

УДК 538.113+541.49:546.562+544.67

ФИЗИКА

В. Я. МИТРОФАНОВ, Д. С. ФАРБЕРОВ, А. Е. НИКИФОРОВ, А. Н. МЕНЬ
**ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cr^{3+} В ТРИМЕРНЫХ
КЛАСТЕРАХ**

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 23 III 1972)

Исследование магнитных взаимодействий в небольших группах обменно-связанных парамагнитных ионов может служить хорошей основой для изучения различных свойств магнитоцентрированных кристаллов. В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению тримерных кластеров парамагнитных ионов и, в частности, триады ионов Cr^{3+} в карбоксилате трехвалентного хрома $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (¹⁻⁴). В настоящей работе изучается специфика магнитных взаимодействий в этой системе.

Рассмотрим комплекс из трех парамагнитных ионов со спином каждого иона $s_i = 3/2$, находящихся в основном орбитально-невырожденном состоянии 4A_2 в кубическом кристаллическом поле ближайших лигандов. Возможные мультиплеты всего комплекса определяются разложением внешнего произведения представлений

$$D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)} = \sum_{\alpha} D_{\alpha}^{(s)}, \quad (1)$$

где индекс α различает эквивалентные представления в группе R_3 .

Антиферромагнитное взаимодействие приводит к схеме расположения спиновых мультиплетов, приведенной на рис. 1а. Как видно из этого рисунка, нижним состоянием триады являются два слипшихся спиновых дублета с полным спином $s = 1/2$. Экспериментальное исследование таких комплексов и, в частности, аномальное поведение магнитной части теплоемкости при низких температурах (^{1, 3}) указывает на небольшое расщепление этих слипшихся дублетов. Изотропное обменное взаимодействие, как показано в работах (²⁻⁴), не приводит к такому расщеплению. Авторы работы (³) пытались объяснить этот эффект искажением конфигурации триады до структуры равнобедренного треугольника. Согласие с экспериментальными данными в этой модели можно достичь, лишь предполагая это искажение значительным, что не подтверждается рентгеноструктурными измерениями (⁵).

В настоящей работе предпринята попытка объяснить экспериментально наблюдаемое расщепление основного состояния триады влиянием более тонких магнитных взаимодействий, не привлекая дополнительных предположений об искажении равносторонней структуры триады.

Для вычисления значений энергии системы необходимо диагонализировать матрицу обобщенного спин-гамильтониана

$$H_{\text{сп}} = \sum_{(k_i), (q_i)} J_{q_1 q_2 q_3}^{k_1 k_2 k_3} S_{q_1}^{(k_1)} S_{q_2}^{(k_2)} S_{q_3}^{(k_3)} \quad (2)$$

на функциях, являющихся произведением волновых функций отдельных центров $\Psi = \Psi_{M_{s_1}}^{s_1} \Psi_{M_{s_2}}^{s_2} \Psi_{M_{s_3}}^{s_3}$. В формуле (2) $S_{q_i}^{(k_i)}$ являются спиновыми неприводимыми тензорными операторами ранга k_i , $0 \leq k_i \leq 2s_i$. Такая про-

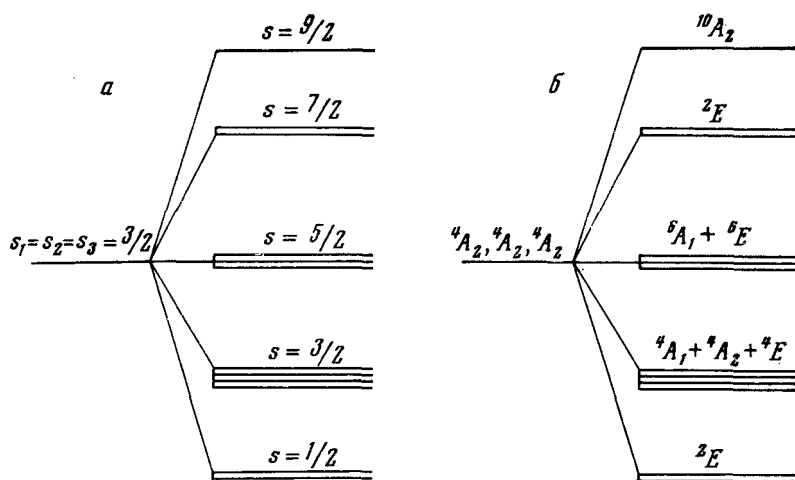


Рис. 1. Схема расположения уровней энергии трех обменно связанных ионов со спинами $s = 3/2$: а — спиновые мультиплеты, б — разрешенные термы в группе D_3

