

Аномалии в магнитных свойствах кластеров примесной меди в кристаллах фтористого бария

© В.А. Уланов, М.М. Зарипов, И.И. Фазлижанов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2004 г.
В окончательной редакции 18 ноября 2004 г.)

В кристаллах BaF_2 синтезированы примесные тримеры меди с антиферромагнитной связью между ионами Cu^{2+} . В некоторых образцах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ концентрация тримеров оказалась выше концентрации димеров и центров одиночных ионов меди. Исследования, выполненные методом ЭПР на частотах 9,3, 23 и 37 GHz и в температурном диапазоне 4,2–77 K, выявили сильные зависимости величин компонент эффективного g -тензора синтезированных тримеров от внешнего магнитного поля и от температуры. На основе полученных экспериментальных данных предложена статическая модель молекулярной структуры тримера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16616).

1. Введение

Кристалл фтористого бария имеет структуру флюорита. В этой структуре каждый катион окружен восемью анионами, расположенными на вершинах правильного куба. В свою очередь координационными многогранниками анионов являются правильные тетраэдры. При легировании кристалла ионы примесного металла внедряются в катионные позиции и оказываются в кубическом кристаллическом поле. В таком поле основные орбитальные состояния большинства ионов переходных металлов оказываются вырожденными, вследствие чего в образовавшемся кубическом комплексе d -иона реализуется эффект Яна-Теллера. Статическим проявлением эффекта Яна-Теллера являются смещения ядер примесного комплекса в новые равновесные положения и понижение симметрии исходной равновесной ядерной конфигурации. Вследствие высокой симметрии решетки кристалла-матрицы для каждого комплекса возможны несколько энергетически эквивалентных равновесных ядерных конфигураций и, следовательно, несколько ям адиабатического потенциала (АП). Динамическими проявлениями эффекта Яна-Теллера являются взаимная зависимость электронного и ядерного движений в примесном комплексе и междуянные переходы комплекса.

В большом числе случаев эффект Яна-Теллера ярко проявляется и в кластерах, построенных из нескольких примесных ян-теллеровских комплексов. Обычно концентрация примесных кластеров бывает намного меньше концентрации комплексов одиночных примесных ионов. Однако в тех случаях, когда образование кластеров является энергетически выгодным процессом, их концентрация может превышать концентрацию одиночных примесных ионов (см., например, [1]).

В настоящей работе методом ЭПР исследованы легированные медью кристаллы BaF_2 , в которых, благодаря взаимодействию между комплексами одиночных

примесных ионов Cu^{2+} , удалось синтезировать большое количество кластеров меди, образованных тремя такими комплексами. Эти тримеры меди появляются в кристалле в процессе диффузии примесных ионов меди при высоких температурах, причем интенсивной диффузии способствует неплотная упаковка решетки кристалла. Кроме тримеров в исследуемых образцах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ присутствуют также комплексы одиночных ионов меди и связанные пары таких комплексов (димеры). Эти два последних примесных парамагнитных центра впервые описаны в работе [2]. Методом ЭПР было показано, что в легированных кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ионы Cu^{2+} изовалентно замещают катион Ba^{2+} и образуют кубические комплексы $[\text{CuF}_8]^{6-}$. В этих комплексах примесный ион Cu^{2+} находится в трехкратно вырожденном орбитальном состоянии. Такое вырождение основного орбитального состояния примесного иона является причиной его эффективного взаимодействия с колебаниями решетки тетрагональной и тригональной симметрии. Кроме того, как показано в работе [3], в таком кубическом комплексе могут реализоваться условия для псевдоэффекта Яна-Теллера. Действительно, в [4] установлено, что в комплексах двухвалентной меди, образующихся в легированных кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Cu}$, наиболее эффективным является вибронное взаимодействие типа $(T_{2g} + A_{2u}) \otimes (a_{1g} + e_g + t_{1u})$, представляющее собой комбинацию эффекта и псевдоэффекта Яна-Теллера. В результате взаимодействия на поверхности нижнего листа АП примесного комплекса образовалось шесть глубоких ям, соответствующих шести равновесным ядерным конфигурациям с нецентральным положением примесной меди (смещение иона Cu^{2+} из позиции замещенного Sr^{2+} равно 0,96 Å). Данные ЭПР, полученные в работе [2], свидетельствуют о том, что точно такое же комбинированное вибронное взаимодействие $(T_{2g} + A_{2u}) \otimes (a_{1g} + e_g + t_{1u})$ реализовалось и в случае центров одиночных ионов Cu^{2+} в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$.

