

ЭФФЕКТЫ ЗАРЯДОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

А. В. Коряченко, С. И. Клокишнер, Б. С. Цукерблат

Построена теория зарядового упорядочения и электронных фазовых переходов в молекулярных кристаллах, состоящих из димерных кластеров железа смешанной валентности. Предполагается, что каждый кластер состоит из высокоспиновых ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Исходная модель включает в себя внутрикластерное гайзенберговское обменное взаимодействие между ионами железа, двойной обмен, а также диполь-дипольное межкластерное взаимодействие. Показано, что в зависимости от параметров указанных взаимодействий возможны три типа температурных зависимостей параметра порядка (среднего дипольного момента кристалла). Эти типы зависимостей приводят к одному, двум и трем фазовым переходам. Обсуждается новый механизм температурных переходов типа «локализация—делокализация» в мессбауэровских спектрах кристаллов смешанной валентности. Показана возможность существования спектров с усредненными параметрами при низких температурах.

Соединения смешанной валентности (СВ) содержат кластеры ионов металлов в различных степенях окисления [1]. Механизм, определяющий миграцию лишнего электрона, был назван в основополагающих работах [2-4] двойным обменом. Делокализация лишнего электрона проявляет себя в ряде спектроскопических и магнитных свойств кристаллов, содержащих кластеры СВ. Квантовая теория электронных состояний изолированных кластеров смешанной валентности развита в работах [5-8]. Эта теория учитывает гайзенберговский и двойной обмен, а также эффекты кристаллических полей. В работе [9] показано, что для кластеров смешанной валентности межкластерное взаимодействие может привести к зарядово-упорядоченному состоянию кристалла и интересным особенностям фазовых переходов.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию мессбауэровских спектров димерных кластеров железа. Основная идея, лежащая в основе работы, состоит в следующем. В зарядово-упорядоченной фазе «лишний» электрон почти полностью локализован на одном из ионов кластера. При этом мессбауэровский спектр кластера представляет собой суперпозицию спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Температурное перераспределение электронной плотности должно приводить к изменению параметров и существенной трансформации спектра. При достаточно высоких температурах, когда зарядовое упорядочение разрушено, электронная плотность распределена равномерно между двумя ионами и мы должны наблюдать мессбауэровский спектр с усредненными параметрами. Такого рода изменение спектра полностью локализованного типа к спектру полностью делокализованному (усредненному) обычно объясняется динамическими процессами перескока электрона в изолированных кластерах. Предполагается, что при низких температурах «лишний» электрон локализован на одном из ионов, при повышении температуры быстрое туннелирование приводит к динамическому усреднению спектра. Предлагаемый ниже механизм усреднения существенно отличается от динамического.

По своей физической сути усреднение спектра, обсуждаемое ниже, связано со статическим (стационарным) перераспределением электронной плотности, а не с прыжками «лишнего» электрона. Отметим, что впервые общая концепция пространственной и динамической делокализации электрона предложена в работе [10]. Развиваемая ниже теория стационарной (пространственной) «локализации—делокализации» лишнего электрона в мессбауэровских спектрах требует обобщения теории зарядового упорядочения [9, 11] на случай многоэлектронных кластеров железа (ионы Fe^{2+} , Fe^{3+}). Эта задача также решается в настоящей работе.

1. Уровни энергии, межкластерное взаимодействие

Так же как и в [9], мы будем использовать модель биоктаэдрического кластера СВ. Предполагается, что ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} октаэдрически координированы (см. рис. 1 [9]). Локальные кристаллические поля точечной группы C_{4v} полностью снимают орбитальное вырождение ионов. В дальнейшем мы будем рассматривать высокоспиновые состояния 6A_1 и 5B_2 ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в локальном окружении. Энергия кластера может быть представлена в виде серии обменных мультиплетов, подчиняющихся правилу Ланде. Каждый из S -мультиплетов расщеплен двойным обменом на четное Γ_g и нечетное Γ_u состояния. Анализ показывает [12], что указанным уровням соответствуют неприводимые представления B_{2g} и B_{1u} и энергии

$$\varepsilon(S, B_{2g}(B_{1u})) = -\mathcal{J} [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \binom{+}{(-)} (-1)^{S-1/2} \frac{S+1/2}{2S_b+1} p. \quad (1)$$

Использованы следующие обозначения: $S_a=5/2$ и $S_b=2$ — спины ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно; полный спин кластера принимает значения $S=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$; \mathcal{J} — многоэлектронный параметр обменного взаимодействия; p — параметр двойного обмена.

