

ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С. И. Клокишнер, Б. С. Цукерблат

Рассмотрены электронно-колебательные полосы поглощения света молекулярными кристаллами смешанной валентности, содержащими в качестве структурного элемента решетки кластеры переходных металлов в различных степенях окисления. Расчет формы полосы поглощения в различных фазовых состояниях выполнен в полуклассическом приближении для кристалла, состоящего из трехэлектронных кластеров переходных металлов типа d^1-d^2 . Полоса отличается от гауссовской, ее форма определяется параметрами двойного и гайзенберговского обмена и температурной зависимостью среднего дипольного момента, выступающего в роли параметра порядка. Температурная зависимость формы полос поглощения содержит информацию о параметрах вибронного взаимодействия и зарядовом упорядочении.

1. Молекулярные кристаллы смешанной валентности включают в качестве структурной единицы кластеры одинаковых ионов в разных степенях окисления. Одним из важных проявлений смешанной валентности (СВ) является наличие так называемых оптических полос переноса заряда. Эти полосы возникают при переносе электрона между возможными энергетически эквивалентными локализациями. Ширина этих полос и положение максимумов зависят от параметра взаимодействия локализованного электрона с колебаниями решетки и параметра переноса (двойного обмена) [1].

В работах [2, 3] развита теория зарядового упорядочения кластеров в молекулярных кристаллах СВ, основанная на микроскопической модели [4, 5]. Ниже предложена теория полос переноса заряда в зарядовоупорядочивающихся системах СВ. При описании электронно-колебательных спектров поглощения попутно решается задача зарядового упорядочения и фазовых переходов при одновременном учете диполь-дипольного взаимодействия кластеров [2, 3] и взаимодействия «лишних» электронов с молекулярными (локализованными) колебаниями кластеров.

2. Гамильтониан кристалла, состоящего из димерных кластеров СВ типа $d_a^1-d_b^2$, запишем в виде

$$\mathcal{H} = \sum_n H_n + H_{eL} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} K(n-m) d_n^z d_m^z + \sum_n H_n^L, \quad (1)$$

где H_n — гамильтониан изолированного кластера, H_{eL} — гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия, третий член в (1) описывает диполь-дипольное взаимодействие кластеров [2, 3] и, наконец,

$$H_n^L = \sum_\alpha \frac{\hbar\omega_{c\alpha}}{2} \left(Q_{\alpha n}^2 - \frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha n}^2} \right)$$

— колебательный гамильтониан n -го кластера, α — номер нормального колебания. Для кластеров с орбитально синглетным основным состоянием матрицы H_n и d_n^z (дипольный момент) имеют вид

$$\mathbf{H}_n = \begin{pmatrix} P & -P & 0 & 0 \\ -P & P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3\mathcal{J}}{2} + P & \frac{P}{2} \\ 0 & 0 & \frac{P}{2} & \frac{3\mathcal{J}}{2} + P \end{pmatrix}, \quad d_n^z = d_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь \mathcal{J} , P — параметры гайзенберговского обменного взаимодействия и переноса соответственно; d_0 — дипольный момент кластера с локализованным лишним электроном. При записи матриц (2) использован базис локализованного «лишнего» электрона, связанный с использованным в [2, 3] базисом соотношениями

$$|1\rangle = \frac{1}{(2)^{1/2}} (|{}^4 A_{1g}\rangle + |{}^4 A_{2u}\rangle), \quad |2\rangle = \frac{1}{(2)^{1/2}} (|{}^4 A_{1g}\rangle - |{}^4 A_{2u}\rangle), \\ |3\rangle = \frac{1}{(2)^{1/2}} (|{}^2 A_{1g}\rangle + |{}^2 A_{2u}\rangle) \quad |4\rangle = \frac{1}{(2)^{1/2}} (|{}^2 A_{1g}\rangle - |{}^2 A_{2u}\rangle).$$

