

PACS: 75.10.Jm, 75.30.Gw, 75.40.Mg, 75.50.Xx

А.В. Журавлев, И.Е. Драгунов

ЧЕТЫРЕХСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС С АНИЗОТРОПНЫМ ПЛАНАРНЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Донецкий физико-технический институт им А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 5 июня 2012 года

В четырехспиновом комплексе (ЧСК) плоской геометрии исследовано влияние анизотропного планарного обменного взаимодействия спинов $s = 1/2$ при учете как ближайших, так и следующих за ними соседей. Получены выражения для элементов матрицы энергии, вызывающих смешивание волновых функций с одинаковой симметрией. Обнаружена однотипность эволюции этих смешанных волновых функций под влиянием как анизотропии, так и взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими. Установлено, что спиновые состояния центрального уровня ЧСК с энергией $E \cong 0$ жестко связаны с состояниями верхнего и нижнего уровней спектра таким образом, что усредненные значения их спинов изменяются комплементарно. Показано, что анизотропное обменное взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, нарушает симметрию энергетического спектра и усиливает смешивание спиновых состояний комплекса.

Ключевые слова: спиновая решетка, основное состояние, анизотропия, точная диагонализация

Введение

Исследования молекулярных комплексов, содержащих несколько ионов переходных металлов, в последние годы приобрели широкий размах благодаря ряду крайне необычных магнитных свойств [1,2]. Данные соединения относят как к широким классам молекулярных магнетиков (single molecular magnets) и молекулярных наноманетиков (molecular nanomagnets), так и к более узким группам кольцевидных спиновых структур (КСС, spin wheels), спиновых решеток (spin greeds) и объемных (пирамидальных, октаэдрических и др.) комплексов.

Экспериментальные исследования молекулярных магнетиков Mn_{12} и Fe_8 обнаружили явления квантовой интерференции и туннелирования намагниченности [3–7]. Еще больший интерес вызвали соединения с довольно правильным кольцевым расположением ионов переходных металлов (КСС), прототипом которых считается комплекс $Fe(III)_{10}$ [8,9]. К настоящему вре-

мени исследованы КСС с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Mn(II) и V(III) с различными лигандами [10–13]. «Ступени» намагнитченности [14–19], локализованные спиновые волны [20], кроссоверные явления [21–25] и туннелирование вектора Нееля в КСС, имеющих антиферромагнитный характер взаимодействия [26,27], – лишь основные эффекты, интенсивно исследуемые как теоретически, так и экспериментально.

Необычный кроссовер, обнаруженный в КСС с четным числом ионов Cr(III) или Fe(II), обязан своим появлением смешиванию волновых функций с разным спином (смешиванию спиновых состояний) и хорошо описывается при учете в спиновом гамильтониане антисимметричного взаимодействия [21–25]. Смешивание спиновых мультиплетов обнаружено также в нейтронографических и ЭПР-исследованиях спиновой решетки $[3 \times 3]$ ионов Mn(II) [28,29]. Причину сильного смешивания спиновых состояний авторы [28,29] видят в значительной величине недиагональных компонент тензора начального расщепления спинового гамильтониана, обязанного своим появлением нарушению обменной симметрии ниже аксиальной [28–31]. Существенно, что смешивание спиновых состояний может происходить только в случае, когда волновые функции принадлежат к одной группе неприводимых представлений. Иными словами, состояния с $S = 0$ и $S = 1$ не могут смешиваться, а смешивание волновых функций с $S = 0$ и $S = 2$ допустимо и приводит к «антикроссоверу» уровней энергии и соответствующим изменениям спектра ЭПР [21–25,30–32].

Интерпретация причин смешивания спиновых состояний авторами перечисленных работ сводится либо к определенным видам анизотропии, вызывающим начальное расщепление спектра, либо к взаимодействиям, имеющим недиагональные компоненты. Исследование взаимодействий с недиагональными компонентами, в частности антисимметричного обменного (взаимодействия Дзялошинского), является актуальной задачей, но предполагает низкую симметрию парамагнитного ядра КСС, тогда как реальные объекты демонстрируют довольно высокую симметрию, подтверждаемую данными рентгено- и нейтронографии. Отклонение же обменной симметрии системы спинов от аксиальной, вызывающее начальное расщепление спектров ЭПР, имеет всеобщий характер, по крайней мере как эффект второго порядка. Для уверенного выявления слабых эффектов спинового смешивания и для исследований спинового комплекса при конечных температурах совершенно необходимо изучение полного энергетического спектра КСС [33]. Такие исследования спектров энергии молекулярных магнетиков затруднены наличием большого $((2s + 1)^N)$ количества собственных значений гамильтониана [41]. В то же время малые спиновые кольца (если ограничиться случаем систем с четным числом ионов, то $N = 4$), обладая основными свойствами КСС и спиновых решеток, обеспечивают минимальные трудности при расчете и прозрачность в представлении данных. К настоящему времени синтезировано большое количество соединений, содержащих 4 ио-

на ($N = 4$): Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) (так называемые спиновые решетки $[2 \times 2]$). Данные соединения с 4 переходными ионами в парамагнитном ядре проявляют лишь слабые отклонения от изотропной гейзенберговской модели либо, по крайней мере, от случая аксиальной анизотропии. Обе эти модели хорошо изучены теоретически и для спиновых решеток, и для КСС – собственно, все упомянутые выше работы изучают или цитируют исследования данных моделей. Их свойства в основном повторяют общие особенности кольцевых комплексов с $N > 4$ (см. [42–44], а также обзоры [45,46]). КСС с анизотропным планарным обменным взаимодействием исследованы намного слабее [49,50]. Существующие спиновые кольца и решетки не проявляют свойства планарных систем, однако для объемных магнетиков известно, что одноионная анизотропия ионов со спином более 1 в соединениях с галогенидами может играть определяющую роль [51,52].

