

УДК 538.113+541.49:546.562+541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. С. ЦУКЕРБЛАТ, М. И. БЕЛИНСКИЙ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ

ГАЙЗЕНБЕРГОВСКАЯ МОДЕЛЬ СПИНОВОГО ОБМЕНА И ТЕОРИЯ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ТРИМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ

Традиционной исходной точкой теории магнетизма обменных кластеров служит гамильтониан Гайзенберга — Дирака — Ван Флека (ГДВФ) ⁽¹⁾. Эта модель, однако, не всегда дает информацию, достаточную для построения теории g -факторов и магнитных моментов обменных кластеров. Иллюстрацией служат ⁽²⁻⁹⁾ тримерные кластеры типа $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Ниже мы обсудим общие аспекты применимости модели ГДВФ и подробно рассмотрим в качестве примера комплекс $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, структура которого расшифрована ⁽⁷⁾.

Три иона Cr^{3+} , каждый из которых октаэдрически окружен ионами кислорода, образуют равносторонний треугольник с длиной стороны 3,28 Å. Взаимодействие между ионами хрома приводит к антиферромагнитному обмену, который в случае D_3 симметрии можно описать гамильтонианом ГДВФ вида

$$\hat{H} = J_0 (\hat{s}_a \hat{s}_b + \hat{s}_b \hat{s}_c + \hat{s}_c \hat{s}_a), \quad (1)$$

где a , b и c нумеруют атомы хрома, $s_a = s_b = s_c = 3/2$. Поскольку $D^{(3/2)} \times D^{(3/2)} \times D^{(3/2)} = 2D^{(3/2)} + 4D^{(3/2)} + 3D^{(5/2)} + 2D^{(7/2)} + D^{(9/2)}$, в системе спиновых состояний имеются повторяющиеся. Антиферромагнитный обмен приводит к тому, что нижайшими в рамках гамильтониана (1), оказываются два слипшихся спиновых дублета с полным спином $S = 1/2$. Однако в ряде работ ^(2, 5, 8, 9) показано, что наблюдаемый ход магнитной восприимчивости и теплоемкости невозможно описать в рамках гамильтониана (1). В частности, низкотемпературное поведение магнитной части теплоемкости обнаруживает аномалию в области 3,5° К, свидетельствующую о небольшом расщеплении основного состояния. Указанные экспериментальные факты вынуждают авторов ^(8, 5, 2) ввести в гамильтониан (1) дополнительный член $J_1 \hat{s}_a \hat{s}_b$, приводящий к расщеплению основного состояния и позволяющий приблизить теоретические результаты к экспериментальным ($J_0 \simeq 30 k$, $J_1 \simeq 3 \div 4 k$).

Такое дополнение гамильтониана равносильно физическому предположению об искажении правильного треугольника Cr_3 до равнобедренного, т. е. о понижении тригональной симметрии D_3 до C_2 , что не согласуется с рентгеноструктурными данными ⁽⁷⁾. Из общих теоретико-групповых соображений ^(10, 11) следует, что поскольку в группе D_3 не содержится представлений, кратность вырождения которых выше двух, даже неискаженная конфигурация D_3 не может привести к квадруплетному состоянию. Поэтому анализ g -факторов, магнитных моментов и термодинамических величин кристаллов, содержащих в качестве структурных единиц обменные (в частности, трихромовые) кластеры, должен включать исследование вопроса об истинных физических причинах расщепления квадруплета, а также многократно вырожденных возбужденных состояний в нулевом поле, и, в частности, о соотношении этих причин с физическими ограничениями, налагаемыми моделью ГДВФ.

Необходимость изучения природы основного состояния особенно ясно видна в задаче о g -факторах и спектре э.п.р. В самом деле, введение спин-гампльтониана с эффективным спином $3/2$ для основного квадруплета было бы ошибочным, поскольку функции спиновых дублетов образуют двумерные представления даже в группе полной сферической симметрии.