Учтем узельное взаимодействие с полносимметричными смещениями $Q_{A_1}^{n\alpha}$ и $Q_{A_1}^{n\beta}$ ближайшего окружения каждого из ионов кластера. Вводя приближенно нормальные координаты $Q_{A_1}^{n\pm} = (Q_{A_1}^{n\alpha} \pm Q_{A_1}^{n\beta}) / (2)^{1/2}$ [6], запишем электронно-колебательное взаимодействие кластера в виде

$$\mathbf{H}_{eL}^n = V^+ Q_{A_1}^{n+} (I^{(n)} \otimes I^{(n)}) + V^- Q_{A_1}^{n-} (I^{(n)} \otimes \sigma_x^{(n)}), \quad (3)$$

где I , σ_x — единичная матрица и матрица Паули соответственно; \otimes — знак прямого произведения; $V^+ = V + 2V'$; $V^- = V - 2V'$. Величины V и V' выражаются через одноэлектронные матричные элементы следующим образом:

$$V = \frac{1}{(6)^{1/2}} \left\langle t_2 \left\| \frac{\partial W}{\partial Q_{A_1}^{n\alpha}} \right\| t_2 \right\rangle, \quad V' = \frac{1}{(6)^{1/2}} \left\langle t'_2 \left\| \frac{\partial W}{\partial Q_{A_1}^{n\beta}} \right\| t'_2 \right\rangle, \quad (4)$$

W — энергия электростатического взаимодействия d -электронов с точечными зарядами ионов кластера, $|t_2\rangle$ — одноэлектронная d -функция одноэлектронного центра, $|t'_2\rangle$ — то же для двухэлектронного центра. В соответствии с (3) взаимодействие с полносимметричным колебанием кластера $Q_{A_1}^{n+}$ может быть исключено преобразованием сдвига. Переопределяя для координаты $Q_{A_1}^{n+}$ положение равновесия, соответствующее колебание можно вообще исключить из рассмотрения. Колебание $Q_{A_1}^{n-} \equiv q$ в изолированном кластере смешивает обменно-резонансные мультиплеты разной четности, принадлежащие одному спину S , приводя к псевдо-эффекту Яна—Теллера.

3. Будем считать колебания локализованными и пренебрежем взаимодействием кластеров через поле фононов. Используя приближение молекулярного поля для гамильтониана (1), можно получить адиабатические потенциалы состояний, характеризуемых спином S кластера

$$U_{\frac{3}{2}}^{\pm}(q) = \pm w_1(q) + \frac{\hbar\omega}{2} q^2, \quad U_{\frac{1}{2}}^{\pm}(q) = \frac{3\mathcal{J}}{2} + \frac{1}{2} w_2(q) + \frac{\hbar\omega}{2} q^2, \\ w_1(q) = (P^2 + (L\bar{d}d_0 + \nu q)^2)^{1/2}, \quad w_2(q) = (P^2 + 4(L\bar{d}d_0 + \nu q)^2)^{1/2}, \\ L = \sum_n K(n-m), \quad (5)$$

где $\nu \equiv V^-$. Существенной особенностью задачи является зависимость адиабатического потенциала в пространстве антисимметричной координаты q от параметра порядка \bar{d} . В зарядово-упорядоченном состоянии на мигрирующий электрон кластера действует молекулярное поле $L\bar{d}$.

При $v^2/\hbar\omega P \gg 1$ нижние листы адиабатических потенциалов $U_{\bar{s}}^-(q)$ имеют минимумы в точках

$$q_{1,2} \approx \pm \frac{|v|}{\hbar\omega}. \quad (6)$$

Адиабатический потенциал $U_{\bar{s}_2}^-(q)$ в точках $q_{1,2}$ принимает значения

$$U_{\bar{s}_2}^-(q_{1,2}) = \langle \bar{\pm} | L\bar{d}d_0 - \frac{1}{2} \frac{v^2}{\hbar\omega} \rangle, \quad (7)$$

при этом один минимум адиабатического потенциала, соответствующий локализации лишнего электрона вдоль направления среднего поля, ока-

