

УДК 519.19

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ТЕРМОДИНАМИКА ОДНОМЕРНЫХ СПИНОВЫХ МОДЕЛЕЙ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****В. В. Токарев, В. О. Черановский**

В рамках моделей Гейзенберга и Изинга с одноионной анизотропией проведены численные расчеты температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности для фрагмента альтернантной спиновой цепочки из 5 элементарных ячеек, содержащих спины  $s_1 = 1/2$  и  $s_2 = 1$ , при различных значениях параметра анизотропии  $D$ . На основании этих расчетов показано, что модель Изинга качественно правильно описывает магнитные характеристики соответствующей модели Гейзенберга при малых значениях параметра одноионной анизотропии и температурах  $T > D/k_B$ .

**Ключевые слова:** молекулярные магнетики, модель Гейзенберга с одноионной анизотропией.

Квазиодномерные магнитные материалы на протяжении последних десятилетий привлекают постоянный интерес экспериментаторов и теоретиков. Это обусловлено большими потенциальными применениями таких магнетиков в области наноэлектроники, например, для создания более емких элементов электронной памяти и новых сенсоров [1,2]. С другой стороны, появление новых эффектов, таких как плато промежуточной намагниченности [3] и спиновый эффект Пайерлса [4], при переходе от обычных трехмерных магнетиков к низкоразмерным было предсказано теоретически. Успехи синтетической химии последних лет привели к появлению большого числа квазиодномерных ферримагнетиков на основе полимерных соединений переходных металлов [5-7]. Большинство этих соединений представляют биметаллические молекулярные магнетики - полимерные комплексы, в которых на элементарную ячейку приходится два различных иона переходных металлов. Одним из первых примеров таких комплексов является  $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где pbaOH - 2-гидроксо-1,3-пропилен-бис (оксамато) [5].

Магнитные свойства квазиодномерных ферримагнетиков выше некоторой характеристической температуры хорошо описываются одномерными спиновыми моделями типа гейзенберговского спинового гамильтониана. В рамках этого подхода квазиодномерная магнитная подрешетка ферримагнетика моделируется цепочкой квантовых спинов с чередующимися амплитудами и антиферромагнитным взаимодействием соседей. Из-за экспоненциального роста числа состояний, численные расчеты термодинамических характеристик на основе точного энергетического спектра могут быть выполнены только для конечных цепочек небольших размеров. В то же время термодинамика бесконечных спиновых цепочек может быть описана с высокой точностью в рамках термодинамического варианта метода группы перенормировки (DMRG) [8]. Однако последний подход требует больших вычислительных затрат и мало применим для цепочек, имеющих сложную элементарную ячейку. Поэтому для качественных и полуколичественных оценок используются более простые приближенные методы. Один из таких методов базируется на использовании метода трансфер-матрицы для точного вычисления соответствующих статистических сумм в рамках модели Изинга. Аналогичный подход применяется также для одномерных и двумерных изинговских решеток, декорированных гейзенберговскими фрагментами [9]. Подобное моделирование полностью или частично пренебрегает квантовыми флуктуациями, что может нарушать адекватность расчетов. Тем не менее, вследствие простоты метода, представляет интерес проанализировать границы применимости модели Изинга для термодинамического описания квазиодномерных ферримагнетиков.

Мы будем рассматривать свойства спиновых цепочек, сопоставляя результаты моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности гейзенберговских и изинговских цепочек с чередующимися спинами узлов. Основная задача нашего исследования - изучение влияния квантовых флуктуаций на низкотемпературную термодинамику этих моделей с целью разработки адекватных приближенных подходов к

численному моделированию магнитных свойств наноструктурированных материалов, имеющих сложную элементарную ячейку.

Согласно литературным данным [5-7], магнитные свойства большого числа биметаллических ферритмагнетиков могут быть описаны следующим гамильтонианом:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[ J \mathbf{S}_{1,i} (\mathbf{S}_{2,i-1} + \mathbf{S}_{2,i}) - 2 \mu_B H (\mathbf{S}_{1,i}^z + \mathbf{S}_{2,i}^z) \right] + \sum_{i=1}^N \left[ D_1 (\mathbf{S}_{1,i}^z)^2 + D_2 (\mathbf{S}_{2,i}^z)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_{1(2),i}$  - оператор первого (второго) спина  $i$ -ой элементарной ячейки цепочки (например, для комплекса  $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ион никеля имеет спин  $s_1 = 1$ , а ион меди – спин  $s_2 = 1/2$ ),  $J$ - параметр эффективного обменного взаимодействия магнитных ионов ( $J > 0$ ),  $N$  – число элементарных ячеек,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $H$  - напряженность внешнего магнитного поля,  $D_{1(2)}$  - параметры одноионной анизотропии.

