

Б. Я. КУЯВСКАЯ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
М. И. БЕЛИНСКИЙ, Б. С. ЦУКЕРЬЛАТ

МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ СПИН-СПАРЕННЫХ СИСТЕМ

В настоящее время получен ряд тетрамерных соединений различной симметрии, таких как $\text{Co}_4\text{O}[(\text{CH}_3)_3\text{COCO}_2]_6$ (¹), $\text{Cu}_4\text{OCl}_6[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (²), $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{ep}_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (³), в которых ионы металла связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Энергетические уровни обменных систем обычно описываются гамильтонианом Гайзенберга — Дирака — Ван-Флека (ГДВФ):

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j, \quad (1)$$

где i и j нумеруют парамагнитные ионы, J_{ij} — обменные интегралы, s_i — спиновые операторы. Гамильтониан (1) описывает только изотропное обменное взаимодействие, поэтому, оставаясь в рамках модели ГДВФ, невозможно описать анизотропию магнитного момента, восприимчивости (⁴), g -факторов (⁵, ⁶), сверхтонкой структуры спектров э.п.р. (⁷). С другой стороны, энергетический спектр гамильтониана (1) не соответствует также наблюдаемым аномалиям теплоемкости (⁸) и нулевым расщеплениям в спектрах э.п.р. (⁵, ⁶). Общая причина неадекватности модели ГДВФ при описании перечисленных эффектов состоит в том, что гамильтониан (1), как показано ранее (⁹, ¹⁰), не учитывает орбитальной компоненты магнитного момента, возникающей в системе обменносвязанных ионов даже в тех случаях, когда вырождение основного состояния каждого из них снято локальным кристаллическим полем. Орбитальное вырождение уровней симметричных систем приводит к тому, что среднее значение орбитального момента в указанных состояниях может оказаться отличным от нуля, и система, помимо спинового, должна обнаруживать также орбитальный парамагнетизм. Подход к проблеме состоит в теоретико-групповой классификации гайтлер-лондоновских состояний обменного кластера (¹¹⁻¹³), т.е. в установлении взаимно однозначного соответствия между спиновыми состояниями гамильтониана (1) и соответствующими орбитальными компонентами волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям точечной группы симметрии кластера.

Перечисленные выше соединения являются примером специфического класса объектов, у которых основное состояние обладает полным спином $S=0$. Если у таких кластеров, которые мы будем называть спин-спаренными, основное состояние орбитально вырождено, то уровни энергии расщепляются магнитным полем и система оказывается парамагнитной даже при $T=0$. Вывод о низкотемпературном орбитальном парамагнетизме (который для спин-спаренных систем не маскируется спиновым парамагнетизмом) находится в резком противоречии с моделью ГДВФ (1), поскольку для основного состояния полный спин $S=0$, и система должна быть диамагнитной.

Переходя к конкретному обсуждению спин-спаренных систем, рассмотрим два типа кластеров: 1) тригональные и 2) тетраэдрические четырехъядерные системы. Будем предполагать, для простоты, что $s_i = s = 1/2$.

Для тригональных систем собственные значения гамильтониана (1) имеют вид:

$$E(S, S') = -J[S(S+1) - S'(S'+1) - s(s+1)] - J'[S'(S'+1) - 3s(s+1)], \quad (2)$$

$S=0$ ($1/2$); 1 ($1/2$); 1 ($3/2$); 2 ($3/2$), где J' — параметр обмена между ионами в вершинах равностороннего треугольника, J — взаимодействие с центральным атомом, в скобках указаны значения промежуточного спина атомов в вершинах треугольника.

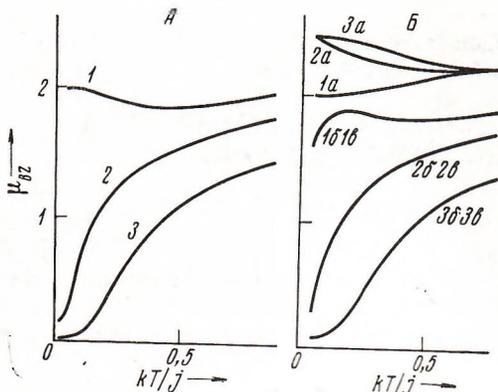


Рис. 1. Магнитные моменты $\mu_{Bz}(T)$ (на ат. меди в м.Б.) тригональных тетрамерных спин-спаренных систем: $x = g\mu_0\mathcal{H}/J$; $y = g'\mu_0\mathcal{H}'/J$; $1 - J'/J=0$; $2 - J'/J=0,5$; $3 - J'/J=2$; А: $x = 5 \cdot 10^{-3}$, $y = 5 \cdot 10^{-5}$; Б: $a - x = 5 \cdot 10^{-3}$, $y = 5 \cdot 10^{-3}$; б — $x = 0,105$, $y = 5 \cdot 10^{-5}$; в — $x = 0,105$, $y = 5 \cdot 10^{-3}$