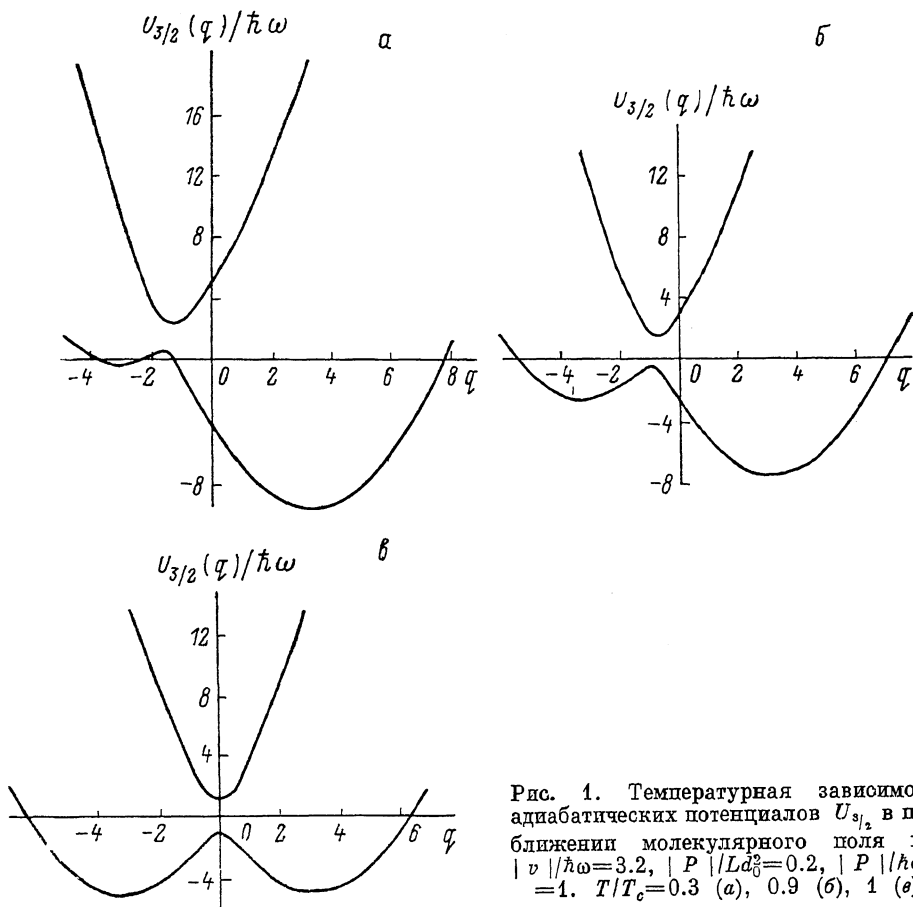


Рис. 1. Температурная зависимость адиабатических потенциалов $U_{3/2}$ в приближении молекулярного поля при $|v|/\hbar\omega = 3.2$, $|P|/L\bar{d}d_0^2 = 0.2$, $|P|/\hbar\omega = 1$. $T/T_c = 0.3$ (а), 0.9 (б), 1 (в).

зывается глубже (рис. 1, а). При повышении температуры молекулярное поле уменьшается, минимумы адиабатического потенциала выравниваются (рис. 1, б) и, наконец, в точке фазового перехода минимумы становятся эквивалентными (рис. 1, в). В противоположной ситуации $v^2/\hbar\omega P \ll 1$ нижние листы адиабатических потенциалов имеют только один минимум.