При  $D_{1(2)} = H = 0$  спин основного состояния цепочки пропорционален числу элементарных звеньев  $S_0 = N |s_1 - s_2|$  [10,11], а само состояние имеет вид спиновой волны [12]. Очевидно, что основное состояние цепочки  $2S_0 + 1$ -кратно вырождено по значениям  $z$ - проекции полного спина основного состояния цепочки. Согласно аналитическим оценкам и численным расчетам, бесконечная изотропная цепочка с чередующимися спинами имеет две ветви возбуждений. Первая ветвь безщелевая и отвечает понижению полного спина цепочки. Вторая ветвь, сопровождается увеличением полного спина и имеет щель [3]. Есть также возбуждения без изменения полного спина. Такой характер спектра изотропной цепочки приводит к появлению плато промежуточной намагниченности в ее полевой зависимости при низких температурах. Учет одноионной анизотропии  $D_{1(2)} > 0$  дает невырожденное основное состояние, отвечающему минимальному значению  $z$ -проекции полного спина цепочки [13].

Нами были проведены численные расчеты методом Дэвидсона [14] нижней части точного спектра конечных решеточных кластеров, описываемых гамильтонианом (1) при различных значениях параметров взаимодействий. Так как оператор  $z$ -проекции полного спина коммутирует с гамильтонианом (1), его собственные значения  $M_i$  являются хорошими квантовыми числами. Это позволило проводить вычисления в каждом подпространстве с заданным значением  $M$  отдельно. В качестве базисных векторов выбирались собственные функции оператора  $z$ -проекции полного спина цепочки  $\phi_k(M, N)$ , имеющие вид прямых произведений спиновых векторов узлов цепочки – спиновых конфигураций:

$$\phi_k(M, N) = \prod_{i=1}^N |m_{i,k}\rangle |\bar{m}_{i,k}\rangle, \quad \sum_{i=1}^N (m_{i,k} + \bar{m}_{i,k}) = M, \quad (2)$$

где  $|m_{i,k}\rangle$ ,  $|\bar{m}_{i,k}\rangle$  - собственные функции операторов  $z$ -проекции спина первого и второго узла  $i$ -ой элементарной ячейки цепочки соответственно,  $m_{i,k}$ ,  $\bar{m}_{i,k}$  - собственные значения этих операторов.

Матричные элементы гамильтониана (1) при заданных значениях соседних спинов  $(s_1, s_2)$  в базисе (2) легко могут быть построены с помощью стандартных формул для матричных элементов векторов из [11]. В результате, получаем следующие расчетные формулы:

$$H_{kk} = \sum_{i=1}^N \left[ J \bar{m}_{i,k} (\alpha m_{i,k} + m_{i+1,k}) + R \left( (m_{i,k})^2 + (\bar{m}_{i,k})^2 \right) - 2 \mu H (m_{i,k} + \bar{m}_{i,k}) \right] \\ H_{kl} = J \sum_{i=1}^N \left[ \langle m_{i,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle + \langle m_{i+1,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i+1,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle \right], \quad (3)$$

$$\langle m_{i,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle = \langle m_{i,k} | m_{i,l} \rangle \langle \bar{m}_{i,k} | \bar{m}_{i,l} \rangle \prod_{j \neq i}^N \delta(m_{j,k}, m_{j,l}) \delta(\bar{m}_{j,k}, \bar{m}_{j,l})$$

$$\langle m_{i,k} | m_{i,l} \rangle = \langle m_{i,k} | m_{i,k} \rangle = \begin{cases} 0, & m_{i,k} \neq m_{i,l} \pm 1 \\ \sqrt{(s_1 - m + 1)(s_1 + m)}, & m = \max(m_{i,k}, m_{i,l}) \end{cases}$$

$-s_1 \leq m_{i,k} \leq s_1$ ,  $-s_2 \leq \bar{m}_{i,k} \leq s_2$ ,  $\delta(m, n)$  - символ Кронекера.