Здесь, как и в кристалле SrF_2 , примесный ион меди локализован в нецентральной позиции тетрагонального типа, сместившись из центра своего координационного куба параллельно оси C_4 примерно на один ангстрем. Такому локализованному состоянию примесного комплекса соответствует структурная формула $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(C_{4v})$.

В работе [2] обнаружено, что в легированных кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ образуются также димеры $([\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}-[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-})(C_{4v})$, состоящие из двух комплексов одиночной примесной меди. Поскольку концентрация этих димеров в некоторых образцах превышала концентрацию комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(C_{4v})$, в [2] было высказано предположение о существовании эффективного взаимодействия между комплексами $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(C_{4v})$, ответственного за процесс их димеризации. Были также найдены такие условия выращивания кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Cu}$, которые позволили получить образцы, содержащие большое количество примесных тримеров меди. В некоторых образцах концентрация синтезированных тримеров превышала концентрации комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(C_{4v})$ и $([\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}-[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-})(C_{4v})$.

2. Тримеры меди: данные исследований методом ЭПР

Спектр ЭПР одного из образцов кристалла $\text{BaF}_2:\text{Cu}$, представленный на рис. 1 и соответствующий одной из главных ориентаций образца относительно вектора внешнего магнитного поля ($B_0 \parallel [001]$, $B_0 \parallel [010]$ или $B_0 \parallel [100]$), качественно демонстрирует соотношение концентраций указанных типов примесных центров. Две группы узких линий на этом рис. 1 соответствуют спектрам комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(C_{4v})$. Эти спектры имеют разрешенные сверхтонкую и суперсверхтонкую структуры. Линии спектров ЭПР димеров меди здесь проявляются слабо из-за низкой температуры (в димерах реализовалось обменное взаимодействие антиферромагнитного характера, интервал между основным спиновым

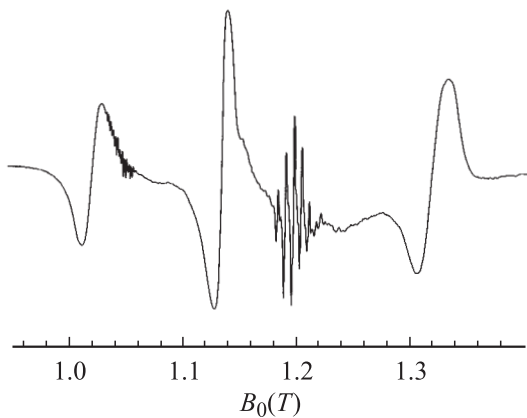


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла $\text{BaF}_2:\text{Cu}$, зарегистрированный в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ на частоте $\nu = 37.1 \text{ GHz}$ при температуре 4.2 К.

