

Эволюция спинового состояния $3d$ -иона в пирамидальном комплексе

Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: lamonova@kinetic.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 17 марта 2005 г., после переработки 13 мая 2005 г.

Изучена эволюция спинового состояния металлического $3d$ -иона, находящегося в пирамидальном MeO_5 окружении. Рассмотрены ионы металлов с $3d^6$ (Fe^{2+} , Co^{3+}) и $3d^4$ -конфигурациями (Mn^{3+} , Cr^{2+}). Исследовано изменение спинового состояния иона металла от $S = 0$ к $S = 1$ и $S = 2$ при варьировании величины эффективного заряда иона металла Z_{eff} и смещений ионов кислорода. Проверяться стабильность спинового состояния в зависимости от величины и симметрии смещений лигандов. Изучены искажения типа breathing mode, смещение $3d$ -иона вдоль оси Z , искажения базовой плоскости пирамиды ян-теллеровского типа и искажения типа гофрировки плоскости пирамиды. Показано, что различные виды искажений приводят к различным сценариям поведения термов, соответствующим смене спиновых состояний всех трех типов. Обнаружено, что спиновое состояние координационного комплекса MeO_5 с $3d^4$ -конфигурацией иона металла наиболее чувствительно к искажениям типа breathing mode, а искажения ян-теллеровского типа приводят к стабилизации состояния со спином $S = 1$ для $3d^6$ -конфигурации.

Вивчено еволюцію спінового стану металевого $3d$ -іону, що знаходиться в пірамідальному MeO_5 оточенні. Розглянуто іони перехідних металів з $3d^6$ -конфігурацією (Fe^{2+} , Co^{3+}) та $3d^4$ -конфігурацією (Mn^{3+} , Cr^{2+}). Досліджено зміну спінового стану металевого іону від $S = 0$ до $S = 1$ та $S = 2$ при зміні ефективного заряду іона металу Z_{eff} і зміщень іонів кисню. Перевірялась стабільність спінового стану в залежності від величини та симетрії зміщень лігандів. Розглянуто викривлення типу breathing mode, зміщення $3d$ -іону вздовж вісі Z , викривлення базової площини піраміди ян-теллерівського типу та викривлення типу гофрировки площини піраміди. Показано, що різні види викривлення призводять до різноманітних сценаріїв поведінки термів, які відповідають зміні спинових станів усіх трьох типів. Виявлено, що спіновий стан координаційного комплексу MeO_5 з $3d^4$ -конфігурацією іона металу є найбільш чутливим до викривлень типу breathing mode, а викривлення ян-теллерівського типу стабілізують стан зі спином $S = 1$ для $3d^6$ -конфігурації.

PACS: 71.70.Ch

Введение

Интерес к изучению спиновых переходов, возобновившийся в последнее десятилетие, обязан своим происхождением появлению высококачественных монокристаллов перовскитоподобных кобальтсодержащих соединений типа RCoO_3 и $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R — редкоземельный ион, $0 \leq \delta \leq 1$). Стало ясно, что аномальные транспортные свойства этих соединений, каскад фазовых магнитных переходов, а также гигантское магнитосопротивление связаны с из-

менением спинового состояния магнитных ионов, а не с качеством поликристаллов [1–16]. Наличие ионов трехвалентного Co^{3+} , а также особенности строения элементарной ячейки металлооксида, обуславливают возможность реализации трех различных спиновых состояний: низкоспинового (LS) — состояния со спином $S = 0$ ($t_{2g}^6 e_g^0$), среднеспинового (IS) — состояния со спином $S = 1$ ($t_{2g}^5 e_g^1$) и, наконец, высокоспинового (HS) — состояния со спином $S = 2$ ($t_{2g}^4 e_g^2$). Реализация конкретного состояния зависит от соотношения между внутриаомными и межатомами энергиями: энергией электрон-электронного E_{ee} , спин-орбитального E_{SO} и энергией

взаимодействия иона с кристаллическим полем E_{CF} . Спиновые состояния отличаются ионными радиусами, характером межатомных связей, а также магнитными свойствами. Переходы между этими тремя состояниями могут быть индуцированы изменением внешних параметров, таких как температура, давление и магнитное поле. Один из наиболее интересных вопросов, активно обсуждаемых сейчас в литературе, — вопрос об устойчивости состояния со средним спином [3,17–21].

Один из первых теоретических расчетов электронных термов соединения SrCoO_3 для объяснения спиновых переходов был выполнен в [3]. Используя тот факт, что в соединениях типа RCoO_3 и $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ энергия кристаллического поля сопоставима с энергией хундовского обменного взаимодействия [1], авторы исследовали условия существования основного состояния с промежуточным спином в $3d^5$ - и $3d^6$ -электронных системах. Расчеты атомных мультиплетов с учетом кристаллического поля и гибридизации между орбиталями иона кобальта и лигандного окружения показали, что в соединениях SrCoO_3 это состояние может быть основным за счет перераспределения электронной плотности. Расчет электронного спектра соединения LaCoO_3 методом Local Density Approximation + Correlation Energy (LDA+U) [4] подтвердил, что при гелиевых температурах кристалл является немагнитным изолятором со спином $S = 0$. Однако было обнаружено, что существуют два возбужденных состояния со спинами $S = 1$ и $S = 2$, близко расположенных к основному, и повышение температуры приводит к заселению этих состояний. По мнению авторов статьи, этот факт связан с особенностями зонной структуры исследуемого соединения: e_g -уровни иона Co образуют довольно широкую зону, происхождение которой связано со значительным перекрытием электронной плотности иона Co с окружающими его валентными состояниями ионов кислорода. Заметим, что кристаллическая структура SrCoO_3 и LaCoO_3 такова, что ионы Co находятся в октаэдрическом лигандном окружении и образуют комплексы CoO_6 .

Исследованием электронного спектра трехвалентного иона Co и его эволюции при изменении внешних параметров занимались и другие авторы [21–29]. Например, в работе [21] исследовалось соединение слоистого $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$, в котором ионы Co^{3+} находятся в пирамидальном окружении ионов кислорода, образуя комплексы CoO_5 . Расчет реальной кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ методом LDA+U показал, что IS состояние является возбужденным, однако может стать основным, если сместить ион Co из базовой плоскости пирамиды.

Величина смещения не должна превышать критическую величину $\Delta_{\text{Co}} \sim 0,15 \text{ \AA}$, так как при больших значениях Δ_{Co} HS состояние снова становится основным. Причиной спинового перехода IS→HS авторы [4] считают уменьшение величины кристаллического поля, что, в свою очередь, приводит к уменьшению степени гибридизации между $3r^2 - z^2$ -орбиталью иона Co^{3+} и p_z -орбиталью иона кислорода O^{2-} .

