

Генезис коллективных возбуждений в спектрах проводимости высших боридов RB_6 и RB_{12} с кооперативной структурной неустойчивостью¹⁾

М. А. Макрушин^{+*}, П. И. Арсеев[×], К. М. Красиков⁺²⁾, Л. С. Кадыров[°], Е. С. Жукова[°], Н. Е. Случанко⁺

⁺Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

^{*}Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[°]Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 17 октября 2022 г.

После переработки 13 февраля 2023 г.

Принята к публикации 14 февраля 2023 г.

Для описания аномалий в спектрах динамической проводимости высших боридов RB_6 и RB_{12} с ян-теллеровской структурной неустойчивостью предложена модель, основанная на дипольном характере воздействия согласованных колебаний решетки на электронный транспорт. Представлено сравнение результатов моделирования с экспериментальными спектрами, выполнены оценки параметров кристаллов.

DOI: 10.31857/S1234567823060095, EDN: qszlpr

1. Исследования оптической проводимости редкоземельных (РЗ) высших боридов RB_6 и RB_{12} позволили установить, что наряду с друдевской компонентой $\sigma(\omega)$ в этих металлах в инфракрасной (ИК) области частот $200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается дополнительный вклад значительной амплитуды, который может быть описан набором из 2–4 лоренцианов, отвечающих модели “переторможенных осцилляторов” [1–4]. В [5, 6] было показано, что в РЗ додекаборидах обнаруженные в спектрах $\sigma(\omega)$ коллективные моды возникают в условиях кооперативной ян-теллеровской (ЯТ) структурной неустойчивости жесткого борного ковалентного каркаса. В [7] ЯТ статические и динамические искажения были обнаружены в GdB_6 . В [1–4] было показано, что в высших боридовых RB_6 и RB_{12} значительная (70–90 %) часть зонных электронов участвует в этих коллективных возбуждениях. Кроме того, для LaB_6 в [1] было высказано предположение об определяющей роли неравновесных носителей заряда в достижении рекордных параметров термоэмиссии электронов в этом материале, традиционно используемом в качестве термокатодов в приборах и устройствах электронной техники [8, 9].

Поскольку феноменологический подход, используемый в [1–4] для моделирования коллективных мод в спектрах $\sigma(\omega)$, весьма ограничен и не учитывает реальных процессов, приводящих к аномалиям свойств RB_6 и RB_{12} , представляется важным предложить теоретическое описание механизмов, обуславливающих возникновение указанных особенностей ИК проводимости. Принимая во внимание, что динамический ЯТ-эффект в высших РЗ боридовых наблюдается вдоль выделенного направления (в RB_{12} , например, вдоль тригональной оси [5, 6]), кажется обоснованным использование одномерного приближения.

2. Для описания электронного транспорта воспользуемся уравнением Больцмана в τ -приближении

$$(\partial_t + (F_1 + F_2)\partial_p)(n_0 + \delta n) = -\frac{\delta n}{\tau}, \quad (1)$$

где n_0 – равновесная плотность распределения электронного газа, δn – неравновесная поправка, $F_1 = eE_0 e^{-i\omega t}$ – воздействие внешнего поля на электроны, $F_2 = eE_x$ – дипольная сила, действующая на электроны со стороны ионной компоненты в исследуемых высших боридовых. Отметим, что явный вид равновесного распределения n_0 в рамках задачи не имеет значения, важно лишь, что оно стационарное, причем функция достаточно быстро убывает с увеличением импульса.

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: krasikokirill@yandex.ru

Таблица 1. Параметры Друде вклада σ_0 и результата аппроксимации коллективных возбуждений соотношением (6)

	YbB ₆ (L1)	YbB ₆ (L2)	YbB ₆ (L3)	YbB ₆ (L4)	Y ^{nat} B ₆	LuB ₁₂
$\sigma_{DC}, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	160				27027	95000
$\gamma_D, \text{ см}^{-1}$	640				135	290
$a, \Omega^{-1} \text{ см}^{-4}$	-7.4×10^7	-2.13×10^9	-1.2×10^9	-6.1×10^9	-3.9×10^{15}	-1.33×10^{14}
$\omega_0, \text{ см}^{-1}$	136.3	281	481	657	528	400
$z, \text{ см}^{-1}$	39	189.6	94	178.1	27012	5366
$\gamma, \text{ см}^{-1}$	75.4	190	234	369.3	2289	965