Собственные функции $\Psi_{\bar{s}}(q)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{\bar{s}_2}^{\pm}(q) &= \left[\frac{1}{2} \left(1_{(\bar{\pm})} \frac{L\bar{d}d_0 + vq}{w_1(q)} \right) \right]^{1/2} |1\rangle \pm \left[\frac{1}{2} \left(1_{(\bar{\pm})} \frac{L\bar{d}d_0 + vq}{w_1(q)} \right) \right]^{1/2} |2\rangle, \\ \Psi_{\bar{s}_2}^{\pm}(q) &= \left[\frac{1}{2} \left(1_{(\bar{\pm})} \frac{2(L\bar{d}d_0 + vq)}{w_2(q)} \right) \right]^{1/2} |3\rangle \pm \\ &\pm \left[\frac{1}{2} \left(1_{(\bar{\pm})} \frac{2(L\bar{d}d_0 + vq)}{w_2(q)} \right) \right]^{1/2} |4\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Для параметра порядка в случае ферроэлектрического типа упорядочения $L\bar{d}_0^2 > 0$ получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d}{d_0} = \text{Sp}_L \left\{ \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT} q^2 \right) (Ldd_0 + vq) \left[w_1^{-1}(q) \text{sh} \left(\frac{w_1(q)}{kT} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT} \right) w_2^{-1}(q) \text{sh} \left(\frac{w_2(q)}{2kT} \right) \right] \right\} / \text{Sp}_L \left\{ \exp \left(-\frac{\hbar\omega q^2}{2kT} \right) \left[\text{ch} \left(\frac{w_1(q)}{kT} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT} \right) \text{ch} \left(\frac{w_2(q)}{2kT} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение (9) получено в полуклассическом приближении [7], в котором адиабатический потенциал отождествляется с полной энергией системы. В (9) Sp_L означает интегрирование по колебательным координатам, которое удается выполнить лишь в некоторых предельных случаях. Трудности, возникающие при интегрировании по координате q в уравнении (9), связаны с тем, что матрица гамильтониана изолированного кластера не коммутирует с матрицей узельного электронно-колебательного взаимодействия. Поведение системы определяется четырьмя безразмерными параметрами: $|P|/Ld_0^2$, $\mathcal{J}/|P|$, $|v|/\hbar\omega$, $|v|/|P|$. Разлагая в ряд по степеням d правую часть уравнения (9), получаем уравнение для температуры фазового перехода T_c

$$\begin{aligned} \frac{1}{Ld_0^2} = \text{Sp}_L \left\{ \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT_c} q^2 \right) \left[\tilde{w}_1^{-1} \text{sh} \left(\frac{\tilde{w}_1}{kT_c} \right) + \tilde{w}_2^{-1} \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT_c} \right) \text{sh} \left(\frac{\tilde{w}_2}{2kT_c} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + (vq)^2 \left(\frac{1}{\tilde{w}_1^2 kT_c} \text{ch} \left(\frac{\tilde{w}_1}{kT_c} \right) - \frac{1}{\tilde{w}_1^2} \text{sh} \left(\frac{\tilde{w}_1}{kT_c} \right) \right) + (vq)^2 \left(\frac{1}{\tilde{w}_2^2 kT_c} \text{ch} \left(\frac{\tilde{w}_2}{2kT_c} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{4}{\tilde{w}_2^2} \text{sh} \left(\frac{\tilde{w}_2}{2kT_c} \right) \right) \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT_c} \right) \right] \right\} / \text{Sp}_L \left\{ \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT_c} q^2 \right) \left[\text{ch} \left(\frac{\tilde{w}_1}{kT_c} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT_c} \right) \text{ch} \left(\frac{\tilde{w}_2}{2kT_c} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\tilde{w}_{1(2)} \equiv w_{1(2)}(q)|_{d=0}.$$

В случае $2v^2 kT_c / \hbar\omega P^2 \ll 1$ уравнение для температуры фазового перехода принимает вид

$$\frac{P}{Ld_0^2} f_1(T_c; 0.5) = f_2(T_c; 1) + \frac{v^2}{\hbar\omega P} \left(f_1(T_c; 2) - \frac{kT_c}{P} f_2(T_c; 4) \right), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} f_1(T; \eta) &= \eta \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT} \right) \text{ch} \left(\frac{P}{2kT} \right) + \text{ch} \left(\frac{P}{kT} \right), \\ f_2(T; \eta) &= \eta \exp \left(-\frac{3\mathcal{J}}{2kT} \right) \text{sh} \left(\frac{P}{2kT} \right) + \text{sh} \left(\frac{P}{kT} \right). \end{aligned}$$