Еще одним интересным объектом для исследования спиновых переходов являются соединения редкоземельных кобальтитов типа $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с ромбической группой симметрии. При $\delta = 0,5$ часть ионов кобальта находится в центрах октаэдров, образованных ионами кислорода, а часть — в базовой плоскости пирамид. Этот случай наиболее интересен при изучении спиновой эволюции, так как пирамиды и октаэдры по-разному ведут себя при нагревании образца и, следовательно, порождают различные спиновые состояния при одних и тех же условиях. Например, в [11,27] на основе дифракционных и магнитных измерений монокристаллических и керамических образцов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ высказано предположение, что при низких температурах ($T < 108 \text{ K}$) основным состоянием Co^{3+} , находящегося в октаэдрическом окружении, является низкоспиновое состояние, тогда как для Co^{3+} , расположенного в плоскости пирамиды, — состояние среднего спина. При повышении температуры образец претерпевает ряд магнитных фазовых переходов, а также переход диэлектрик — металл, что, по мнению авторов, спровоцировано изменениями его спинового состояния. Эффективный магнитный момент, рассчитанный на один атом Co , при $T = 400 \text{ K}$ соответствует ситуации, когда 50% ионов Co находятся в состоянии со спином $S = 1$, а 50% — в состоянии со спином $S = 2$. Высокоспиновое состояние авторы приписывают ионам Co , находящимся в октаэдрах, тогда как среднеспиновое — ионам Co , находящимся в пирамидах.

Целью настоящей работы является исследование возможных спиновых состояний иона металла (Me) с электронной конфигурацией $3d^4(3d^6)$, помещенного в базовую плоскость пирамидального комплекса MeO_5 . В качестве ионов металла могут быть взяты ионы группы железа с электронной конфигурацией $3d^6$ (Fe^{2+} , Co^{3+}) либо с электронной конфигурацией $3d^4$ (Mn^{3+} , Cr^{2+}). Для решения задачи была применена теория кристаллического поля (ТКП), как наиболее простой, но достаточно эффективный метод в ряду методов, используемых для решения многочастичных задач. Основное предположение теории кристаллического поля об электростатическом характере влияния лигандов на

центральный ион сильно ограничивает сферу ее применимости, поскольку не учитывает электронную структуру лигандных ионов. Несмотря на это, ТКП дает возможность сделать качественный, а иногда, при соответствующем подборе параметров, и количественный анализ расщеплений, симметрии состояний, проследить за эволюцией относительных энергий и спина при изменении внешних условий, не привлекая слишком громоздкий вычислительный аппарат, как, например, в *ab-initio* и LDA+U расчетах.

Проблема учета внутреннего строения лигандов актуальна для гетероядерных молекул с ковалентной связью. Ошибка, связанная с игнорированием перекрывания электронных облаков центрального иона и лигандов, определяется величиной степени ковалентности связи λ , которая, в свою очередь, зависит от взаимного расположения лигандов по отношению к центральному атому, величин зарядов лигандов, а также от величины эффективного заряда центрального атома. В [29] на примере координационного комплекса $[\text{NiF}_6]^{-4}$ кристалла KNiF_3 показано, что вклад ковалентности в величину параметра расщепления Δ_{CF} не превышает 10–20%. Грубая оценка величины λ для рассматриваемого комплекса MeO_5 ($\text{Me} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$) дает величину $\sim 0,3\text{--}0,5$ [30]. Заметим, что связь, которую принято считать ионной, характеризуется величиной $\lambda < 0,4$. Следовательно, полагая, что связь $\text{Me}\text{--}\text{O}$ носит ионный характер, мы допускаем ошибку в указанных пределах. Частично устранить этот недостаток можно путем варьирования величины эффективного заряда по сравнению с Z_{eff} для свободного иона. Перенос электрона от O^{2-} к Me^{x+} понижает заряд лиганда и, соответственно, величину эффективного заряда центрального иона Z_{eff} . Очевидно, что изменение Z_{eff} отражает изменение степени ковалентности связи, которое возникает в результате перераспределения электронной плотности в пространстве комплекса. В связи с этим в работе был проведен анализ зависимости термов иона металла от величины его эффективного заряда (рис. 1). Было показано, что существуют точки случайного вырождения, в окрестности которых незначительные изменения величины кристаллического поля могут приводить к смене спинового состояния.

Еще одним фактором, существенно влияющим на спиновое состояние центрального иона, является симметрия лигандного окружения. В настоящей работе исследована эволюция основного спинового состояния иона металла под действием искажений лигандного комплекса различной симметрии. Рассмотрены два типа искажений: приводящих к изменению объема пирамиды и оставляющих исходный

