

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПИНОВЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

А. А. Хамзин^{a,b*}, Р. Р. Нигматуллин^{b**}

^a Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, Россия

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, Россия

Поступила в редакцию 20 апреля 2010 г.

Предлагается простая модель описания магнитных свойств магнитоактивных нанокластеров, допускающая точное аналитическое решение. Получены точные выражения для термодинамических характеристик модели, справедливые во всем интервале температур, магнитных полей и параметров взаимодействия. Найдено, что полевая зависимость намагниченности нанокластера из N частиц со спином $1/2$ при анизотропии «легкая плоскость» имеет $[N/2]$ дробных плато ($[...]$ — целая часть), соответствующих поляризованным фазам с разорванными синглетными парами. Выявлено немонотонное поведение магнитной восприимчивости легкоплоскостного кластера, характерное для щелевых магнетиков. Величина спиновой щели между основным и возбужденным состояниями пропорциональна параметру анизотропии.

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм и микроструктурные особенности нанокластеров интенсивно изучаются в последнее десятилетие. Магнитные нанокластеры представляют интерес как для технических приложений, так и с фундаментальной точки зрения. Наблюдается существенный прогресс в изготовлении и применении наноструктурных магнитных устройств. Изменение размеров кристаллитов до наноразмера приводит к существенному изменению свойств по сравнению с объемными материалами из-за низкой координации поверхностных ионов и нескомпенсированных обменных связей [1–4].

Среди перспективных для технического использования наноматериалов особую ступень занимают так называемые магнитные молекулярные нанокластеры — молекулярные кристаллы, содержащие ионы редкоземельных и переходных металлов [5–7]. Молекулы, являющиеся составными частями этих кристаллов, имеют довольно сложное строение. Каждая молекула содержит несколько десятков обладающих ненулевым спином ионов редкоземельных или переходных металлов, которые связаны

между собой сильным обменным взаимодействием. Энергия взаимодействия между магнитными ионами внутри кластера значительно больше энергии магнитного взаимодействия между молекулярными нанокластерами. Поэтому кристалл, составленный из молекулярных магнитных нанокластеров, можно рассматривать как ансамбль невзаимодействующих мезоскопических магнетиков. Это принципиально новый класс магнитных материалов, который вызывает большой интерес в связи с исследованиями макроскопической квантовой когерентности, макроскопического квантового туннелирования, магнитокалорического эффекта и др. (см., например, [8]). Кроме того, эти материалы вызывают большой интерес из-за заманчивых перспектив их практического применения в магнитных запоминающих устройствах с большой плотностью записи информации, в квантовых компьютерах и других устройствах обработки информации (см., например, работы [9, 10]).

Новыми популярными объектами исследования в последнее время стали низкоразмерные магнетики с фрустрацией [11, 12]. В этом классе материалов особо выделим одномерные спиновые цепочки с взаимодействием ближайших соседей и следующих за ближайшими [13], а также с альтернированным обменом [14, 15], квазиодномерные системы

*E-mail: airat.khamzin@rambler.ru

**E-mail: nigmat@knet.ru

типа спиновых лестниц [16, 17], системы связанных димеров [18, 19]. Характерной особенностью, присущей указанным системам, является наличие спиновой щели в спектре элементарных возбуждений. В однородных антиферромагнитных спиновых цепочках для полужелого спина существуют бесщелевые магнитные возбуждения [20], а для целых спинов существует щель в спектре возбуждений [21, 22], которая пропорциональна константе обменного взаимодействия, обнаруженная позднее экспериментально [23]. Аналогичная ситуация реализуется в спиновых лестницах с нечетным числом направляющих, когда спектр магнитных возбуждений является бесщелевым, и с четным числом направляющих, когда открывается спиновая щель. В спиновых цепочках с полужелым спином также формируется щель, если обменное взаимодействие в них альтернируется [14, 15]. Спиновая щель в альтернированных гейзенберговских цепочках пропорциональна параметру альтернирования. Появление щели сопровождается переходом системы в немагнитное основное состояние с конечной длиной спин-спиновых корреляций.

Другой важной особенностью перечисленных низкоразмерных спиновых систем являются наличие в полевой зависимости намагниченности дробных плато [24–27] и немонотонное поведение восприимчивости [28, 29], проявляющие себя как следствия спин-щелевого характера спектра элементарных возбуждений.

При теоретическом описании спиновых кластеров и других низкоразмерных спиновых систем большинство исследователей предполагает близкостроительный характер взаимодействий между спинами, не принимая во внимание дальнедействующие силы, например магнитные диполь-дипольные, или учитывают их лишь в виде поправок к обменным силам, что не всегда позволяет проводить адекватное описание низкоразмерных эффектов. Так, в соединениях с большой величиной одноузельного магнитного момента влияние магнитных диполь-дипольных взаимодействий может быть не только существенным, но и определяющим [30]. Отметим также, что спин-спиновые взаимодействия в реальных молекулярных нанокластерах могут носить случайный характер, что, конечно, вносит дополнительные трудности в теоретическое описание равновесных свойств таких систем.

Основными адекватными инструментами анализа магнитных и термодинамических свойств нанокластеров и низкоразмерных решеточных магнетиков являются только численные расчеты в моде-

ли Гейзенберга по квантовому методу Монте-Карло [31, 32], по методу точной диагонализации [33, 34] и методу ренормгруппы матрицы плотности и матричных произведений [35], поскольку аналитические расчеты в рамках стандартной модели Гейзенберга с учетом различных типов взаимодействия сопряжены с большими трудностями, что заставляет исследователей прибегать к приближениям. Однако рост интереса к объектам с ограниченным числом спиновых моментов — молекулярным магнетикам, наноструктурам и нанокластерам — вызывает высокую потребность в точных аналитических методах исследований.

Таким образом, при теоретическом описании магнитоактивных кластеров выдвигается проблема формулировки корректной и адекватной модели, которая качественно и количественно могла бы претендовать на описание магнитных и термодинамических свойств описанных выше наномангнетиков. При этом желательно, чтобы модель допускала аналитическое решение. На первый взгляд может показаться, что такой адекватной модели, описывающей весь круг явлений в нанокластерах и поддающейся аналитическому решению, сформулировать невозможно. Однако, как будет показано ниже, такую модель можно найти и обосновать, и она поддается точному решению. При этом найденная модель описывает многие характерные свойства нанокластеров, упомянутые выше, например, присутствие спиновых щелей в спектре элементарных возбуждений, наличие дробных плато в полевой зависимости намагниченности и немонотонное поведение восприимчивости.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ И РАСЧЕТ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Рассмотрим кластер, состоящий из N взаимодействующих частиц со спином $1/2$. Гамильтониан кластера, который зависит от времени, запишем в традиционной форме Гейзенберга:

$$H(t) = - \sum_{f=1}^N h_f S_f^z - \frac{1}{2} \times \sum_{f,g=1}^N \left[\frac{1}{2} U_{f,g}^{+-}(t) (S_f^+ S_g^- + S_f^- S_g^+) + U_{f,g}^{zz}(t) S_f^z S_g^z \right], \quad (1)$$

где S_f^α ($\alpha = x, y, z$), $S_f^\pm = S_f^x \pm i S_f^y$ — компоненты спинового оператора, $U_{f,g}^{\alpha\beta}(t)$ — компоненты зависящего

от времени потенциала двухчастичного спин-спинового взаимодействия, включающего в себя как короткодействующие обменные силы, так и дальнедействующие магнитные диполь-дипольные силы, которые могут носить случайный характер; h_f — величина магнитного поля на спине f , направленного вдоль оси z (в дальнейшем будем считать внешнее магнитное поле однородным и поэтому индекс f будем опускать).