В данной работе исследуется плоский четырехспиновый $s = 1/2$ комплекс – спиновая решетка $[2 \times 2]$ с анизотропным обменным взаимодействием в ее плоскости (анизотропная планарная модель). Основное внимание уделяется смешиванию волновых функций мультиплетов под воздействием «ромбической анизотропии» и его влиянию на формирование спиновых состояний системы (spin states) [28–32].

1. Матрица энергий и микроскопические состояния анизотропного ЧСК

Система спинов $s = 1/2$, расположенных в вершинах квадрата и связанных анизотропным обменным взаимодействием, описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{r=1}^{r_{\text{lim}}} J_{xx}^{(r)} \hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} + J_{yy}^{(r)} \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)} \right), \quad (1)$$

где суммирование выполняется по узлам комплекса i и по всем обменным связям данного спина (r); r_{lim} – предельный порядок учитываемых связей ($r_{\text{lim}} = 1$ – для взаимодействия ближайших соседей, $r_{\text{lim}} = 2$ – следующих за ближайшими^{*}); $\hat{s}_j^{(i)}$ – спиновый оператор j -й проекции спина ($j = x, y$); $J_{xx}^{(r)}$ и $J_{yy}^{(r)}$ – константы обменного взаимодействия проекций i -го спина с соседними ($r = 1, 2$). Операторы $\hat{s}_j^{(i+r)} = \hat{s}_j^{(1)}$ при $i = 4, r = 1$ и $\hat{s}_j^{(i+r)} = \hat{s}_j^{(2)}$ при $i = 4, r = 2$. За ось OZ принято направление, перпендикулярное плоскости комплекса. Всюду константа $J_{xx}^{(1)}$, задающая величину изотропного обмена в плоскости ЧСК, полагается постоянной, а $J_{xx}^{(2)}$ изменяется в широких (от -1 до 1) пределах для выявления эффектов влияния вторых соседей, даже если они слабы.

* Для удобства ближайших соседей условно назовем первыми, а следующих за ближайшими – вторыми.

Нарушение обменной изотропии в плоскости XOY , описываемое разностью $J_{xx}^{(r)} - J_{yy}^{(r)}$, вызывает смешивание спиновых состояний [28–32]. Так как последнее является предметом данного исследования, удобно в (1) перейти к обменным интегралам

$$J_+^{(r)} = \frac{1}{2} (J_{xx}^{(r)} + J_{yy}^{(r)}), \quad J_-^{(r)} = \frac{1}{2} (J_{xx}^{(r)} - J_{yy}^{(r)}), \quad (2)$$

совпадающим с константами аксиальной и ромбической анизотропии соответственно [28–32]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{r=1}^{n_{im}} J_+^{(r)} (\hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} + \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)}) + J_-^{(r)} (\hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} - \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)}) \right). \quad (3)$$

Все величины, входящие в (3), нормированы на константу изотропного планарного взаимодействия ближайших соседей ($J_+^{(1)}$), и результаты приводятся в безразмерных, так называемых «энергетических» единицах.

Воздействие гидростатического давления, а также замещение эквивалентных органических лигандов, окружающих парамагнитное ядро, неэквивалентными могут вызывать отклонения от совершенной аксиальной симметрии, что действительно наблюдается для реальных КСС и ЧСК [46]. В рамках спинового гамильтониана такие воздействия возможно имитировать вариацией $J_-^{(r)}$ в окрестности нулевых значений. Изменение в данной работе константы $J_-^{(r)}$ в довольно широких (от 0 до 1) пределах представляет в основном теоретический интерес, так как в реальных прототипах ЧСК физические причины столь сильной анизотропии в плоскости комплекса отсутствуют и $J_-^{(r)} \cong 0$. Тем не менее, поскольку расчеты выполняются без каких-либо приближений или упрощений (за исключением присущих собственно спиновому гамильтониану), интервал варьирования не играет принципиальной роли.

Каждая из смешанных волновых функций (1) отыскивается в гильбертовом пространстве \mathcal{H} одночастичных функций, связанных с так называемыми изинговскими спиновыми конфигурациями $|m_1^{(\alpha)} m_2^{(\alpha)} m_3^{(\alpha)} m_4^{(\alpha)}\rangle$ с $m_j^{(\alpha)} = \pm 1/2$:

$$\langle \psi^{(\alpha)} | = |m_1^{(\alpha)} m_2^{(\alpha)} m_3^{(\alpha)} m_4^{(\alpha)}\rangle, \quad \alpha \leq 2^4. \quad (4)$$

В аксиально-симметричной системе операторы полного спина $\hat{S}_Z = \sum_{j=1}^4 \hat{s}_z$ с собственными значениями $-2 \leq M \leq 2$ ($M = \sum_{j=1}^4 m_j$) и квадрата полного спина

\hat{S}^2 коммутируют с \hat{H} . Пространство \mathcal{H} при этом возможно разложить на ортогональные подпространства \mathcal{H}_M с различными значениями M . Состояния с

одинаковым модулем, но разными знаками целочисленных M принадлежат одному уровню энергии, обеспечивая, как минимум, двукратное вырождение состояний с $M \neq 0$, которое снимается только магнитным полем [47]. При появлении неаксиальной анизотропии \hat{S}^2 перестает коммутировать с \hat{H} , и описанные закономерности формирования состояний ЧСК [47,48] нарушаются.

Прежде чем обсуждать влияние неаксиальной анизотропии на энергетический спектр ЧСК, имеет смысл изучить вопрос о влиянии на систему обменного взаимодействия вторых соседей ($r = 2$). На рис. 1 представлены зависимости энергии уровней изотропно-планарного комплекса ($J_-^{(r)} = 0$, $J_{xx}^{(r)} = J_{yy}^{(r)}$, $J_{zz}^{(r)} = 0$) от величины $J_+^{(2)}$ (рис. 1,а) и предельно-анизотропного ЧСК от величины константы $J_{xx}^{(2)}$, $J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$ ($J_{yy}^{(r)} = J_{zz}^{(r)} = 0$) (рис. 1,б).