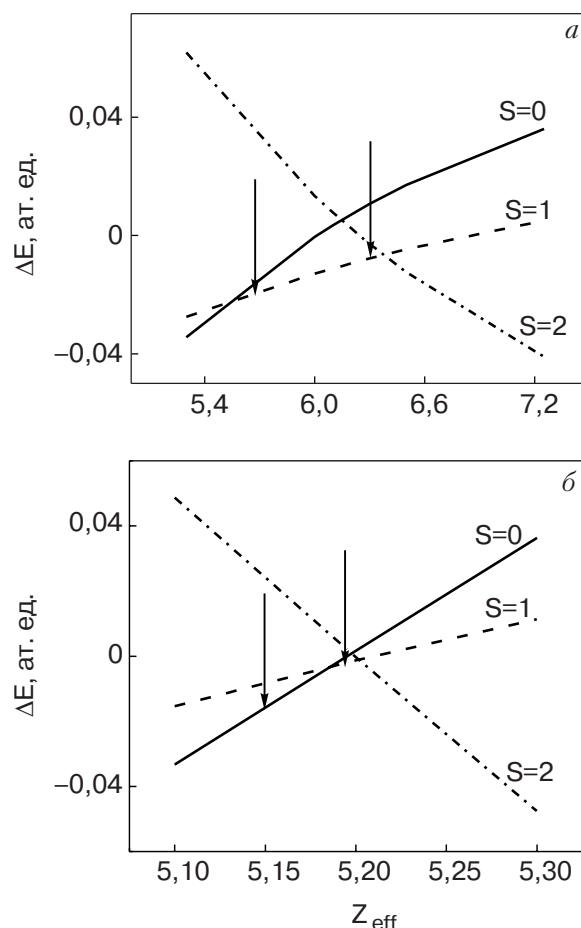


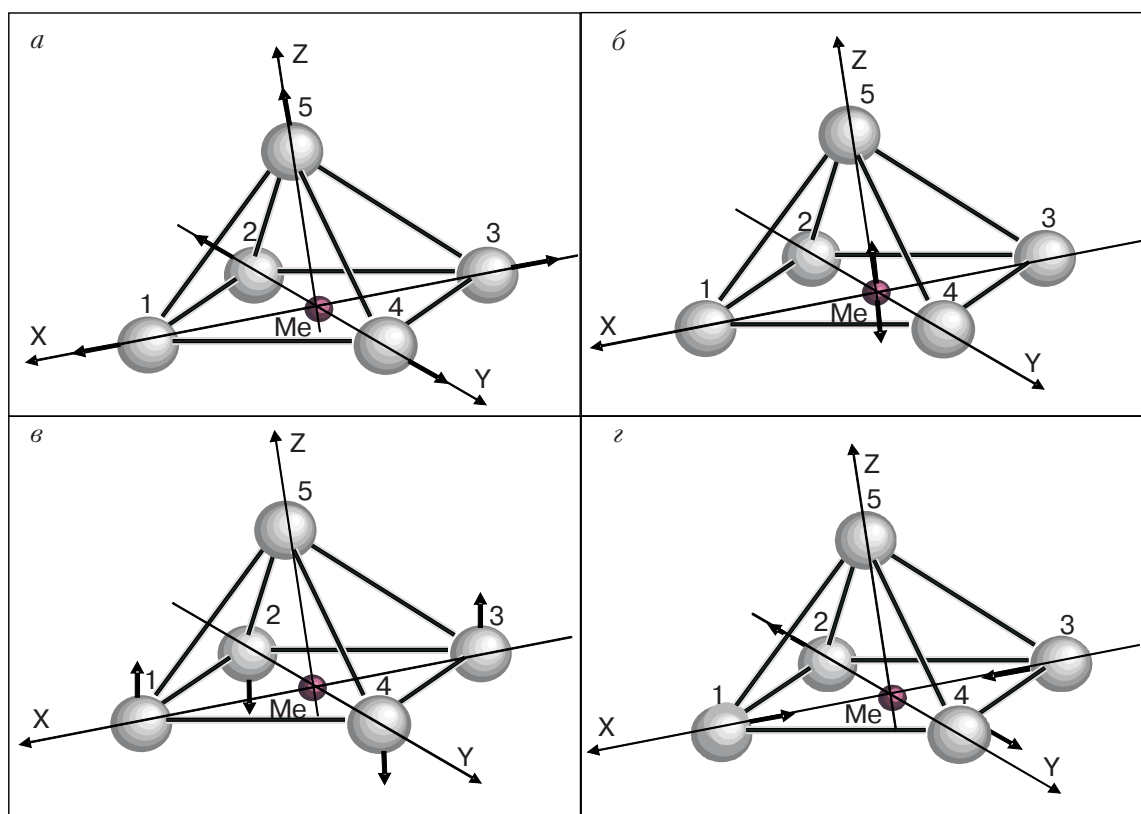
Рис. 1. Зависимости энергий электронных уровней центрального иона ΔE , отвечающих различным спиновым состояниям, от величины эффективного заряда Z_{eff} иона металла в правильной пирамиде для электронной конфигурации $3d^6$ (а) и $3d^4$ (б). Расстояние металл–кислород равно 1,95 Å.

объем без изменений. К первым относятся смещения типа breathing-mode. Ко вторым — смещения центрального иона вдоль оси Z , смещения ян-теллеровского типа, а также искажения типа гофрировки плоскости (рис. 2).

Расчеты основного спинового состояния иона металла в зависимости от величины смещений ионов кислорода показали, что различные виды искажений лигандного комплекса приводят к различным сценариям поведения термов, соответствующих трем основным спиновым состояниям (рис. 3–6).

Теоретическая модель

Рассмотрим неорганический координационный комплекс MeO_5 , состоящий из пяти ионов кислорода, расположенных в вершинах пирамиды, и центрального иона с электронной конфигурацией $3d^4$ ($3d^6$), находящегося в базовой плоскости пирами-


 Рис. 2. Типы смещений ионов, образующих комплекс MeO_5 .

ды. Центральный ион будем рассматривать с учетом его внутренней структуры, а лиганды – как неподвижно закрепленные точечные заряды – источники внешнего электростатического поля. В рамках такой модели основной эффект взаимодействия центрального иона и лигандов заключается в расщеплении энергетических уровней (термов) центрального иона $2S+1L$ на ряд кристаллических термов $2S+1\Gamma$, а также в смешивании термов одинаковой симметрии и мультиплетности ($2S+1L\Gamma - 2S+1L'\Gamma$).

Гамильтониан многоэлектронного атома в кристаллическом поле можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V, \quad (1)$$

где \mathcal{H}_0 включает в себя операторы кинетической энергии электронов и ядра центрального иона, а также электростатическое взаимодействие электронов остова между собой и валентными d -электронами; $V = V_{ee} + V_{SO} + V_{CF}$ представляет собой сумму операторов межэлектронного V_{ee} и спин-орбитального V_{SO} взаимодействий d -электронов, а также их взаимодействия с электростатическим полем лигандов V_{CF} . Оценка вкладов перечисленных взаимодействий показала, что для переходных металлов $V_{SO} \ll V_{CF} + V_{ee}$. Это позволило в качестве оператора возбуждения ограничиться оператором $V =$

$= V_{CF} + V_{ee}$, который для иона с электронной конфигурацией $3d^4(3d^6)$ имеет вид

$$V = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{4(6)} \frac{eq_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \sum_{i>j}^{4(6)} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где N – число лигандов, \mathbf{r}_k – радиус-вектор иона с зарядом q_k .

Для расчета собственных значений оператора $V_{CF} + V_{ee}$ выберем полную (для рассматриваемой электронной конфигурации) систему многоэлектронных волновых функций нулевого приближения. В связи с тем, что нас интересует взаимное расположение термов, отвечающих различным спиновым состояниям, будем исходить из схемы среднего кристаллического поля [31,32] и в качестве базисных функций выберем собственные функции атомного гамильтониана $\Psi(\gamma S L M_S M_L)$ конфигурации $3d^4(3d^6)$ в приближении раселл-саундерсовской связи. Заметим, что для рассматриваемых электронных конфигураций имеется 16 термов различной мультиплетности, соответствующих 210 состояниям [33]. Основным термом является пятикратно вырожденный по орбитальному моменту терм 5D . Учет взаимодействия центрального иона с лигандным окружением приводит к взаимодействию

термов одинаковой симметрии и мультиплетности, и матрица возмущения $V = V_{CF} + V_{ee}$ распадается на три независимых блока размерностью 5×5 , 45×45 и 50×50 . Первый блок соответствует терму 5D со спином $S = 2$, два других – термам со спином $S = 1$ и $S = 0$ соответственно. Матричные элементы возмущения имеют вид

$$V_{\mu\nu} = \langle \Psi(\gamma S L M_S M_L) | V | \Psi(\gamma' S' L' M_S' M_L') \rangle, \quad (3)$$

где волновые функции термов $\Psi(\gamma S L M_S M_L)$ представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций $\Phi(1, 2, \dots, 4(6))$ (цифрами обозначены одноэлектронные волновые функции $\psi_i(nl m_l m_s)$ для каждого из валентных $3d$ -электронов). Индексы μ и ν пробегает значения, соответствующие размерностям рассчитываемых блоков. В качестве одноэлектронных волновых функций были взяты водородоподобные волновые функции с эффективным параметром $\alpha = Z_{\text{eff}}/na_0$ (n – главное квантовое число, a_0 – борковский радиус). Таким образом, матричные элементы (3) возмущения V , а следовательно, собственные значения соответствующих систем секулярных уравнений зависят от величины Z_{eff} , зарядов лигандов q_k и набора координат лигандов \mathbf{r}_k . Таким образом, кроме значений длин и углов, характеризующих Me–O связи, а также зарядов лигандов появляется еще один эффективный параметр – Z_{eff} , позволяющий неявно учесть влияние лигандного окружения на состояние иона металла.