Под действием конкретных физических факторов (они будут описаны ниже), потенциал взаимодействия может изменяться как по величине, так и по знаку в течение характерного времени τ_1 . Естественно, что в рассматриваемой системе существует другой масштаб времени — характерное время переворота намагниченности спина частицы вследствие взаимодействия с ближайшим соседним спином (совпадающее со временем флип-флоп-перехода), τ_2 . Если в системе реализуется ситуация $\tau_1 \ll \tau_2$, то спин-спиновое взаимодействие частиц кластера будет определяться не их мгновенным расположением, а усредненным распределением частиц. Наличие в системе малого адиабатического параметра $\varepsilon = \tau_1/\tau_2 \ll 1$ позволяет определить усредненный спиновый гамильтониан, управляющий поведением спинов на интервале времени Δt , удовлетворяющем условию $\tau_1 \ll \Delta t \ll \tau_2$. Усредняя точный гамильтониан H по времени Δt в нулевом порядке по параметру ε , получим средний (эффе́ктивный) гамильтониан

$$\begin{aligned} \bar{H} = & -h \sum_{f=1}^N S_f^z - \frac{1}{2} \times \\ & \times \sum_{f,g=1}^N \left[\frac{1}{2} \overline{U_{f,g}^{+-}} (S_f^+ S_g^- + S_f^- S_g^+) + \overline{U_{f,g}^{zz}} S_f^z S_g^z \right], \\ \overline{U_{f,g}^{\alpha\beta}} = & \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} U_{f,g}^{\alpha\beta} (r_f(t'), r_g(t')) dt' \end{aligned} \quad (2)$$

с точностью $O(\varepsilon)$.

Следующий решающий шаг состоит в замене интегрирования по времени на интегрирование по пространственным координатам в ограниченном объеме конфигурационного пространства. Эквивалентность временного и пространственного усреднений опирается на эргодическую гипотезу

$$\frac{\delta t (dr^N, dp^N)}{t} = Q^{-1} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) dr^N dp^N, \quad (3)$$

где введенная система обозначений предполагает, что рассматриваемая точка, лежащая в фазовом

пространстве r^N-p^N , при движении во временном интервале t ($\tau_1 \ll t \ll \tau_2$) тратит только часть

$$Q^{-1} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) dr^N dp^N$$

полного времени t в объеме $dr^N dp^N$, E — полная энергия.

Введем в рассмотрение равновесную парную функцию распределения для частиц 1 и 2:

$$\begin{aligned} D_2(r_1, r_2) = & \\ = & \frac{\int_V d^3 r_3 \dots \int_V d^3 r_N \exp[-U(r^N)/T]}{\int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N \exp[-U(r^N)/T]}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $U(r^N)$ обозначает межчастичные электростатические взаимодействия. Принимая во внимание условие эргодичности (3), найдем, что поведение спиновых степеней свободы на временном масштабе Δt определяется статическим эффе́ктивным гамильтонианом

$$\begin{aligned} \bar{H} = & -h \sum_f S_f^z - \frac{A}{2} \sum_{f,g} S_f^z S_g^z - \\ & - \frac{B}{4} \sum_{f,g} (S_f^+ S_g^- + S_f^- S_g^+) = -h S^z - \\ & - \frac{1}{2} (A - B) (S^z)^2 + \frac{N}{8} (A + 2B) - \frac{B}{2} S^2, \end{aligned} \quad (5)$$

где пространственно-независимые константы парных взаимодействий A и B для любой пары спинов f и g определяются выражениями

$$\begin{aligned} A = & \int_V \int_V U_{f,g}^{zz}(r_f, r_g) D_2(r_f, r_g) d^3 r_f d^3 r_g, \\ B = & \int_V \int_V U_{f,g}^{+-}(r_f, r_g) D_2(r_f, r_g) d^3 r_f d^3 r_g, \end{aligned} \quad (6)$$

а

$$S^z = \sum_{f=1}^N S_f^z, \quad S^\pm = \sum_{f=1}^N S_f^\pm$$

— компоненты полного спина \mathbf{S} , S^2 — квадрат величины полного спина, определяемый выражением

$$S^2 = \frac{S^+ S^- + S^- S^+}{2} + (S^z)^2.$$

В качестве примеров спиновых многочастичных систем, в которых реализуется описанный выше механизм усреднения спин-спиновых взаимодействий,

рассмотрим молекулы с быстрой и обратимой валентной изомеризацией (молекулы с флуктуирующими связями) [36] и систему спин-несущих молекул газа в нанополости [37].

К молекулам с флуктуирующими связями относятся, например, циклооктатетраен и некоторые его производные, ненасыщенные семичленные циклические системы, гомотропилиден, мостиковые гомотропилиденовые структуры, бульвален и замещенные бульвалены. Последний класс соединений является особенно интересным, так как в этом случае атомы углерода непрерывно меняют свое собственное положение и положение окружающих их соседей (вырожденная перегруппировка Копа). Благодаря этой перегруппировке углеводород бульвален приобретает удивительную способность превращаться в самого себя более миллиона раз ($10!/3$ вариантов).

В работе [38] представлен спектр ЯМР молекул ориентированного бульвалена $C_{10}H_{10}$, растворенного в нематическом жидкокристаллическом растворителе, состоящий при $130^\circ C$ из десяти симметричных линий и характеризующий ориентированную систему из десяти магнитоэквивалентных ядер со спином $1/2$. Бульвален ориентируется в конфигурации минимума энергии, определяемой его формой и дисперсией сил. Среднее время жизни валентного изомера при $130^\circ C$ составляет 10^{-6} с, а скорость обмена между положениями (более 10^7 с $^{-1}$) гарантирует, что молекула в каждом положении не совпадает со своим изомером.