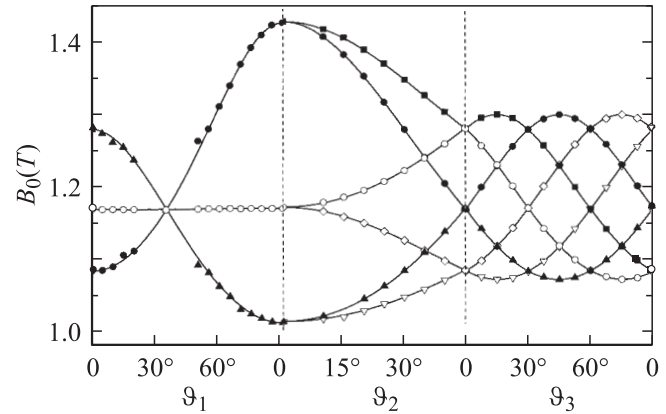


Рис. 2. Угловые зависимости положений линий спектра ЭПР тримеров меди в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ($\nu = 37.1 \text{ GHz}$, $T = 4.2 \text{ K}$).

синглетом и возбужденным триплетом примерно равен 30 cm^{-1}). Три широкие бесструктурные линии представляют новые центры, ориентированные относительно вектора B_0 шестью различными способами. Резонансные магнитные поля этих линий определяют три главных значения эффективного тензора \hat{g} синтезированного парамагнитного центра.

Часть экспериментальных фактов, полученных в настоящем исследовании, представлены в графической форме на рис. 2. Рис. 2 демонстрирует угловые зависимости резонансных магнитных полей шести магнитно неэквивалентных тримеров. Эти зависимости получены при вращениях вектора \mathbf{B}_0 в трех плоскостях симметрии кристалла. Углы ϑ_1 , ϑ_2 и ϑ_3 определяют ориентации \mathbf{B}_0 при его вращениях в плоскостях (110), (001) и (111) соответственно. Значения углов $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = 45^\circ$ и $\vartheta_3 = 0$ соответствуют ориентации образца $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$, а $\vartheta_1 = 90^\circ$ и $\vartheta_2 = 0$ — ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel [001]$. Экспериментальные значения резонансных магнитных полей представлены точками, а сплошные линии соответствуют равенствам $h\nu = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 — собственные значения спинового гамильтониана

$$H_S = \beta_e \mathbf{B}_0 \hat{g} \mathbf{S}. \quad (1)$$

В системе координат, оси которой совпадают с главными кристаллографическими направлениями в образце — [100], [010] и [001] — эффективный тензор \hat{g} , указанный в гамильтониане (1) и описывающий представленные на рис. 2 графики, имеет диагональную форму с тремя главными значениями g_x , g_y и g_z . Вид графиков на рис. 2 указывает на то, что в эксперименте наблюдаются переходы между состояниями кramerсовского дублета ($M_S = \pm 1/2$). Неожиданным оказалось то, что компоненты диагонализированного тензора \hat{g} существенно зависят от величины внешнего магнитного поля. Эта зависимость показана в табл. 1, где приведены экспериментальные величины g_x , g_y и g_z , определенные на трех частотах ЭПР: 9.314, 23.09 и 36.86 GHz. Видно, что

Таблица 1. Главные значения эффективного тензора g тримеров меди в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cu}$

Температура, К	Частота ЭПР, МГц	g_x	g_y	g_z
4.2	36860	1.843 ± 0.002	2.246 ± 0.002	2.596 ± 0.002
	23090	1.781 ± 0.005	2.262 ± 0.005	2.664 ± 0.005
	9314	1.635 ± 0.002	2.286 ± 0.002	2.863 ± 0.002
77	37180	2.05 ± 0.01	2.203 ± 0.002	2.358 ± 0.002

на частоте 36.86 GHz, где значения резонансных магнитных полей выше соответствующих значений для 9.314 и 23.09 GHz, величина g_x существенно возрастает, в то время как g_z уменьшается. Можно показать, что наблюдаемая зависимость главных значений тензора \hat{g} от магнитного поля совершенно не похожа на ту, которая наблюдается в условиях слабых магнитных полей на парамагнитных центрах с полуцелым $S > 1/2$.