Истинная причина расщепления вскрывается при корректном учете орбитальной симметрии рассматриваемых состояний. Основным состоянием иона Cr^{3+} в октаэдрической координации является ${}^4A_2(t_2^3)$ — терм сильного кубического поля. Такие одноионные состояния будем считать одночастичными и построим из них молекулярные орбитали (м.о.), которые являются собственными функциями коммутирующих друг с другом спиновых операторов \hat{s}_j^2 и \hat{s}_{zj} каждого иона ($j = a, b, c$) и преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы D_3 . Введенные так одночастичные состояния не являются одноэлектронными (обычно используемыми в методе МО). Набор орбиталей $\varphi_a(m), \varphi_b(m), \varphi_c(m) \times \times (\varphi_j(m) = \varphi_j({}^4A_2m))$ образует базис приводимого представления, которое распадается на неприводимые $\bar{\Gamma} = A_1, E$.

Воспользовавшись обычным формализмом проекционного оператора $(^{11})$, можно получить соответствующие одночастичные молекулярные спин-орбитали $\sigma(\bar{\Gamma}, \bar{\nu}, s, m) \equiv \sigma(\bar{\Gamma}, \bar{\nu}, m)$ ($m = \pm 3/2, \pm 1/2$):

$$\sigma(A_1, m) = [3(1 + 2\kappa)]^{-1/2} [\varphi_a(m) + \varphi_b(m) + \varphi_c(m)], \quad (2)$$

$$\sigma(E, \pm 1, m) = \mp [12(1 - \kappa)]^{-1/2} [\sqrt{3}(\varphi_a(m) - \varphi_c(m)) \pm \pm i(2\varphi_a(m) - \varphi_c(m) - \varphi_b(m))], \quad (3)$$

где $\bar{\nu}$ нумерует строки представления (функции с $\bar{\nu} = \pm 1$ преобразуются как $-S_+$ и S_- в соответствии с базисом по $(^{13})$), $\kappa = \langle \varphi_j(m) / \varphi_j(m) \rangle$ — интеграл перекрывания. Многочастичные состояния системы характеризуются полным спином S и его проекцией M , т. е. являются собственными функциями оператора $\hat{S}^2 = \left(\sum_j \hat{s}_j \right)^2$ и $\hat{S}_z = \sum_j \hat{s}_{zj}$, а также преоб-

разуются по неприводимым представлениям Γ группы D_3 . Возможные состояния S указаны выше, а $\Gamma \in A_1 \times A_1 \times A_1, A_1 \times E \times E, A_1 \times \times A_1 \times E, E \times E \times E$ (некоторые из этих состояний запрещены принципом Паули, общий метод нахождения разрешенных мультиплетов разработан Черепановым и Щетковым $(^{12})$ и Капланом и Родимовой $(^{14})$).

Точное вычисление уровней энергии требует диагонализации матрицы межконфигурационного смешивания (м.с.). Для основного состояния такая диагонализация приводит лишь к небольшой примеси ионных конфигураций вследствие большого (3,28 Å) расстояния Cr — Cr. По своему существу модель ГДВФ учитывает лишь расщепления чисто ковалентных гайтлер-лондоновских (ГЛ) состояний на уровни с определенным значением полного спина. Имея в виду сопоставление результатов с моделью ГДВФ, при построении полных многоэлектронных состояний мы исключим высоко лежащие ионные конфигурации, оставив лишь ковалентные, которым соответствуют детерминанты типа $|\varphi_a(m_1)\varphi_b(m_2)\varphi_c(m_3)|$. Основное состояние системы со спином $S = 1/2$ получается для промежуточных значений $S' = 1, 2, \Gamma = A_1, A_2, E$. Расчет показывает, что таких состояний два и они образуют квадруплет 2E с двукратным орбитальным вырождением (см. также $(^{11})$ стр. 332).

Таким образом, выясняется принципиально важное для теории g -факторов происхождение основного состояния: дважды повторяющимся сплещенным спиновым уровням с $S = 1/2$ модели ГДВФ соответствует орбитально вырожденное состояние 2E . Поскольку состояние вырождено орбитально по симметрии, никакие кулоновские взаимодействия в системе, в том числе и м.с., в принципе не снимают этого вырождения, а приводят только к сдвигу E -уровня. Следовательно, при наличии орбитальных мультиплетов

модель ГДВФ не способна описать спектры э.п.р. и зеемановское расщепление в обменных кластерах. Для 2E : состояния в тригональных группах активно спин-орбитальное взаимодействие \hat{H}_{LS} , поскольку $({}^{13}) D^{(3/2)} \doteq \bar{E}$, $E \times \bar{E} = \bar{A}_1 + \bar{A}_2 + \bar{E}$ и, таким образом, основной уровень состоит из двух крамерсовых дублетов $\bar{A}_1 + \bar{A}_2$ (комплексно сопряженные представления) и \bar{E} , расстояние между которыми дальше обозначено через 2Δ .