Введем диполь-дипольное взаимодействие между кластерами [9]

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n,m} R_{nm}^{-3} \left[\mathbf{d}_n \cdot \mathbf{d}_m - \frac{3(\mathbf{d}_n \cdot \mathbf{R}_{nm})(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{R}_{nm})}{R_{nm}^2} \right]. \quad (2)$$

В качестве базисных функций выберем состояния с делокализованным электроном (${}^2, 4, 6, 8, 10B_{2g}, {}^2, 4, 6, 8, 10B_{1u}$)

$$|SM, B_{2g}(B_{1u})\rangle = \frac{1}{2} \{ \Phi[SM, B_2(d_a^5 - d_b^5)] \binom{+}{(-)} \Phi[SM, B_2(d_a^6 - d_b^6)] \}, \quad (3)$$

где $\Phi[SM, B_2(d_a^5 - d_b^5)]$ и $\Phi[SM, B_2(d_a^6 - d_b^6)]$ — волновые функции системы с локализованными электронами. В базисе волновых функций (3) отличны от нуля только матричные элементы z -компоненты дипольного момента (оператор d_n^z преобразуется по неприводимому представлению A_{2u}), т. е. матричные элементы вида $\langle SM, B_{2g} | d_n^z | SM, B_{1u} \rangle$ и $\langle SM, B_{1u} | d_n^z | SM, B_{2g} \rangle$. Поэтому матричный гамильтониан кристалла может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \sum_n H_n - \frac{1}{2} \sum_{n,m} K(n-m) d_n^z d_m^z, \quad (4)$$

где первый член описывает систему невзаимодействующих кластеров, второй — диполь-дипольное взаимодействие. Гамильтониан изолированного кластера H_n диагонален, причем его диагональные элементы $\langle SM, \Gamma | H_n | SM, \Gamma \rangle$ равны энергиям $\varepsilon(S, \Gamma)$ стационарных состояний (1).

В соответствии со сказанным выше в базисе $|SM, B_{2g}\rangle, |SM, B_{1u}\rangle$ матрица d_n^z разбивается на двумерные блоки вида

$$d_n^z = d_0 \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \equiv d_0 \sigma_x. \quad (5)$$

Число этих блоков равно $S_{\max} + 1/2$. В (5) $d_0 = eR_{ab}/2$ — дипольный момент изолированного кластера с локализованным лишним электроном (с точностью до малых поправок [11]).

2. Состояния системы в приближении молекулярного поля

В приближении молекулярного поля заменим в (4) величину $\sum_m K(n-m)d_m^z$ эффективным полем $E = L\bar{d}$, где $L = \sum_m K(n-m)$, \bar{d} — средний дипольный момент

$$\bar{d} = \text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}/k_0T) \mathbf{d}] / \text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}/k_0T)]. \quad (6)$$

Тогда гамильтониан (4) разбивается на сумму одноузельных

$$\mathcal{H}_n = H_n - L\bar{d}d_n^z. \quad (7)$$

Решая секулярное уравнение для гамильтониана (7), мы будем считать параметр L положительным и, следовательно, рассматривать только упорядочение ферроэлектрического типа. Уровни энергии системы в приближении молекулярного поля можно представить в виде

$$\varepsilon_{1,2}(S) = \pm \mathcal{J} [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \pm W(S), \quad (8)$$

$$W(S) = \left[\left(\frac{S+1/2}{5} p \right)^2 + D^2(T) \right]^{1/2}, \quad D(T) \equiv L\bar{d}(T)d_0. \quad (9)$$

Молекулярное поле спинает центр инверсии, поэтому состояния (8) не характеризуются определенной четностью и нумеруются значками 1, 2. Для параметра порядка $\bar{d}(T)$ получаем трансцендентное уравнение

$$\frac{1}{L\bar{d}_0^2} = \frac{\sum_S (2S+1) \exp[\mathcal{J}S(S+1)/k_0T] \text{sh}(W(S)/k_0T) W^{-1}(S)}{\sum_S (2S+1) \exp[\mathcal{J}S(S+1)/k_0T] \text{ch}(W(S)/k_0T)}. \quad (10)$$

Уравнение (10) имеет ряд нетривиальных решений для параметра $\bar{d}(T)$, определяемых соотношениями между параметрами \mathcal{J} , p и характерной энергией диполь-дипольного взаимодействия $L\bar{d}_0^2$.