Для описания динамики диполей используем феноменологическую модель гармонического осциллятора с затуханием в комплексной форме

$$M\ddot{x} + kx + \alpha\dot{x} = qE_0e^{-i\omega t}, \quad (2)$$

где x – координата (одномерный случай), M и q – масса и заряд диполя, k и α – феноменологические параметры, соответствующие коэффициентам жесткости и трения. Тогда дипольное поле определяется как

$$E_x = Qx = \frac{Qq}{M} \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2iz\omega}, \quad (3)$$

где Q – коэффициент пропорциональности, $\omega_0^2 = \frac{k}{M}$ – квадрат собственной частоты и $z_0^2 = \frac{\alpha}{2\sqrt{kM}}$ – параметр затухания колебаний. Решение уравнения (1) можно получить методом последовательных приближений, в котором обе силы и возмущения плотности рассматриваются, как поправки первого порядка, пропорциональные переменному электрическому полю: $\delta n \sim F \sim E \sim e^{-i\omega t}$. Оставляя слагаемые первого порядка, получаем

$$\left(-i\omega\delta n + (F_1 + F_2)\partial_p(n_0) \right) = -\frac{\delta n}{\tau}. \quad (1a)$$

Решение (1a) дает изменение распределения электронной плотности в виде

$$\delta n = -\tau\partial_p(n_0) \frac{F_1 + F_2}{1 - i\omega\tau}. \quad (4)$$

Реальная часть проводимости, полученная из условия для плотности тока $j(\omega) = \int \delta n(\omega) p dp$, имеет вид

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \sigma_0(\omega) \left(1 + \frac{(qQ/M)((\omega_0^2 - \omega^2) - 2\tau z\omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4z^2\omega^2} \right), \quad (5)$$

где $\sigma_0(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 + \omega^2\tau_D^2}$ – классическая проводимость в модели Друде, σ_{DC} и τ_D – проводимость на постоянном токе и время релаксации свободных носителей заряда соответственно. Поправка к проводимости (см. второе слагаемое в уравнении (5)) для даль-

нейшей аппроксимации экспериментальных кривых, полученных в [1–4], была представлена в виде

$$\text{Re}[\delta\sigma(\omega)] = \frac{a(\gamma(\omega_0^2 - \omega^2) - 2z\omega^2)}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4z^2\omega^2)(\gamma^2 + \omega^2)}, \quad (6)$$

где a – коэффициент пропорциональности, γ – скорость релаксации электронов, взаимодействующих с колебаниями решетки. Подчеркнем, что в обобщенном подходе время релаксации $\tau = 1/\gamma$ в поправке к проводимости, учитывающей взаимодействие, отличается от первоначального τ_D в друдевском вкладе. Отметим также, что предложенная модель позволяет учесть поправки, возникающие в более высоких порядках малости по полю E (см., например, раздел “Estimation of the lattice contribution to the optical conductivity” в дополнительных материалах). В частности, электрон-электронные эффекты и эффекты, возникающие при воздействии электронных плотностей на решетку, проявляются в 3-м и более высоких порядках. Вклады от слагаемых четных порядков отсутствуют в силу импульсной симметрии равновесного распределения электронов n_0 .

3. При моделировании в работе использовались экспериментальные спектры $\sigma(\omega)$, измеренные для LuB₁₂ [1], Gd_xLa_{1-x}B₆ [3] и YB₆ и YbB₆ [4], причем в [1, 3, 4] в результате анализа спектров проводимости путем вычитания друдевской компоненты были выделены вклады, отвечающие коллективным модам в указанных высших боридах. На рисунке 1a, b и c показаны результаты моделирования найденных в [1, 4] для YbB₆, YB₆, LuB₁₂ коллективных возбуждений в спектрах $\delta\sigma(\omega)$ неравновесной поправкой (6) к проводимости. Как видно из рис. 1a (см. также [4]), в спектре $\sigma(\omega)$ легированного полупроводника YbB₆ надежно разрешаются сразу несколько коллективных мод, поскольку в этом случае ЯТ-колебания слабо экранируются вследствие низкой концентрации носителей заряда. В таблице 1 представлены найденные в [1, 4] параметры σ_{DC} и τ_D классической модели Друде и результат моделирования коллективных возбуждений соотношением (6). Отметим, что при аппроксимации фиксировалась частота пика ω_0 , то-