Таким образом, бульвален ориентируется подобно статической молекуле между изомеризациями. Однако, когда происходит перестройка в изомерное состояние, молекула вынуждена перейти в энергетически невыгодную конфигурацию и должна переориентироваться. По приблизительной оценке [38], скорость переориентации порядка 10^{10} с $^{-1}$ ($\tau_1 \approx 10^{-10}$ с). Очевидно, что молекула может переориентироваться перед тем как покинет позицию. Поскольку восемь из десяти протонов изменяют свое окружение с каждой перестройкой, все протоны быстро перебирают все молекулярные позиции во временном масштабе эксперимента τ_2 ($\tau_2 \approx 2 \cdot 10^{-3}$ с). Эквивалентная со спектроскопической точки зрения картина получается, если представить, что бульвален остается в одной ориентации, а протонные спины очень быстро перебирают все состояния, распределенные по всей молекуле. В результате такого процесса реализуются условия усреднения взаимодействия и выживает одно значение дипольного Н–Н взаимодействия, которое является статистическим

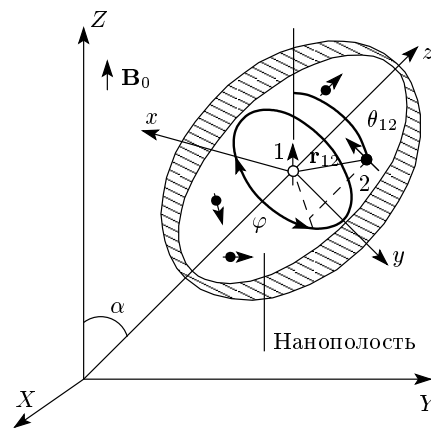


Рис. 1. Нанополость, заполненная спин-несущими молекулами, совершающими быстрое тепловое движение во внешнем магнитном поле

средним двенадцати независимых взаимодействий в статической молекуле.

В качестве второй многочастичной спиновой системы, для которой применима модель (5), рассмотрим систему (кластер) спин-несущих молекул газа в замкнутых нанополостях [37, 39]. Пусть рассматривается нанополость, заполненная газом с N спин-несущими молекулами (спин равен $1/2$) во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}_0 \parallel Z$, где Z — одна из координатных осей (рис. 1). Зависящий от времени точный дипольный гамильтониан данной системы может быть записан в виде [39]

$$H(t) = \omega \sum_{n=1}^N I_{nz} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} h_{i,j}(t),$$

$$h_{i,j}(t) = \gamma^2 \hbar P_2(\cos \theta_{ij}(t)) r_{ij}^{-3} (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3I_{iz}I_{jz}),$$

где $\omega = \gamma B_0$, γ — гиромагнитное отношение, $I_{n\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) — операторы компонент ядерного спина $1/2$, θ_{ij} — полярный угол между вектором \mathbf{r}_{ij} и внешним магнитным полем \mathbf{B}_0 . В рассматриваемой системе действительно существуют два сильно различающихся масштаба времени: характерное время пролета спин-несущей молекулы газа между двумя последовательными соударениями со стенкой нанополости, $\tau_1 \approx 10^{-11}$ с, и характерное время переворота намагниченности спина выделенного ядра из-за его дипольного взаимодействия с ближайшим соседним спином, $\tau_2 \approx 10^{-4}$ с, $\tau_2 \gg \tau_1$. Это неравенство означает, что в течение времени τ_2 выделенное ядро успевает пролететь между стенками нанополости $\tau_2/\tau_1 = 10^7$ раз (существует малый адиабатический параметр $\varepsilon = 10^{-7} \ll 1$), и, следовательно, диполь-дипольное взаимодействие выделенного ядра с

соседним ядром определяется не мгновенным расположением, а усредненным распределением ядер по всему объему нанополости.

Проводя усреднение точного гамильтониана (7) по алгоритму, описанному выше, приходим к эффективному гамильтониану

$$\bar{H} = \omega I_z + \frac{D}{2} [(\zeta + 1)I_z^2 - I^2],$$

в котором ζ — произвольный коэффициент, а константа дипольной связи любой пары спинов находится по формулам (6) и равна [39]

$$D = \gamma^2 h P_2(\cos \alpha) f / V,$$

где угол α соответствует ориентации главной оси эллипсоидальной полости по отношению к внешнему полю \mathbf{B}_0 (см. рис. 1), V — объем полости, f — форм-фактор, который является монотонной функцией [39] отношения a/b главных осей эллипсоидальной полости со следующими предельными значениями [39]: $f = 1/3$ (полый цилиндр, $a/b \gg 1$), $f = 0$ (полый шар, $a/b = 1$), $f = -2/3$ (полый диск, $a/b \ll 1$).

Таким образом, диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов в спин-несущих молекулах газа в несферических нанопорах также усредняются (за счет быстрой молекулярной диффузии), но не полностью (пространственный конфайнмент). Остаточные (усредненные) диполь-дипольные взаимодействия описываются одной и той же константой для всех пар ядерных спинов. В результате появляется возможность нахождения точных решений в задачах о переносе поляризации в спиновой системе в нанопоре [39, 40] и о форме линии ЯМР [41].

Модель, определяемая гамильтонианом (5) получила название модели равных спин-спиновых взаимодействий (РССВ) [42]. Переход к гамильтониану (5) значительно упрощает анализ магнитных и термодинамических свойств магнитоактивных нанокластеров. Основным достоинством этой модели является возможность получения точного решения для динамики многоспиновой системы при любом N [38–42], а также, как будет показано ниже, широкая применимость предлагаемой модели РССВ для описания магнитных и термодинамических свойств N -частичных кластеров различной геометрии.

Собственные значения гамильтониана (5) легко определяются и равны

$$E_{ms} = -hm - \frac{B}{2}\delta m^2 - \frac{B}{2}s(s+1) + \frac{NB}{8}(\delta+3), \quad (7)$$

где $s = s_{min}, \dots, N/2$ ($s_{min} = 1/2$ для нечетного количества спинов N и $s_{min} = 0$ для четного ко-

личества спинов N в кластере), $m = -s, \dots, s$, $\delta = A/B - 1$, причем спектр (7) вырожден со степенью вырождения каждого уровня

$$g(N, s) = \frac{2s+1}{N+1} \binom{N+1}{s+1+N/2}. \quad (8)$$

Зная собственные значения (7) гамильтониана (5), можно найти статистическую сумму модели

$$Z = \text{Sp} \left(e^{-\beta \bar{H}} \right) = \exp \left[-\beta \frac{NB}{8} (\delta + 3) \right] \times \\ \times \sum_{s=s_{min}}^{N/2} \sum_{m=-s}^s g(N, s) \times \\ \times \exp \left\{ \beta hm + \frac{\beta B}{2} [\delta m^2 + s(s+1)] \right\}, \quad (9)$$

где $\beta = 1/T$, а также корреляционные функции вида

$$R_{kl} = \langle (S^z)^{k-1} (S^2)^{l-1} \rangle = \\ = \frac{\text{Sp} \left((S^z)^{k-1} (S^2)^{l-1} e^{-\beta \bar{H}} \right)}{\text{Sp} \left(e^{-\beta \bar{H}} \right)} = \\ = \sum_{s=s_{min}}^{N/2} \sum_{m=-s}^s g(N, s) m^{k-1} [s(s+1)]^{l-1} \times \\ \times \exp \left\{ \beta hm + \frac{\beta B}{2} [\delta m^2 + s(s+1)] \right\} \times \\ \times \left(\sum_{s=s_{min}}^{N/2} \sum_{m=-s}^s g(N, s) \times \right. \\ \left. \times \exp \left\{ \beta hm + \frac{\beta B}{2} [\delta m^2 + s(s+1)] \right\} \right)^{-1}, \quad (10)$$