Из физических соображений ясно, что делокализация электрона приводит к выигрышу энергии кластера на величины $p/5, 2p/5, 3p/5, 4p/5$, p для состояний со спином $S=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ соответственно. В упорядоченном кристалле одноузельные состояния дестабилизируются с потерей соответствующих энергий. Если при этом выигрыш энергии за счет межкластерного взаимодействия превышает энергию дестабилизации, упорядочение оказывается энергетически выгодным. Таким образом, распределение электронной плотности в основном состоянии кристалла определяется конкуренцией между двойным обменом, приводящим к делокализации электрона, и диполь-дипольным взаимодействием кластеров, стабилизирующим зарядово-упорядоченную фазу.

3. Зарядово-упорядоченные состояния, фазовые переходы

На рис. 1 показана корреляционная диаграмма, представляющая собой взаимное расположение уровней изолированного кластера в зависимости от p и \mathcal{J} . Существует 8 областей параметров \mathcal{J} и p с качественно раз-

личным порядком уровней. Так, при $|\mathcal{J}|/|p| < 1/45$ основным состоянием является уровень с максимальным спином $^{10}B_{2g}$. В области $1/45 < |\mathcal{J}|/|p| < 1/40$ основным становится уровень со спином $S=7/2$. Затем следуют уровни со спином $S=9/2$ и $S=5/2$. Можно назвать еще 6 областей изменения параметра $|\mathcal{J}|/|p|$ с различным порядком уровней.

Введем два параметра $x = |\mathcal{J}|/|p|$ и $y = |p|/Ld_0^3$. Первый из них характеризует взаимное расположение уровней изолированного кластера. Параметр y описывает конкуренцию между внутрикластерным туннелированием и диполь-дипольным взаимодействием. Проследим качественные изменения в температурной зависимости параметра порядка при изменении параметра y .

Расчет на ЭВМ и качественный анализ всевозможных энергетических схем (рис. 1) показывают, что для систем d^5-d^6 в зависимости от параметров x и y возможны три качественно различных типа температурной зависимости параметра порядка.

1) Средний дипольный момент монотонно падает с ростом температуры,

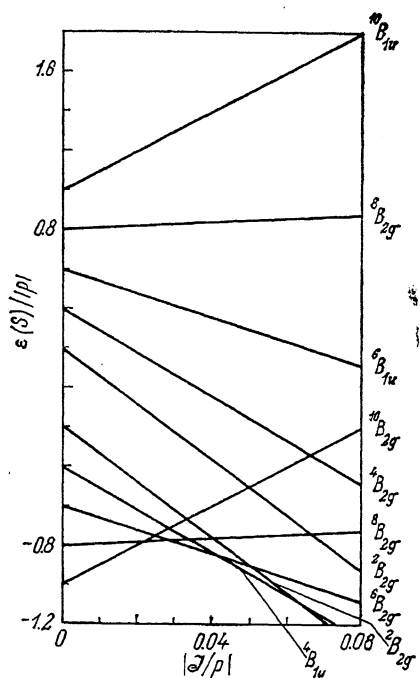


Рис. 1. Диаграмма уровней энергии изолированного кластера d^5-d^6 в случае $\mathcal{J} < 0$, $p > 0$.

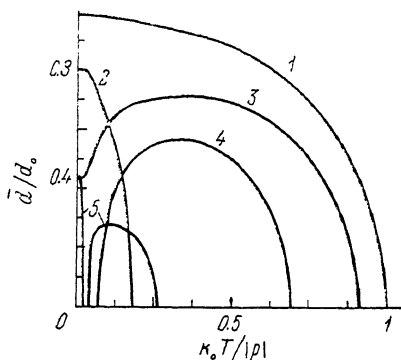


Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка при $\mathcal{J} < 0$.

x, y : 1 — 0.1, 0.9; 2 — 0.1, 3.0; 3 — 0.01, 0.9; 4 — 0.01, 1.05; 5 — 0.03, 1.503.

обращаясь в нуль в точке фазового перехода $T = T_c$ (рис. 2, кривые 1, 2). При низких температурах средний дипольный момент $\bar{d}(0)$ всегда меньше дипольного момента кластера d_0 с локализованным электроном. При значениях параметров x и y , удовлетворяющих неравенствам

$$y < 1, x < \frac{1}{9} \left[\left(\frac{1}{y^2} + \frac{9}{25} \right)^{1/2} - \frac{1}{y} \right],$$