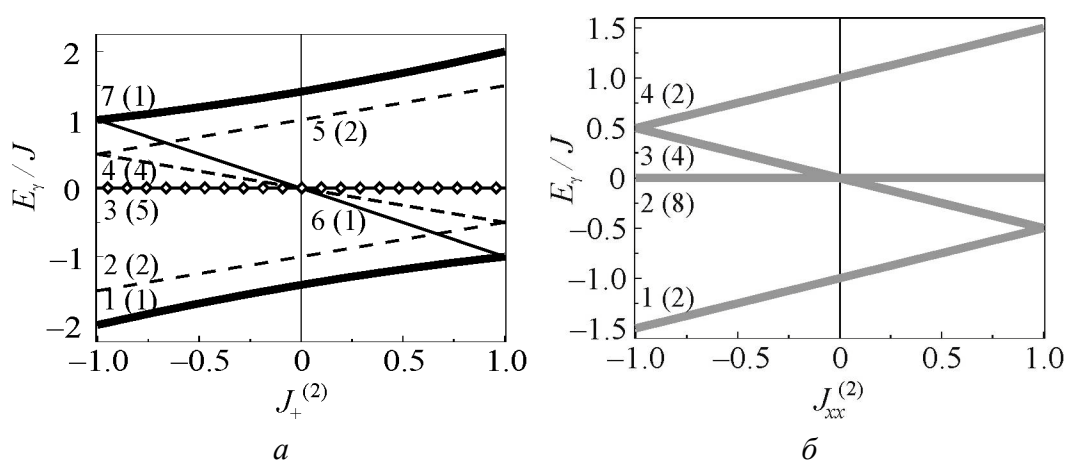


Рис. 1. Влияние констант планарного взаимодействия вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) изотропно-планарной ($J_-^{(r)} = 0$) (а) и предельно-анизотропной ($J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$, $J_{yy}^{(r)} = 0$) (б) систем на энергетический спектр ЧСК: — — уровни с преобладанием пар однонаправленных спинов ($M = 0$); — — уровни с совокупностью всех состояний с $M = 0$; --- — с $|M| = 1$; \diamond — с $|M| = 2$. Широкие серые линии соответствуют уровням с заполнением всеми «изинговскими» волновыми функциями. Степень вырождения уровней указана в скобках

Взаимодействие вторых соседей по-разному проявляется в изотропной и предельно-анизотропной планарных системах. В изотропном планарном ЧСК (рис. 1,а) взаимодействие вторых соседей не влияет на 5-кратно вырожденный уровень E_3 , заполненный последовательностями с максимальным спином $|M| = 2$ — так называемыми параллельными спиновыми конфигурациями ($|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$) и последовательностями спинов с $M = 0$, в их числе так называемые антипараллельные конфигурации ($|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$) и пары однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$). Здесь и далее, наряду с указанными, подразумевается наличие физически эквивалентных в отсутствие магнитного поля зеркально-симметричных конфигураций ($|\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$).

Синглетные уровни E_1 и E_7 с $M = 0$ повышают энергию с ростом $J_+^{(2)}$. Для уровней с $|M| = 1$ взаимодействие вторых соседей увеличивает энергетическую невыгодность для дублетов E_2 и E_5 и уменьшает – для квартета E_4 . В то же время для уровня E_6 только с парными последовательностями однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$) имеет место довольно сильное падение энергии при увеличении $J_+^{(2)}$.

Рост константы изотропно-планарного взаимодействия через спин приводит к линейному изменению присутствия каждой из последовательностей с $M = 0$ на нижнем уровне спектра E_1 от равновероятного при $J_+^{(2)} = -1$ до четырехкратного преобладания антипараллельных конфигураций при $J_+^{(2)} = 1$. На верхнем уровне E_7 эволюция спиновых последовательностей происходит в обратном порядке. Под описанные зависимости пентет E_3 не подпадает. Будучи представлен пятью волновыми векторами с соотношением вероятностей присутствия $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ и $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$ как 2:1:1:1, он не подвержен влиянию взаимодействия вторых соседей и демонстрирует неизменное значение $E_3 = 0$.

Полная индифферентность спиновых состояний по отношению к предельно-анизотропному взаимодействию вторых соседей ($J_-^{(r)} = 1$, $J_{yy}^{(r)} = 0$, рис. 1,б) говорит в первую очередь о неудачном выборе оси квантования OZ для исследования взаимодействий \hat{s}_x -компонент спинов. Однако в данной работе предельно-анизотропный ЧСК интересует нас лишь как предельный случай анизотропной планарной системы. Тем не менее следует учитывать критическое снижение дифференциации спиновых состояний по мере уменьшения $J_{yy}^{(r)}$.

Появление одноионной анизотропии, диполь-дипольного, антисимметричного обменного и ряда других взаимодействий при преобладающем изотропном гейзенберговском вкладе сопровождается смешиванием одночастичных волновых функций, принадлежащих разным подпространствам \mathcal{H}_M [28–32]. Выясним, как проявляется смешивание спиновых состояний в матрице энергии анизотропного планарного ЧСК (табл. 1).

