Коряченко А.В., Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. ФТТ **32**, 1, 311 (1990).
- [7] Коряченко А.В., Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. ФТТ **33**, 7, 2176 (1991).
- [8] Велинский М.И., Цукерблат Б.С. ФТТ **26**, 3, 758 (1984).
- [9] Kambara T., Hendrickson D.N., Dong T.-Yu., Cohn M.J. J. Chem. Phys. **85**, 5, 2362 (1987).