где $k = 1, 2, \dots, N+1$, $l = 1, 2, \dots, N/2+1$, поскольку операторы S^z и S^2 при спине $1/2$ удовлетворяют соотношениям

$$(S^z)^{N+1} = \sum_{k=1}^{N+1} p_k (S^z)^{k-1}, \quad (11)$$

$$(S^2)^{[N/2]+1} = \sum_{l=1}^{[N/2]+1} q_l (S^2)^{l-1}. \quad (12)$$

Коэффициенты p_k и q_l легко определяются из уравнений

$$r_1(S^z) = 0, \quad r_2(S^2) = 0, \quad (13)$$

где $r_{1,2}(\lambda)$ — минимальные аннулирующие многочлены соответственно для диагональной матрицы S^z и матрицы S^2 , определяемые выражениями

$$r_1(\lambda) = \prod_{m=-N/2}^{N/2} (\lambda - m), \quad (14)$$

$$r_2(\lambda) = \prod_{s=s_{min}}^{N/2} [\lambda - s(s+1)]. \quad (15)$$

Из формулы (10) непосредственно видно, что в нулевом магнитном поле ($h = 0$) $R_{k1} = 0$ при четном значении k . Таким образом, в конечных кластерах спонтанная намагниченность не возникает ($R_{21} = \langle S^z \rangle = 0$).

Зная выражения для статистической суммы (9) и корреляционных функций (10), находим выражения для свободной энергии $F = -k_B T \ln Z$, средней энергии

$$\begin{aligned} \frac{1}{NB} \langle \bar{H} \rangle &= -\frac{h}{NB} R_{21} - \frac{\delta}{2N} R_{31} - \\ &- \frac{1}{2N} R_{12} + \frac{\delta+3}{8} = -\frac{1}{N} \frac{d}{d\beta} \ln Z, \end{aligned} \quad (16)$$

энтропии $S = (\langle \bar{H} \rangle - F)/T$, среднего нормированного магнитного момента

$$M_z = \frac{2}{N} \langle S^z \rangle = \frac{2}{N} R_{21} = \frac{2}{N} k_B T \frac{\partial}{\partial h} \ln Z, \quad (17)$$

продольной магнитной восприимчивости

$$\chi_h = \frac{\partial M_z}{\partial h} = \beta \langle (S^z)^2 \rangle = \beta R_{31} = k_B T \frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln Z, \quad (18)$$

и, наконец, удельной теплоемкости

$$\begin{aligned} \frac{1}{Nk_B B} C &= \frac{1}{Nk_B B} \frac{d \langle \bar{H} \rangle}{dT} = \\ &= \frac{\beta^2}{2N} \left(-\delta \frac{dR_{31}}{d\beta} + \frac{dR_{12}}{d\beta} \right) = \frac{\beta^2}{N} \frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z. \end{aligned} \quad (19)$$

Зная выражение для корреляционных функций R_{k1} (10), легко найти выражения для продольных и поперечных двухчастичных, а также многочастичных корреляционных функций. Поскольку каждый спин одинаково взаимодействует с остальными, имеем

$$\begin{aligned} R_{31} &= \langle (S^z)^2 \rangle = \sum_{f,g=1}^N \langle S_f^z S_g^z \rangle = \\ &= \frac{N}{4} + \sum_{f \neq g=1}^N \langle S_f^z S_g^z \rangle = \frac{N}{4} + N(N-1) \langle S_f^z S_g^z \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Отсюда непосредственно находим искомое выражение для продольной двухчастичной корреляционной функции $\langle S_f^z S_g^z \rangle$:

$$\langle S_f^z S_g^z \rangle = \frac{R_{31}/N - 1/4}{N-1}. \quad (21)$$

Поперечная двухчастичная корреляционная функция $\langle S_f^+ S_g^- \rangle$ также может быть легко найдена из равенства

$$S^2 = S^+ S^- - S^z + (S^z)^2. \quad (22)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \langle S^+ S^- \rangle &= \sum_{f,g=1}^N \langle S_f^+ S_g^- \rangle = \sum_{f=1}^N \left(\frac{1}{2} + \langle S_f^z \rangle \right) + \\ &+ \sum_{f \neq g=1}^N \langle S_f^+ S_g^- \rangle = \frac{N}{2} + N(N-1) \langle S_f^+ S_g^- \rangle = \\ &= R_{12} - R_{31}, \end{aligned} \quad (23)$$

откуда легко находим

$$\langle S_f^+ S_g^- \rangle = \frac{(R_{12} - R_{31})/N - 1/2}{N-1}. \quad (24)$$

Многочастичные корреляционные функции вида $\langle S_{f_1}^z S_{f_2}^z \dots S_{f_l}^z \rangle$ аналогично выражаются через корреляционные функции R_{k1} , но более высокого порядка. Так, например, четырехчастичный коррелятор имеет вид

$$\langle S_{f_1}^z S_{f_2}^z S_{f_3}^z S_{f_4}^z \rangle = \left(R_{51} - \frac{3N}{2} R_{31} \right) / \binom{N}{4}, \quad (25)$$

где $\binom{N}{4}$ — биномиальный коэффициент.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведем результаты расчета зависимостей среднего магнитного момента и восприимчивости для спиновых кластеров с различным числом частиц от температуры, магнитного поля и параметров спин-спинового взаимодействия A, B , которые мы предполагаем не зависящими от температуры.

На рис. 2а приведена зависимость среднего магнитного момента M_z/N спинового кластера из $N = 5$ частиц от магнитного поля h/B и параметра анизотропии $\delta = A/B - 1$ при температуре $k_B T/B = 0.02$. Видно, что при анизотропии типа «легкая плоскость» ($\delta < 0$) в полевой зависимости намагниченности появляются дробные плато, причем для пятичастичного нанокластера их два: одно на уровне $M_{max}/5$, а второе — $3M_{max}/5$. В легкоосном магнитном кластере их нет. На рис. 2б показано, как «размываются» дробные плато для