что при наличии орбитального парамагнетизма общеупотребительная формула Ван-Флека

$$\mu_{ef}^2 = \mu_0^2 \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1)\omega(S)\exp(-E(S)/kT)}{\sum_S (2S+1)\omega(S)\exp(-E(S)/kT)} \quad (3)$$

неверно описывает поведение магнитного момента при низких температурах, когда заселено основное состояние. Вырождение уровней по промежуточному спину, которое в формуле (3) учитывается только в виде весового множителя $\omega(S)$, в самом деле приводит к более глубоким следствиям, а именно, к появлению орбитального парамагнетизма, который полностью определяет низкотемпературное поведение магнитного момента и термодинамических характеристик системы.

Оператор зеемановского взаимодействия для некрамерсова дублета 1E можно представить в виде эффективного гамильтониана, действующего в пространстве базисных функций u_+u_- орбитального дублета (14):

$$\hat{H} = g'\mu_0\mathcal{H}_z\sigma_z, \quad (4)$$

где g' — орбитальный g -фактор, σ_z — матрица Паули (матрица оператора типа A_2 , преобразующегося подобно L_z). Таким образом, диамагнитное с точки зрения модели ГДВФ основное состояние испытывает зеемановское расщепление

$$\epsilon_{\pm} = \pm g'\mu_0\mathcal{H}_z, \quad (5)$$

которое должно непосредственно проявляться в магнитных и термодинамических свойствах спин-спаренных систем. Поскольку для возбужденных состояний $S \neq 0$, будем считать для простоты, что g -факторы для них принимают чисто спиновые значения. Расщепление (5) следует принять во внимание при составлении статистической суммы Z , из которой, как обыч-

но, находим магнитный момент и теплоемкость

$$\mu(T) = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}};$$

$$c(T) = \frac{kT^2}{Z^2} \left[TZ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \mathcal{H}^2} \right) + 2Z \left(\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}} \right) - T \left(\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}} \right)^2 \right].$$

(6)

Не приводя громоздкие выражения для $\mu(T)$ и $c(T)$, отметим основные особенности этих зависимостей. Существенная особенность температурных кривых магнитного момента (рис. 1) состоит в том, что $\mu(T)$ не исчезает в пределе $T=0$; как уже отмечалось, остаточный парамагнетизм появляется благодаря наличию орбитального момента в основном состоянии тригонального кластера.

Кривые $c(T)$ для различных наборов параметров изображены на рис. 2. Учет орбитального парамагнетизма приводит к новым качественным особенностям низкотемпературного поведения теплоемкости. В отличие от модели ГДВФ, появляется пик при температурах $kT \approx g'\mu_0 \mathcal{H} \ll J$, который с ростом магнитного поля смещается вправо. Если вырождение основного состояния снято в результате понижения симметрии, причем расщепление значительно превышает $g'\mu_0 \mathcal{H}$, низкотемпературный пик теплоемкости исчезает, и она практически перестает зависеть от магнитного поля. Понижение симметрии можно создать, например, с помощью одноосного сжатия, которое, таким образом, может привести к исчезновению низкотемпературного пика теплоемкости. Указанные выше особенности магнитных и термодинамических свойств спин-спаренных кластеров с орбитальным моментом в основном состоянии могут служить инструментом для их идентификации.