В заключение необходимо отметить, что изменение эффективного заряда иона металла Z_{eff} оказывает значительно более сильное влияние на изменение величины ковалентности связи, чем изменение заряда лиганда q_i . Поэтому в дальнейшем будем считать заряд лиганда постоянным и равным -2 , а величину эффективного заряда Z_{eff} и координаты лигандов – переменными.

Обсуждение результатов

Кривые на рис. 1 демонстрируют изменения нижайших электронных уровней, соответствующих различным спиновым состояниям центрального иона, в зависимости от величины эффективного заряда для электронных конфигураций $3d^6$ (рис. 1,а) и $3d^4$ (рис. 1,б). В качестве стартовой модели рассмотрим правильную пирамиду с расстояниями металл–кислород равными $1,95 \text{ \AA}$ для обеих конфигураций. Отметим, что при фиксированной электронной конфигурации свободного иона Me величины Z_{eff} для различных ионов будут разными. Например, для электронной конфигурации $3d^6$ Z_{eff} для иона Fe^{2+} равен $6,25$, тогда как для иона Co^{3+}

$Z_{\text{eff}} = 7,25$. В случае конфигурации $3d^4$ иону Mn^{3+} соответствует $Z_{\text{eff}} = 5,95$, иону Cr^{2+} – $Z_{\text{eff}} = 4,95$. (Значения эффективных зарядов свободных ионов рассчитаны по правилам Слэтера [34].) Рисунок 1 показывает, что по мере уменьшения величины эффективного заряда обе системы испытывают серию переходов между спиновыми состояниями центрального иона: HS → IS → LS. При заданной длине связей металл–кислород ($1,95 \text{ \AA}$) IS состояние как основное реализуется для обеих конфигураций, но значительно больше в случае $3d^6$ -конфигурации. В первом случае достаточно изменения величины эффективного заряда в пределах $0,4\%$ для перехода в низкоспиновое состояние, тогда как во втором необходимы изменения в пределах 13% . Таким образом, состояние со спином $S = 1$ для конфигурации $3d^4$ является менее устойчивым по отношению к изменению степени ковалентности связи.

Точки $Z_{\text{eff}} = 6,38$ и $Z_{\text{eff}} = 5,56$ для $3d^6$ на рис. 1,а, а также $Z_{\text{eff}} = 5,2$ и $Z_{\text{eff}} = 5,15$ для $3d^4$ на рис. 1,б являются точками случайного вырождения. Следовательно, как только эффективный заряд центрального иона становится равным одному из этих значений, то незначительные изменения величины кристаллического поля могут привести к флуктуациям спинового состояния системы. Заметим, что эти изменения могут инициироваться различными искажениями кристаллической структуры комплекса.

Исследуем устойчивость основного спинового состояния иона металла по отношению к величине и симметрии искажений лигандного окружения для заданных значений эффективного заряда Z_{eff} , отмеченных на рис. 1 стрелками. Так как предметом исследования является эволюция спинового состояния под действием искажений лигандного комплекса, то выбор значений эффективного заряда определялся близостью к точкам случайного вырождения. Рассмотрим два типа искажений комплекса MeO_5 : смещения атомов, приводящие к изменению объема пирамиды; смещения, оставляющие исходный объем без изменений. Первый тип искажений есть смещения типа breathing-mode (рис. 2,а). Ко второму типу относятся смещения центрального иона вдоль оси Z (рис. 2,б); искажения типа гофрировки плоскости (рис. 2,в); смещения ян-теллеровского типа (рис. 2,з).

Исследуем влияние искажений типа breathing-mode на поведение и взаимное расположение уровней энергии центрального иона, отвечающих различным спиновым состояниям. Предварительно заметим, что такого типа искажения моделируют явление теплового сжатия/расширения решетки при изменении температуры, а также гидростатическое сжатие. На рис. 3 показаны энергетические уровни

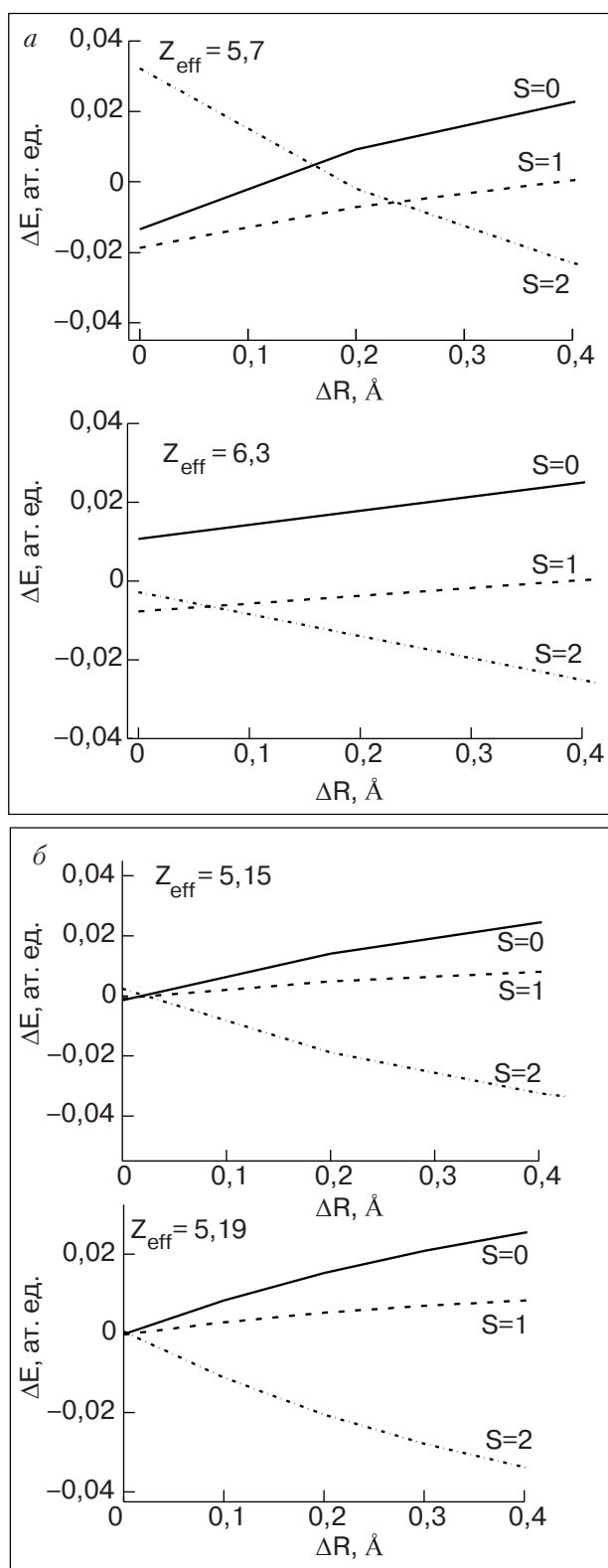


Рис. 3. Зависимости энергий нижайших спиновых состояний центрального иона ΔE от величины однородного расширения ΔR для различных значений эффективного заряда в случае конфигурации $3d^6$ (а) и конфигурации $3d^4$ (б).