Подчеркнем еще раз, что в данном случае вырождение спиновых состояний в модели ГДВФ не случайное, а является следствием орбитальной симметрии, расчет расщепления требует выхода за рамки физических предположений ГДВФ.

Первое возбужденное состояние со спином $S = 3/2$ в модели ГДВФ шестнадцатикратно вырождено ($4D^{(3/2)}$). Учитывая лишь ковалентные конфигурации, отвечающие модели ГДВФ, приходим к выводу, что $4D^{(3/2)} \rightarrow {}^4A_1 + {}^4A_2 + {}^4E$. Мы получили новый результат, качественно отличающий возбужденное состояние от основного. Если в основном состоянии без учета \hat{H}_{LS} вырождение было точным и отвечало симметрии перелати-вистской задачи, то вырождение возбужденного состояния даже в отсутствие \hat{H}_{LS} является следствием неадекватности модели ГДВФ и снимается (как это следует из симметрии задачи) кулоновскими взаимодействиями в системе D_3 . \hat{H}_{LS} приводит к дальнейшему расщеплению этих состояний на крамерсовы дублеты. Поскольку в группе D_3 $D^{(3/2)} \doteq \bar{A}_1 + \bar{A}_2 + \bar{E}$, $A_1 \times D^{(3/2)} = A_2 \times D^{(3/2)} = \bar{A}_1 + \bar{A}_2 + \bar{E}$, $E \times D^{(3/2)} = \bar{A}_1 + \bar{A}_2 + 3\bar{E}$, то $4D^{(3/2)}$ расщепляется на восемь крамерсовых дублетов $3(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + 5\bar{E}$. Аналогичное исследование приводит к сложной структуре остальных возбужденных состояний

Модель ГДВФ	$2D^{(3/2)}$	$4D^{(3/2)}$	$3D^{(3/2)}$	$2D^{(3/2)}$	$D^{(3/2)}$
Схема ГЛ	2E	${}^4A_1 + {}^4A_2 + {}^4E$	${}^6A_2 + {}^6E$	8E	${}^{10}A_2$
Схема ГЛ + \hat{H}_{LS}	$(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + \bar{E}$	$3(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + 5\bar{E}$	$3(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + 6\bar{E}$	$3(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + 5\bar{E}$	$2(\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + 3\bar{E}$

Вопрос о структуре основного и возбужденных состояний обсуждался также в работах ⁽⁴⁾. Опуская спин-орбитальное взаимодействие и используя приближение м.о. без учета м.с., автор приходит к выводу о наличии в основном состоянии четырех крамерсовых дублетов. Этот результат является ошибочным, поскольку, как мы видим, основным является уровень 2E , который, как это следует из самых общих теоретико-групповых соображений, не расщепляется кулоновским взаимодействием, в противоположность результатам ⁽⁴⁾.

После установления орбитальной симметрии можно найти зеемановское расщепление уровней. Воспользовавшись методом Костера и Статца ^(14, 15) получаем для основного 2E -состояния при $\mathbf{H} \parallel C_3(z)$:

$$\varepsilon(\Gamma_6(\bar{A}), \Gamma_6(\bar{A})) = \Delta \pm g'_{\parallel} \beta H, \quad \varepsilon(\Gamma_4(\bar{E}), \Gamma_5(\bar{E})) = -\Delta \pm g''_{\parallel} \beta H, \quad (4)$$

где $\Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$ — представления группы C_3 , отвечающей присутствию магнитного поля $\mathbf{H} \parallel C_3(z)$ (рис. 1а). При $\mathbf{H} \parallel C_2(y)$ ($D_3 \rightarrow C_2$) (рис. 1б)

$$\varepsilon(\Gamma'_3(\bar{A}), \Gamma'_3(\bar{E})) = 1/2 g'_{\perp} \beta H \pm [(\Delta - 1/2 g'_{\perp} \beta H)^2 + 2 |g'_{\perp}|^2 \beta^2 H^2]^{1/2},$$

$$\varepsilon(\Gamma'_4(\bar{A}), \Gamma'_4(\bar{E})) = -1/2 g'_{\perp} \beta H \pm [(\Delta + 1/2 g'_{\perp} \beta H)^2 + 2 |g'_{\perp}|^2 \beta^2 H^2]^{1/2}. \quad (5)$$