При $\mathcal{J} < 0$, $|\mathcal{J}| > |P|$, $\frac{|P|}{2Ld_0^2} - \frac{2v^2}{\hbar\omega|P|} < 1$ для температуры фазового перехода из (11) можно получить приближенное аналитическое выражение

$$kT_c = |P|/2 \operatorname{arctg} \left(\frac{|P|}{2Ld_0^2} - \frac{2v^2}{\hbar\omega|P|} \right). \quad (12)$$

Из (12) видно, что электрон-фононное взаимодействие в этом предельном случае повышает температуру фазового перехода. При ферромагнитном внутривкластерном обмене температура фазового перехода также определяется формулой (12), в которой нужно заменить $|P|/2$ на $|P|$. При сильном электрон-фононном взаимодействии $v^2/\hbar\omega|P| \gg 1$ уравнение для параметра порядка преобразуется к виду

$$d/d_0 = \operatorname{th}(Ldd_0/kT). \quad (13)$$

Температура фазового перехода в этом случае определяется соотношением $kT_c = Ld_0^2$.

4. Для расчета полос оптического поглощения системы используем также полуклассическое приближение. С учетом запрета по спину в дипольном приближении разрешены переходы между листами адиабатиче-

ского потенциала, отвечающими одному спиновому мультиплету. Поскольку переход сопровождается переносом электрона, указанным переходам соответствуют так называемые полосы переноса заряда (или полосы межвалентных переходов [1]). Форма полосы поглощения определяется соотношением [7]

$$F_s(\Omega) = \frac{1}{Z} \int dq |\langle \Psi_s^+(q) | d | \Psi_s^-(q) \rangle|^2 \exp\left(-\frac{U_s^-(q)}{kT}\right) \times \times \delta(U_s^+(q) - U_s^-(q) - \hbar\Omega), \quad (14)$$

где Z — статсумма.

Выполняя интегрирование в (14), получаем

$$F_{3/2}(\Omega) = \exp\left(\frac{\hbar\Omega}{2kT}\right) (\hbar\Omega)^{-1} ((\hbar\Omega)^2 - 4P^2)^{-1/2} \times \times \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{8kTv^2} [((\hbar\Omega)^2 - 4P^2)^{1/2} + 2L\bar{d}d_0]^2\right] + + \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{8kTv^2} [((\hbar\Omega)^2 - 4P^2)^{1/2} - 2L\bar{d}d_0]^2\right] \right\},$$

$$F_{1/2}(\Omega) = \frac{1}{8} \exp\left[-\frac{1}{2kT} (3\sigma - \hbar\Omega)\right] (\hbar\Omega)^{-1} ((\hbar\Omega)^2 - P^2)^{-1/2} \times \times \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{8kTv^2} [((\hbar\Omega)^2 - P^2)^{1/2} + 2L\bar{d}d_0]^2\right] + + \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{8kTv^2} [((\hbar\Omega)^2 - P^2)^{1/2} - 2L\bar{d}d_0]^2\right] \right\}. \quad (15)$$

При $\hbar\Omega \gg 2|P|$ экстремумы полосы переноса заряда определяются из трансцендентного уравнения

$$(\hbar\Omega)^2 - 2\hbar\Omega \left[\frac{v^2}{\hbar\omega} + L\bar{d}d_0 \operatorname{th}\left(\frac{\hbar^2\omega\Omega L\bar{d}d_0}{2kTv^2}\right) \right] + \frac{8kTv^2}{\hbar\omega} = 0. \quad (16)$$

В области частот $\hbar\Omega \gg 2kTv^2/\hbar\omega L\bar{d}d_0$ полоса поглощения имеет экстремумы в точках

$$(\hbar\Omega)_{1(2)} = \frac{v^2}{\hbar\omega} + L\bar{d}d_0 (\pm) \left[\left(\frac{v^2}{\hbar\omega} + L\bar{d}d_0 \right)^2 - \frac{8v^2kT}{\hbar\omega} \right]^{1/2}, \quad (17)$$

здесь знак «+» соответствует максимуму полосы, а знак «-» минимуму. Из формулы (17) видно, что при соотношении $(v^2/\hbar\omega + L\bar{d}d_0)^2 \leq 8v^2kT/\hbar\omega$ максимум полосы исчезает и интенсивность поглощения монотонно убывает.