Полученный численный алгоритм тестировался на циклическом изотропном фрагменте из двух элементарных ячеек, энергетический спектр которого легко находится аналитически для любой пары  $(s_1, s_2)$ , а также сопоставлением с известными литературными данными [1,15]. Аналогичные расчеты были проведены в рамках модели Изинга, гамильтониан которой получается из гамильтониана (1) заменой всех скалярных произведений спиновых оператором на произведения их  $z$ -компонент. Типичные результаты численных расчетов для конечных цепочечных фрагментов с периодическими граничными условиями представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Нижние энергетические уровни циклических фрагментов гейзенберговских спиновых цепочек  $(s_1, s_2)$  из 5 элементарных ячеек.

$D / M$	1/2	3/2	5/2	7/2
	$(s_1 = 1/2, s_2 = 1), D_1 = 0, D_2 = D$			
0.	-7.273	-7.273	-7.273	-5.507
0.1	-7.011	-6.960	-6.861	-5.110
1.	-5.090	-4.623	-3.628	-1.935
	$(s_1 = 3/2, s_2 = 2), D_1 = D_2 = D$			
0.	-36.325	-36.325	-36.325	-34.728
0.1	-35.176	-34.944	-34.434	-33.083
1.	-27.581	-26.995	-25.821	-24.059

Как можно заметить, даже небольшая одноионная анизотропия приводит к основному состоянию фрагментов, описываемых гамильтонианом (1), которое отвечает минимальному значению  $M$ . В то же время, можно легко показать, что величина  $M$  для основного состояния изинговских цепочек при малых  $D$  не меняется. Такое поведение изинговских цепочек является следствием того, что их основное состояние двукратно вырожденное и отвечает  $M = \pm N |s_1 - s_2|$ .

Для того, чтобы выяснить, как изменения в энергетическом спектре при переходе от модели Гейзенберга к модели Изинга повлияют на магнитные характеристики спиновых цепочек при конечных температурах, мы провели соответствующие термодинамические расчеты на основе полного энергетического спектра фрагментов из 5 элементарных ячеек. В случае модели Изинга также применялся метод трансфер-матрицы для бесконечных цепочек. Оба подхода в рамках модели Изинга дали близкие результаты. Отметим, что расчеты методом трансфер-матрицы для бесконечных изинговских цепочек  $(s_1 = 1/2, s_2 > s_1)$  могут быть проведены аналитически. В частности, для бесконечной цепочки  $(s_1 = 1/2, s_2 = 1)$  свободная энергия  $f(T, H)$  в расчете на одну элементарную ячейку имеет вид

$$f(T, H) = -k_B T \ln \lambda, \quad \lambda = a + \sqrt{b^2 + c^2}$$

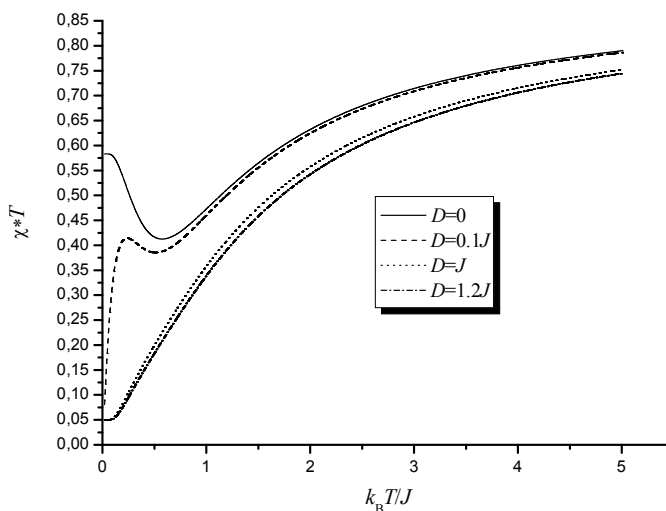
$$a = \exp[-\beta(1+D)] \cosh(3\beta\mu_B H) + \{1 + \exp[\beta(1-D)]\} \cosh(\beta\mu_B H)$$

$$b = \exp[-\beta(1+D)] \sinh(3\beta\mu_B H) + \{1 - \exp[\beta(1-D)]\} \sinh(\beta\mu_B H)$$

$$c = 2 \exp(-\beta D) \cosh(2\beta\mu_B H) + 1, \quad \beta = (k_B T)^{-1}.$$

Удельная намагниченность  $p_m = 2\mu_B M(T, H)$  и магнитная восприимчивость  $\tilde{\chi}(T, H)$  бесконечной цепочки определяются через частные производные свободной энергии  $f(T, H)$  по магнитному полю  $H$ .