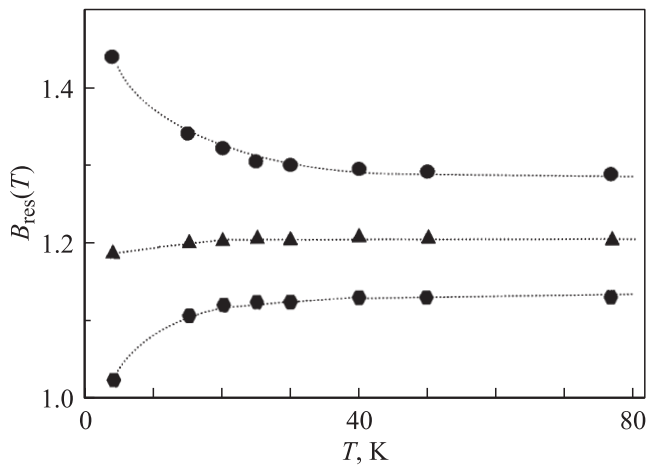


Рис. 3. Температурные зависимости положений линий спектра ЭПР тримеров меди в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ($\mathbf{B}_0 \parallel (001)$, $\nu = 37.1$ GHz).

На рис. 3 представлены температурные зависимости главных значений тензора \hat{g} , полученные на частоте $\nu = 36.86$ GHz. Видны сильные изменения параметров этого тензора в довольно узком диапазоне температур; особенно значительны изменения величин g_x и g_z , однако изменения g_y также заметны.

3. Молекулярная структура тримеров меди и возможные причины аномалий в их магнитных свойствах

При выборе модели, описывающей экспериментальные наблюдения, были приняты во внимание особенности молекулярной структуры комплекса одиночной меди (см. [2]). Казалось естественным предположение о том, что именно комплексы с такой молекулярной структурой являются фрагментами тримера. Предполагалось

(учитывая результаты работы [1]), что образование тримеров стимулировано взаимодействием их фрагментов между собой через поле ян-геллеровских деформаций решетки кристалла-матрицы. Для выяснения энергетически выгодной ядерной конфигурации тримера были выполнены расчеты энергии деформаций кристалла-матрицы в области локализации примесного тримера. Использованы потенциалы парных взаимодействий типа Борна–Майера (см., например, [5])

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (2)$$

где Z_i — заряд иона под номером i ; r — расстояние между ионами i и j ; B_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} — параметры потенциала. В выражении (2) первый член описывает дальнедействующее кулоновское взаимодействие между зарядами ионов, второй член соответствует отталкиванию, возникающему между ионами из-за перекрытия их электронных оболочек. Третий член равенства (2) упрощенно представляет ван-дер-ваальсовское взаимодействие. Для взаимодействий в парах $\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$, $\text{Ba}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ и F^--F^- использованы параметры потенциалов, полученные в работе [5]. Поскольку параметры потенциалов взаимодействий в парах $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ не были известны, они были взяты такими ($B(\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-) = 343.4$ eV и $\rho(\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-) = 0.3334$ Å), чтобы в расчетах равновесных положений ядер комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$ в кристаллах SrF_2 и BaF_2 было обеспечено нецентральное равновесное положение ионов Cu^{2+} на расстояниях 0.96 и 1.0 Å соответственно от позиции замещенных ими ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} (см. [2,4]). В результате расчетов найдено, что энергетически выгодной ядерной конфигурации тримера соответствует структура, представленная на рис. 4. На этом рисунке показаны связи ионов меди с наиболее близкими к ним ионами фтора. Все три иона Cu^{2+} (обозначенные номерами 1, 2 и 3) сильно смещены из центров своих координационных полиэдров. Если каждый из этих ионов сместится из центра на такое же расстояние в противоположную сторону, получится структура, энергетически эквивалентная первой. Эти две эквивалентные ядерные конфигурации соответствуют двум наиболее глубоким ямам АП тримера. Расчеты показывают, что кроме указанных двух основных ям на поверхности нижнего листа АП исследуемого тримера могут возникнуть несколько ям, соответствующих метастабильным ядерным конфигурациям тримера с более высокими энергиями. Этим конфигурациям будут