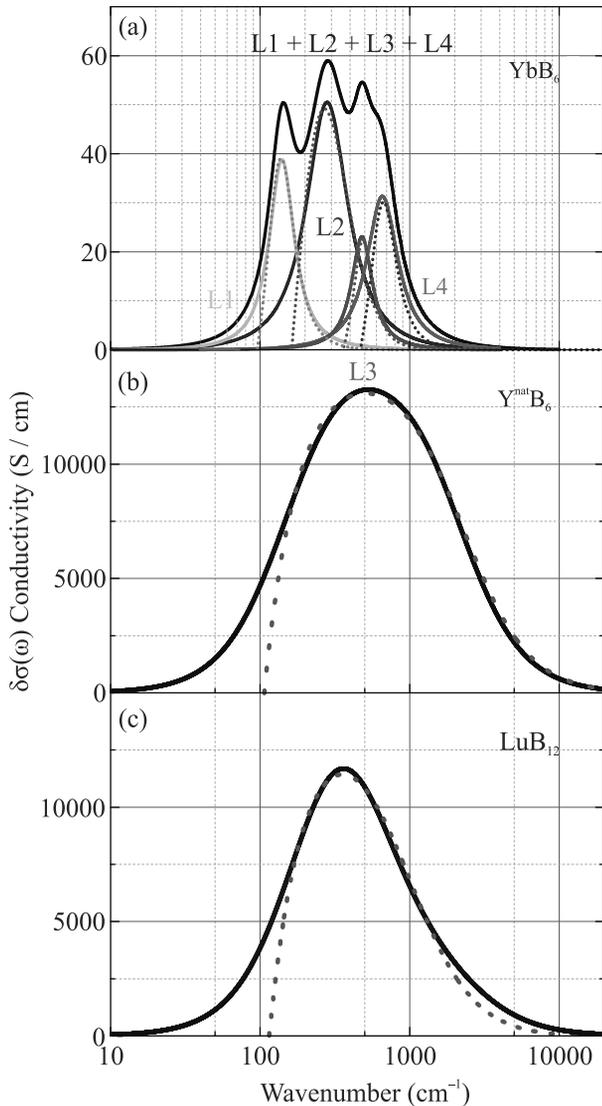


Рис. 1. (Цветной онлайн) Вклады коллективных возбуждений (черные линии), полученные вычитанием Друде компоненты $\sigma_0(\omega)$ из экспериментальных спектров оптической проводимости [1, 4] и модельные кривые (пунктирные линии), отвечающие поправке (6) для: (a) – YbB_6 , (b) – YB_6 и (c) – LuB_{12} . На панели (a) соотношением (6) аппроксимированы все четыре пика в $\delta\sigma(\omega)$

гда как остальные параметры рассматривались как свободные.

На рисунке 2a–f представлены результаты моделирования соотношением (6) коллективных возбуждений в спектрах $\sigma(\omega)$ соединений ряда $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ [3], а на рис. 3 приведены концентрационные зависимости параметров модели.

Очевидно, поправка к проводимости (6) достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры в широкой окрестности максимумов $\delta\sigma(\omega)$ (см. рис. 1, 2). Напротив, при низких частотах в моде-

ли (6) дополнительный вклад в результирующую проводимость становится отрицательным. Появление отрицательной поправки в низкочастотной области спектра в данной модели физически соответствует изменению полярности поля введенных диполей при отклике на низкочастотное внешнее поле. Однако отрицательный низкочастотный вклад не может быть по абсолютной величине больше друдевской компоненты, что свидетельствует об ограничениях используемой нами модели. Видимо, для более точной картины необходим учет нелинейности осциллятора, моделирующего ян-теллеровские моды. Также довольно грубым приближением является постулированное описание взаимодействия коллективных мод с электронами через появление дополнительного поля диполей, в то время, как более точно учтенное взаимодействие могло бы приводить к модели с зависящими от частоты эффективными параметрами $Q(\omega)$ и $a(\omega)$.