иона Me , зависящие от величины однородного расширения ΔR . Такие искажения сопровождаются

увеличением объема пирамиды. Зависимость относительного изменения объема пирамиды от величины однородного расширения ΔR выражается равенством $\Delta V/V = 3(\Delta R/R)$. Расчеты показывают, что величина эффективного заряда определяет величину ΔR и, следовательно, ΔV , которая необходима для изменения спинового состояния иона металла. Видно, что для конфигурации $3d^6$ при $Z_{\text{eff}} = 5,7$ необходимо увеличить объем пирамиды приблизительно на треть, тогда как при $Z_{\text{eff}} = 6,3$ увеличение объема пирамиды должно составлять менее 10% (рис. 3,а) от первоначального, чтобы состояние среднего спина $S = 1$ сменилось высокоспиновым $S = 2$. В случае же конфигурации $3d^4$ требуется ничтожное изменение объема пирамиды $\Delta R \sim (0-3)\%$ (рис. 3,б), для того чтобы установился порядок следования термов, характерный для свободного иона. Очевидно, что в случае конфигурации $3d^4$ и для больших значений величины эффективного заряда для конфигурации $3d^6$ увеличение объема пирамиды приводит к уменьшению взаимодействия между центральным ионом и лигандами, т.е. к уменьшению величины кристаллического поля. Таким образом, энергия Δ_{ex} для d -электронов становится больше, чем Δ_{CF} , и связанная с этим перестройка электронного спектра приводит к тому, что высокоспиновое состояние становится основным.

Рассмотрим влияние других типов искажений на взаимное расположение термов центрального иона. В первую очередь исследуем влияние смещения центрального иона по отношению к базовой плоскости пирамиды (см. рис. 4). Отметим, что в реальных соединениях, содержащих пирамидальные металлооксидные комплексы, как правило, ион металла смещен внутрь пирамиды. Этот вид искажений не изменяет ни величины объема комплекса, ни его симметрии, но изменяет степень ковалентности связей $Me-O$ за счет перераспределения электронной плотности. Направление движения иона металла определяет характер изменения величины кристаллического поля. Смещение иона в положительном направлении оси Z пирамиды приводит к увеличению кристаллического поля, в отрицательном – к его уменьшению. В связи с этим следовало бы ожидать переходы системы от состояния со спином $S = 1$ к состояниям с $S = 0$ и $S = 2$ при смещениях иона металла в положительном и отрицательном направлениях соответственно. Действительно, подобное поведение термов наблюдается для $Z_{\text{eff}} = 5,7$ (см. рис. 4,а). Небольшое смещение центрального иона (0,02–0,05 Å) в направлении апексного кислорода переводит систему в состояние со спином $S = 0$. Состояние среднего спина реализуется при смещении иона Co в противоположном направлении в преде-

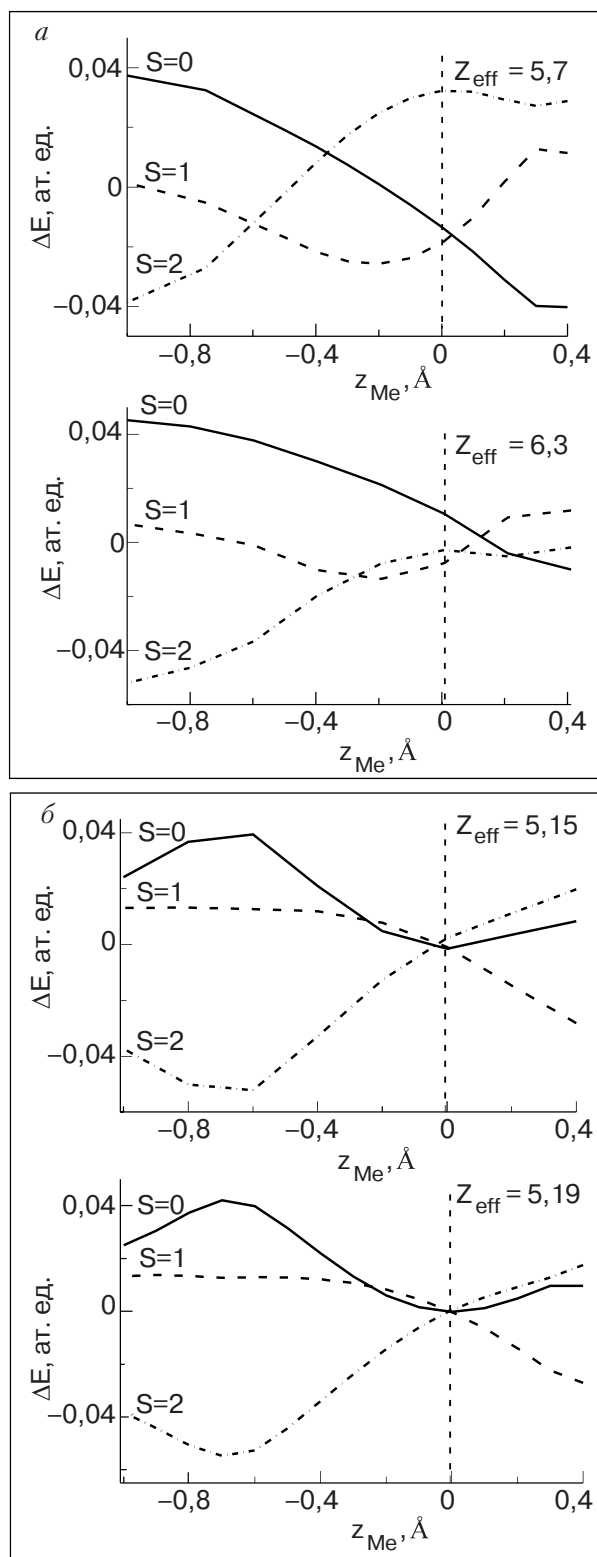


Рис. 4. Зависимость энергетических уровней ΔE центрального иона, отвечающих различным спиновым состояниям, от величины смещения центрального иона Z_{Me} по отношению к базовой плоскости для различных величин эффективного заряда для конфигураций $3d^6$ (а) и $3d^4$ (б).