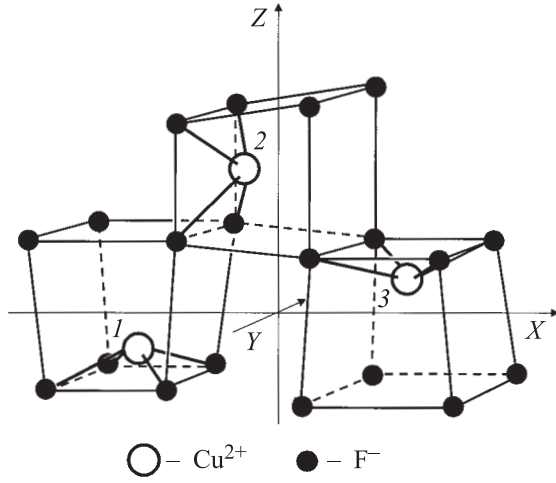


Рис. 4. Молекулярная структура тримера меди в кристалле BaF_2 (представлена одна из двух эквивалентных равновесных ядерных конфигураций тримера, соответствующих его минимальной потенциальной энергии).

соответствовать молекулярные структуры, в которых векторы смещений ионов меди в нецентральные положения будут ориентированы иначе по сравнению с основными конфигурациями. Магнитные свойства тримера, локализованного в одной из таких неосновных ям, характеризуются тензором \hat{g} , главные значения которого могут существенно отличаться от тех, что реализуются в случае локализации в основных ямах.

Поскольку спектры ЭПР не содержат в себе сверхтонкой и суперсверхтонкой структуры, при анализе магнитных свойств тримера в его спиновый гамильтониан включим только операторы обменного и зеемановского взаимодействий. В базисе основных орбитальных состояний комплексов одиночной меди, являющихся фрагментами тримера, его спиновый гамильтониан запишется в следующем виде

$$H_S = \sum_{i>j=1}^3 (\mathbf{S}^{(i)} \cdot \tilde{J}^{(i,j)} \cdot \mathbf{S}^{(j)}) + \beta_e \sum_{i=1}^3 (\mathbf{B}_0 \cdot \hat{g}^{(i)} \cdot \mathbf{S}^{(i)}), \quad (3)$$

где индексы $i, j = 1, 2, 3$ нумеруют ионы меди, участвующие в образовании тримера; $\mathbf{S}^{(i)}$ — операторы спиновых моментов этих ионов; $\hat{g}^{(i)}$ и $\tilde{J}^{(i,j)}$ — тензоры зеемановского и обменного взаимодействий в тримере. Тензоры $\tilde{J}^{(i,j)}$ могут быть представлены в виде суммы изотропного и анизотропного вкладов

$$\tilde{J}^{(i,j)} = \tilde{J}_{\text{isotr}}^{(i,j)} + \tilde{J}_{\text{anisotr}}^{(i,j)}, \quad (4)$$

где $\tilde{J}_{\text{isotr}}^{(i,j)}$ представляет собой скалярную величину, в то время как $\tilde{J}_{\text{anisotr}}^{(i,j)}$ — тензор с несимметричной матрицей. В системе координат, указанной на рис. 4, эти тензоры

имеют пять ненулевых матричных элементов,

$$\tilde{J}_{\text{anisotr}}^{(i,j)} = \begin{pmatrix} J_{xx}^{(i,j)} & 0 & J_{xz}^{(i,j)} \\ 0 & J_{yy}^{(i,j)} & 0 \\ J_{zx}^{(i,j)} & 0 & J_{zz}^{(i,j)} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Рассмотрим обусловленные обменом расщепления в системе спиновых уровней энергии, происходящих из основных орбитальных состояний фрагментов тримера — центров $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-} (C_{4v})$. Поскольку в большинстве обменно-связанных кластеров обычно реализуется неравенство $J_{\text{isotr}}^{(i,j)} \gg J_{\text{anisotr}}^{(i,j)}$, на первой стадии расчетов учтем лишь влияние изотропной части обменного взаимодействия. Учитывая, что в рассматриваемой модели тримера (рис. 4) расстояния между ионами меди в парах 1–2 и 2–3 примерно равны, но значительно меньше расстояния между ионами 1 и 3, можно принять следующие соотношения:

$$J_{\text{isotr}}^{(1,2)} \approx J_{\text{isotr}}^{(2,3)} > J_{\text{isotr}}^{(1,3)}. \quad (6)$$