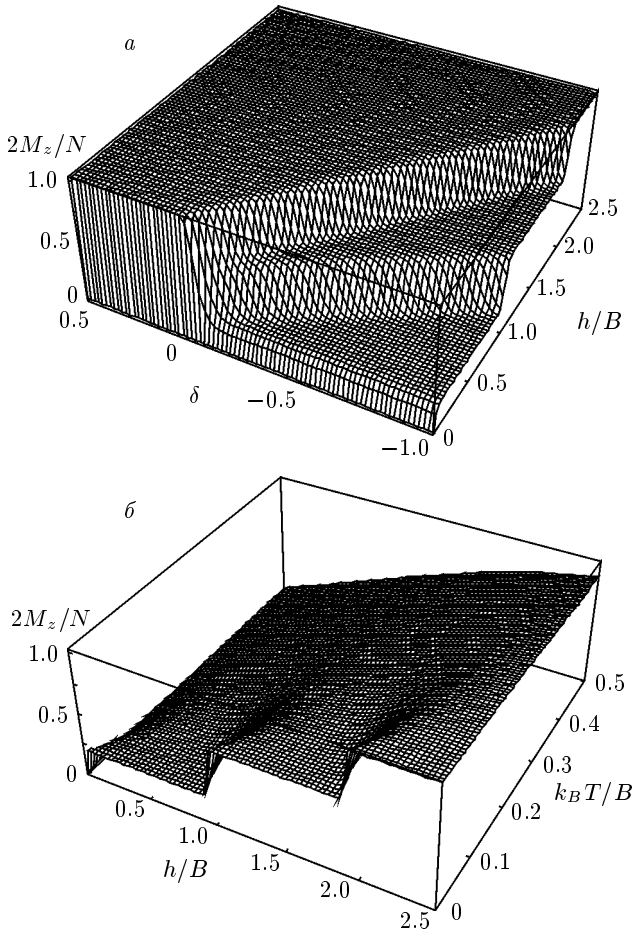


Рис. 2. Зависимости намагниченности спинового кластера из $N = 5$ частиц от внешнего магнитного поля (*a, б*), параметра анизотропии δ при $k_B T/B = 0.02$ (*a*) и температуры при $\delta = -0.5$ (*б*)

пятичастичного кластера при увеличении температуры для случая $\delta = -0.5$. Рисунок 3 демонстрирует увеличение количества дробных плато в полевой зависимости среднего магнитного момента при увеличении числа спинов в легкоплоскостном кластере, причем при четном значении числа частиц в кластере имеется плато при $M = 0$ (рис. 3б) в два раза меньшей ширины.

Количество плато и их уровень можно оценить на основании теоремы Либа–Шульца–Матиса [43, 44], которая дает общее условие существования плато намагниченности:

$$\tilde{S} - m \in \mathbb{Z} \quad \text{или} \quad S_{max}(1 - M) \in \mathbb{Z}, \quad (26)$$

где \tilde{S} и m — соответственно сумма спинов по всем частицам кластера и намагниченность класте-

ра, S_{max} — максимальное значение спина кластера, M — намагниченность кластера, нормированная на значение своего насыщения, \mathbb{Z} — множество целых чисел. Если в кластере содержится N частиц со спином $1/2$, то $S_{max} = N/2$ и из условия (26) следует, что

$$\frac{N}{2}(1 - M) = k, \quad k = 1, 2, \dots \quad (27)$$

Таким образом, соотношение (27) дает плато намагниченности при $M = M_k \equiv 1 - 2k/N$, где $k = 1, 2, \dots, [N/2]$. Нетрудно видеть, что вид рассчитанных кривых на рис. 3 и ниже на рис. 4 подтверждает этот вывод. Действительно, количество дробных плато равно $[N/2]$, а при четном N имеется плато $M = 0$.

В основном состоянии ($T = 0$) намагниченность легкоплоскостного магнитного нанокластера определяется следующим точным выражением:

$$M_0(h) = \frac{2s_{min}}{N} \theta(h) + \frac{2}{N} \sum_{m=1}^{[N/2]} \theta(h - (m + s_{min} - 1/2)|\delta|), \quad (28)$$

где $\theta(x)$ — функция Хевисайда. Формулу (28) нетрудно получить непосредственно из общей формулы (17) для намагниченности в пределе $T \rightarrow 0$. Действительно, рассмотрим выражение для статистической суммы (9). Используя неравенство Чебышева, статистическую сумму представим в виде

$$Z \geq \exp \left[-\beta \frac{NB}{8} (\delta + 3) \right] Z_1 Z_2, \quad (29)$$

где

$$Z_1 = \sum_{s=s_{min}}^{N/2} g(N, s) \exp \left[\frac{\beta s(s+1)}{2} \right], \quad (30)$$

$$Z_2 = \sum_{m=-N/2}^{N/2} \exp \left[\frac{\beta}{2} (\delta m^2 + 2hm) \right]. \quad (31)$$

Тогда формула (17) для намагниченности примет вид

$$M = \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z_2^{1/\beta}. \quad (32)$$

Рассматривая легкоплоскостной кластер, представим статистическую сумму Z_2 (31) в виде

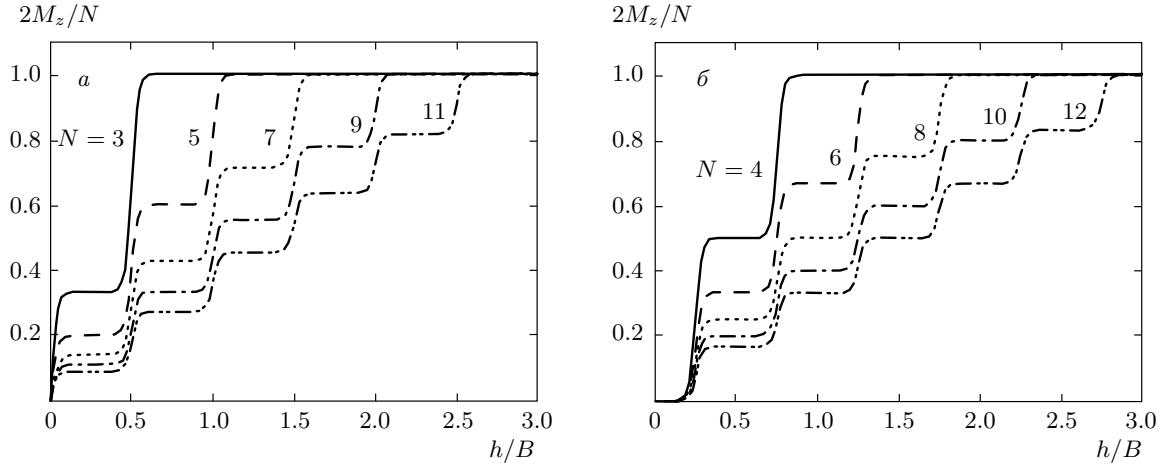


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности спинового кластера для некоторых нечетных (а) и четных (б) значений числа частиц при $k_B T/B = 0.02$ и $\delta = -0.5$

$$\begin{aligned}
 Z_2 &= 2 \sum_{m=s_{min}}^{N/2} \exp\left(-\frac{\beta}{2}|\delta|m^2\right) \text{ch}(\beta hm) = \\
 &= 2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}|\delta|s_{min}^2\right) \text{ch}(\beta hs_{min}) \times \\
 &\times \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{[N/2]} \exp\left[-\frac{\beta}{2}|\delta|m(m+2s_{min})\right] \times \right. \\
 &\quad \left. \times \frac{\text{ch}[\beta h(m+s_{min})]}{\text{ch}(\beta hs_{min})} \right\}. \quad (33)
 \end{aligned}$$