лах 0,6 Å, после чего устанавливается высокоспиновое состояние. Данный расчет вполне согласуется с расчетами, проведенными в работе [21]. Авторы показали, что среднеспиновое состояние реальной кристаллической структуры Sr_2CoO_3Cl стабилизируется путем смещения иона Co^{3+} вдоль оси пирамиды. Рассчитанная методом LDA+U критическая величина такого смещения равна 0,15 Å.

При большей величине эффективного заряда ($Z_{eff} = 6,3$) картина чередования основных уровней более сложная. Видно, что, стартуя с состояния среднего спина, система переходит в высокоспиновое состояние при смещении иона металла во вне пирамиды, тогда как смещение иона в противоположном направлении приводит к каскаду спиновых переходов $IS \rightarrow HS \rightarrow LS$. Аналогичной особенностью, но в значительно меньшем интервале смещений иона металла, обладают уровни конфигурации $3d^4$ (рис. 4,б). Область среднеспинового состояния для конфигурации $3d^4$ вырождается практически до нуля, так что незначительные смещения в обоих направлениях инициируют переходы типа $HS \rightarrow LS \rightarrow IS$ ($Z_{eff} = 5,15$) либо $HS \rightarrow IS$ ($Z_{eff} = 5,19$).

Для того чтобы объяснить аномальный ход кривых на рис. 4,а определим тип волновой функции, описывающей нижайшее спиновое состояние. Известно [35], что расщепление термина 5D кристаллическим полем неискаженной пирамиды приводит к тому, что основным является двукратно вырожденный уровень, описываемый волновыми функциями типа d_{xz} и d_{yz} . Первым возбужденным уровнем является терм d_{xy} , а затем следуют d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ соответственно. При смещении иона Me в том или ином направлении вдоль оси Z симметрия кристаллического поля не изменяется, однако изменяются длины $Me-O$ связей, что приводит к перераспределению электронной плотности комплекса. Таким образом, при неизменном характере расщепления уровней меняется их взаимное расположение внутри термина. В случае, когда ион металла находится в точке с координатой $z_{Me} = -0,6$ Å, реализуется состояние со спином $S = 2$, описываемое волновой функцией типа d_{z^2} . Действительно, максимумы электронной плотности функции d_{z^2} , как и $d_{x^2-y^2}$, расположены вдоль координатных осей, поэтому увеличение длин связей $Me-O$ приводит к тому, что d -электроны иона металла испытывают меньшее электростатическое отталкивание от лигандов, чем в том случае, когда он находится в центре базисной плоскости пирамиды. Следовательно, состояние, описываемое волновой функцией типа d_{z^2} , становится основным, а уровень значительно понижается. Волновые функции типа d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не испытывают больших изменений, так как максимумы

электронной плотности этих функций расположены в областях между осями координат. Смещение иона Me в направлении апексного кислорода приводит к дальнейшему перераспределению электронной плотности комплекса и при $z_{\text{Me}} = -0,2 \text{ \AA}$ происходит переход в состояние со спином $S = 1$. Высокоспиновое состояние снова становится основным, когда $z_{\text{Me}} = 0,14 \text{ \AA}$, а нижайший двукратно вырожденный уровень теперь описывается волновыми функциями вида d_{yz} и d_{xz} . Очевидно, что смещение иона металла сопровождается аналогичными преобразованиями внутри термов, отвечающих спиновым состояниям $S = 1$ и $S = 0$, хотя эти изменения труднее интерпретировать. Дальнейшее смещение центрального иона в точку с координатой $z_{\text{Me}} = 0,4 \text{ \AA}$ делает невыгодным высокоспиновое состояние: основным становится состояние со спином $S = 0$, а первым возбужденным – высокоспиновый уровень, описываемый волновой функцией типа d_{xy} . Следует подчеркнуть, что нижайшее высокоспиновое состояние центрального иона описывается волновыми функциями, имеющими различную симметрию в зависимости от положения иона металла. Этот факт объясняет нелинейный ход кривых на рис. 4.

В заключение заметим, что отличительной особенностью конфигурации $3d^4$ является стабилизация среднеспинового состояния при смещении иона металла внутрь пирамиды. Такое поведение термов, по-видимому, является характерным для данной конфигурации, так как увеличение значения Z_{eff} не приводит к каким-либо существенным различиям.

Далее рассмотрим, как влияют на спиновое состояние металлического иона искажения типа гофрировки плоскости (см. рис. 5). Смещения лигандных ионов такого типа не приводят к изменению размера комплекса, но понижают его симметрию. Сравнение рис. 5,а и 5,б показывает, что термы рассматриваемых конфигураций по-разному реагируют на данный тип смещений лигандов. В случае конфигурации $3d^6$ величина расщепления уровней, отвечающих разным спиновым состояниям, под действием таких искажений уменьшается для $Z_{\text{eff}} = 5,7$, тогда как при большем значении Z_{eff} , напротив, растет. В случае конфигурации $3d^4$ величина расщепления кристаллическим полем растет вне зависимости от величины эффективного заряда. Необходимо отметить, еще одну нетривиальную особенность этого типа искажений для конфигурации $3d^6$. При $Z_{\text{eff}} = 5,7$ снова наблюдается серия переходов $IS \rightarrow LS \rightarrow HS$, как и для смещений иона металла вдоль оси пирамиды. Поведение термов при более высоком значении эффективного заряда традиционно: состояние со спином $S = 1$ сменяется высокоспиновым состоянием ($S = 2$). Характерным яв-

