

Орбитальное упорядочение в CuGeO_3

© О.А. Баюков, Г.А. Петраковский, А.Ф. Савицкий

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 20 ноября 1998 г.
В окончательной редакции 31 марта 1998 г.)

Рассмотрено совместное действие на катион Cu^{2+} в CuGeO_3 кристаллического поля лигандов и обменного взаимодействия. Показано, что если величина обменного взаимодействия превышает расщепление уровней энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , то возможна чередующаяся по цепочке заселенность d -орбиталей (орбитальное упорядочение). Это явление обуславливает антиферромагнитное взаимодействие пары Cu^{2+} при 90° обмене и удвоение периода решетки. Псевдоэффект Яна–Теллера определяет синглетизацию основного состояния антиферромагнитной цепочки спинов Cu^{2+} .

В искусственно синтезированном монокристалле CuGeO_3 обнаружены аномальное уменьшение магнитной восприимчивости [1] и затем явление антиферромагнитного спаривания спинов Cu^{2+} [2] при низких температурах, или так называемый спин-пайерлсовский фазовый переход. Последний впервые наблюдался в органических соединениях [3,4] и теоретически описан как следствие взаимодействия одномерной антиферромагнитной цепочки спинов $S = 1/2$ с трехмерной системой фононов решетки [5]. Не все особенности магнитных свойств CuGeO_3 понятны к настоящему времени.

Сильное тетрагональное кристаллическое поле вытянутых по оси b_0 кислородных октаэдров, окружающих катионы Cu^{2+} , приводит к двукратному заселению d_{z^2} -орбиталей ($z \parallel b_0$ -оси) электронами, подавляя обменное взаимодействие вдоль b_0 -оси кристалла и придавая характер квазиодномерного обменного взаимодействия вдоль c_0 -оси. Наблюдаемое [6] обменное взаимодействие вдоль c_0 -оси антиферромагнитно, что противоречит известным правилам Гуденафа–Канамори для 90° косвенной связи. В окрестности температуры перехода $T_{SP} = 14$ К происходит удвоение периода решетки CuGeO_3 вдоль a_0 - и c_0 -осей [7]. В допированных кристаллах $\text{CuGeO}_3:\text{Si}$ обнаружено сосуществование димеризованной (синглетной) и антиферромагнитной фаз при температурах ниже T_{SP} [8]. При наложении высокого давления на кристалл CuGeO_3 константа внутрицепочечного обмена уменьшается [9], а T_{SP} возрастает [10].

Попытка объяснения антиферромагнитного взаимодействия в CuGeO_3 [11] использует идею [12] участия боковых немагнитных ионов в косвенном обмене Cu-O-Cu -димеров. При рассмотрении лишь однократно занятых орбиталей в [11] делается вывод о том, что отклонение от квадратной симметрии и гибридизация атомов кислорода с боковыми группами Ge-O и друг с другом дают сильный антиферромагнитный обмен, превосходящий по величине ферромагнитное взаимодействие Cu-O-Cu . При этом, к сожалению, пренебрегается большим потенциальным вкладом в Cu-O-Cu -взаимодействие, обусловленным взаимодействием заполненных и полузаполненных орбиталей соседних Cu^{2+} .

В настоящей работе рассмотрено совместное действие на катион Cu^{2+} кристаллического поля лигандов и обменного взаимодействия с ближайшими соседями в цепочке. Показано, что при достаточно большой энергии обменного взаимодействия (больше расщепления уровней энергии $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xy} -орбиталей) возможно упорядочение орбиталей $3d$ -электронов соседних катионов Cu^{2+} , приводящее к антиферромагнитному взаимодействию в цепочке с 90° косвенной связью и удвоению периода решетки. Превышение энергией стабилизации псевдоэффектом Яна–Теллера, действующим на энергетические уровни $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xy} -орбиталей, энергии спин-орбитального взаимодействия может выступить причиной чередования величины обменного взаимодействия вдоль цепочки Cu^{2+} и синглетизации основного состояния.

1. Обменные взаимодействия

Модель косвенного обменного взаимодействия, развитая Андерсоном [13], а затем Завадским [14] и Ереминым [15], приводит к аналитическому выражению правил Гуденафа–Канамори для взаимодействия любой пары $3d$ -катионов [16]. В этой модели взаимодействие пары катионов представляется суммой взаимодействий всех $3d$ -орбиталей катионов через p -орбитали промежуточного лиганда. Практически значимые вклады вносят лишь два типа взаимодействий: так называемые кинетический и потенциальный обмены. Интеграл кинетического обмена

$$I_{ij}^{1-1} = -\gamma^4(U_i + U_j) \quad (1)$$

описывает взаимодействие однократно занятых $3d$ -орбиталей i и j соседних катионов, а интеграл потенциального обмена

$$I_{ij}^{1-0(2-1)} = +\gamma^4 J^{\text{int}} \quad (2)$$

описывает взаимодействие пустой (или двукратно занятой) орбитали с однократно занятой. Знаки в выражениях (1) и (2) обозначают антиферромагнитное (–) и ферромагнитное (+) взаимодействия; γ — параметр