Для представления матрицы спинового гамильтониана изотропного обменного взаимодействия используем базисные функции $|m_S^{(1)}, m_S^{(2)}, m_S^{(3)}\rangle = |m_S^{(1)}\rangle \cdot |m_S^{(2)}\rangle \cdot |m_S^{(3)}\rangle$, где $|m_S^{(i)}\rangle$ — собственная функция z -компоненты оператора электронного спинового момента i -го фрагмента тримера $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-} (C_{4v})$. В результате в нулевом магнитном поле получаем систему уровней энергии, состоящую из трех спиновых мультиплетов, характеризующихся спиновыми моментами $S_1 = 3/2$, $S_2 = 1/2$ и $S_3 = 1/2$. Энергетический интервал между спиновыми мультиплетами S_1 и S_2 обозначим символом Δ_1 , а интервал между S_2 и S_3 — Δ_2 . Эти интервалы определяются равенствами

$$\Delta_1 = (1/2)J_{\text{isotr}}^{(1,2)} + (1/4)J_{\text{isotr}}^{(1,3)},$$

$$\Delta_2 = J_{\text{isotr}}^{(1,2)} - J_{\text{isotr}}^{(1,3)}. \quad (7)$$

Мультиплету $S_1 = 3/2$ соответствуют спиновые функции

$$\Psi_1 = \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right],$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right],$$

$$\Psi_4 = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (8)$$

Двум спиновым дублетам, $S_2 = 1/2$ и $S_3 = 1/2$, обладающим противоположной четностью относительно перестановки пространственных координат электронов, соответствуют функции

$$\begin{aligned}
 S_2: \quad \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right], \\
 \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right]; \\
 S_3: \quad \Psi_7 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. - \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right], \\
 \Psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. - \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right]. \quad (9)
 \end{aligned}$$

В зависимости от знаков параметров $J_{\text{isotr}}^{(1,2)}$, $J_{\text{isotr}}^{(2,3)}$ и $J_{\text{isotr}}^{(1,3)}$ возможно любое взаимное расположение спиновых мультиплетов. В нашем случае основным является спиновый дублет $S_3 = 1/2$ со спиновыми функциями Ψ_7 и Ψ_8 (это установлено на основе теоретического анализа значений компонент тензора \hat{g} , входящего в спиновый гамильтониан (1) и описывающего угловые зависимости, представленные на рис. 2). Из соотношения (6) следует, что спиновый дублет $S_2 = 1/2$ расположен между дублетом $S_3 = 1/2$ и квинтетом $S_1 = 3/2$ (существенно ближе к дублету S_3).

Теперь рассмотрим изменения в структуре полученных уровней энергии, возникающие под совместным влиянием анизотропной части обменного взаимодействия (АОВ) и электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ). Представим спиновый гамильтониан (3) на собственных функциях оператора изотропного обменного взаимодействия, Ψ_5 – Ψ_8 , определенных равенствами (9). Исходя из предполагаемой модели тримера (рис. 4), положим, что

$$\begin{aligned}
 J_{\text{anisotr}}^{(1,2)} &\approx P_1^{-1} \cdot J_{\text{anisotr}}^{(2,3)} \cdot P_1, \\
 \hat{g}^{(i)} &\approx P_2^{-1} \cdot \hat{g}^{(i+1)} \cdot P_2, \quad (10)
 \end{aligned}$$