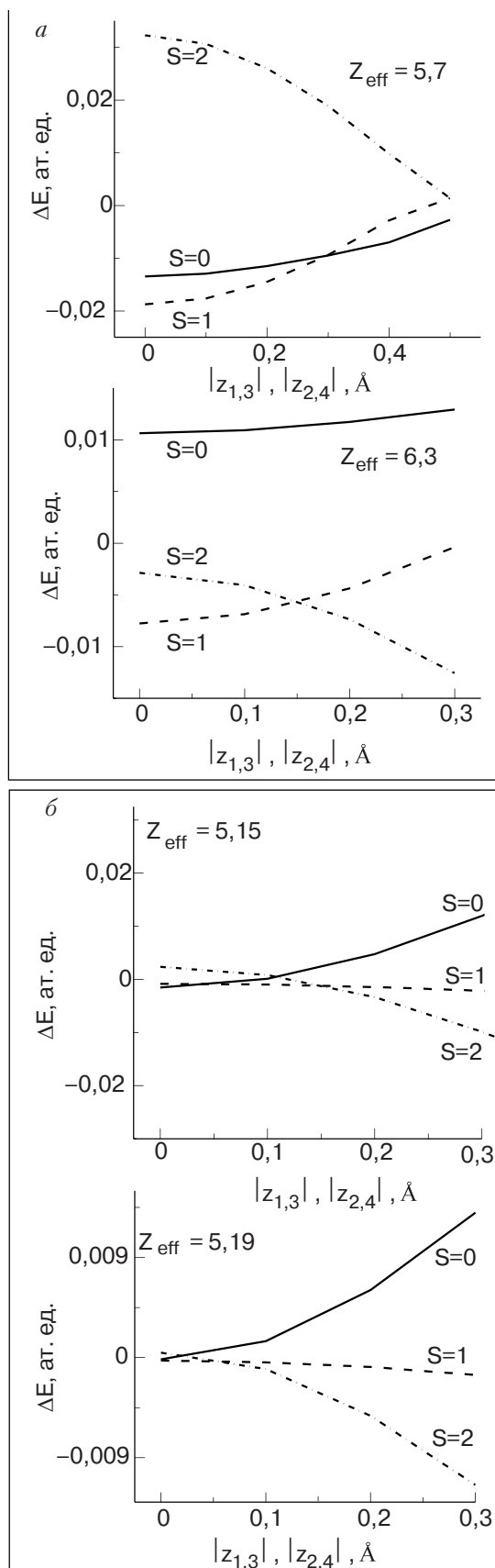


Рис. 5. Зависимость энергетических уровней центрального иона ΔE , отвечающих различным спиновым состояниям, от величины смещений типа гофрировки плоскости для различных величин эффективного заряда для конфигураций $3d^6$ (а) и $3d^4$ (б).

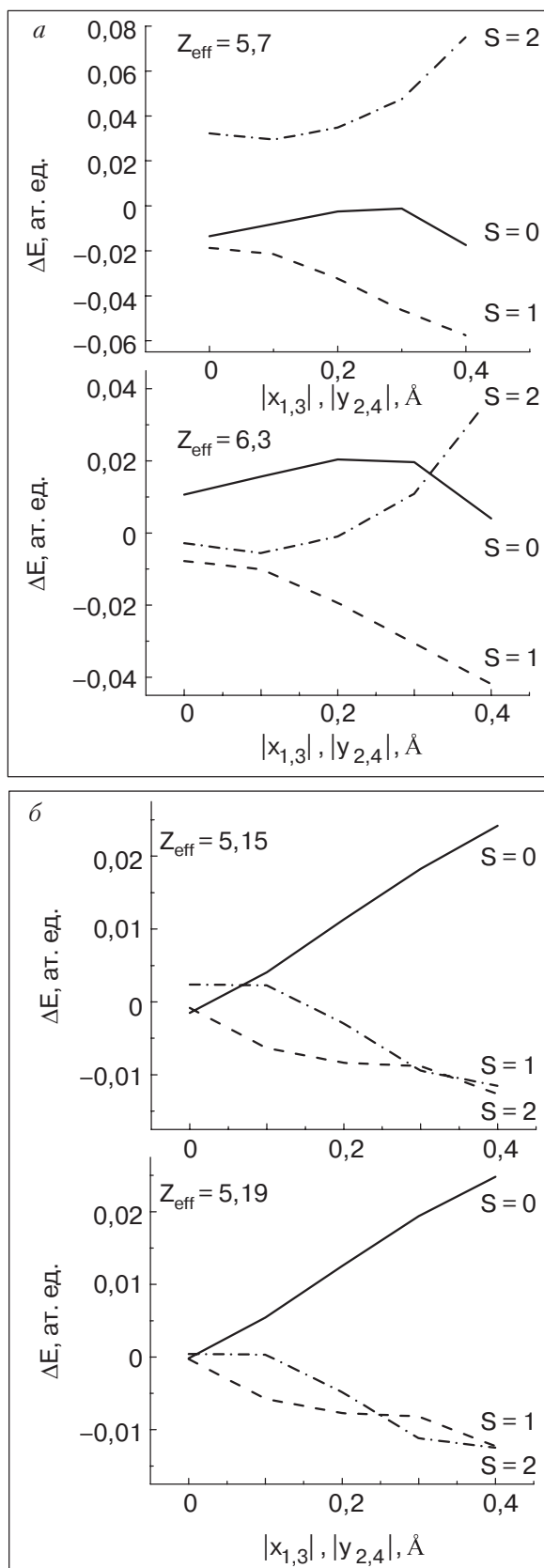


Рис. 6. Зависимость энергетических уровней центрального иона ΔE , отвечающих различным спиновым состояниям, от величины смещений ян-теллеровского типа для различных величин эффективного заряда для конфигураций $3d^6$ (а) и $3d^4$ (б).

ляется и поведение термов конфигурации $3d^4$: с ростом степени гофрировки плоскости низкоспиновое состояние сменяется среднеспиновым, а затем – высокоспиновым состоянием. При этом увеличение значения Z_{eff} приводит лишь к уменьшению области стабильности среднеспинового состояния.

Наконец, последний вид искажений, который мы исследовали – это искажения ян-теллеровского типа (рис. 6). Смещения атомов такого сорта также не приводят к изменению объема комплекса, но, как и искажения типа гофрировки плоскости, существенно понижают его симметрию, так как базовая плоскость трансформируется в ромб. Связи $\text{Me}-\text{O}$ вдоль диагоналей ромба становятся неэквивалентными, следовательно, искажения ян-теллеровского типа приводят к увеличению степени ковалентности в одном направлении и уменьшению ее в другом. Рисунок 6,а показывает, что термы конфигурации $3d^6$ обладают характерной особенностью – спиновое состояние $S = 1$ является основным для любых искажений ян-теллеровского типа.

Увеличение Z_{eff} приводит к понижению уровня, соответствующего спину $S = 2$, и, в конечном итоге, – к традиционному хундовскому заселению уровней для неискаженной и слабо искаженной пирамиды. Напротив, уменьшение Z_{eff} понижает уровень со спином $S = 0$, так что при $Z_{\text{eff}} < 5,7$ низкоспиновое состояние становится основным. Характерным является и поведение термов конфигурации $3d^4$. Видно (см. рис. 6,б), что вне зависимости от того, с какого состояния система стартовала, она претерпевает ряд переходов типа $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS} \rightarrow \text{IS}$ (для $Z_{\text{eff}} = 5,15$) и $\text{IS} \rightarrow \text{HS} \rightarrow \text{IS}$ (для $Z_{\text{eff}} = 5,19$). По-видимому, природа таких переходов лежит в чередовании термов, аналогичном смещению иона металла вдоль оси пирамиды.

В заключение необходимо отметить, что в реальных слоистых кобальтатах ионы Co^{3+} , расположенные в базовых плоскостях пирамид, находятся в состоянии со спином $S = 1$ в температурном диапазоне 50–400 К. При этом искажения, которыми можно моделировать температурные трансформации пирамидальных комплексов, относятся преимущественно к ян-теллеровскому типу.