5. На рис. 2 представлены полосы межвалентного перехода для спинового мультиплета $S = 3/2$ в случае относительно сильной вибронной связи

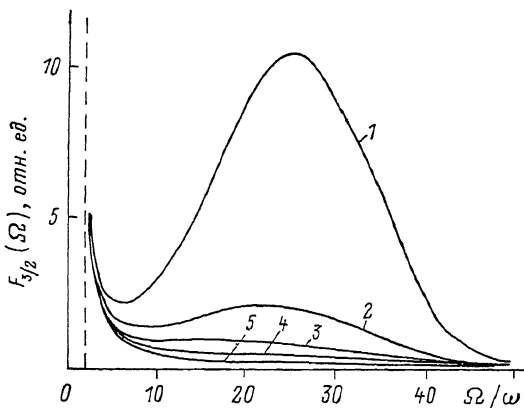


Рис. 2. Температурная зависимость формы полосы переноса заряда при $|v|/\hbar\omega = 3.2$, $|P|/L\bar{d}d_0^2 = 0.2$, $|P|/\hbar\omega = 1$, $T/T_c = 0.3$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 1 (5).

$|v|/\hbar\omega = 3.2$, $|P|/L\bar{d}d_0^2 = 0.2$, $|P|/\hbar\omega = 1$. Для этих значений параметров численно найдена температурная зависимость параметра порядка и с помощью формулы (15) рассчитана форма оптической кривой (рис. 2). При низких температурах $T/T_c = 0.3$ оптическая кривая обладает ярко выраженным максимумом в области $\Omega \approx 26\omega$. Из рис. 1, а видно, что положение этого максимума соответствует франк-кондоновскому («вертикальному») переходу на верхний лист адиабатического потенциала. При этом максимум адиабатического потенциала, отвечающий «невыгодной»

локализации электрона, не заселен и практически не дает вклада в поглощение. Особенность полосы на левом краю связана с переходами в области сильного неадиабатического смешивания термов. Интенсивность этой области спектра при низких температурах невелика. Расходимость в выражении для формы полосы обусловлена классическим рассмотрением движения ядер. При повышении температуры основной максимум уменьшает свою интенсивность и сдвигается в область низких частот вследствие того, что уменьшение молекулярного поля с ростом температуры выравнивает минимумы адиабатического потенциала и уменьшает франк-кондоновскую частоту перехода из глубокого минимума. В свою очередь уменьшение дипольного момента перехода с температурой приводит к уменьшению интенсивности полосы. Наконец, при достаточно высоких температурах основной максимум исчезает, а особенность на левом крыле наиболее интенсивна. В разупорядоченной фазе при достаточно сильной связи франк-кондоновские переходы запрещены, поскольку дипольный момент не связывает состояния с разной локализацией ($\langle d_a^1 - d_b^2 | d | d_b^1 - d_a^2 \rangle = 0$).

Отметим, что полуклассическое приближение при сильной электрон-фононной связи, когда выполняется критерий его применимости [7], достаточно хорошо описывает основной широкий максимум. В то же время полуклассическое приближение наименее благоприятно для описания левого края полосы, который соответствует переходам в область сильного неадиабатического смешивания термов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности ярких спектральных проявлений зарядового упорядочения и фазовых переходов в молекулярных кристаллах СВ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Mixed-Valence Compounds / Ed. D. V. Brown, Dordrecht, D. Riedel Publ. Comp., 1980. 520 p.
- [2] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25—28.
- [3] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2679—2686.
- [4] Белинский М. И., Цукерблат Б. С. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 5. С. 606—616.
- [5] Белинский М. И., Цукерблат Б. С., Боцан И. Г., Белинская И. С. // ТЭХ. 1987. Т. 23. № 2. С. 148—157.
- [6] Fulton R. L., Gouterman M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 4. P. 2280—2286; 1961. V. 35. N 3. P. 1059—1071.
- [7] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. 368 с.

Кишиневский
государственный университет
им. В. И. Ленина
Институт химии АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
1 августа 1988 г.