Энергия тетраэдрического кластера не зависит от промежуточного спина и имеет вид:

$$E(S) = -J[S(S+1) - 4s(s+1)], \quad S=0, 1, 2. \quad (7)$$

Применяя методику ⁽¹⁵⁾, находим обменные мультиплеты ¹E, ³T₁, ⁵A₂. Основным состоянием опять оказывается некрамерсов дублет, причем эффективный гамильтониан зеемановского взаимодействия имеет вид ⁽¹⁴⁾

$$\hat{H} = G \left[\frac{1}{\sqrt{3}} (\mathcal{H}_x^2 + \mathcal{H}_y^2 - 2\mathcal{H}_z^2) \sigma_x + (\mathcal{H}_x^2 - \mathcal{H}_y^2) \sigma_y \right], \quad (8)$$

где σ_x и σ_y — матрицы Паули, определенные в базисе u_+, u_- кубического E дублета. Диагонализация гамильтониана (8) приводит к следующему выражению для энергии магнитных подуровней:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\pm 2\sqrt{3}}{3} G \sqrt{\mathcal{H}_x^4 + \mathcal{H}_y^4 + \mathcal{H}_z^4 - \mathcal{H}_x^2 \mathcal{H}_y^2 - \mathcal{H}_x^2 \mathcal{H}_z^2 - \mathcal{H}_y^2 \mathcal{H}_z^2}. \quad (9)$$

В отличие от тригонального дублета, где расщепление линейно по полю, в рассматриваемом случае эффект квадратичен ($\{E^3\}$ не содержит представления T₁, по которому преобразуются в кубической группе компоненты орбитального момента). Подставляя (9) в (6) и предполагая опять для простоты, что для возбужденных состояний $g=2$, получаем формулы для $\mu(T)$ и $c(T)$, которые для краткости не приводятся. Основная особенность магнитного момента (рис. 3) состоит в том, что его низкотемпературный

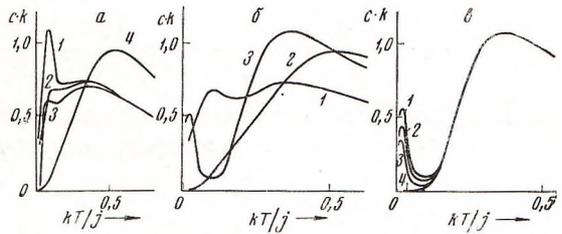


Рис. 2. Магнитная теплоемкость $c(T)$ тригональных тетрамерных спин-спаренных систем: а — $J'/J=0,5$; 1 — $y=5 \cdot 10^{-2}$, 2 — $y=3 \cdot 10^{-2}$, 3 — $y=10^{-2}$; 4 — $y=0$; б — $y=2,5 \cdot 10^{-3}$; 1 — $J'/J=0,5$; 2 — $J'/J=0$, 3 — $J'/J=2$; в — $J'/J=2$; 1 — $y=2,5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $y=2 \cdot 10^{-3}$, 3 — $y=1,5 \cdot 10^{-3}$, 4 — $y=0$

предел отличен от нуля:

$$\mu_z(0) = \frac{2\sqrt{3}}{3} G \frac{(2\mathcal{H}_z^2 - \mathcal{H}_x^2 - \mathcal{H}_y^2)\mathcal{H}_z}{\sqrt{\mathcal{H}_x^4 + \mathcal{H}_y^4 + \mathcal{H}_z^4 - \mathcal{H}_x^2\mathcal{H}_y^2 - \mathcal{H}_x^2\mathcal{H}_z^2 - \mathcal{H}_y^2\mathcal{H}_z^2}} \quad (10)$$

(μ_x и μ_y получаются циклической перестановкой индексов x, y, z). В отличие от тригональных кластеров, остаточный момент (10) линеен по