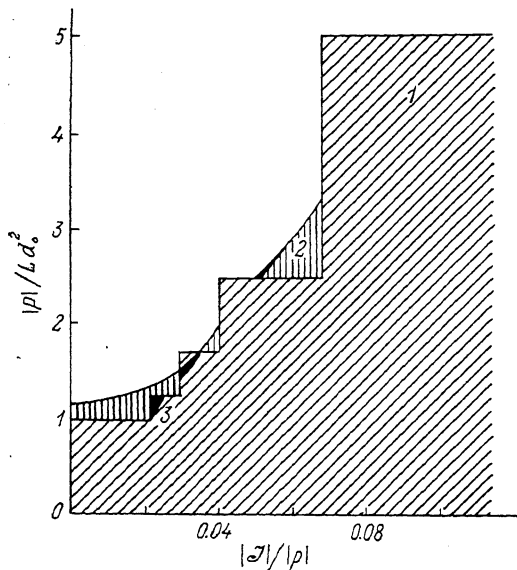
$$y < 5, x > \frac{1}{9} \left[\frac{1}{y} - \left(\frac{1}{y^2} - \frac{9}{25} \right)^{1/2} \right], \quad (11)$$

для низкотемпературного предела параметра порядка можно получить соответственно следующие выражения:

$$\bar{d}(T \rightarrow 0) = d_0(1 - y^2)^{1/2}, \quad \bar{d}(T \rightarrow 0) = d_0(1 - y^2/25)^{1/2}. \quad (12)$$

Таким образом, $\bar{d}(0)$ уменьшается с ростом двойного обмена (y). Можно сказать, что при наличии двойного обмена упорядочение является только частичным. Иными словами, даже в упорядоченном состоянии частично сохраняется туннелирование «лишнего» электрона, т. е. делокализация электронной плотности.

2) При увеличении параметра y зависимости $\bar{d}(T)$ могут оказаться немонотонными (рис. 2, кривая 3). Параметр порядка с увеличением температуры возрастает от некоторого значения $\bar{d}(0)$ до максимального значения \bar{d}_{\max} , а затем уменьшается, обращаясь в нуль при $T=T_c$. При увеличении параметра y уменьшается $\bar{d}(0)$. Начиная с некоторых параметров появляется конечная область низких температур $0 < T < T'_c$, в которой $\bar{d}(T)=0$, т. е. кристалл разупорядочен. Таким образом, мы сталкиваемся с парадоксальной ситуацией, когда кристалл неупорядочен при низких температурах и начинает упорядочиваться только с некоторой температуры T'_c (рис. 2, кривая 4). Упорядочение является частичным, поскольку максимальное значение дипольного момента меньше d_0 . Это означает, что в системе возможны два фазовых перехода. При этом упорядоченное состояние имеет место в конечной области температур $T'_c < T < T_c$.



Область параметров x и y , в которой возможны два фазовых перехода, представлена на рис. 3.

Наличие в системе d^5-d^6 двух фазовых переходов объясняется следующими соображениями: при некоторых соотношениях между J и P основным является уровень, для которого выигрыш энергии за счет делокализации превышает межкластерное взаимодействие. Поэтому при низких темпе-

Рис. 3. Область параметров x и y , в которой возможно зарядовое упорядочение.

1 — область одного, 2 — двух, 3 — трех фазовых переходов.

ратурах, когда заселен только этот нижайший уровень, системе более выгодно находиться в парафазе. Если для вышележащего уровня $\epsilon(S\Gamma)$ диполь-дипольное взаимодействие превышает энергию дестабилизации, то заселение этого уровня стабилизирует упорядоченную фазу. В качестве примера рассмотрим случай

$$x < 1/45, \quad 1 < y(x) < 1.4. \quad (13)$$

Неравенства (13) означают, что основным состоянием при $P < 0$ является мультиплет ${}^{10}B_{2g}$ ($S=9/2$), причем энергетическая щель $\Delta\epsilon = \epsilon({}^8B_{1u}) - \epsilon({}^{10}B_{2g}) \leq |p|/2$. При низких температурах заселен только нижайший уровень ${}^{10}B_{2g}$, а диполь-дипольное взаимодействие не настолько велико, что может локализовать электрон в системе с туннельным параметром $2p$ (B_2). Поэтому при низких температурах кристалл находится в неупорядоченном состоянии. Повышение температуры приводит к заселению уровня ${}^8B_{1u}$. Когда число кластеров в этом состоянии достигнет критического предела (при этом уровень ${}^8B_{2g}$ еще не заселен), наступает зарядовое упорядочение. В самом деле, при выполнении условий (13) взаимодействие между кластерами является величиной порядка p (B_2), т. е. сравнимо с энергией щели $\Delta\epsilon$ (${}^8B_{1u}$, ${}^8B_{2g}$), и, таким образом, туннелирование подавлено. При дальнейшем повышении температуры заселяется уровень ${}^8B_{2g}$, тепловые флуктуации разрушают молекулярное поле и система вновь переходит в неупорядоченное состояние.