В планарном случае при $J_{zz}^{(r)} = 0$ матричные элементы на главной диагонали отсутствуют. Матричные элементы компонент аксиального обменного взаимодействия $J_+^{(r)}$ смешиваются в пределах одного подпространства \mathcal{H}_M (в таблице выделено жирными рамками). И только компоненты с константой $J_-^{(r)}$ смешиваются за пределами своих подпространств. Все элементы матрицы, смешивающие состояния из разных \mathcal{H}_M , имеют одну и ту же величину $J_-^{(r)} / 2$. Для ближайших соседей ($r = 1$) смешиваются параллельные конфигурации ($|M| = 2$) с последовательностями пар однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $M = 0$). Вторые соседи ($r = 2$) смешивают волновые

Таблица 1

Матрица энергии ЧСК*

Конфигурации	↓↓↓↓	↓↓↓↑	↓↓↑↓	↓↑↓↓	↑↓↓↓	↑↓↓↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓
↓↓↓↓						$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$
↓↓↓↑			$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$			
↓↓↑↓		$1/2 + J_+^{(1)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$			
↓↑↓↓		$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$			
↑↓↓↓		$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$				
↑↓↑↓	$J_-^{(1)}/2$						$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↑↑↓↓	$J_-^{(1)}/2$					$J_+^{(2)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↑↓↑↓	$J_-^{(2)}/2$					$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$	
↓↑↑↓	$J_-^{(2)}/2$					$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$	
↓↓↑↑	$J_-^{(1)}/2$					$J_+^{(2)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↓↑↑↓	$J_-^{(1)}/2$						$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↓↑↑↑		$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$				
↑↓↑↑		$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$		$J_-^{(1)}/2$			
↑↑↓↑		$J_-^{(1)}/2$		$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$			
↑↑↑↓			$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$			
↑↑↑↑						$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$

* Половина матрицы с конфигурациями, зеркально-симметричными приведенным, опущена.

функции параллельных и антипараллельных ($|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$) конфигураций. Кроме того, имеется смешивание волновых функций с $M = -1$ и $M = 1$ и для ближайших, и для вторых соседей.

Таким образом, даже на уровне матрицы возмущения без анализа энергетического спектра и спиновых состояний ЧСК обнаруживается существенное смешивание волновых функций, отсутствующее как в спиновых кольцах с аксиально-симметричным обменным взаимодействием, так и в линейных спиновых цепочках [41,47,48].

2. Энергетический спектр и спиновые состояния системы с анизотропным планарным обменным взаимодействием

В отсутствие магнитного поля усреднение спина по волновым функциям каждого уровня дает нуль, поскольку состояния с одинаковым модулем, но разными знаками M представлены симметрично. Поэтому для характеристики микроскопических (спиновых) состояний уровня γ , реализующихся в ЧСК, воспользуемся среднеквадратичным значением проекции спинового момента на ось OZ :

$$\langle M^2 \rangle_\gamma = \sum_j m_{j\gamma}^2, \quad (4)$$

где суммирование выполняется по всем волновым функциям уровня γ .

Рассмотрим изменения энергетического спектра и спиновых состояний с учетом обменного взаимодействия только ближайших соседей ($r_{\text{lim}} = 1$) при эволюции ЧСК от изотропно-планарного ($J_-^{(1)} = 0$) к предельно-анизотропному случаю ($J_-^{(1)} = 1$) (рис. 2). В общем случае спектр состоит из семи уровней, шесть из которых – синглеты и один ($E_4 = 0$) десятикратно вырожденный. Общая вероятность присутствия спиновых последовательностей на уровнях дана в табл. 2.

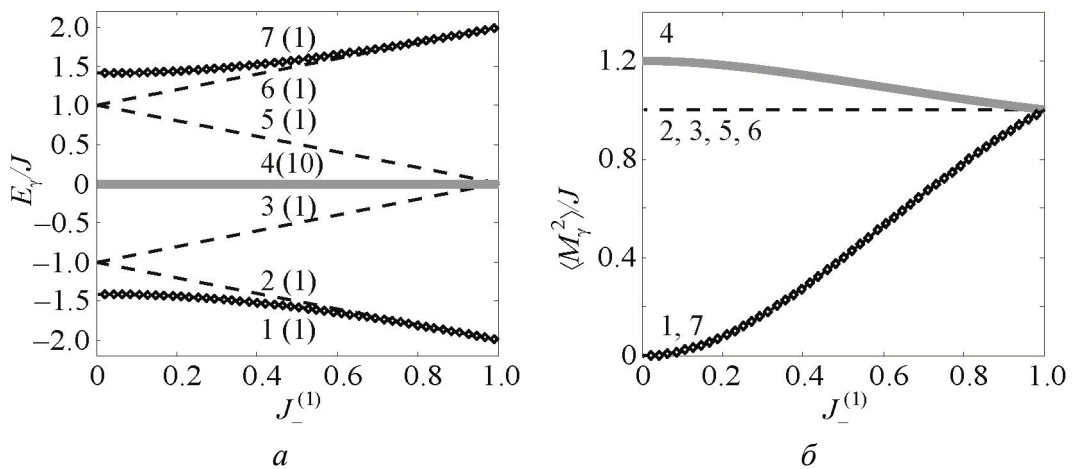


Рис. 2. Эволюция энергетического спектра (а) и спиновых состояний (б) спинового комплекса ($r_{\text{lim}} = 1$) под влиянием планарной анизотропии $J_-^{(1)}$. Номера уровней даны цифрами, в скобках указана кратность вырождения уровней. Обозначения линий соответствуют рис. 1

Таблица 2

Спиновые состояния ЧСК с анизотропным планарным взаимодействием*

γ	M		
	$ 0\rangle$	$ \pm 1\rangle$	$ \pm 2\rangle$
1 (7)	1-3/4	0	0-1/4
4	4-9/2	4	2-3/2
2 (3, 5, 6)	0	1	0

* В интервалах первые числа приведены для $J_-^{(1)} = 0$, вторые – для $J_-^{(1)} = 1$.

Заметим, что обычное для линейных спиновых цепочек и гейзенберговских кольцевых комплексов условие целочисленности M на уровнях E_1 , E_4 и E_7 не выполняется (рис. 2,б). Выполняется оно с точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ лишь для суммы по E_1 , E_4 и E_7 . Уменьшение суммарных значений $\langle M^2 \rangle_\gamma$ на E_4 (в

сумме от 12 до 10 при $J_-^{(1)} = 0-1$) строго компенсируется их суммой на E_1 и E_7 (от 0 до 1 для каждого).