Заключение

Расчет основного спинового состояния иона металла в зависимости от величины смещений ионов кислорода показал, что различные виды искажений лигандного комплекса приводят к различным сценариям поведения термов, соответствующих трем основным спиновым состояниям $3d$ -иона.

1. Спиновое состояние координационного комплекса MeO_5 с ионом металла конфигурации $3d^6$

является наиболее чувствительным к искажениям типа breathing-mode. Достаточно незначительного расширения пирамиды ($\sim 0,3\%$), чтобы установился порядок следования термов, соответствующий правилу Хунда. При этом величина эффективного заряда не играет определяющей роли. Напротив, для комплекса, содержащего ион металла с $3d^6$ -конфигурацией, Z_{eff} играет важную роль: при больших значениях Z_{eff} комплекс становится более чувствительным к однородному тепловому расширению/сжатию пирамиды.

2. Поведение электронных подсистем $3d^6$ - и $3d^4$ -конфигураций демонстрирует существенные различия при смещении иона Me из базовой плоскости внутрь пирамиды. В первом случае реализуется низкоспиновое состояние, тогда как во втором, вне зависимости от величины Z_{eff} , – состояние среднего спина. Это состояние может оставаться стабильным при смещениях иона металла в ту или иную сторону $\sim 30\%$ от первоначальной длины связей для конфигурации $3d^6$ и $\sim 1\%$ для конфигурации $3d^4$.

3. При искажениях типа гофрировки плоскости состояние среднего спина остается основным при изменении длины связей в пределах 3–7% для $3d^4$ -конфигурации и 7–14% для конфигурации $3d^6$. Увеличение значения Z_{eff} приводит к уменьшению области стабильности среднеспинового состояния для обеих конфигураций.

4. Наиболее интересной особенностью поведения спинового состояния иона металла в пирамидальном комплексе является стабилизация состояния среднего спина ян-теллеровскими искажениями в случае $3d^6$ -конфигурации в широком диапазоне изменения величины эффективного заряда. Данная ситуация вполне соответствует реальному поведению слоистых кобальтитов при нагревании.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта INTAS 01-0278.

1. P.M. Raccah and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B155**, 932 (1967).
2. M.A. Senaris-Rodriguez and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
3. R.H. Potze, G.A. Sawatskii, and M. Abbate, *Phys. Rev.* **B51**, 11501 (1995).
4. M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B54**, 5309 (1996).
5. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev.* **B56**, 1290 (1997).
6. W.S. Kim, E.O. Chi, H.S. Choi, N.H. Hur, S.-J. Oh, and H.-C. Ri, *Solid State Commun.* **116**, 609 (2000).
7. F. Fauth, E. Suard, and V. Caignaert, *Phys. Rev.* **B65**, 060401 R (2001).

8. H. Kusuya, A. Machida, Yu. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3577 (2001).
9. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, and M. Goiran, *J. All. and Comp.* **323–324**, 468 (2001).
10. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevchi, *Phys. Rev.* **B66**, 020402 (2002).
11. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, and M.A.G. Aranda, *Phys. Rev.* **B65**, 180405 (R) (2002).
12. S. Roy, M. Khan, Y.Q. Guo, J. Craig, and N. Ali, *Phys. Rev.* **B65**, 064437 (2002).
13. P.G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B66**, 094408 (2002).
14. D.D. Khalyavin, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, I.O. Troyanchuk, A. Furrer, P. Allenspach, H. Szymczak, and R. Szymczak, *Phys. Rev.* **B67**, 214421 (2003).
15. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B69** 134409 (2004).
16. V.P. Gnezdilov, Yu. G. Pashkevich, P. Lemmens, K.-Y. Choi, G. Guntherodt, S.V. Shiryayev, G.G. Bychkov, and S.N. Barilo, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1269 (2003).
17. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 967 (1997).
18. H. Takahashi, F. Munakata, and M. Yamanaka, *Phys. Rev.* **B57**, 15211 (1998).
19. M. Zuang, W. Zhang, An Hu, and N. Ming, *Phys. Rev.* **B57**, 13655 (1998).
20. I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev.* **B68**, 235113 (2003).
21. Z. Hu, Hua Wu, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C.T. Chen, and L.H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
22. K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).
23. H. Wu, *Phys. Rev.* **B62**, R11953 (2000).
24. I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, T.K. Solovykh, H. Szymczak, Q. Huang, and J.W. Lynn, *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 2485 (2000).
25. S.K. Kwon, J.H. Park, and B.I. Min, *Phys. Rev.* **B62**, R14637 (2000).
26. T. Vogt, P.M. Woodward, P. Karen, B.A. Hunter, P. Henning, and A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2969 (2000).
27. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, and A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, K. Ohoyama, and A. Nakamura, *Phys. Rev.* **B61**, R13325 (2000).
28. H. Wu, *Phys. Rev.* **B64**, 092413 (2001).
29. R.E. Watson, and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **134**, A1526 (1964).
30. С.С. Бацанов, Р.А. Звягин, *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов*, Наука, Москва (1966).

31. H. Bethe, *Ann. Phys.* **3**, 133 (1929).
32. С.В. Вонсовский, С.В. Грум-Гржимайло, В.И. Черепанов, А.Н. Мень, Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов, А.Е. Никифоров, *Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой*, Наука, Москва (1969).
33. И.И. Собельман. *Введение в теорию атомных спектров*, Физматгиз, Москва (1963).
34. J. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
35. S. Nagakura, T. Nakajima, *Quantum Theory in Chemistry*, Iwanami Shoten Publishers (1979).

The spin state evolution of a $3d$ -ion in the pyramidal complex

E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova,
S.M. Orel, and Yu.G. Pashkevich

The spin state evolution of a $3d$ -ion, which is located in the pyramidal MeO_5 environment, has been studied. We consider the transition metal

ions with $3d^6$ - (Fe^{2+} , Co^{3+}), and $3d^4$ -configurations (Mn^{3+} , Cr^{2+}). The transformation of the spin states from $S = 0$ to $S = 1$ and $S = 2$ with varying the metallic ion effective charge Z_{eff} and displacing the oxygen ions was investigated. The spin state stability was examined depending on the magnitude and the symmetry of the ligand distortions. We studied the breathing like distortions, the displacement of the $3d$ -ion along the Z axis, the Jan-Teller like displacements of MeO_4 basic pyramidal plane, and the corrugation like MeO_4 plane displacements. It is shown that different distortions create different scenarios of the term behaviors, which correspond to the basic spin states. It is found the spin state of the MeO_5 coordination complex with the $3d^4$ -configuration of the metal ion is most sensible to the breathing-like distortions, while the Jan-Teller distortions stabilize the state with $S = 1$ for the $3d^6$ configuration.