3) При некоторых значениях параметров в системе возможны три фазовых перехода. Зависимость $\bar{d}(T)$ в этом случае представлена на рис. 2 (кривая 5). Область параметров, в которой реализуются три фазовых перехода, также показана на рис. 3.

В случае ферромагнитного гайзенберговского обмена зарядовое упорядочение имеет место при произвольных значениях x и $y < 1$, поскольку основным всегда является уровень со спином $S=9/2$. Условия реализации двух фазовых переходов являются более жесткими, поскольку щель между основным и ближайшим к нему состоянием увеличивается с ростом \mathcal{J} .

4. Мессбауэровские спектры

Для ряда соединений смешанной валентности имеют место температурные переходы в мессбауэровских спектрах [1]. При низких температурах наблюдаются два мессбауэровских дублета, при повышении температуры линии сближаются и спектр усредняется. Такое поведение спектра обычно объясняют локализацией и делокализацией электрона в динамическом смысле [10].

Оператор квадрупольного взаимодействия электронных оболочек кластера с одинаковыми ядрами a и b можно записать в виде [13]

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \sum_{c=a, b} \mathbf{q}_c (3\mathbf{I}_{zc}^2 - I(I+1)), \quad (14)$$

где Q — квадрупольный момент ядра, I — спин ядра, $\mathbf{q}_c = \sum_i (3z_{ic}^2 - r_{ic}^2) r_{ic}^5$ — оператор градиента электрического поля на ядре c , r_{ic} — радиус-вектор i -го электрона, отсчитанный от ядра c .

Введем также оператор изомерного сдвига [13]

$$\delta = \sum_{c=a, b} \delta_c = \frac{2\pi}{5} Z e^2 \sum_{i, c} \delta(r_{ic}) (R_{\text{возб}}^2 - R_{\text{осн}}^2), \quad (15)$$

где $R_{\text{осн}}$, $R_{\text{возб}}$ — радиусы ядра в основном и возбужденном состоянии.

Квадрупольное расщепление мессбауэровского спектра в определенном электронном состоянии кластера с волновой функцией $\Psi_i(SM)$ ($i=1, 2$) находится усреднением гамильтониана (14) по электронным координатам

$$H_{\psi}^{(1,2)} = \langle \Psi_{1,2}(SM) | U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{1,2}(SM) \rangle. \quad (16)$$

Используя собственные функции гамильтониана (7), соответствующие уровням энергии (8), получаем стандартный эффективный гамильтониан вида

$$\mathbf{H}_{\psi}^{(1,2)}(S) = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \sum_{c=a, b} q_c^{(1,2)}(S) (3\mathbf{I}_{zc}^2 - I(I+1)), \quad (17)$$

где

$$q_a^{(1,2)}(S) = \frac{1}{2} \left[q \left(1 \mp \frac{D(T)}{W(S)} \right) + q^* \left(1 \pm \frac{D(T)}{W(S)} \right) \right], \quad (18)$$

а величина $q_b^{(1,2)}(S)$ получается заменой $q \rightleftharpoons q^*$; a и b по-прежнему нумеруют ядра кластера. Через q и q^* обозначены средние градиенты электрических полей ионов d^5 и d^6 , т. е. ионов кластера с полностью локализованным электроном. Эти величины непосредственно наблюдаемы на эксперименте на мооядерных комплексах (фрагментах кластера). Подчеркнем, что величины q_a и q_b относятся к зарядово-упорядоченному кристаллу, в котором зарядовая плотность перераспределена между ионами a и b .

Таким образом, мессбауэровский спектр кластера в электронном состоянии $\Psi_{1,2}(SM)$ описывается стандартным эффективным гамильто-

нианом (17), в котором градиент электрического поля зависит от электронного состояния кластера в молекулярном поле (значки 1, 2 и S). Теперь легко получить квадрупольные расщепления на ядрах ионов a и b (Fe^{57} , $I=3/2$) при произвольной температуре в каждом электронном состоянии $\Psi_{1,2}(SM)$

$$\begin{aligned}\Delta E_a^{(1,2)}(S) &= \frac{1}{4} e^2 Q \left[\left(1 \mp \frac{D(T)}{W(S)}\right) q + \left(1 \pm \frac{D(T)}{W(S)}\right) q^* \right], \\ \Delta E_b^{(1,2)}(S) &= \frac{1}{4} e^2 Q \left[\left(1 \pm \frac{D(T)}{W(S)}\right) q + \left(1 \mp \frac{D(T)}{W(S)}\right) q^* \right].\end{aligned}\quad (19)$$