4. Отметим прежде всего, что в интервале составов $x(\text{Gd}) \sim 2\text{--}10\%$ в $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ наблюдается значительный рост параметров модели (6), что, по-видимому, свидетельствует об образовании колебательно связанных цепочек ионов Gd, приводя к резкому уменьшению размера (массы) борного колебательного кластера и, соответственно, частоты ω_0 коллективной моды. Действительно, при случайном распределении ионов Gd в $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, используя для оценки ожидаемой концентрации пар PЗ ионов соотношение из комбинаторики $n_{\text{Gd-Gd}} = x(1 - (1 - x)^z)$ ($z = 6$ – координационное число в простой кубической решетке), легко показать, что в диапазоне $x \sim 2\text{--}10\%$ наблюдается значительный рост количества коротких цепочек (пар) ионов Gd в матрице гексаборида (см. Дополнительные материалы), что согласуется с интервалом резких изменений $\omega_0(x)$ (см. рис. 3a).

Учитывая заметные различия постоянных решетки кубической структуры $a_c(\text{GdB}_6) \approx 4.111 \text{ \AA}$ и $a_c(\text{LaB}_6) \approx 4.156 \text{ \AA}$, формирование коротких цепочек ионов Gd в матрице $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ должно приводить к значительным структурным искажениям. Аргументы в пользу искажений решетки GdB_6 были представлены в [6], где было показано, что в этом соединении наблюдается переход к квантовому диффузионному режиму зарядового транспорта, когда длина свободного пробега носителей становится меньше постоянной решетки кубической структуры $a_c(\text{GdB}_6) \approx 4.1 \text{ \AA}$. Подчеркнем также, что в [10, 11] для GdB_6 были найдены максимальные в ряду гексаборидов величины среднеквадратичных атомных смещений и минимальные значения энергии квази-