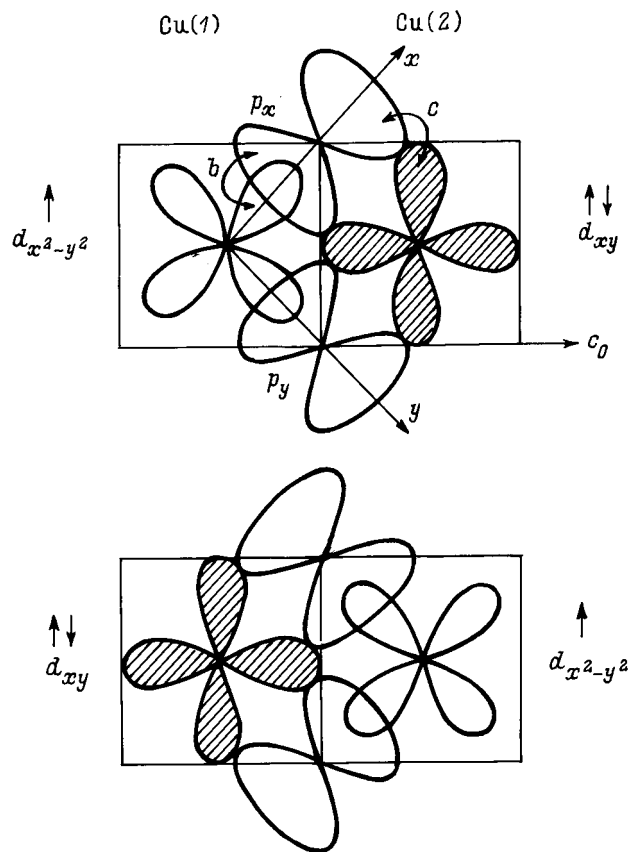


Рис. 1. Схематическое представление обменных косвенных связей $3d$ -орбиталей катионов Cu^{2+} (1) и Cu^{2+} (2) в структуре CuGeO_3 при 90° обмене через промежуточные p_x - и p_y -орбитали кислорода в случае, когда дырки заселяют $d_{x^2-y^2}$ -орбитали обоих катионов. Стрелки при d -орбиталях указывают их заселенность электронами.

ковалентности связи, представляющий собой коэффициент примешивания атомной волновой функции лиганда к волновой функции катиона, его величина зависит от типа связи (σ или π), геометрии связи и расстояния лиганд-катион; U — энергия возбуждения электрона с лиганда на катион, ее величина зависит от заселенности $3d$ -оболочки катиона, сорта лиганда и координации; J^{int} — интеграл внутриатомного взаимодействия, его величина зависит от заселенности $3d$ -оболочки катиона.

Иными вкладками в косвенный обмен, известными из литературы, мы пренебрегаем, поскольку они или представляют собой составные части указанных обменов или связаны с двукратным возбуждением лигандов. Взаимодействие по протяженным связям, таким как Cu-O-Ge-O-Cu или Cu-O-O-Cu , целесообразно вводить лишь при отсутствии указанных выше основных вкладов, так как они описываются высшими степенями малого параметра электронного переноса. Предсказательная достаточность учета вкладов (1) и (2) проверена, например, в [16] на различных решетках и катионах.

Рассмотрим обменное взаимодействие в CuGeO_3 . Сильное тетрагональное искажение координационных

октаэдров вокруг катионов Cu^{2+} вдоль b_0 -оси приводит к тому, что d_{z^2} -орбитали оказываются двукратно занятыми, вследствие чего обменное взаимодействие вдоль b_0 -оси отсутствует (взаимодействие двукратно занятых и пустых орбиталей равно нулю). Взаимодействием вдоль a_0 -оси (Cu-O-Ge-O-Cu) мы пренебрегли. Таким образом, в результате тетрагонального искажения CuGeO_3 в магнитном отношении становится квазиодномерным. Электронная дырка в катионах меди располагается на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях. Разрешенные симметрией и заселенностями индивидуальных $3d$ -орбиталей косвенные обменные связи двух катионов Cu^{2+} показаны на рис. 1. Суммарный интеграл косвенного обмена такой пары катионов

$$J(d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}) = +4bc J^{\text{int}} \quad (3)$$

ферромагнитен и подтверждает предсказания правил Гуденафа-Канамори для 90° связи. Здесь $b = \gamma^2$ — параметр электронного переноса лиганд-катион по σ -связи ($d_{x^2-y^2} - p_x$ или p_y), c — такой же параметр по π -связи ($d_{xy} - p_x$ или p_y). Значит, при достаточно сильном тетрагональном искажении $d_{x^2-y^2}$ -дырки на соседних Cu^{2+} -катионах обуславливают ферромагнитное взаимодействие вдоль цепочки по c_0 -оси. Это оказывается справедливым до тех пор, пока расщепление уровней $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xy} -орбиталей больше энергии обменного взаимодействия.