цедура потребовала бы решения секулярного уравнения высокого порядка, поэтому для удобства расчета будем диагонализировать матрицу спинового гамильтониана

$$H_{\text{сп}} = \sum_{k_1, k_2, k_3, k_{12}, k, q} J^{(k_1 k_2 k_{12} k_3)k}_q [[S^{(k_1)} S^{(k_2)}]^{k_{12}} S^{(k_3)}]_q^k \quad (3)$$

на волновых функциях, записанных в представлении полного спина $\Psi = \Psi(s_1 s_2 (s_{12}) s_3 s M_s)$. Константы $J_{q_1 q_2 q_3}^{k_1 k_2 k_3}$ в (2) связаны с параметрами $J^{(k_1 k_2 k_{12} k_3)k}_q$ в формуле (3) следующим образом:

$$J^{(k_1 k_2 k_{12} k_3)k}_q = \sum_{q_1, q_2, q_3, q_{12}} (k_{12} q_{12} | k_1 q_1 k_2 q_2) (k q | k_{12} q_{12} k_3 q_3) J_{q_1 q_2 q_3}^{k_1 k_2 k_3}, \quad (4)$$

где $(\dots | \dots)$ — коэффициенты Клебша — Гордана для группы R_3 , а k пробегает значение $0 \leq k \leq 2s$. Определяя операции обращения времени и эрмитового сопряжения для спиновых тензоров соотношениями

$$\theta S_{q_i}^{(k_i)} \theta^{-1} = (-1)^{q_i} S_{-q_i}^{(k_i)}, \quad (5a)$$

$$S_{q_i}^{(k_i)+} = (-1)^{k_i - q_i} S_{-q_i}^{(k_i)}, \quad (5b)$$

и требуя инвариантности гамильтониана (3) относительно этих операций, получаем следующие ограничения, накладываемые на ранг и k_i

$$k_1 + k_2 + k_3 = 2n, \quad n \text{ целое.}$$

Условия симметрии гамильтониана (3) относительно операций группы D_3 устанавливают дополнительные соотношения между параметрами $J_{q_1 q_2 q_3}^{(k_1 k_2 \dots)k}$.

В частном случае изотропного обменного взаимодействия ($k = 0$) возможны следующие слагаемые в спин-гамильтониане (3):

$$H' = J_1[(s_1 s_2) + (s_2 s_3) + (s_1 s_3)] + J_2[(s_1 s_2)^2 + (s_1 s_3)^2 + (s_2 s_3)^2] + J_3[(s_1 s_2)(s_2 s_3) + (s_1 s_3)(s_2 s_3) + (s_2 s_1)(s_1 s_3)], \quad (6)$$

где мы ограничились суммарным рангом $(k_1 + k_2 + k_3)$ не выше 4.

В работе (2) отбрасывались слагаемые с J_2 , в то время как микротейоретический расчет показывает, что параметр J_2 сравним по величине с J_3 .

Матричные элементы гамильтониана (3), встречающиеся при расчете энергетического спектра триады, вычисляются по формуле

$$\begin{aligned} & \langle s_1 s_2 (s_{12}) s_3 s M_s | H_{\text{сп}} | s_1 s_2 (s'_{12}) s_3 s' M'_s \rangle = \\ &= \sum_{k_1, k_2, k_3, k_{12}, k, q} (-1)^{(s-M_s)} \begin{pmatrix} s & k & s' \\ -M_s & q & M'_s \end{pmatrix} \langle s_1 \| s^{(k_1)} \| s_1 \rangle \langle s_2 \| s^{(k_2)} \| s_2 \rangle \langle s_3 \| s^{(k_3)} \| s_3 \rangle \times \\ & \times [(s) (s') (s_{12}) (s'_{12}) (k_{12}) (k)]^{1/2} \begin{Bmatrix} s_1 & s_1 & k_1 \\ s_2 & s_2 & k_2 \\ s_{12} & s'_{12} & k_{12} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_{12} & s'_{12} & k_{12} \\ s_3 & s_3 & k_3 \\ s & s' & k \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (7)$$

Используя (7), легко показать, что изотропная часть обменного взаимодействия ($k=0$) не приводит к расщеплению основного состояния с полным спином $s = 1/2$. Очевидно, что к расщеплению основного состояния триады должно приводить анизотропное обменное взаимодействие ($k=1$), наибольший вклад в которое вносит антисимметричный обмен Дзялошинского — Мориа (Д.М.)

$$H'' = (D_{12}[s_1, s_2]) + (D_{13}[s_1, s_3]) + (D_{23}[s_2, s_3]). \quad (8)$$