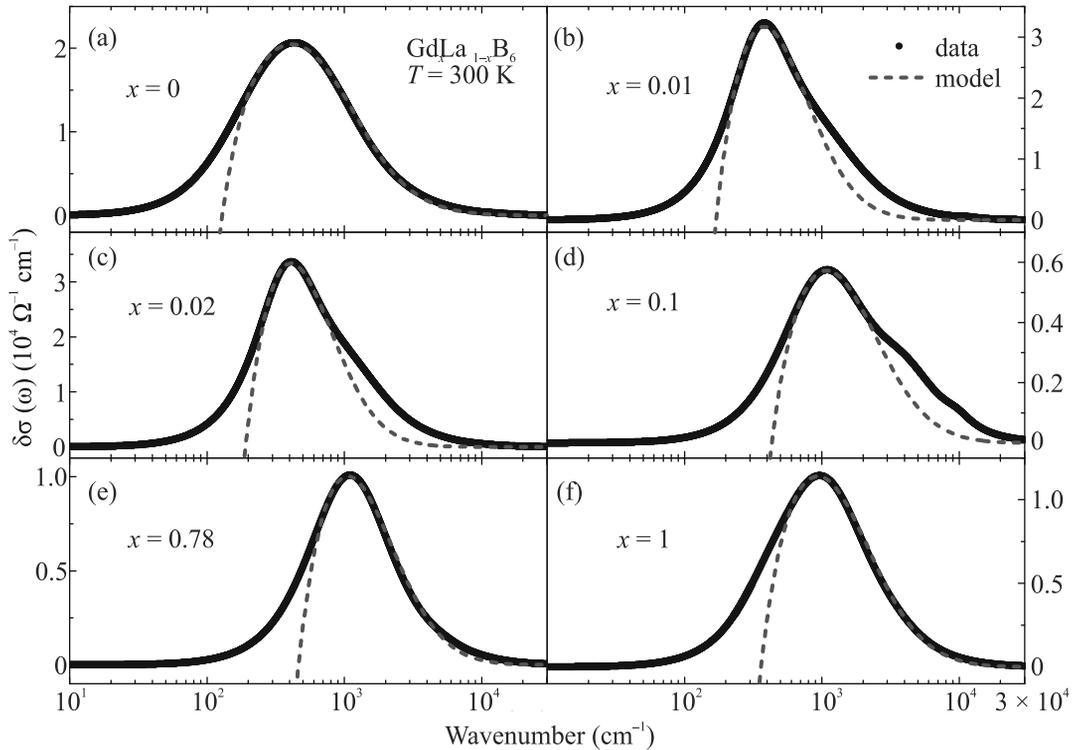


Рис. 2. (Цветной онлайн) Вклад коллективных возбуждений (черные линии), полученный вычитанием Друде компоненты $\sigma_0(\omega)$ из экспериментальных спектров оптической проводимости [3], и модельная кривая (пунктир), отвечающая поправке (6) для $Gd_xLa_{1-x}B_6$ различного состава: (a) – LaB_6 , (b) – $x = 0.01$, (c) – $x = 0.02$, (d) – $x = 0.1$, (e) – $x = 0.78$ и (f) – GdB_6

локальной моды РЗ ионов, характеризующие развитие структурной неустойчивости и близость к фазовому переходу 1-го рода. Кроме того, при анализе результатов неупругого рентгеновского рассеяния было показано [12], что уже при $T = 300$ К потенциал в окрестности иона Gd^{3+} становится ангармоническим и наблюдается значительное смягчение фононных мод. В [6, 13–15] были сделаны выводы о разупорядочении РЗ ионов в полостях кубооктаэдров B_{24} жесткого борного каркаса GdB_6 и о формировании колебательно связанных пар Gd-Gd. Таким образом, можно предположить, что именно значительные структурные искажения в решетке $Gd_xLa_{1-x}B_6$ в окрестности пар Gd-Gd и обусловленное ими разупорядочение являются причиной резкого изменения частоты коллективной моды в интервале составов $x(Gd) \sim 2\text{--}10\%$, модифицируя параметры модели (6) для неравновесной поправки к проводимости.

С использованием соотношения (6) из частоты коллективной моды может быть получена оценка параметров колебательного кластера, участвующего в коллективной моде. При этом для расчета приведенной массы осциллятора μ^* в додекабориде LuB_{12} нами использовалось среднее значение силовой кон-

станты $f = 1/2(f_{inter} + f_{intra}) \sim 160 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, где f_{intra} и f_{inter} отвечают взаимодействию в борном каркасе в кластерах B_{12} и между ними соответственно [16]. В результате для LuB_{12} с $\omega_0 = 400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1с и табл. 1) было получено значение $\mu^* \sim 60 M_B$ (M_B – масса атома бора), отвечающее 5-ти связанным кластерам B_{12} , что в направлении тригональной оси соответствует $\sim 15 \text{ \AA}$ (около 2-х постоянных решетки $a_c(LuB_{12}) \approx 7.5 \text{ \AA}$). Отметим, что в [17] из анализа спектров комбинационного рассеяния света в LuB_{12} для размера колебательного кластера было получено несколько большее значение $\sim 20 \text{ \AA}$ (~ 3 постоянных решетки). Указанное различие, по-видимому, свидетельствует об ограничениях используемого в настоящей работе одномерного приближения.

Аналогично нами были выполнены оценки приведенной массы колебательного кластера для $Gd_xLa_{1-x}B_6$. При этом значения силовых констант в ряду твердых растворов были получены из условия линейного уменьшения $f(Gd_xLa_{1-x}B_6)$ между значениями $f(LaB_6) = 182 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ и $f(GdB_6) = 163 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, найденными из анализа спектров комбинационного рассеяния в [18] для межборного взаимодействия в этих кристаллах