При низких температурах это выражение можно несколько упростить:

$$\begin{aligned}
 Z_2 &\approx \exp\left[\beta s_{min} \left(h - \frac{|\delta|s_{min}}{2}\right)\right] \times \\
 &\times \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{[N/2]} \exp\left[\beta m \left(h - \frac{|\delta|(m+2s_{min})}{2}\right)\right] \right\}. \quad (34)
 \end{aligned}$$

Переходим к пределу $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) в выражении для $Z_2^{1/\beta}$. Используя (34), получим

$$\begin{aligned}
 \lim_{\beta \rightarrow \infty} Z_2^{1/\beta} &= \exp\left[s_{min} \left(h - \frac{|\delta|s_{min}}{2}\right)\right] \times \\
 &\times \lim_{\beta \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{[N/2]} \exp\left[\beta m \left(h - \frac{|\delta|(m+2s_{min})}{2}\right)\right] \right\}^{1/\beta} = \\
 &= \exp\left[s_{min} \left(h - \frac{|\delta|s_{min}}{2}\right)\right] \times \\
 &\times \exp\left\{ \max_{1 \leq m \leq [N/2]} \left[m \left(h - \frac{|\delta|(m+2s_{min})}{2}\right) \right] \right\}. \quad (35)
 \end{aligned}$$

В результате в основном состоянии намагниченность кластера представится в виде

$$\begin{aligned}
 M_0(h) &= \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial h} \ln \lim_{\beta \rightarrow \infty} Z_2^{1/\beta} = \frac{2s_{min}}{N} + \frac{2}{N} \times \\
 &\times \frac{\partial}{\partial h} \left\{ \max_{1 \leq m \leq [N/2]} \left[m \left(h - \frac{|\delta|(m+2s_{min})}{2}\right) \right] \right\}. \quad (36)
 \end{aligned}$$

Принимая во внимание формулу

$$\begin{aligned}
 \max_{1 \leq m \leq [N/2]} \left[m \left(h - \frac{|\delta|(m+2s_{min})}{2}\right) \right] &= \\
 &= \sum_{m=1}^{[N/2]} \left[h - \left(m + s_{min} - \frac{1}{2}\right) |\delta| \right] \times \\
 &\times \theta \left[h - \left(m + s_{min} - \frac{1}{2}\right) |\delta| \right], \quad (37)
 \end{aligned}$$

окончательно получаем формулу (28) для намагниченности при $T = 0$.

Таким образом, согласно (28), в полевой зависимости намагниченности легкоплоскостного кластера в основном состоянии появляются $[N/2]$ дробных плато, ширина которых одинакова и равна $|\delta|$ (в случае четного количества частиц в кластере нулевое плато имеет ширину $|\delta|/2$). При конечных температурах резкие границы ступенек размываются, а дальнейшее увеличение температуры размывает ступени найденных плато, и мы имеем монотонное увеличение намагниченности с ростом температуры (см. рис. 2б).

Можно предложить следующую качественную интерпретацию полученной полевой зависимости намагниченности. Начальное плато с $M = 2s_{min}/N$

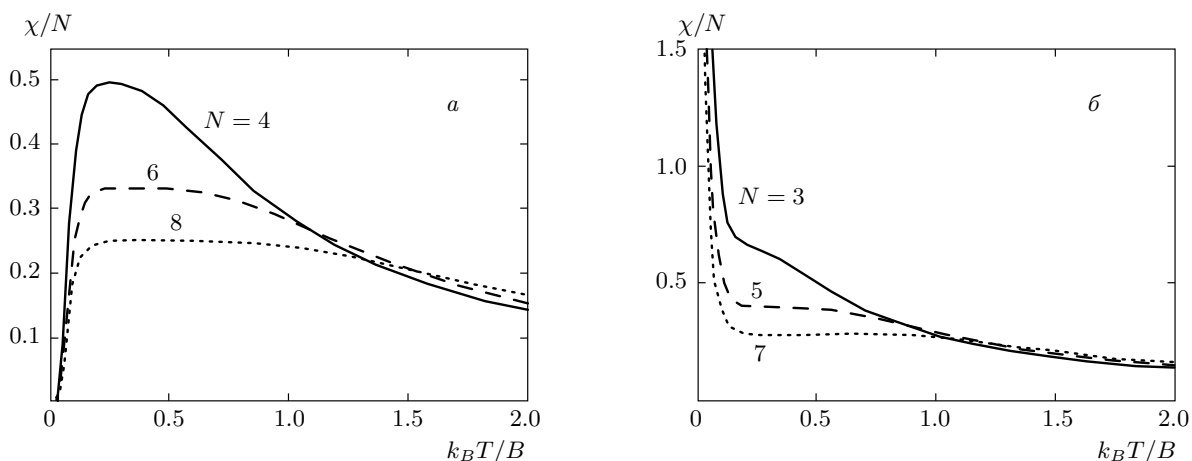


Рис. 4. Зависимости восприимчивости спинового кластера от температуры для некоторых четных (а) и нечетных (б) значений числа частиц при $\delta = -0.5$

соответствует состоянию, когда все спины кластера, за исключением одного, если число спинов нечетное, связаны в синглетные пары, число которых $[N/2]$. Начальное плато начинает разрушаться при критическом значении поля $h_{c1} = (1/2 + s_{min})|\delta|$ за счет разрыва одной синглетной связи с образованием триплета. Это приводит к частично поляризованной фазе с $[N/2] - 1$ синглетными связями, которой соответствует плато $M = 2(s_{min} + 1)/N$. При дальнейшем увеличении последовательно начинают разрываться остальные синглетные пары при критических полях $h_{cm} = (m + s_{min} - 1/2)|\delta|$, между которыми образуются плато $M_m = 2(s_{min} + m)/N$, соответствующие поляризованным фазам. Переход к намагниченности насыщения $M = N/2$ происходит при полном разрушении всех синглетных пар в критическом поле $h_c = ([N/2] + s_{min} - 1/2)|\delta|$. Между основным состоянием, когда спины связаны в $[N/2]$ синглетных пар, и состоянием с одним триплетом образуется энергетическая щель шириной $\Delta = (2s_{min} + 1)|\delta|/2$, соответствующая ширине начального плато.