Отметим, что смешивание спиновых состояний с $M = +1$ и $M = -1$ (хотя оно и имеется, и его нельзя назвать слабым) не приводит к взаимосогласованным нелинейностям на зависимостях энергии связанных спиновым смешиванием уровней («отталкивание» уровней, антикроссовер).

Взаимодействие вторых соседей вносит в ЧСК дополнительное смешивание спиновых состояний (см. табл. 1). Количество элементов матрицы энергии, смешивающих волновые функции, принадлежащие различным подпространствам \mathcal{H}_M , для $r = 2$ вдвое меньше, чем для ближайших соседей ($r = 1$). Кроме того, в реальных ЧСК величина обменных интегралов для второй координационной сферы, как минимум, на порядок меньше, чем в первой сфере. Тем не менее интересен характер проявления подобного дополнительного смешивания.

Рассмотрим эволюцию ЧСК от изотропно-планарного ($J_-^{(1)} = 0$) к предельно-анизотропному ($J_-^{(1)} = 1$) случаю с учетом обменного взаимодействия и ближайших, и следующих за ними соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) при величине соответствующих им констант обмена $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$ (рис. 3).

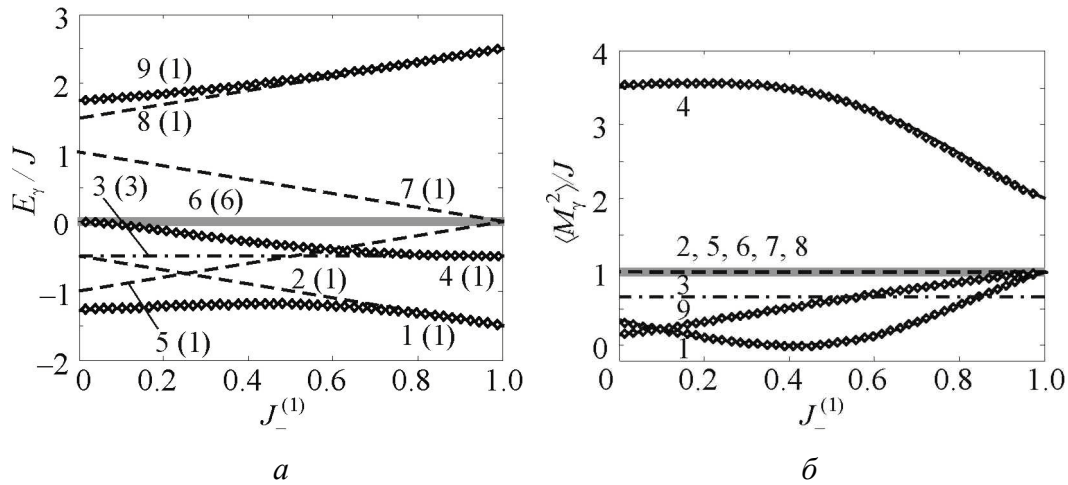


Рис. 3. Эволюция энергетического спектра (а) и спиновых состояний (б) спинового комплекса под влиянием планарной анизотропии $J_-^{(1)}$ при учете взаимодействия первых и вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$, $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$). Номера уровней даны цифрами, в скобках указана кратность вырождения уровней. Обозначения линий соответствуют рис. 1, 2, кроме уровня 3(3) с $M = 0$ и $|M| = 1$ (— · —)

Энергетический спектр ЧСК при взаимодействии вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) повторяет спектр при $r_{\text{lim}} = 1$ со следующими поправками. Во-первых, для уровней с $M = \pm 1$ (с волновыми функциями $|\pm 1\rangle$) имеется начальное расщепление – они не совпадают попарно при $J_-^{(1)} = 0$. Во-вторых, от центрального

уровня $E = 0$ отщепляются: высокоспиновый синглет E_4 со смесью состояний с $M = 0$ и $M = \pm 2$ ($|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ соответственно) и триплет E_3 с одной волновой функцией $|0\rangle$ и двумя $|\pm 1\rangle$. Энергия триплета не зависит от степени планарной анизотропии.

Смешивание спиновых состояний в системе с $J_{+,-}^{(2)} \neq 0$ для случая $r_{\text{lim}} = 2$, выраженное в единицах среднеквадратичного спина, оказывается намного сильнее, чем для $r_{\text{lim}} = 1$ (рис. 3,б). Причина состоит в выделении части состояний с максимальным спином $|M| = 2$ в отдельный уровень E_4 , на котором эти состояния преобладают (от 1 до 1/2 при $J_-^{(1)} = 0-1$). При этом значение $\langle M^2 \rangle_\gamma$ достигает величины 3.6 вблизи $J_-^{(1)} = 0.2$. Отметим, что состояния с максимальным (2) и минимальным (0) спинами не реализуются ни в виде отдельных уровней энергетического спектра, ни в виде волновых функций ЧСК.

3. Обсуждение полученных результатов

Сам по себе факт смешивания состояний из различных гильбертовых подпространств \mathcal{H}_M изотропной одномерной системы, который обнаруживается в матрице возмущения (табл. 1), не проясняет характер изменения усредненных спинов определенных уровней энергетического спектра ЧСК из-за непрозрачности процедуры диагонализации матрицы энергии. Некоторый свет на данную ситуацию может пролить изучение распределения вероятностей присутствия индивидуальных спиновых конфигураций в волновых функциях уровней, подверженных смешиванию спиновых состояний.