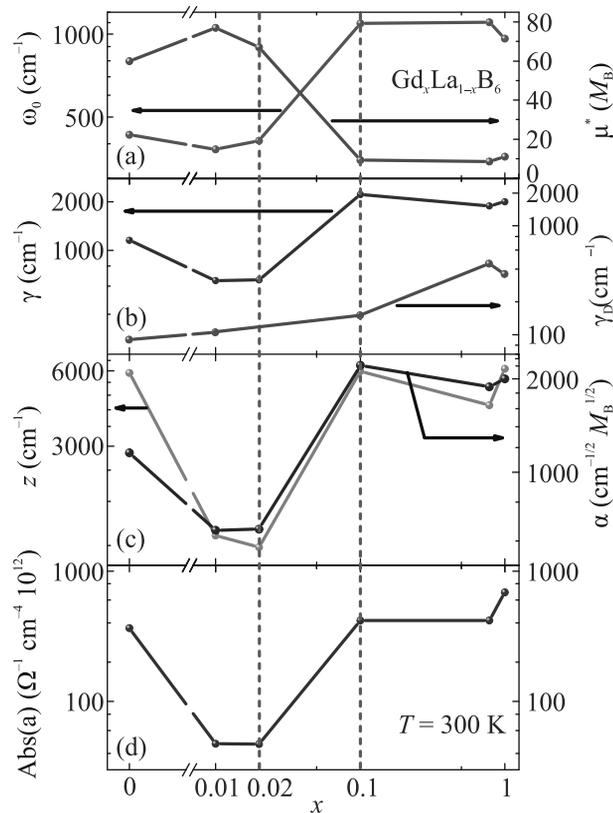


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а)–(д) – Параметры модели (6) для $Gd_xLa_{1-x}B_6$ различного состава x . Диапазон между вертикальными пунктирными линиями показывает область, отвечающую резкому росту концентрации Gd-Gd пар (см. Дополнительные материалы)

гексаборидов. Подчеркнем еще раз, что вычисления носят исключительно оценочный характер, поскольку нами используется одномерная модель без учета межионного взаимодействия в кристалле. Полученные массы μ^* колебательных кластеров приведены на рис. 3а (правая ось), на рис. 3б представлено сравнение скорости релаксации друдевских носителей $\gamma_D(x)$ и $\gamma(x)$ неравновесных электронов, взаимодействующих с колебаниями решетки. Как видно из рис. 3а, рост частоты коллективной моды в интервале составов $x(\text{Gd}) \sim 2\text{--}10\%$ отвечает уменьшению массы кластера μ^* в 6–8 раз, свидетельствуя о резком уменьшении его размера (см. также рис. 1 в дополнительных материалах). Отметим также, что в $Gd_xLa_{1-x}B_6$ скорость релаксации в друдевском канале $\gamma_D(x)$ оказывается в 2–5 раз ниже аналогичного параметра $\gamma(x)$, найденного для коллективной моды (см. рис. 3б). Столь значительное различие релаксационных характеристик, очевидно, свидетельствует о сильном электрон-фононном рассеянии в коллективной моде, определяемой поправкой (6). На рисунке 3с, наряду с коэффициентом затуха-

ния z , показаны также полученные нами оценки коэффициента трения α .

В завершении представляет интерес сравнить относительную долю неравновесных носителей, взаимодействующих с ионной компонентой (см. (6)), в общей концентрации электронов проводимости. С этой целью в работе использовалось оптическое правило сумм (см., например, [19]), интегрирование экспериментальных и модельных (6) спектров проводимости выполнялось для соединений LaB_6 , YB_6 , YbB_6 , GdB_6 , и LuB_{12} . Результаты анализа (см. табл. 2) свидетельствуют об определяющем вкладе от взаимодействующих носителей ($n_{\text{peak}}/(n_{\text{Drude}} + n_{\text{peak}}) > 60\%$) в зарядовый транспорт высших боридов с металлической проводимостью, тогда как для полупроводника YbB_6 доминирующей оказывается друдевская компонента.

Таблица 2. Относительная доля взаимодействующих с колебаниями решетки носителей (n_{peak}) к общему числу электронов проводимости ($n_{\text{Drude}} + n_{\text{peak}}$)

	LaB_6	YB_6	YbB_6	GdB_6	LuB_{12}
$n_{\text{peak}}/(n_{\text{Drude}} + n_{\text{peak}})$	65 %	87 %	17 %	63 %	62 %

5. Предложена одномерная модель для описания аномалий в спектрах динамической проводимости гексаборидов редкоземельных и переходных металлов (RB_6) и додекаборида LuB_{12} с кооперативной янтеллеровской структурной неустойчивостью кластеров бора. Используемый подход основан на учете дипольного характера воздействия на электроны проводимости со стороны ионной компоненты, участвующей в согласованных колебаниях борного каркаса. Получено соотношение для поправки к динамической проводимости. Представлено сравнение результатов моделирования с экспериментальными спектрами $\sigma(\omega)$, выполнены оценки размеров колебательных кластеров, скорости релаксации и коэффициента затухания в различных кристаллах RB_6 и RB_{12} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда # 22-22-00243.