Аналогичным образом получаются изомерные сдвиги

$$\begin{aligned}\delta_a^{(1,2)}(S) &= \frac{1}{2} \left[\left(1 \mp \frac{D(T)}{W(S)}\right) \delta + \left(1 \pm \frac{D(T)}{W(S)}\right) \delta^* \right], \\ \delta_b^{(1,2)}(S) &= \frac{1}{2} \left[\left(1 \pm \frac{D(T)}{W(S)}\right) \delta + \left(1 \mp \frac{D(T)}{W(S)}\right) \delta^* \right],\end{aligned}\quad (20)$$

где δ и δ^* — изомерные сдвиги для ядер d^5 - и d^6 -ионов железа с полностью локализованными электронами.

Полный наблюдаемый мессбауэровский спектр получается суммированием спектров, происходящих от различных электронных состояний кластера (8) в молекулярном поле с учетом как их равновесных заселенностей, так и температурной зависимости параметров $\delta_{a(b)}^{(1,2)}$ и $\Delta E_{a(b)}^{(1,2)}$.

5. Обсуждение результатов

При малых значениях параметра переноса p и низких температурах электрон почти полностью локализован на одном из центров и $\vec{d}(0) \simeq d_0$. В этом случае изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление оказываются одинаковыми для различных спиновых состояний электронной оболочки

$$\begin{aligned}\delta_a^{(2)} &= \delta, \quad \delta_b^{(2)} = \delta^*, \quad \Delta E_a^{(2)} = e^2 Q q / 2, \quad \Delta E_b^{(2)} = e^2 Q q^* / 2, \\ \delta_a^{(1)} &= \delta^*, \quad \delta_b^{(1)} = \delta, \quad \Delta E_a^{(1)} = e^2 Q q^* / 2, \quad \Delta E_b^{(1)} = e^2 Q q / 2.\end{aligned}\quad (21)$$

При этом мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию спектров от ядер a и b с фиксированными исходными степенями окисления, т. е. с электронными оболочками d^n и d^{n+1} . При температурах, превышающих T_c , $d(T)$ обращается в нуль. В этом предельном случае полной дelokализации

$$\Delta E_a = \Delta E_b = \frac{1}{4} e^2 (q + q^*) Q, \quad \delta_a = \delta_b = \frac{1}{2} (\delta + \delta^*).\quad (22)$$

Из (22) следует, что при высоких температурах вместо суммарного спектра двух ядер кластер обладает спектром с усредненными параметрами («усреднение» спектра).

На рис. 4 представлены примеры температурного поведения мессбауэровских спектров при характерных значениях параметров ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} [14]: $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.55$ мм/с, $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 1.34$ мм/с, $(e^2 Q q / 2)(\text{Fe}^{3+}) = 1.28$ мм/с, $(e^2 Q q / 2)(\text{Fe}^{2+}) = 1.97$ мм/с, $\Gamma(\text{Fe}^{3+}) = \Gamma(\text{Fe}^{2+}) = 0.14$ мм/с (Γ — полуширина лоренцевой линии).

На рис. 4, а показан спектр для наиболее простого случая монотонного температурного убывания параметра порядка (рис. 2, кривая 2; $\vec{d}(0) \neq d_0$). При низких температурах в спектре отчетливо разрешаются два дублета от двух ядер. При выбранных значениях параметров величины ΔE_a и ΔE_b равны соответственно 1.34 и 1.93 мм/с и отличаются значительно от исходных параметров Fe^{2+} и Fe^{3+} вследствие неполной локализации электрона даже в максимально упорядоченном состоянии. При повышении температуры линии сближаются: вначале сближаются левые

(более близкие) компоненты дублетов, затем, при более высокой температуре, — правые, и, наконец, при $T=T_c$ получается один дублет удвоенной интенсивности с исходными ширинами линий, т. е. спектр полностью усредняется.

Рис. 4, б иллюстрирует мессбауэровский спектр в случае двух фазовых переходов. Удивительным, но объяснимым с точки зрения температурного поведения параметра порядка является появление полностью усредненного спектра при низких (а не высоких) температурах. При повышении температуры появляются признаки локализованных состояний, т. е. расщепления отдельных компонент спектра. Наиболее выразительны эти эффекты при $T \sim 0.5 T_c$, когда в спектре разрешены четыре компоненты. Эта область температур соответствует максимуму параметра порядка в области $0.25 |p|/k_0 < T < 0.45 |p|/k_0$ на кривой 4 (рис. 2). Разумеется, в случае частично разрешенного спектра (рис. 4, б) параметры отдельных дублетов равны $\Delta E_a=1.5$, $\Delta E_b=1.88$ мм/с и существенно отличаются от принятых для Fe^{2+} и Fe^{3+} . При дальнейшем повышении температуры (соответствующем уменьшению параметра порядка) происходит обратная трансформация спектра, и в точке фазового перехода он снова полностью усредняется.