Обсудим эволюцию спиновых состояний ЧСК в наиболее простом случае изотропно-планарного комплекса с изменяющимся взаимодействием вторых соседей (рис. 1,а). Рост $J_+^{(2)}$ (смещение взаимодействия через спин в антиферромагнитную «сторону») вызывает уменьшение энергии уровня E_6 , заполненного одним типом последовательностей ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$) с антипараллельной ориентацией вторых соседей, что вполне логично. Примесь «невыгодных» при $J_+^{(2)} > 2$ конфигураций типа $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ на уровнях E_1 и E_7 обеспечивает противоположный характер их зависимости от $J_+^{(2)}$.

Изменение соотношения между антипараллельными и прочими последовательностями спинов с $M = 0$ усложняет ситуацию. На уровне E_1 вероятность присутствия «выгодных» при $J_+^{(2)} > 2$ однонаправленных пар увеличивается с ростом $J_+^{(2)}$, что приводит к уменьшению наклона зависимости $E_1(J_+^{(2)})$ в области $J_+^{(2)} \cong 1$. Эволюция вероятностей состояний $|0\rangle$ для E_7 противоположна таковой для E_1 . Соотношение вероятностей последовательностей $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ и $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ на пентете E_3 обеспечивает равнове-

шивание влияния вторых соседей на различные конфигурации и неизменность энергии уровня.

Причины описанной эволюции спиновых состояний в случае изменения анизотропии $J_-^{(1)}$ планарного взаимодействия ближайших соседей (рис. 2, 3) менее очевидны. Рассмотрим соотношение удельных весов спиновых конфигураций на трех уровнях, подверженных спиновому смешиванию в отсутствие взаимодействия вторых соседей. Характерно, что сумма вероятностей состояний $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ равна кратности вырождения уровней: для E_1, E_9 – по 1, для E_4 – 4. Такое соотношение может быть вызвано только комPLEMENTАРными изменениями удельных весов $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$.

Изменение вероятностей присутствия состояний $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ ($P(|0\rangle), P(|\pm 2\rangle)$), рис. 4) на крайних уровнях спектра E_1, E_9 (в сумме), с одной стороны, и на E_4 – с другой, под влиянием планарной анизотропии подчиняется некоторой двойной закономерности. Изменение присутствия волновых функций $|\pm 2\rangle$ на крайних уровнях (рис. 4, кривая \blacklozenge) противоположно таковому для $|0\rangle$ (кривая \blacksquare). Зависимости для состояний $|\pm 2\rangle$ и $|0\rangle$ в сумме на E_4 также противоположны. Изменение $P(E_1) + P(E_9)$ для состояний $|0\rangle$ точно совпадает с изменением $P(E_4)$ для $|\pm 2\rangle$. Кроме того, направление изменения вероятностей состояний $|0\rangle$ на E_4 противоположно таковому на E_1 и E_9 . Последнее справедливо и для волновых функций $|\pm 2\rangle$.

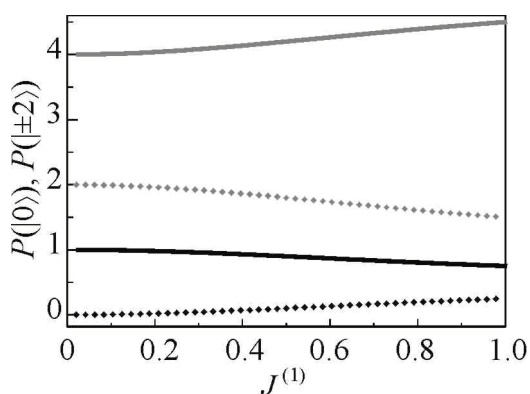


Рис. 4. Эволюция суммарной вероятности присутствия состояний спинового комплекса при изменении константы $J_-^{(1)}$ планарной анизотропии с $M = 0$ ($\blacksquare, \blacksquare$) и с $|M| = 2$ ($\blacklozenge, \blacklozenge$) на уровнях E_4 (линии и значки серого цвета), E_1 или E_9 (линии и значки черного цвета)

Обобщая, отметим, что симметрия системы уровней, свойственная изотропно-планарному ЧСК ($J_-^{(r)} = 0$), не нарушается при появлении и росте анизотропии. Перенос спиновых состояний при этом также осуществляется симметрично: с центрального уровня $E = 0$ на крайние уровни спектра – для состояний $|\pm 2\rangle$ и в обратном направлении – для $|0\rangle$. Такая симметрия анизотропно-планарного комплекса свидетельствует о невозможности приписать ему ни ферромагнитный, ни антиферромагнитный характер обменного взаимодействия.

Стоит подчеркнуть, что сильная нелинейность зависимости энергий верхнего и нижнего уровней от параметра $J_-^{(1)}$, значительные изменения среднеквадратичных спинов уровней и жесткая связь спиновых состояний

свидетельствуют о сильном смешивании волновых функций уровней с изменяющимся среднеквадратичным спином.

Обменное взаимодействие вторых соседей ($J_{+,-}^{(2)} \neq 0$) в анизотропном планарном ЧСК нарушает симметрию энергетического спектра относительно знаков E_γ . Появление в системе связи через спин демонстрирует некоторые артефакты взаимодействия с антиферромагнитным характером. Так, энергия уровня E_9 (рис. 3,а) уменьшается с нарастанием анизотропии, что энергетически выгодно ввиду падения его спинового числа при положительных («антиферромагнитных») значениях $J_+^{(r)}$. Значение $\langle M^2 \rangle_\gamma$ на нижнем уровне E_1 нарастает гораздо медленнее, чем на E_9 , что также закономерно при антиферромагнитном взаимодействии. Неожиданными являются очень слабые изменения спиновых состояний при существенных вариациях обменного взаимодействия вторых соседей. Зависимости вероятностей присутствия $|0\rangle, |\pm 2\rangle$ при константах $J_{+,-}^{(2)} = 0.5J_{+,-}^{(1)}$ едва ли не совпадают с аналогичными при $J_{+,-}^{(2)} = 0$, причем максимальные отклонения значений $\langle M^2 \rangle_\gamma$ для $J_{+,-}^{(2)} = 0$ и $J_{+,-}^{(2)} = 0.5$ не превышают по абсолютной величине ± 0.12 .