где P_1 — преобразование, переводящее пару центров (1,2) в пару (2,3), а P_2 — преобразование, переводящее центр примесного иона i в центр иона $i+1$ (в (10) полагаем, что в результате объединения трех комплексов $[\text{Cu}^{(i)}\text{F}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$ в тример их молекулярная структура меняется мало). Учитывая, что плоскость XOZ (рис. 4) является плоскостью симметрии кластера, матрицу тензора $\hat{g}^{(1)}$ можно представить в

Таблица 2. Матрица спинового гамильтониана (3), представленного в базисе спиновых функций (9)

	Ψ_5	Ψ_6	Ψ_7	Ψ_8
Ψ_5	$Z_2 + \Delta_2$	0	0	0
Ψ_6	0	$-Z_2 + \Delta_2$	D	0
Ψ_7	0	D	Z_1	0
Ψ_8	D	0	0	$-Z_1$

следующем общем виде:

$$\hat{g}^{(1)} = \begin{pmatrix} g_{xx}^{(1)} & 0 & g_{xz}^{(1)} \\ 0 & g_{yy}^{(1)} & 0 \\ g_{zx}^{(1)} & 0 & g_{zz}^{(1)} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где $g_{xx}^{(1)} \approx g_{yy}^{(1)} \approx g_{\perp}$, $g_{zz}^{(1)} \approx g_{\parallel}$, $g_{xz}^{(1)} \approx 0$ и $g_{zx}^{(1)} \approx 0$ (g_{\perp} и g_{\parallel} — компоненты \hat{g} -тензора изолированного центра $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$). В ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Z$ общая матрица обменного взаимодействия и ЭЗВ, представленная на функциях Ψ_5 – Ψ_8 , оказывается такой, как это показано в табл. 2. В этой таблице использованы обозначения

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{1}{4\sqrt{3}} [2(J_{zx}^{(1,2)} - J_{xz}^{(1,2)}) + (J_{zx}^{(1,3)} - J_{xz}^{(1,3)})], \\
 Z_2 &= h_Z^{(2)}, \\
 Z_1 &= \frac{1}{3} (2h_Z^{(1)} - h_Z^{(2)} + 2h_Z^{(3)}), \\
 h_Z^{(1)} &= \frac{1}{2} \beta_e g_{\parallel} B_0, \quad h_Z^{(2)} = \frac{1}{2} \beta_e g_{\perp} B_0, \\
 h_Z^{(3)} &= \frac{1}{2} \beta_e g_{\parallel} B_0, \quad (12)
 \end{aligned}$$

где B_0 — индукция постоянного внешнего магнитного поля. Точно такой же вид имеет матрица этих операторов при ориентации вектора индукции внешнего магнитного поля $\mathbf{B}_0 \parallel Z'$ в системе координат $X'O'Z'$, полученной с помощью поворота осей X и Z вокруг оси Y на 90° . В этом случае необходимо лишь подставить новые равенства для величин $h_{Z'}^{(1)}$, $h_{Z'}^{(2)}$ и $h_{Z'}^{(3)}$

$$\begin{aligned}
 h_{Z'}^{(1)} &= \frac{1}{2} \beta_e g_{\perp} B_0, \quad h_{Z'}^{(2)} = \frac{1}{2} \beta_e g_{\parallel} B_0, \\
 h_{Z'}^{(3)} &= \frac{1}{2} \beta_e g_{\perp} B_0. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Структура матрицы, представленной в виде табл. 2, явно указывает на то, что состояния кramerсовских дублетов S_2 и S_3 перемешаны в результате совместного влияния ЭЗВ и антисимметричной части АОВ. Это значит, что спиновые части функций каждого из указанных состояний тримера могут быть представлены в виде линейных комбинаций базовых функций Ψ_5 – Ψ_8 , у которых коэффициенты зависят от величины внешнего

магнитного поля. Следовательно, величина зеемановского расщепления уровней нижнего дублета S_3 должна зависеть от величины магнитного поля нелинейно. Однако, как следует из результатов работ [6,7], полученные экспериментальные факты, связанные с зависимостью зеемановских расщеплений от внешнего магнитного поля, статической моделью не описываются. Из статической модели следует, что с увеличением величины внешнего магнитного поля обе компоненты g -тензора (g_x и g_z) должны уменьшаться в отличие от настоящего случая.