Наконец, третий качественно отличный случай имеет место при

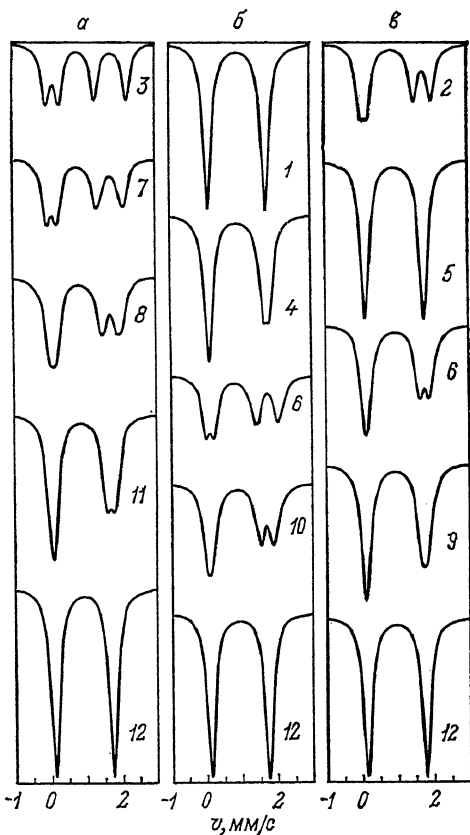


Рис. 4. Температурное поведение мессбауэровского спектра при $\mathcal{J} < 0$ в случае одного (а), двух (б) и трех (в) фазовых переходов.

x, y : а — 0.1, 3.0; б — 0.01, 1.05; в — 0.03, 1.503. T/T_c : 1 — 0, 2 — 0.04, 3 — 0.05, 4 — 0.1, 5 — 0.15, 6 — 0.43, 7 — 0.55, 8 — 0.83, 9 — 0.87, 10 — 0.92, 11 — 0.95, 12 — 1.

наличии трех фазовых переходов (рис. 2, кривая 5). При низких температурах спектр частично усреднен (рис. 4, в), однако все четыре линии еще разрешены; далее при $T=T_{c1}$ спектр усредняется и остается усредненным в области $T_{c1} < T < T_{c2}$ (в рассматриваемом примере $T_{c1}=0.019 |p|/k_0$, $T_{c2}=0.043 |p|/k_0$). При дальнейшем повышении температуры вновь возникает упорядоченное состояние и спектр частично расщепляется; при высоких температурах спектр полностью усреднен ($T \geq T_{c3}=0.265$).

Подчеркнем, что указанные особенности спектров возможны только для высокоспиновых состояний железа, поскольку для их реализации необходимо одновременное наличие как гайзенберговского, так и двойного обмена. Полученные результаты демонстрируют также качественные различия температурных модификаций спектра, связанных с динамическим и стационарным механизмами. Динамический механизм приводит только к низкотемпературным спектрам локализованного типа и усредненным высокотемпературным. Рассмотренный выше стационарный (пространственный) механизм также может привести к подобного рода температурной зависимости. Однако в последнем случае возможны также качественно новые температурные зависимости мессбауэровских спектров,

описанные выше. Продоляя сопоставление динамического и стационарного механизмов, отметим также следующее. Динамическое усреднение спектра происходит при достаточно близком совпадении частот прыжков электрона с частотой, характерной для данного метода измерения. Поэтому динамическое усреднение в мессбауэровских спектрах, спектрах ЭПР, ЯМР и др. происходит при разных температурах. Поскольку стационарный механизм не связан с перескоками электрона, усреднение спектра должно происходить для всех диапазонов частот измерений при одних и тех же температурах, а именно температурах фазовых переходов.