2. Упорядоченная заселенность d -орбиталей соседних катионов

Рассмотрим энергию $3d$ -электронов при сильном искажении координационного октаэдра окружающих лигандов. На рис. 2 дана качественная картина расщепления энергетических уровней ионов Cu^{2+} в кристаллических полях различной симметрии. Кубическая составляющая

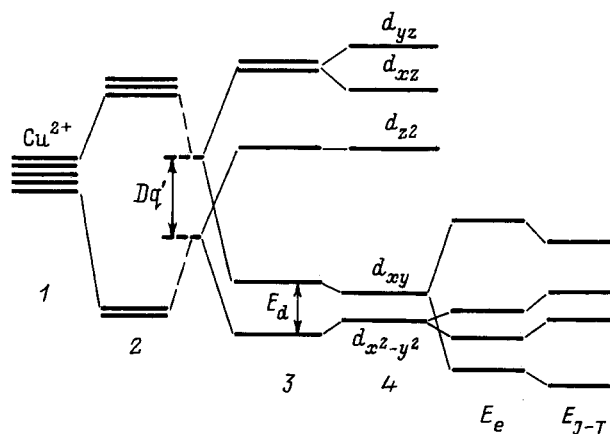


Рис. 2. Схематичная диаграмма энергетических уровней иона Cu^{2+} в полях лигандов различной симметрии при тетрагональном растяжении октаэдра. Энергию иона определяет $3d$ -дырка. 1 — свободный ион, 2 — октаэдр, 3 — плоский квадрат, 4 — ромбическое искажение.

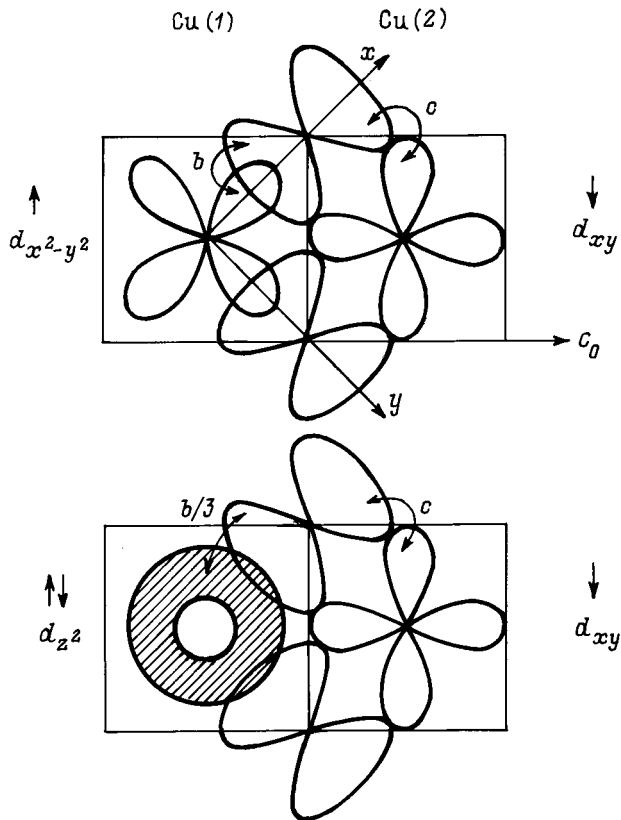


Рис. 3. Схематичное представление косвенных обменных связей $3d$ -орбиталей соседних катионов меди в структуре CuGeO_3 в случае, когда дырки размещены на $d_{x^2-y^2}\text{Cu}(1)$ - и $d_{xy}\text{Cu}(2)$ -орбиталях (орбитальное упорядочение).

Dq' кристаллического поля для плоского квадрата значительно меньше расщепления в октаэдре, если вообще имеет смысл говорить о ней для такой конфигурации лигандов.