Разрешенные переходы легко определяются при помощи теории групп: при $\mathbf{H} \parallel C_3(z)$: $\Gamma_4 \rightleftharpoons \Gamma_6$, $\Gamma_5 \rightleftharpoons \Gamma_6$, $\Gamma_4 \rightleftharpoons \Gamma_5$ (рис. 1а); если $\mathbf{H} \parallel C_2(y)$, то разрешены переходы $\Gamma'_4 \rightleftharpoons \Gamma'_3$. Возможность наблюдения отдельных линий зависит от соотношения между величиной радиочастотного кванта $h\nu$ и расщеплением 2Δ (рис. 1). В ⁽⁶⁾ авторы пытаются объяснить спектры э.п.р. тримерных кластеров (в порошках), вводя искажение симметрии гамиль-

тоиана (1). Однако, как показано в данной работе, такое объяснение не может корректно описать анизотропию g -факторов. Отметим, что при наличии статического искажения кластера вдоль оси C_2 , оно должно быть

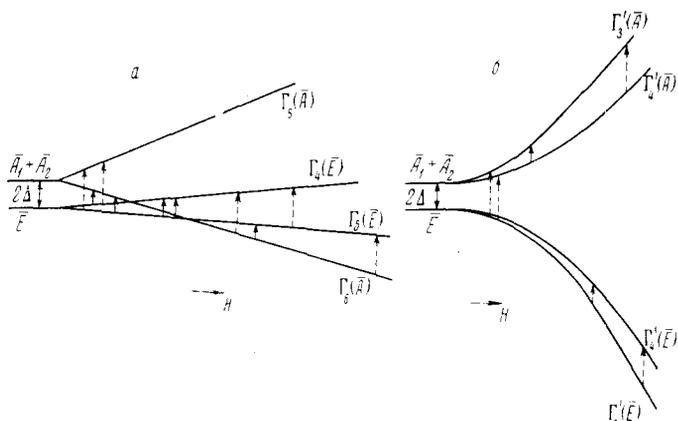


Рис. 1. Зеемановское расщепление основного состояния и разрешенные переходы в тримерном кластере Cr_3 (малые частоты $h\nu < 2\Delta$ — сплошные стрелки, большие частоты $h\nu > 2\Delta$ — пунктирные стрелки): а — $H \parallel C_3(z)$; б — $H \parallel C_2(y)$

включено в матрицу возмущения вместе со спин-орбитальным взаимодействием. Как мы видим, рамки применимости модели ГДВФ к теории спектров э.п.р. обменных кластеров ограничены случаями отсутствия орбитального вырождения.

Авторы выражают благодарность проф. И. Б. Берсукеру и участникам руководимого им семинара за обсуждение работы.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
17 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Л. Мартин, В сборн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М., 1970.
- ² J. Wucher, J. D. Wasscher, *Physica*, **20**, 721 (1954).
- ³ K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan*, **5**, 48 (1950).
- ⁴ G. Munsch, *Phys. Stat. Sol.*, **38**, 597 (197); *C. R.*, **268**, 368 (1969).
- ⁵ M. Sorai, M. Tachiki et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 750 (1971).
- ⁶ Ю. В. Яблоков, В. А. Гапоненко, В. В. Зеленцов, *ФТТ*, **13**, 1293 (1971).
- ⁷ R. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature*, **205**, 694 (1965).
- ⁸ A. Abragam, J. Horowitz, J. Yvon, *J. Phys. Radium*, **13**, 489 (1952).
- ⁹ J. T. Schrimpf, S. A. Friedberg, *J. Chem. Phys.*, **40**, 296 (1964).
- ¹⁰ S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Theory of Multiplets of Transition — Metal Ions in Crystals*, N. Y., 1970.
- ¹¹ И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», 1969.
- ¹² В. И. Черепанов, А. А. Щетков, *ЖЭТФ*, **55**, 1805 (1968).
- ¹³ G. F. Koster, J. O. Dimmock et al., *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, 1963.
- ¹⁴ G. F. Koster, H. Statz, *Phys. Rev.*, **113**, 445 (1959).
- ¹⁵ H. Statz, G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **115**, 1568 (1959).