Авторы признательны В. В. Глушкову и С. В. Демишеву за полезные дискуссии. Ленар Сагдатуллоевич Кадыров благодарит поддержку стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2021).

1. В. Р. Gorshunov, Е. S. Zhukova, G. A. Komandin, V. I. Torgashev, A. V. Muratov, Yu. A. Aleshchenko, S. V. Demishev, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, JETP Lett. **107**, 100 (2018); DOI:10.1134/S0021364018020029.

2. E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin, L. N. Alyabyeva, A. V. Muratov, Yu. A. Aleshchenko, M. A. Anisimov, N. Yu. Shitsevalova, S. E. Polovets, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *JETP Lett.* **110**, 79 (2019).
3. E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin, L. N. Alyabyeva, A. V. Muratov, Yu. A. Aleshchenko, M. A. Anisimov, N. Yu. Shitsevalova, S. E. Polovets, V. B. Filipov, V. V. Voronov, and N. E. Sluchanko, *Phys. Rev. B* **100**, 104302 (2019).
4. Н. Е. Случанко, Е. С. Жукова, Л. Н. Алябьева, Б. П. Горшунов, А. В. Мурагов, Ю. А. Алещенко, А. Н. Азаревич, М. А. Анисимов, Н. Ю. Шицевалова, С. Е. Половец, В. Б. Филипов, *ЖЭТФ* **163**, 172 (2023).
5. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, and V. S. Mironov, *Crystal structure of dodecaborides: Complexity in simplicity*, in *Rare-Earth Borides*, ed. by D. S. Inosov, Jenny Stanford Publishing, Singapore (2021), ch. 3, p. 293; <https://doi.org/10.48550/arXiv.2010.16239>.
6. O. N. Khrykina, A. P. Dudka, N. B. Bolotina, N. E. Sluchanko, and N. Yu. Shitsevalova, *Sol. State Sci.* **107**, 106273 (2020).
7. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, V. V. Glushkov, A. N. Azarevich, V. N. Krasnorussky, S. Gabani, N. Yu. Shitsevalova, A. V. Dukhnenko, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *Phys. Rev. B* **100**, 205103 (2019).
8. M. Bakr, R. Kinjo, Y. W. Choi, M. Omer, K. Yoshida, S. Ueda, M. Takasaki, K. Ishida, N. Kimura, T. Sonobe, T. Kii, K. Masuda, H. Ohgaki, and H. Zen, *Phys. Rev. Special Topics – Accelerators and Beams* **14**, 060708 (2011); DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.14.060708.
9. M. Trenary, *Sci. Tech. Adv. Mat.* **13**, 023002 (2012).
10. M. Korsukova, *JJAP Series* **10**, 15 (1994).
11. Y. Takahashi, K. Ohshima, F. P. Okamura, S. Otani, and T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2304 (1999).
12. K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, C. Laulhe, T. Orihara, S. Kunii, K. Kuwahara, H. Nakaо, Y. Murakami, F. Iga, M. Sera, S. Tsutsui, H. Uchiyama, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. B* **84**, 214308 (2011).
13. А. В. Семенов, М. И. Гильманов, Н. Е. Случанко, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филипов, С. В. Демишев, *Письма в ЖЭТФ* **108**, 243 (2018).
14. M. Amara, S. E. Luca, R.-M. Galéra, F. Givord, C. Detlefs, and S. Kunii, *Phys. Rev. B* **72**, 064447 (2005).
15. A. V. Semeno, M. A. Anisimov, A. V. Bogach, S. V. Demishev, M. I. Gilmanov, V. B. Filipov, N. Yu. Shitsevalova, and V. V. Glushkov, *Sci. Rep.* **10**, 18214 (2020).
16. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 065403 (2011).
17. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач, И. И. Власов, В. В. Глушков, С. В. Демишев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, Е. В. Филатов, К. Флахбарт, С. Габани, В. Б. Филипов, Н. Ю. Шицевалова, В. В. Моцалков, *ЖЭТФ* **140**, 536 (2011).
18. Z. Yahia, S. Turrell, J. Turrell, and J. P. Mercurio, *J. Molecular Struct.* **224**, 303 (1990).
19. H. Okamura, M. Matsunami, T. Inaoka, T. Nanba, S. Kimura, F. Iga, S. Hiura, J. Klijn, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **62**, R13265 (2000).