Нас интересует величина расщепления E_d между $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xy} -орбиталями. Это расщепление подавляется двумя эффектами: кристаллическими полями симметрии ниже тетрагональной и спин-орбитальным взаимодействием, возникающим при появлении орбитального момента иона за счет смешивания состояний $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Предположим, что это расщепление мало, и дырки на соседних Cu^{2+} -катионах могут располагаться на любых из этих орбиталей. Вычислим обменные интегралы для возможных случаев. При размещении дырок на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях соседних Cu^{2+} интеграл обмена нами уже оценен (см. (3)) и положителен. При размещении одной дырки на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали $\text{Cu}(1)$, а другой — на d_{xy} -орбитали $\text{Cu}(2)$ разрешенные симметрией и заселенностями орбиталей косвенные обменные связи схематично показаны на рис. 3. В этом случае интеграл катион-катионного взаимодействия является суммой антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов

$$J(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) = -2bc \left(2U - \frac{1}{3} J^{\text{int}} \right). \quad (4)$$

Если дырки расположены на d_{xy} -орбиталях соседних Cu^{2+} , то

$$J(d_{xy}, d_{xy}) = +\frac{16}{3} bc J^{\text{int}}, \quad (5)$$

т. е. дает ферромагнитное взаимодействие.

Энергия электронного возбуждения лиганд-катион U может составлять 2–6 eV для Cu^{2+} [16]. Интеграл внутриаомного обмена для Cu^{2+} $J^{\text{int}} \sim 1$ eV. Следовательно, взаимодействие (4) антиферромагнитно и его абсолютная величина намного превосходит величины обменов (3) и (5). Система, стремящаяся минимизировать свою энергию за счет обменного взаимодействия, выберет антиферромагнитное упорядочение, определяемое интегралом (4), т. е. в тех случаях, когда энергия обменного взаимодействия E_e пары соседних катионов больше расщепления E_d орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} в кристаллическом поле, следует ожидать, что дырки на соседних Cu^{2+} будут занимать различные $3d$ -орбитали. Для линейной цепочки Cu^{2+} ожидается чередующееся ($d_{x^2-y^2} - d_{xy} - d_{x^2-y^2} - d_{xy} - \dots$) размещение дырок, назовем его орбитальным упорядочением соседних катионов. Явление орбитального упорядочения не ново и рассматривалось ранее [17] теоретически для орбитально вырожденного e_g -уровня в перовскитах. В случае CuGeO_3 мы ожидаем псевдовырождение уровней энергии $e_g(d_{x^2-y^2})$ - и $t_{2g}(d_{xy})$ -симметрии.

К чему это приведет? Во-первых, как отмечено выше, орбитальное упорядочение приводит к антиферромагнитному упорядочению спинов катионов, имеющих 90° косвенные связи, вдоль цепочек по c_0 -оси в CuGeO_3 , что и наблюдается экспериментально [6]. Во-вторых, орбитальное упорядочение приводит к удвоению периода решетки, наблюдаемому экспериментально [7] и очевидно по следующим причинам. Упорядоченное размещение дырок на орбиталях соседних катионов соответствует чередованию по c_0 -оси $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей с различной заселенностью ($d_{x^2-y^2}^\uparrow - d_{x^2-y^2}^\downarrow - d_{x^2-y^2}^\uparrow - d_{x^2-y^2}^\downarrow - \dots$). Электроны катиона, на котором $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь однократно занята, меньше экранируют заряд ядер окружающих лигандов, в результате чего межъядерные силы притяжения сокращают расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в экваториальной плоскости октаэдра этого катиона. Происходит удвоение периода решетки в направлении упорядоченного расположения орбиталей.

3. Синглетизация основного состояния

При достаточно малом расщеплении E_d уровни энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} можно рассчитать псевдовырожденными и следует ввести в рассмотрение псевдоэффект Яна-Теллера. В случае когда энергия стабилизации псевдоэффектом Яна-Теллера больше энергии спин-орбитального взаимодействия, системе выгоднее понизить симметрию до моноклинной. Вероятно, проявлением этих взаимодействий являются искажение оснований кислородных октаэдров и сдвиги ионов Cu^{2+} , наблюдае-

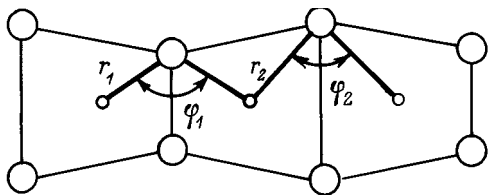


Рис. 4. Схематичное представление искажений в экваториальной плоскости кислородных октаэдров вокруг Cu^{2+} в CuGeO_3 в sP -фазе.

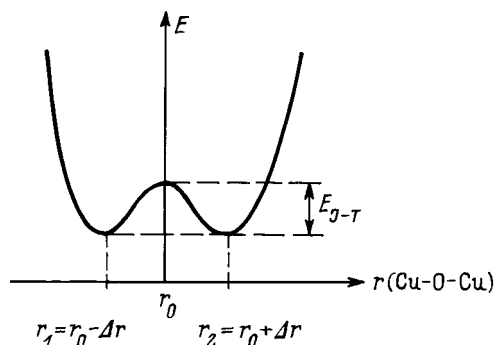


Рис. 5. Зависимость энергии пары катионов Cu^{2+} от межкасионного расстояния в косвенной связи Cu-O-Cu в экваториальной плоскости октаэдра. Δr — изменение равновесного расстояния r_0 при удвоении периода решетки. E_{J-T} — энергия стабилизации эффекта Яна–Теллера.