Очевидно, что для описания полученных экспериментальных фактов необходима динамическая модель, учитывающая молекулярные движения тримера. Действительно, из температурных зависимостей компонент эффективного тензора \hat{g} (g_i ; $i = x, y, z$), представленных на рис. 3, ясно видно, что уже при $T = 4.2$ К величины $d(g_i)/dT$ не равны нулю. Это означает, что даже при такой низкой температуре ядерный остов тримера находится в интенсивном движении, связанном с туннельными и надбарьерными переходами между ямами АП. Поскольку в двух основных ямах АП значения соответствующих компонент тензора \hat{g} одинаковы, их температурные изменения не могут быть объяснены прямыми туннельными переходами между этими ямами (тем более что синхронное изменение направлений векторов смещений ионов меди на противоположное направление кажется маловероятным). Наиболее вероятными представляются не прямые переходы между основными ямами, связанные с температурным заселением неосновных ям АП. Наши предварительные расчеты, основанные на модели авторов статьи [8], показывают, что учет температурного заселения неосновных ям АП дает возможность описать полученные в настоящей работе температурные зависимости величин g_i . Однако для описания экспериментальных зависимостей величин g_i от магнитного поля необходимо дополнительное предположение о том, что с ростом величины внешнего магнитного поля условия заселения неосновных ям АП становятся более благоприятными. В частности, заселенность этих ям при неизменной температуре может возрасти вследствие того, что совместное действие анизотропного обменного и электронного зеемановского взаимодействий способно существенно изменить взаимное расположение нижней группы энергетических уровней тримера, приблизив к основному уровню ряд возбужденных уровней. В эксперименте это должно проявиться в виде смещения графиков $g_i(T)$ (рис. 3) в сторону более низких температур, что при неизменной температуре будет восприниматься как увеличение g_x и уменьшение g_z .

4. Заключение

В заключение заметим, что по данным наших расчетов (выполненных по модели Борна–Майера) в кристалле еще более выгодным должен быть процесс образования

тетрамеров меди, в которых ионы меди будут расположены на вершинах воображаемого квадрата. В таком кластере ян-теллеровские деформации в каждом из его фрагментов будут согласованы. Возможно, что в исследуемых образцах содержится немалое количество этих тетрамеров. Однако анализ, подобный приведенному выше, показывает, что методом ЭПР обнаружить эти кластеры очень сложно. Это связано с тем, что их основными состояниями оказываются немагнитные синглеты, в то время как спиновые мультиплеты с $S > 0$ должны располагаться по шкале энергий достаточно высоко.

Список литературы

- [1] В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов, Р.М. Еремина. ФТТ **45**, 1, 71 (2003).
- [2] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 254 (1989).
- [3] I.B. Bersuker. Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds. Introduction to the Theory. Wiley, N.Y. (1996).
- [4] V.A. Ulanov, M. Krupski, S.K. Hoffmann, M.M. Zaripov. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3, 1081 (2003).
- [5] D. Bingham, A.N. Cormack, C.R.A. Catlow. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1205 (1989).
- [6] В.А. Гапоненко, М.В. Еремин, Ю.В. Яблоков. ФТТ **14**, 11, 3420 (1972).
- [7] М.И. Белинский, Б.С. Цукерблат, А.В. Аблов. ФТТ **16**, 4, 989 (1974).
- [8] B.L. Silver, D. Getz. J. Chem. Phys. **61**, 2, 638 (1974).