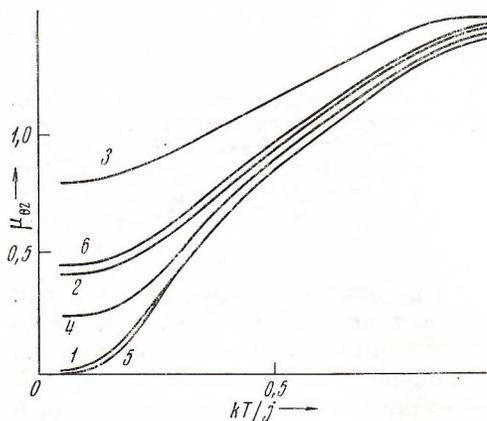


Рис. 3

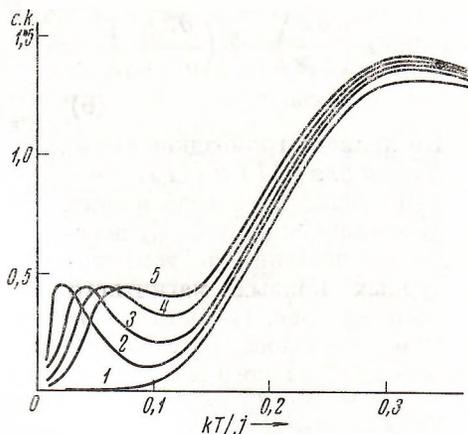


Рис. 4

Рис. 3. Магнитные моменты $\mu_{Bz}(T)$ (на один атом меди в м.Б.) тетраэдрических тетрамерных спин-спаренных систем: $t=2\sqrt{3}G\mathcal{H}^2/3J$; 1 - $x=0,04$, $t=0$; 2 - $x=0,04$, $t=5 \cdot 10^{-2}$; 3 - $x=0,04$, $t=10^{-2}$; 4 - $x=0,07$, $t=5 \cdot 10^{-2}$; 5 - $x=0,07$, $t=0$; 6 - $x=0,07$, $t=10^{-2}$

Рис. 4. Магнитная теплоемкость $c(T)$ тетраэдрических тетрамерных спин-спаренных систем: 1 - $t=0$, 2 - $t=10^{-2}$, 3 - $t=5 \cdot 10^{-2}$, 4 - $t=7 \cdot 10^{-2}$, 5 - $t=9 \cdot 10^{-2}$

полю, т. е. является наведенным. Впервые такой парамагнетизм, по-видимому, наблюдался в экспериментах (², ¹⁶), где измерена магнитная восприимчивость тетраэдрических кластеров меди типа $\text{Cu}_4\text{OCl}_6[\text{OR}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$. Авторы отмечают, что с понижением температуры $\mu(T)$ стремится к конечному пределу и зависит от приложенного поля. Этот факт, совершенно непонятный с точки зрения модели ГДВФ, находит естественное объяснение в рамках теории, учитывающей орбитальный парамагнетизм. Следует отметить, что, в отличие от спинового, рассматриваемый здесь орбитальный парамагнетизм анизотропен. Для тригональных систем магнитный момент максимален при $\mathcal{H} \parallel C_3$ и не обладает поперечной компонентой. В тетраэдрических системах эффект максимален при $\mathcal{H} \parallel C_2$ и исчезает, когда поле ориентировано вдоль оси третьего порядка. Магнитная теплоемкость обладает низкотемпературным пиком, который смещается в сторону изменения магнитного поля (рис. 4).

Институт химии Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
5 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. L. Martin, In: New Pathways in Inorganic Chemistry, Cambridg, 1968, Ch. 9.
² M. E. Lines, A. P. Ginsberg, R. L. Martin, Phys. Rev. Lett., v. 11, 684 (1972). ³ M. T. Flood, C. G. Barraclough, H. B. Gray, Inorg. Chem., v. 8, 1855 (1969). ⁴ I. Wucher, H. M. Gijzman, Physica, v. 20, 361 (1954). ⁵ R. Clad, I. Wucher, C. R., v. 260, 4318 (1965). ⁶ Ю. В. Яблоков, В. А. Гапоненко, В. В. Зеленцов, ФТТ, т. 13, 1 (1971). ⁷ S. Stankowski, M. M. Mackowiak, Phys. Stat. Sol. Ser. B, v. 51, 449 (1972). ⁸ M. Sorai, M. Tachiki et al., J. Phys. Soc. Japan, v. 30, 750 (1971). ⁹ В. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ДАН, т. 198, 387 (1971). ¹⁰ В. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ФТТ, т. 15, 29 (1973). ¹¹ R. W. Iotham, S. F. A. Kettle, Inorg. chem. acta, v. 4, 145 (1970). ¹² М. И. Белинский, В. С. Цукерблат, А. В. Аблов, ДАН, т. 207, 125 (1972). ¹³ J. S. Griffith, Molec. Phys., v. 24, 833 (1972). ¹⁴ S. Washimiya, Y. Shinagawa, S. Sugano, Phys. Rev., v. B1, 2976 (1970). ¹⁵ В. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, Phys. Lett., v. 41A, 109 (1972). ¹⁶ M. E. Lines, A. P. Ginsberg et al., J. Chem. Phys., v. 57, 1 (1972). ¹⁷ K. Piprek, W. Woiciechowski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 20, 979 (1972).