Перейдем к анализу магнитных свойств нанокластеров. На рис. 4 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости легкоплоскостного кластера ($\delta = -0.5$) при четных (рис. 4а) и нечетных (рис. 4б) значениях числа частиц. Видно, что восприимчивость кластера из четного количества частиц имеет выраженный пологий максимум, ширина которого увеличивается с увеличением N , а при $T \rightarrow 0$ восприимчивость стремится к нулю. При нечетном количестве частиц в кластере картина иная, температурная зависимость восприимчивости имеет пологий участок, который увеличивает-

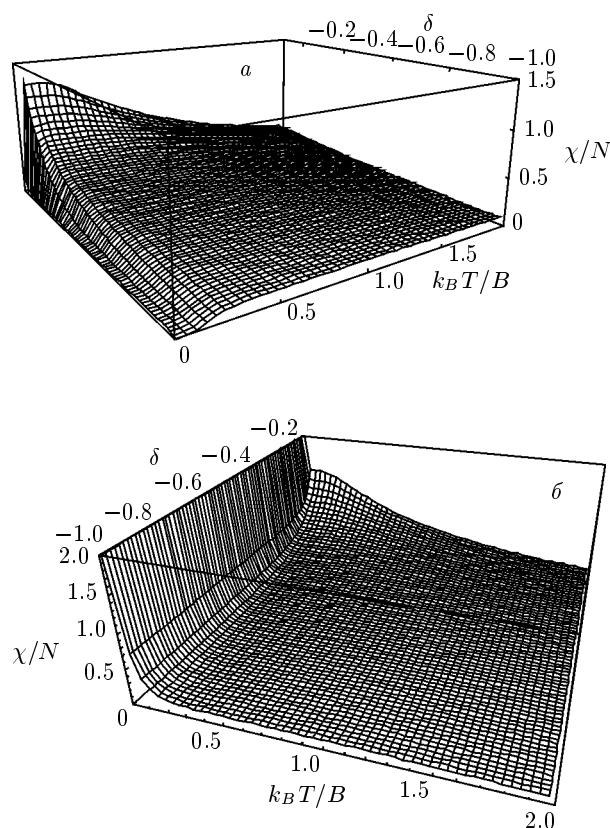


Рис. 5. Зависимости восприимчивости спинового кластера из $N = 8$ (а) и $N = 7$ (б) частиц от температуры и параметра анизотропии

ся с увеличением N , а при $T \rightarrow 0$ расходится. На рис. 5 показано, как изменяется температурная за-

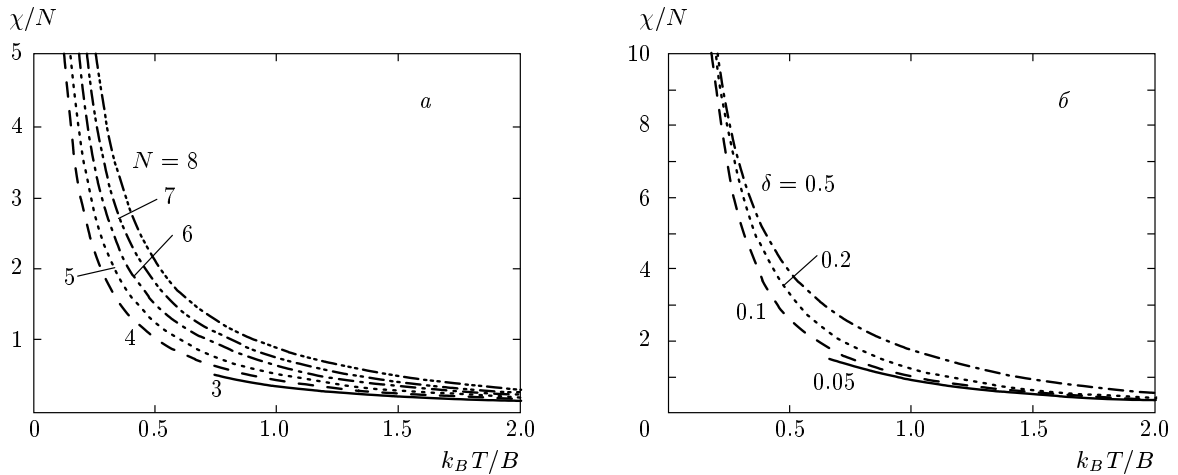


Рис. 6. Зависимости восприимчивости спинового кластера от температуры для $\delta = 0.05$ при различных значениях числа частиц (а) и кластера из $N = 8$ частиц от температуры при различных значениях параметра анизотропии (б)

висимость восприимчивости при изменении анизотропии в легкоплоскостном кластере. На рис. 6 приведены температурные зависимости восприимчивости нанокластера с легкоосной анизотропией. Таким образом, в легкоосном магнитном кластере восприимчивость монотонно увеличивается с понижением температуры и при $T \rightarrow 0$ стремится к бесконечности. Уместно обосновать выявленные особенности поведения восприимчивости аналитически на основе анализа общего выражения (28) для восприимчивости при низких температурах.

Во-первых, из формулы (28) следует, что при $T = 0$ восприимчивость легкоплоскостного кластера равна

$$\chi_0 = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0} = s_{min} \delta(0) = \begin{cases} 0, & N - \text{четное,} \\ \infty, & N - \text{нечетное.} \end{cases} \quad (38)$$

Выявим характер поведения восприимчивости при низких температурах, исследовав формулу (18) для восприимчивости.

Принимая во внимание (29), (31), представим выражение (18) для восприимчивости в виде

$$\chi_h = k_B T \frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln Z_2. \quad (39)$$

В малом по величине поле представим статистическую сумму Z_2 (31) приближенно в виде

$$Z_2 \approx 2 \exp\left(-\frac{\beta}{2} |\delta| s_{min}^2\right) \text{ch}(\beta h s_{min}) \times \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{[N/2]} \exp\left[-\frac{\beta}{2} |\delta| m(m + 2s_{min})\right] \times \left[1 + \frac{\beta^2 h^2}{2} m(m + 2s_{min}) \right] \right\}. \quad (40)$$

Тогда величина $\ln Z_2$ приближенно равна

$$\begin{aligned} \ln Z_2 \approx & -\frac{\beta}{2} |\delta| s_{min}^2 + \ln \text{ch}(\beta h s_{min}) + \\ & + \ln \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{[N/2]} \exp\left[-\frac{\beta}{2} |\delta| m(m + 2s_{min})\right] \times \right. \\ & \times \left. \left[1 + \frac{\beta^2 h^2}{2} m(m + 2s_{min}) \right] \right\} \approx \\ \approx & -\frac{\beta}{2} |\delta| s_{min}^2 + \ln \text{ch}(\beta h s_{min}) + \\ & + \exp\left[-\frac{\beta}{2} |\delta| (2s_{min} + 1)\right] \times \\ & \times \left[1 + \frac{\beta^2 h^2}{2} (2s_{min} + 1) \right]. \quad (41) \end{aligned}$$

Подставляя выражение (41) в формулу (39), окончательно получим

$$\chi_0 \approx \beta \left\{ s_{min}^2 + (2s_{min} + 1) \times \exp\left[-\frac{\beta}{2} |\delta| (2s_{min} + 1)\right] \right\}. \quad (42)$$

Из этой формулы непосредственно видно, что в случае нечетного количества частиц в кластере ($s_{min} = 1/2$) восприимчивость расходится при $T \rightarrow 0$ как $1/T$, а при четном количестве стремится к нулю по закону $\exp(-|\delta|/2T)/T$, где $|\delta|/2$ — ширина щели между основным синглетным состоянием и следующим (с одним триплетом) возбужденным состоянием. Максимум $\chi_{max} \approx 0.736/|\delta|$ восприимчивости при четном количестве спинов в кластере проявляется при температуре $T_0 \approx \delta/2$, пологий участок на уровне $\chi \approx 1.046/\delta$ в случае нечетного количества частиц при температуре $T_0 \approx 0.605\delta$.