мые нейтронографически [18] и схематично представленные на рис. 4. В этом случае геометрические условия косвенной обменной связи центрального Cu^{2+} налево и направо в цепочке различны из-за различия длин и углов связи (r_1, φ_1 и r_2, φ_2). Наступает чередование величин обменных взаимодействий вдоль цепочки, что и приводит к синглетизации основного состояния, как теоретически показано в [19].

В системе, стабилизированной эффектом Яна–Теллера, зависимость энергии пары катионов Cu^{2+} от межкасионного расстояния в косвенной связи Cu-O-Cu можно схематически представить кривой, изображенной на рис. 5. При низкотемпературных колебаниях решетки система находится в локальном минимуме димеризованного состояния. При высоких температурах ($kT > E_{J-T}$) амплитуда колебаний координационных ионов кислорода превышает величину Δr , и основание октаэдра теряет искажения, поскольку теперь составляющие его ионы кислорода колеблются около равновесного расстояния r_0 . Решетка теряет удвоение периода.

Из рис. 5 видно, что при температуре $kT_c = E_{J-T}$ происходит переход системы из упорядоченного димеризованного состояния при низких температурах к разупорядоченному состоянию при высоких температурах, т.е. спин-пайерлсовский переход представляется фазовым переходом типа порядок-беспорядок. При достиже-

нии температуры фазового перехода цепочка становится однородной, и, следовательно, разрушается синглетное состояние.

4. Примеры проявления орбитального упорядочения

С трудностью интерпретации обменного взаимодействия катионов Cu^{2+} при 90° косвенной связи исследователи столкнулись еще при изучении свойств так называемых обменных кластеров, представляющих собой изолированные димеры меди. В дигидроксикомплексах Cu(II) косвенный 90° обмен осуществляется через дигидроксомостики [20]. Измерения показали, что и величина, и знак обменного интеграла в димере меди, находящемся в основном состоянии, меняются в зависимости от сорта мостика. Интеграл обмена в возбужденном состоянии димера ферромагнитен. Для объяснения этих результатов разработаны специальные механизмы обмена [12].

Однако, исходя из вышеизложенной концепции орбитального упорядочения, на димеры меди можно взглянуть с новой точки зрения. До тех пор пока энергия обменного взаимодействия меньше расщепления уровней d_{xy} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, орбитальное упорядочение не наступает, и в паре катионов меди действует ферромагнитный обмен (3). При достаточно большой энергии обменного взаимодействия димер, минимизируя свою энергию относительно обмена, выбирает состояние орбитального упорядочения, описываемое интегралом антиферромагнитного обмена (4). В этом случае состояние пары $\text{Cu}(d_{x^2-y^2}) - \text{Cu}(d_{xy})$ следует считать основным состоянием, а ранее принимаемое за основное $\text{Cu}(d_{x^2-y^2}) - \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$ — возбужденным состоянием. Изменение же абсолютных величин интегралов обмена в ряду гидроксикомплексов обусловлено изменением параметров электронного переноса лиганд–катион, определяемым различным составом и геометрией лигандов.

Другим примером проявления орбитального упорядочения выступает $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. В литературе [21,22] обсуждается вопрос, какая модель более приемлема к описанию этого материала: димеризованная или лестничная цепочки. Покажем, что концепция орбитального упорядочения приводит нас к выводу о том, что $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ целесообразнее описывать ансамблем изолированных димеров.

Катионы ванадия в $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ располагаются в сжатых по a_0 -оси координационных октаэдрах окружающих атомов кислорода. По a_0 -оси соседние октаэдры связаны общим атомом кислорода, допуская косвенную связь $V1(d_{z^2}) - V2(d_{z^2})$. По b_0 -оси располагаются изолированные пары V^{4+} . Октаэдры этих соседних V^{4+} имеют общие ребра в (b_0c_0) -плоскости, обуславливая 90° обменную связь по b_0 -оси. По c_0 -оси октаэдры соседних V^{4+} разделены слоями, содержащими фосфор. Расщепление уровней энергии иона V^{4+} в сжатом октаэдре схематично показано на рис. 6. Отсутствие электронов

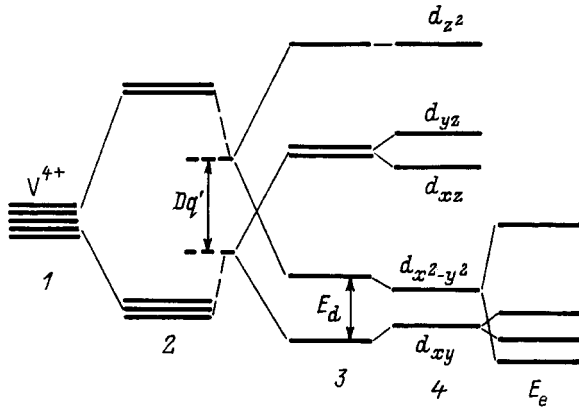


Рис. 6. Схематическая диаграмма энергетических уровней иона V^{4+} в полях различной симметрии при тетрагональном сжатии октаэдра. Энергию иона определяет $3d$ -электрон. 1 — свободный ион, 2 — октаэдр, 3 — тетрагональное сжатие, 4 — ромбическое искажение.