4. Выводы

В заключение сформулируем общие закономерности эволюции спиновых состояний в четырехспиновом комплексе с анизотропным планарным обменным взаимодействием. Нарастающая анизотропия $J_-^{(r)}$ планарного обменного взаимодействия индуцирует постепенный переход высокоспиновых состояний $|\pm 2\rangle$ с центрального уровня E_4 на верхний и на нижний уровни одновременно при учете взаимодействия как ближайших, так и следующих за ними соседей. Влияние вторых соседей проявляется в выделении смеси состояний с нулевым и максимальным значениями спина в центральной области энергетического спектра на отдельном уровне, что приводит к видимому увеличению смешивания спиновых состояний ЧСК.

Стоит подчеркнуть, что сильная нелинейность зависимости энергий верхнего и нижнего уровней от параметра анизотропии $J_-^{(1)}$, значительные изменения среднеквадратичных спинов уровней и жесткая связь спиновых состояний свидетельствуют о сильном смешивании волновых функций уровней с изменяющимся среднеквадратичным спином. Такое смешивание должно приводить к весьма необычным свойствам планарных ЧСК в термодинамическом пределе, в частности при низких температурах. На реальных объектах, относящихся к линейным спиновым цепочкам, кольцам и решеткам с симметрией обменных взаимодействий не ниже аксиальной, наблюдаются «плато» на низкотемпературных полевых зависимостях намагничен-

ности, кратные в общем случае полужелтым значениям спинового момента на элементарную ячейку. Данный квантовомеханический эффект связан с возможностью реализации спиновых состояний таких систем лишь с фиксированными величинами M . ЧСК с анизотропным планарным обменным взаимодействием на ряде уровней энергии демонстрирует промежуточные, не кратные $1/2$ значения намагниченности в расчете на молекулу комплекса. Последнее делает возможным существование полевых зависимостей намагниченности с не кратными $1/2$ и не соразмерными друг другу скачками магнитного момента между «плато». Кроме того, влияние гидростатического давления или замещения органических лигандов анизотропного ЧСК на промежуточные значения намагниченности на «плато» должно быть очень заметным, что представляет собой актуальный способ управления магнитными свойствами вещества.

1. *D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli*, Science **265**, 1054 (1994).
2. *L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara*, Nature **383**, 145 (1996).
3. *R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak*, Nature **365**, 141 (1993).
4. *J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3830 (1996).
5. *L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara*, Nature (London) **383**, 145 (1996).
6. *W. Wernsdorfer and R. Sessoli*, Science **284**, 133 (1999).
7. *D. Gatteschi and R. Sessoli*, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 268 (2003).
8. *K.L. Taft, S.J. Lippard*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 9629 (1990).
9. *K.L. Taft, C.D. Delfs, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S.J. Lippard*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 823 (1994).
10. *R.W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel*, Angew. Chem. Int. Ed. **36**, 2482 (1997).
11. *I.M. Atkinson, C. Benelli, M. Murrie, S. Parsons, R.E.P. Winpenny*, Chem. Commun. 285 (1999).
12. *A.L. Dearden, S. Parsons, R.E.P. Winpenny*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 151 (2001).
13. *J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A.A. Smith, M. Helliwell, R.E.P. Winpenny, A. Cornia, A.L. Barra, A.G.M. Jansen, E. Rentschler, G.A. Timco*, Chem. Eur. J. **8**, 277 (2002).
14. *K.L. Taft, C.D. Delfs, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S.J. Lippard*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 823 (1994).
15. *A. Cornia, M. Affronte, A.G.M. Jansen, G.L. Abbati, and D. Gatteschi*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **38**, 2264 (1999).
16. *A. Cornia, A.G.M. Jansen, and M. Affronte*, Phys. Rev. **B60**, 12177 (1999).
17. *O. Waldmann, J. Schölein, R. Koch, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, H.P. Andres, H.U. Güdel, and P. Allenspach*, Inorg. Chem. **38**, 5879 (1999).
18. *O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schölein, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, F. Hampel, and E. Balthes*, Inorg. Chem. **40**, 2986 (2001).
19. *M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A.G.M. Jansen, and M.H. Julien*, Phys. Rev. Lett. **88**, 167201 (2002).

20. O. Waldmann, T. Guidi, S. Carretta, C. Mondelli, and A.L. Dearden, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237202 (2003).
21. H. Nakano, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2151 (2001).
22. H. Nakano, S. Miyashita, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 1519 (2002).
23. M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A.G.M. Jansen, M.-H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167201 (2002).
24. F. Cinti, M. Affronte, A.G.M. Jansen, *Eur. Phys. J.* **B30**, 461 (2002).
25. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.G.M. Jansen, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *Phys. Rev.* **B68**, 104403 (2003).
26. O. Waldmann, C. Dobe, H. Mutka, A. Furrer, and H.U. Güdel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057202 (2005).
27. P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, T. Guidi, R. Caciuffo, A. Caneschi, D. Rovai, Y. Qiu, and J.R.D. Copley, *Phys. Rev.* **B71**, 184405 (2005).
28. E. Livioti, S. Carretta, and G. Amoretti, *J. Chem. Phys.* **117**, 3361 (2002).
29. O. Waldmann and H.U. Güdel, *Phys. Rev.* **B72**, 094422 (2005).
30. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.G.M. Jansen, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *Phys. Rev.* **B68**, 104403 (2003).
31. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1050 (2004).
32. S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Livioti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A.L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C.D. Frost, R.E.P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, R. Caciuffo, *Phys. Rev.* **B67**, 094405 (2003).
33. Y. Sanakis, A.K. Boudalis, J.-P. Tuchagues et al., *C. R. Chimie* **10**, 116 (2007).
34. Y.V. Rakitin, Y.V. Yablokov, V.V. Zelentsov, *J. Magn. Reson.* **43**, 288 (1981).
35. A. Caneschi, A. Cornia, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.* **34**, 4660 (1995).
36. Ю.В. Яблоков, В.А. Гапоненко, А.В. Аблов, Т.Н. Жихарева, *ФТТ* **15**, 337 (1973).
37. H. Nishimura, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 395 (1985).
38. M. Honda, M. Morita, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3773 (1992).
39. A. Vlachos, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, N. Lalioti, Y. Sanakis, G. Diamantopoulos, M. Fardis, M. Karayanni, G. Papavassiliou, A. Terzis, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3162 (2004).
40. X.M. Liu, M.P. de Miranda, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* 59 (2004).
41. А.В. Журавлев, И.М. Крыгин, *ФНТ* **36**, 272 (2010).
42. L.K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Magnetism: Molecules to Material IV*, Wiley/VCH, 173 (2002).
43. M. Ruben, J. Rojo, F.J. Romero-Salguero, L.H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3644 (2004).
44. L.K. Thompson, *Coordin. Chem. Rev.* **233–234**, 193 (2002).
45. N.P. Konstantinidis, A. Sundt, J. Nehr Korn, A. Machens, and O. Waldmann, *J. Phys.: Conf. Ser.* **303**, 012003 (2011).
46. L.N. Dawe, K.V. Shuvaev, and L.K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2334 (2009).