Зарядовое упорядочение было обнаружено в многочисленных производных биферроцена типа диалкил биферроцен и триодиддигалоген биферроцена. Теплоемкость указанных соединений обнаруживает скачок [15], а мессбауэровские спектры в этой же области температур демонстрируют переход типа «локализация—делокализация». Поскольку известные в настоящее время производные ферроцена относятся к низкоспиновым соединениям ($S(Fe^{2+})=0$, $S(Fe^{3+})=1/2$), то гайзенберговское обменное взаимодействие отсутствует. Поэтому интерпретация свойств значительно упрощается. Уравнение для параметра порядка имеет вид

$$W/Ld_0^2 = \text{th}[W/k_0T], \quad W = \sqrt{p^2 + D^2(T)}. \quad (23)$$

Можно показать, что скачок теплоемкости в точке фазового перехода равен

$$\Delta C_p = \frac{p^2}{k_0 T_c^2} \frac{Ld_0^2/k_0 T_c}{\text{ch}^2(p/k_0 T_c) [\text{ch}^2(p/k_0 T_c) - Ld_0^2/k_0 T_c]}. \quad (24)$$

Это уравнение совместно с уравнением для температуры фазового перехода уравнение (23) при $T=T_c$ представляет собой систему уравнений относительно двух ключевых параметров Ld_0^2 и p . Измеренный в работе [15] скачок теплоемкости для кристалла триодид биферроцена составляет $\sim 13 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($T_c=328 \text{ К}$), причем величины ΔC_p и T_c обнаруживают зависимость от истории приготвления образца. Поэтому указанная выше система уравнений была решена численно для трех значений $\Delta C_p = 11.5, 12, 12.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($T_c=328 \text{ К}$). Для этих значений ΔC_p и T_c получены соответственно наборы параметров p и Ld_0^2 : 1) $\Delta C_p = 11.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p=60 \text{ см}^{-1}$, $Ld_0^2=233 \text{ см}^{-1}$; 2) $\Delta C_p=12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \times \times \text{моль}^{-1}$, $p=41 \text{ см}^{-1}$; $Ld_0^2=230 \text{ см}^{-1}$; 3) $\Delta C_p=12.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p=15 \text{ см}^{-1}$, $Ld_0^2=228 \text{ см}^{-1}$. Эти значения p не выходят за рамки оценок, выполненных в работе [16]. При $\Delta C_p > 12.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ система не имеет решения. Обнаруженное несоответствие может быть, по-видимому, устранено учетом электронно-колебательного взаимодействия псевдоян-теллеровского типа. В работе [16] указано, что ян-теллеровская энергия несколько превышает энергию колебательного кванта, т. е. вибронное взаимодействие является промежуточным. Поэтому результаты, полученные в приближении жесткой решетки, качественно правильны, а наблюдаемая величина ΔC_p достаточно близка к тем величинам, при которых упомянутая система уравнений имеет решение. Моделирование мессбауэровского спектра было выполнено при $p=15 \text{ см}^{-1}$ и $Ld_0^2=228 \text{ см}^{-1}$, получено хорошее согласие рассчитанного спектра с наблюдаемым. К сожалению, измерения теплоемкости и мессбауэровского спектра выполнены на разных образцах. Поскольку, как отмечают сами авторы, характеристики образцов заметно зависят от предыстории, более точное сопоставление теории с экспериментом вряд ли было бы убедительным.

Список литературы

- [1] Brown B. D. // Ed. Mixed. Valence Compounds. Riedel, Dordrecht, 1979.
- [2] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.
- [3] Anderson P. W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 675.
- [4] de Gennes P.-R. // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 141.

- [5] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135b. P. 189.
- [6] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135b. P. 555.
- [7] Белинский М. И., Цукерблат Б. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 758—769.
- [8] Tsukerblat B. S., Belinskii M. I., Fainzil'berg V. E. / Soviet Scientific reviews. Chemistry reviews. V. 9. Magnetochemistry and Spectroscopy of Exchange Clusters of Transition Metals / Ed. M. E. Volpin. Overseas Sci. Publ., New York, 1978.
- [9] Клокишнер С. И., Цукерблат Б. С. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 1. С. 25.
- [10] Блюменфельд А. А., Гольданский В. И., Подгорецкий М. И., Чернавский Д. С. // ЖСХ. 1967. Т. 8. С. 854.
- [11] Klokishner S. I., Tsukerblat B. S. // Chem. Phys. 1988. V. 125. P. 11.
- [12] Белинский М. И., Цукерблат Б. С., Боцан И. Г., Белинская И. С. // ТЭХ. 1987. Т. 23. С. 148.
- [13] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В. И. Гольданского, Л. М. Крижанского, В. В. Храцова. М.: Мир, 1970. 520 с.
- [14] Woehler S. E., Witterbort R. J., Oh S. M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2938.
- [15] Sorai M., Nishimori A., Hendrickson D. N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4266.
- [16] Kambara T., Hendrickson D. N., Dong T.-Yu., Cohn M. J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2362.

Институт химии АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
23 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
5 марта 1991 г.