в d_{z^2} -орбиталях позволяет пренебречь обменом вдоль a_0 -оси, т. е. $(VO)_2P_2O_7$ следует рассматривать как ансамбль изолированных димеров V^{4+} . В случае достаточно большого расщепления уровней $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xy} -орбиталей электроны на обоих соседних V^{4+} будут располагаться на d_{xy} -орбиталях. В этом случае 90° косвенное взаимодействие в димере приводит к ферромагнитному обмену (5), и $(VO)_2P_2O_7$ будет представлять собой ансамбль изолированных ферромагнитных димеров. Если же $E_e > E_d$, то следует ожидать орбитальное упорядочение в димере ($d_{x^2-y^2} - d_{xy}$), что приведет к антиферромагнитному взаимодействию (4), которое и наблюдается экспериментально [21]. Наблюдаемая щель магнитных возбуждений [22] естественна для изолированных димеров, хотя определенный вклад в ее величину внесут и ромбические искажения, возникающие при орбитальном упорядочении. Интерпретацию зависимости магнитной восприимчивости от температуры в этом материале целесообразно вести в модели изолированных антиферромагнитных димеров, хотя формы этой зависимости для изолированных димеров, цепочки и одиночной лестницы схожи.

Недавно синтезирован новый материал $CaCuGe_2O_6$, проявляющий свойства спин-пайерлсовской системы с $T_{sP} \simeq 40$ К [23]. Катионы меди формируют здесь зигзагообразные цепочки вдоль c_0 -оси. Локальная симметрия вокруг Cu^{2+} показана схематично на рис. 7. Величины осей октаэдров в $CaCuGe_2O_6$ различны, $z > y > x$. Под действием тетрагональных искажений октаэдров при малой величине обменного взаимодействия дырки на всех катионах Cu^{2+} разместятся на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях (см. рис. 2). В этом случае интеграл косвенного обмена соседних катионов выразится следующим образом:

$$J_{12} = J_{23} = +6bc J^{\text{int}}, \quad (6)$$

т. е. приведет к ферромагнитной цепочке. В случае, когда $E_e > E_d$, обменное взаимодействие и будет определять

распределение электронов по $3d$ -орбиталям исходя из минимума энергии пары катионов. Имеем два возможных варианта распределения дырок по $3d$ -орбиталям соседних катионов: $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$ и $d_{xy} - d_{xy}$. В первом варианте

$$J_{12}(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) = -2bc \left(2U - \frac{5}{3} J^{\text{int}} \right), \quad (7)$$

$$J_{23}(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) = +2c(2b + c) J^{\text{int}}, \quad (8)$$

т. е. интеграл взаимодействия $Cu(1)$ – $Cu(2)$ антиферромагнитен, а $Cu(2)$ – $Cu(3)$ ферромагнитен. $3d$ -орбитали меди, занятые дырками, для этого варианта показаны на рис. 7. Во втором варианте

$$J_{12}(d_{xy}, d_{xy}) = J_{23}(d_{xy}, d_{xy}) = +2c \left(\frac{8}{3} b + c \right) J^{\text{int}}. \quad (9)$$

Для оценки величин интегралов обмена (6)–(9) необходимо знание параметров электронного переноса лиганд-катион для данного кристалла. Если же интересоваться не значениями этих интегралов, а их величинами относительно друг друга, можно воспользоваться известными оценками этих параметров для других структур. Используя величины $b = 0.02$, $c = 0.01$, $U(Cu^{2+}) \approx 4$ eV и $J^{\text{int}}(Cu^{2+}) \approx 1$ eV для октаэдрических узлов структуры шпинели [16], получаем в градусах Кельвина +14, –60, +12 и +15 для интегралов (6)–(9) соответственно. Максимальное полное (влево + вправо по цепочке) обменное взаимодействие катион меди будет испытывать при распределении дырок, описываемом интегралами (7) и (8) и показаном на рис. 7, $|-60| + 12 = 72$ К по сравнению с 28 и 30 К для распределений (6) и (9). Таким образом, при энергии обменного взаимодействия, превышающей расщепление орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , цепочка Cu^{2+} в $CaCuGe_2O_6$ представляет собой цепочку