47. K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, and J. Schnack, Eur. Phys. J. **B33**, 285 (2003).
48. G. Kamieniarz, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, M. Antkowiak, M. Haglauer, A. Caramico D'Auria, F. Esposito, Chim. Acta **361**, 3690 (2008).
49. D.J.J. Farnell, S.E. Krüger, and J.B. Parkinson, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7601 (1997).
50. K.E. Feldman, Int. J. Inf. Syst. Sci. **4**, 101 (2008).
51. В.С. Островский, В.М. Локтев, Письма в ЖЭТФ **26**, 139 (1977).
52. В.С. Островский, В.М. Локтев, Препринт ИТФ-77-105Р, Киев (1977).

О.В. Журавльов, І.Є. Драгунов

ЧОТИРИСПІНОВИЙ КОМПЛЕКС З АНІЗОТРОПНОЮ ПЛАНАРНОЮ ОБМІННОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

У чотириспінному комплексі (ЧСК) плоскої геометрії досліджено вплив анізотропної планарної обмінної взаємодії спінів $s = 1/2$ з урахуванням як найближчих, так і наступних за ними сусідів. Отримано вирази для елементів матриці енергії, що викликають змішування хвильових функцій з однаковою симетрією. Виявлено наявність однотипної еволюції таких змішаних хвильових функцій під впливом як анізотропії, так і взаємодії наступних сусідів. Встановлено, що спінові стани центрального рівня ЧСК з енергією $E \cong 0$ жорстко пов'язані зі станами верхнього та нижнього рівнів спектру таким чином, що усереднені значення їх спінів змінюються комплементарно. Показано, що анізотропна обмінна взаємодія сусідів, наступних за найближчими, порушує симетрію енергетичного спектру й підсилює змішування спінових станів комплексу.

Ключові слова: спінова ґратка, основний стан, анізотропія, точна діагоналізація

A.V. Zhuravlev, I.E. Dragunov

FOUR-SPIN COMPLEX WITH ANISOTROPIC PLANAR EXCHANGE INTERACTION

In a four-spin complex (FSC) of planar geometry, the effect of anisotropic planar exchange interaction of spins $s = 1/2$, subject to both the nearest and the next nearest neighbors, is studied. The expressions for the elements of the energy matrix have been obtained that cause mixing of the wave functions with the same symmetry. It has been found that being stimulated by both anisotropy and interaction with the next nearest neighbors, the evolution of spin states represented by these wave functions is uniform. It was established that mixed spin states of the central level of the four-spin complex with the $E \cong 0$ are rigidly bound with the states of the upper and lower levels of the spectrum, so their average values M are measured complementary. It was shown that anisotropic exchange interaction of the next nearest neighbors causes symmetry breakdown and intensifies mixing of the spin states of the complex.

Keywords: spin lattice, ground state, anisotropy, numerical diagonalization

Fig. 1. Effect of planar interaction constants of the second neighbors ($r_{\text{lim}} = 2$) of the isotropic planar system ($J_-^{(r)} = 0$) (a) and the maximum anisotropic one ($J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$, $J_{yy}^{(r)} = 0$) (b) on the energy spectrum of FSC: — – the levels with dominating unidirectional spins ($M = 0$); — — – the levels with the totality of the states with $M = 0$; --- – with $|M| = 1$; \diamond – with $|M| = 2$. Wide gray lines correspond to the levels occupied by all Ising wave functions. The degeneracy factor of the levels is in parentheses

Fig. 2. Evolution of energy spectrum (a) and spin states (b) of the spin complex ($r_{\text{lim}} = 1$) affected by planar anisotropy one $J_-^{(1)}$. The numbers of the levels are marked by figures, with the degeneracy order in parentheses. The line designations are as in Fig. 1

Fig. 3. Evolution of energy spectrum (a) and spin states (b) of the spin complex affected by planar anisotropy $J_-^{(1)}$, subject to the interaction of the first and the second neighbors ($r_{\text{lim}} = 2$, $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$). The numbers of the levels are marked by figures, with the degeneracy order in parentheses. The line designations are as Figs. 1, 2 except level 3(3) with $M = 0$ and $|M| = 1$ (— · —)

Fig. 4. Evolution of the total probability of the presence of spin complex states at the change of the constant of planar anisotropy $J_-^{(1)}$ with $M = 0$ (—, —) and $|M| = 2$ (\diamond , \blacklozenge) at the levels E_4 (the lines and symbols are gray, E_1 or E_7 (the lines and the symbols are black)