Рассмотрим результаты численных расчетов в рамках моделей Гейзенберга и Изинга температурной зависимости безразмерного произведения приведенной магнитной восприимчивости  $\chi = \frac{k_B}{4\mu_B^2 N_A} \tilde{\chi}$  в нулевом поле ( $N_A$  - число Авогадро) и температуры  $T$  для циклического фрагмента цепочки ( $s_1 = 1/2, s_2 = 1$ ) из 5 элементарных ячеек при различных значениях параметра анизотропии  $D$  (Рис.1,2).

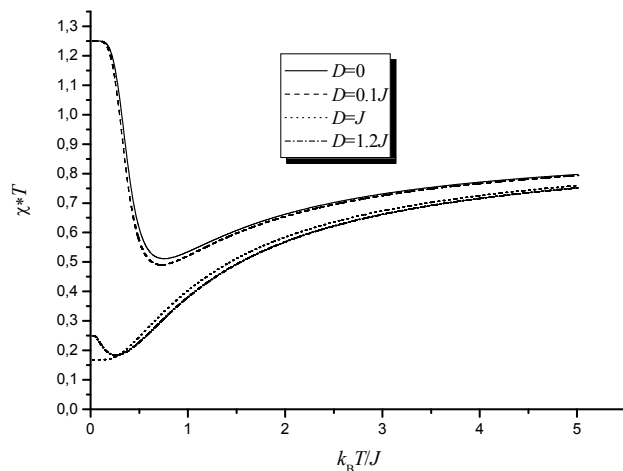


**Рисунок 1.** Температурная зависимость  $\chi \times T$  в нулевом поле для фрагмента цепочки, описываемой моделью Гейзенберга.

Согласно экспериментальным данным [5-7], при малых значениях одноионной анизотропии такая зависимость для квазиодномерных ферромагнетиков имеет нелинейный характер с широким минимумом. Результаты наших численных расчетов в рамках модели Гейзенберга, представленные на Рис.1, согласуются с этими данными. В то же время, согласно этим расчетам, увеличение параметра анизотропии  $D$  ведет к исчезновению минимума на температурной зависимости  $\chi \times T$ . Отметим, что для ряда полимерных комплексов переходных металлов, имеющих большие органические лиганды, можно ожидать слабое обменное взаимодействие спинов ионов металлов, сравнимое по величине с параметром анизотропии  $D$ . Поэтому для таких магнетиков можно ожидать монотонное увеличение значения  $\chi \times T$  при росте температуры.

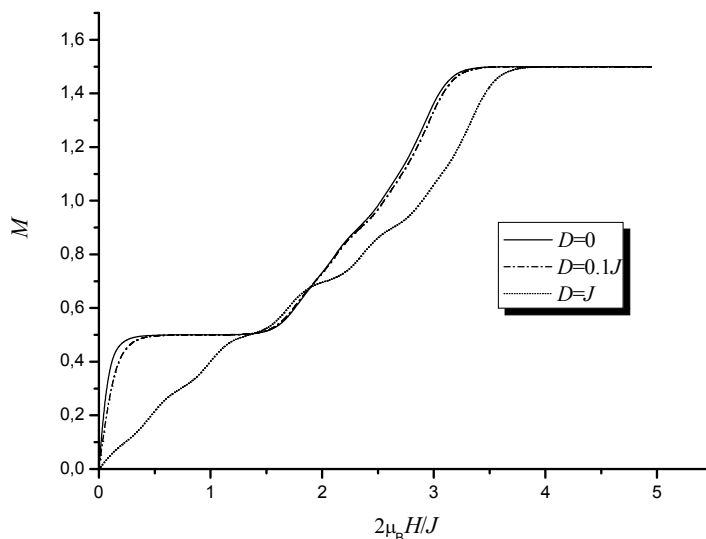
Аналогичные расчеты в рамках модели Изинга дают картину качественно похожую на модель Гейзенберга только при малых значениях анизотропии (Рис.2) и температуре  $T > 0.1J/k_B$ . По мере роста параметра  $D$ , различия между двумя моделями становятся значительными. В то время как для модели Гейзенберга увеличение анизотропии приводит к исчез-

новению выше упомянутого минимума, для модели Изинга минимум исчезает только в особой точке  $D=J$ . В этом случае непосредственный анализ методом трансфер-матрицы дает в пределе  $T \rightarrow 0$  значение  $\chi \times T = 1/6$ , что хорошо согласуется с численным расчетом для фрагмента цепочки.