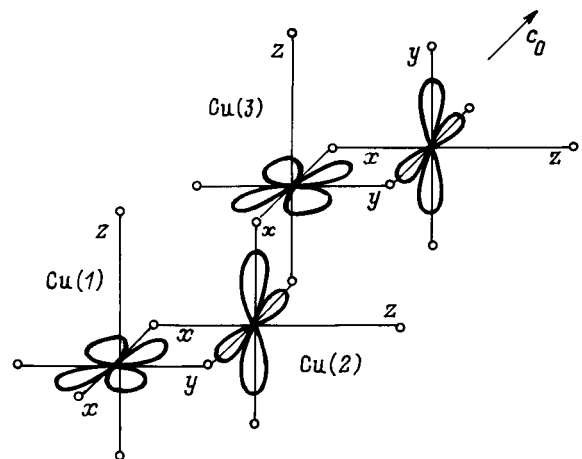


Рис. 7. Локальные оси кислородных октаэдров вокруг Cu^{2+} в $CaCuGe_2O_6$. Схематично показаны $3d$ -орбитали, заселенные дырками, в случае орбитального упорядочения по цепочке Cu^{2+} ($d_{xy} - d_{x^2-y^2} - d_{xy} - d_{x^2-y^2} - \dots$), приводящего к модели ферромагнитно связанных антиферромагнитных димеров.

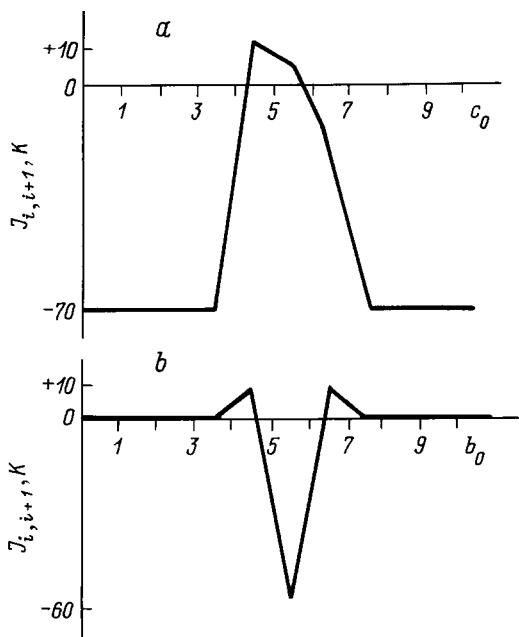


Рис. 8. Зависимость Cu–Cu-обменного взаимодействия от номера катиона в цепочке по c_0 -оси (a) и от номера цепочки по b_0 -оси (b) при размещении допированного Si^{4+} вблизи узлов 5 и 6.

антиферромагнитных димеров с ферромагнитным междимерным взаимодействием. Вероятно, внутридимерное взаимодействие в ~ 5 раз больше междимерного.

Модель косвенной связи полезна и при анализе обменных взаимодействий в кристаллах с различными замещениями. В допированных кристаллах $\text{CuGeO}_3:\text{Si}$ за счет различия ионных радиусов Ge^{4+} и Si^{4+} возможно искажение исходной локальной симметрии соседних кислородных октаэдров: искажение октаэдра в базисной плоскости и уменьшение тетрагонального растяжения или сжатие октаэдра. В первом случае нарушается упорядоченная заселенность d -орбиталей Cu^{2+} и возникают ферромагнитные пары на концах цепочек. Поскольку допирующий Si затрагивает четыре соседние цепочки, небольшие степени допирования приводят к значительному количеству ферромагнитных центров в кристалле, которые должны обуславливать парамагнитный рост восприимчивости при приближении к 0 К. Во втором случае возникает вероятность заселения дырками d_{z^2} -орбиталей, ближайших к примеси катионов меди, что приведет к изменению косвенных обменных взаимодействий. Возмущение парных обменных взаимодействий, вызванное присутствием примеси Si^{4+} , показано на рис. 8. Допирующий Si^{4+} связан с двумя ближайшими узлами Cu^{2+} по a_0 -оси и двумя по b_0 -оси. На рис. 8 эти узлы обозначены номерами 5 и 6. Изменение взаимодействия затронет и следующие соседи в решетке. В результате получаем возмущение парного взаимодействия вдоль цепочки, качественно показанное на рис. 8, a, приводящее к смене знака обмена вблизи замещающего катиона. Зависимость обмена вдоль b_0 -оси демонстрирует воз-

никновение междочечных взаимодействий (рис. 8, b). Видно, что ближайшие к примеси цепочки связываются сильным антиферромагнитным обменом. Следующие за ними цепочки связываются ферромагнитно, а на дальних расстояниях обмен остается нулевым. Ясно, что с ростом концентрации замещающих Si^{4+} -катионов квазидномерный CuGeO_3 переходит к квазидвумерной системе, магнитная структура которой зависит от соотношения антиферромагнитных и ферромагнитных связей. Вполне возможно, что появление антиферромагнитной фазы при низких температурах [8] является следствием указанных эффектов.