В случае анизотропии типа легкая ось ($\delta > 0$) величина $\ln Z_2$ в слабых полях и низких температурах ведет себя следующим образом

$$\ln Z_2 \approx \ln 2 + \frac{\beta N^2 \delta}{8} + \frac{\beta^2 N^2 h^2}{8} + \exp\left[-\frac{\beta \delta (N-1)}{2}\right] \left[1 - \frac{\beta^2 (N-1) h^2}{2}\right]. \quad (43)$$

В результате восприимчивость при низких температурах легкоосного кластера определится выражением

$$\chi_0 \approx \beta \left\{ \frac{N^2}{4} - (N-1) \exp\left[-\frac{\beta \delta (N-1)}{2}\right] \right\}, \quad (44)$$

откуда следует, что при $T \rightarrow 0$ восприимчивость легкоосного кластера расходится как $1/T$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе сформулирована и обоснована аналитическая модель описания магнитных и термодинамических свойств магнитоактивных нанокластеров со спином $1/2$ однодоменных частиц, которая приближенно учитывает дальнедействующие случайные взаимодействия между частицами и допускает точное аналитическое решение. Получены точные выражения для всех термодинамических величин сформулированной модели, справедливые во всем интервале температур, магнитных полей и параметров взаимодействия. Показано наличие $[N/2]$ дробных плато в полевой зависимости намагниченности легкоплоскостного кластера, соответствующих поляризованным фазам. Ширины дробных плато пропорциональны параметру анизотропии и равны ширинам энергетических щелей в спектре элементарных возбуждений. Проведен анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости, который показывает, что восприимчивость легкоплоскостного нанокластера при четном

количестве частиц имеет пологий максимум и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ по закону $e^{-\Delta/T}/T$, где $\Delta = |\delta|/2$ — ширина энергетической щели между основным состоянием из $N/2$ синглетных пар и возбужденным состоянием с одной разорванной синглетной парой с образованием триплета. В случае нечетного количества частиц в кластере с анизотропией легкая плоскость восприимчивость при низких температурах имеет пологий участок и при $T \rightarrow 0$ расходится по закону $1/T$, а в случае произвольного количества частиц в кластере с анизотропией легкая ось восприимчивость монотонно возрастает с понижением температуры и также расходится по закону $1/T$ при $T \rightarrow 0$.

Таким образом, предлагаемая простая модель не противоречит результатам экспериментальных измерений и описывает характерные свойства магнитоактивных нанокластеров как на качественном, так и на количественном уровне. После сравнения модели РССВ с экспериментальными данными можно ожидать, что она будет востребована исследователями при интерпретации экспериментальных результатов по магнитным нанокластерам. Модель легко допускает обобщение на кластеры с большими спинами частиц, а также позволяет рассмотреть кластеры, где величина спина может меняться от частицы к частице. Это дает возможность более качественно описывать характеристики реальных мезоскопических магнетиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **59**, 6321 (1999).
2. R. H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 359 (1999).
3. H. Hasegawa, Physica A **351**, 273 (2005).
4. S. A. Cannas, A. C. Magalhaes, and F. A. Tamarit, Phys. Rev. B **61**, 11521 (2000).
5. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. Novak, Nature **365**, 141 (1993).
6. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou et al., Nature **383**, 145 (1996).
7. W. Wernsdorfer and R. Sessoli, Science **284**, 133 (1999).
8. E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of Magnetic Moment*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998).

9. O. Kahn and C. J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).
10. J. Tejada, E. M. Chudnovsky, and E. del Barco et al., *Nanotechnology* **12**, 181 (2001).
11. С. В. Малеев, *УФН* **172**, 617 (2002).
12. Р. С. Гехт, *УФН* **159**, 261 (1989).
13. A. Collins, J. McEvoy, D. Robinson et al., *Phys. Rev. B* **73**, 024407 (2006).
14. Л. Н. Булаевский, *ЖЭТФ* **44**, 1008 (1963).
15. J. C. Bonner and H. W. J. Blote, *Phys. Rev. B* **25**, 6959 (1982).
16. E. Dagotto and T. M. Rise, *Science* **271**, 618 (1996).
17. В. О. Черановский, Е. В. Езерская, *ФНТ* **34**, 287 (2008).
18. A. Oosawa, M. Ishi, and H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 265 (1999).
19. H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
20. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
21. S. Yamamoto and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **48**, 13, 9528 (1993).
22. U. Schollwock and T. Jolicoeur, *Europhys. Lett.* **30**, 493 (1995).
23. J. P. Renard, M. Verdaguer, and L. P. Regnault, *J. Appl. Phys.* **63**, 3538 (1988).
24. K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2359 (1994).
25. T. Tonegawa, T. Nishida, and M. Kaburagi, *Physica B* **246**, 368 (1998).
26. T. Tonegawa, K. Okamoto, K. Okunishi et al., *Physica B* **346–347**, 50 (2004).
27. А. А. Звягин, В. О. Черановский, *ФНТ* **35**, 578 (2009).
28. J. C. Bonner, S. A. Friedberg, H. Kobayashi et al., *Phys. Rev. B* **27**, 248 (1983).
29. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasil'ev, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1423 (2002).
30. А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко, С. Б. Бордовский и др., *ФНТ* **23**, 1195 (1997).
31. С. С. Аплеснин, Г. А. Петраковский, *ФТТ* **41**, 1650 (1999).
32. С. С. Аплеснин, *ЖЭТФ* **17**, 218 (2000).
33. V. E. Sinitsyn, I. G. Bostrem, and A. S. Ovchinnikov, *J. Phys. A* **40**, 645 (2007).
34. И. Г. Бострем, А. С. Овчинников, В. Е. Синецын, *ТМФ* **49**, 262 (2006).
35. И. Г. Бострем, А. С. Боярченко, А. А. Коновалов и др., *ЖЭТФ* **124**, 680 (2003).
36. Г. Шредер, Ж. Ф. От, Р. Мерени, *Успехи химии* **36**, 993 (1967).
37. J. Baugh, A. Kleinhammes, D. Han et al., *Science* **294**, 1505 (2001).
38. C. S. Yannoni, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5237 (1970).
39. Е. В. Fel'dman and M. G. Rudavets, *ЖЭТФ* **125**, 233 (2004).
40. М. Г. Рудавец, Э. Б. Фельдман, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 760 (2002).
41. Е. В. Fel'dman and M. G. Rudavets, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 458 (2004).
42. А. Р. Кессель, Р. Р. Нигматуллин, А. А. Хамзин, Н. А. Яковлева, *ТМФ* **145**, 414 (2005).
43. E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, *Ann. Phys.* **16**, 407 (1961).
44. M. Oshikawa, M. Yamanaka, and I. Affleck, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1984 (1997).