Как показано в работе (6), при выборе локальных систем координат с осями Z_i , параллельными оси третьего порядка триады, вектор D перпендикулярен плоскости триады. Диагонализуя матрицу гамильтониана (8), получаем следующее выражение для энергии расщепления основного состояния:

$$\Delta^{(1/2)} = 2 \frac{\sqrt{3}}{3} |D_z|. \quad (9)$$

Теоретические оценки Мориа (7) для параметра $|D_z|$ дают величину энергии расщепления $\Delta^{(1/2)} \cong 0,35 \text{ см}^{-1}$, в то время как экспериментально обнаруженное расщепление $\Delta^{(1/2)} = 0,5-0,7 \text{ см}^{-1}$ (4). Учитывая, что эти оценки (7) приводят к несколько заниженному значению $|D_z|$, расщепление основного состояния триады Cr^{3+} можно объяснить, не привлекая дополнительных предположений об искажении структуры комплекса, при этом основной вклад в расщепление вносит обмен Д.М. С другой стороны, указанный эффект позволяет непосредственно определять величину параметра D из эксперимента, что принципиально невозможно в случае пар обменно-связанных ионов.

Для объяснения эффекта расщепления основного состояния триады ионов Cr^{3+} в работе (4) развивается несколько иной подход, существенно учитывающий с самого начала симметрию всего комплекса. Авторы работы приводят теоретико-групповую классификацию разрешенных состояний комплекса и в качестве функций нулевого приближения выбирают функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы D_3 . Такой подход дает набор разрешенных состояний, приведенный на рис. 16. Из теоретико-групповых соображений в работе (4) показано, что основное состояние 2E расщепляется спин-орбитальным взаимодействием. При этом остается невыясненным механизм этого взаимодействия: является ли это взаимодействие одноионным, типа спин-чужая орбита и т. д. Предложенный в данной работе метод позволяет выяснить природу этого взаимодействия.

Поскольку основным состоянием триады в этой схеме является орбитально вырожденное состояние 2E , то можно использовать метод эффективного гамильтониана (эф.г.) (8, 9) для расчета расщепления основного 2E уровня. Эф.г. для этого состояния имеет вид

$$H_{\text{эф}} = \lambda_0 + \lambda_1 T (A_2) S_0^1, \quad (10)$$

где $T(A_2)$ есть орбитальный тензорный оператор. Как нетрудно показать, использование гамильтониана (10) приводит к энергии расщепления основного состояния $\Delta(^1/2) = \lambda$. Задача микротеоретического расчета состоит в нахождении выражения для параметров эф.г. Несложно, однако, в данном случае найти связь между параметрами эф.г. (10) и спин-гамильтониана (8). Составляя линейные комбинации из волновых функций основного состояния

$$\psi_1 = \psi_1(s_1 s_2 (s_{12} = 1) s_3 s M_s), \quad \psi_2 = \psi_2(s_1 s_2 (s_{12} = 2) s_3 s M_s),$$

преобразующиеся по неприводимому представлению 2E группы D_3 , в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{E+, 1/2 M_s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} \psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_2 + i \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \psi_1 + \frac{1}{2} \psi_2 \right) \right], \\ \Psi_{E-, 1/2 M_s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} \psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_2 - i \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \psi_1 + \frac{1}{2} \psi_2 \right) \right], \end{aligned} \tag{11}$$

можно показать, что матрица спин-гамильтониана (8) эквивалентна матрице эф.г. (10) при

$$\lambda_1 = 2 |D_z| \frac{\langle s_1 s_2 (s_{12} = 1) s_3 s \| [s_1^{(1)} s_2^{(1)}]^1 \| s_1 s_2 (s_{12} = 2) s_3 s \rangle}{\langle s \| s^{(1)} \| s \rangle}, \tag{12}$$

где $\langle \dots \| \dots \| \dots \rangle$ есть приведенные матричные элементы тензорных операторов. Таким образом, оба подхода позволяют объяснить расщепление основного состояния триады ионов Cr^{3+} в $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, однако метод спин-гамильтониана дает дополнительную информацию о возможной физической природе этого расщепления.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность Б. С. Цукерблату и В. А. Гапоненко за полезные дискуссии по вопросам, рассмотренным в этой работе.

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
17 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. В. Яблоков, В. А. Гапоненко, В. В. Зеленцов, ФТТ, **13**, 1293 (1971).
² В. А. Гапоненко, В. А. Жихарев, Ю. В. Яблоков, ФТТ, **13**, 2234 (1971).
³ M. Sorai, M. Tachiki et al., J. Phys. Soc. Japan., **30**, 750 (1971). ⁴ Б. С. Цукерблат, М. М. Белинский, А. В. Аблов, ДАН, **201**, 1410 (1971). ⁵ R. N. Figgis, G. B. Robertson, Nature, **205**, 694 (1965). ⁶ S. A. Bates, R. F. Jasper, J. Phys., Ser. C, **4**, 2330 (1971). ⁷ T. Moriya, Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
⁸ Y. Tanabe, H. Kamimura, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 394 (1958). ⁹ А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов и др., Сборн. Спектроскопия кристаллов, М., 1970, стр. 78.