Итак, показано, что при учете особенностей энергетической структуры катиона Cu^{2+} в кристаллическом поле кристалла CuGeO_3 возможна упорядоченная заселенность d -орбиталей вдоль цепочки катионов при условии превышения энергией обменного взаимодействия пары катионов величины расщепления энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Орбитальное упорядочение приводит к антиферромагнитному обменному взаимодействию вдоль цепочки Cu^{2+} с 90° косвенной связью и удвоению периода решетки.

Когда энергия стабилизации эффектом Яна–Теллера больше энергии спин-орбитального взаимодействия, понижение симметрии базисной плоскости октаэдра приводит к чередованию углов и длин обменной связи в цепочке Cu^{2+} , т.е. к чередованию параметра обменного взаимодействия и синглетизации основного состояния.

$\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ можно представить одномерными цепочками антиферромагнитных димеров с ферромагнитной междимерной связью. Внутридимерное взаимодействие в 5 раз больше междимерного.

Весь анализ обменных взаимодействий в данной работе проведен в рамках кубической симметрии. Считаем, что эффекты неортогональности, возникающие при отклонении от кубической симметрии, важны при оценке абсолютных величин взаимодействий, но вряд ли они повлияют на принципиальные выводы работы.

Авторы благодарят С.Г. Овчинникова, А.И. Панкраца, К.С. Саблину и А.М. Воротынова за полезные советы при обсуждении вопросов соответствия модельных представлений экспериментальным результатам.

Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик, А.Г. Клименко, А.Д. Балаев, С.С. Аплеснин. *ЖЭТФ* **98**, 4, 1382 (1990).
- [2] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinocura. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 23, 3651 (1993).
- [3] J.W. Brag, H.R. Hart, L.V. Interrante, I.S. Jacobs, J.C. Kasper, G.D. Watkins, S.H. Wee. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 11, 744 (1975).
- [4] S. Huzinga, J. Kommander, G.A. Sawatzky, B.T. Jhola, K. Kopinga, W.J.M. DeJonge, J. Roos. *Phys. Rev.* **B19**, 9, 4723 (1979).
- [5] T. Rytte. *Phys. Rev.* **B10**, 11, 4637 (1974).

- [6] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu. *Phys. Rev.* **B50**, 9, 6508 (1994).
- [7] K. Hirota, D.T. Cox, T.E. Lorenzo, G. Shirane, J.V. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, I. Tanaka. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 5, 736 (1994).
- [8] L.P. Regnault, J.P. Renard, G. Dhalanne, A. Revcolevschi. *Europhys. Lett.* **32**, 7, 579 (1995).
- [9] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu, K. Kakurai, Y. Fujii. *Phys. Rev.* **B52**, 10, R6959 (1995).
- [10] S. Katano, O. Fujita, J. Akimitsu, M. Nishi. *Phys. Rev.* **B52**, 21, 15 364 (1995).
- [11] W. Geertsma, D. Khomskii. *Phys. Rev.* **B54**, 5, 3011 (1996).
- [12] V.K. Voronkova, M.V. Eremin, L.V. Mosina, Yu.V. Yablokov. *Mol. Phys.* **50**, 2, 379 (1983).
- [13] P.W. Anderson, *Sol. Stat. Phys.* **14**, 99 (1963); *Phys. Rev.* **115**, 1, 2 (1959).
- [14] G.A. Sawatzky, W. Geertsma, C. Haas. *J. Magn. Magn. Mater.* **3**, 37 (1976).
- [15] М.В. Еремин. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1985). С. 150–171; *ФТТ* **24**, 2, 423 (1982).
- [16] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **36**, 7, 1923 (1994); *Phys. Stat. Sol. (b)* **155**, 2, 249 (1989).
- [17] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *ЖЭТФ* **64**, 4, 1429 (1973).
- [18] M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorensana, M. Ain, G.J. McIntyre, M. Behruzi, G. Heger, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B54**, 2, 1105 (1996).
- [19] Л.Н. Булаевский. *ЖЭТФ* **44**, 3, 1008 (1963).
- [20] Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*. Наука, М. (1988). 181 с.
- [21] D.C. Johnston, J.W. Johnson, D.P. Goshorn, A.J. Jacobson. *Phys. Rev.* **B35**, 1, 219 (1987).
- [22] T. Barnes, J. Riera. *Phys. Rev.* **B50**, 10, 6817 (1994).
- [23] Y. Susago, M. Hase, K. Uchinokura, U. Tokunaga, N. Miura. *Phys. Rev.* **B52**, 5, 3533 (1995).