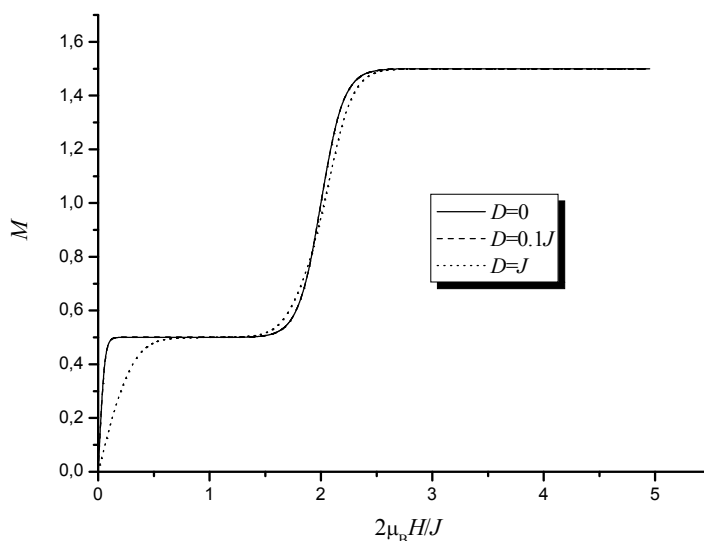


**Рисунок 2.** Температурная зависимость  $\chi \times T$  в нулевом поле для фрагмента цепочки, описываемой моделью Изинга.

Рассмотрим теперь влияние одноионной анизотропии на промежуточное плато в полевой зависимости удельного спинового момента  $M = p_m / 2\mu_B$  цепочки ( $s_1 = 1/2, s_2 = 1$ ). Численные расчеты полевой зависимости  $M$  на основе точного спектра фрагмента цепочки из 5 ячеек показали существование промежуточного плато, отвечающего  $M = 1/2$ , при малых значениях одноосной анизотропии и температуры.



**Рисунок 3.** Полевая зависимость удельного спинового момента фрагмента цепочки, описываемой моделью Гейзенберга при  $T = 0.1J$ .



**Рисунок 4.** Полевая зависимость удельного спинового момента фрагмента цепочки, описываемой моделью Изинга при  $T = 0.1J$ .

Результаты расчетов, представленные выше, показывают, что увеличение одноосной анизотропии приводит к разрушению промежуточного плато в полевой зависимости намагниченности, отвечающей спиновому моменту  $M$ . При этом, модель Изинга значительно завышает устойчивость промежуточного плато по отношению к одноосной анизотропии по сравнению с моделью Гейзенберга.

Таким образом, можно ожидать, что модель Изинга качественно правильно описывает магнитные характеристики соответствующей модели Гезенберга для квазиодномерных ферромагнетиков при малых значениях параметра одноосной анизотропии и температурах  $T > D/k_B$ .

#### Литература / Reference

1. Ivanov N.B. Cond. Mat. Phys., 2009, V.12, P.435-447.
2. Zheng Y.-Z., Tong M.-L., Chen X.-M., Zheng S.-L. Inorg. Chem., 2008, V.47, P.11202-11211.
3. Sakai T., Okamoto K. Phys.Rev.B, 2002, V.65, 214403-6pgs.
4. Cross M.C., Fisher D.S., Phys.Rev.B. 1979, V.19, P. 402-419.
5. Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P. Inorg.Chem., 1987 V.26, P.138-143.
6. Sen R., Bhattacharya A., Mal D., Bhattacharjee A., Gütllich P., Mukherjee A.K., Solzi M., Pernechele C., Koner S. Polyhedron. 2010 V.29, P.2762-2768.
7. Yao M.-X., Zheng Q., Cai X.-M., Li Y.-Z., Song Y., and Zuo J.-L., Inorg. Chem. 2012, V.51, P. 2140-2149.
8. Bursill R.J., Xiang T., Genring G.A. J.Phys.: Condens.Matter. 1996, V.8, P. L583-L590.
9. Strečka J., Čanová L., Jaščur M. Phys.Rev.B. 2008, V.78, 024427-11pgs.
10. Lieb E.H. and Mattis D.C., J. Math. Phys. 1962, V.3, P.749-751.
11. Klein D.J., J.Chem.Phys., 1982, V.77, P.3098-3100.
12. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Klein D.J., Kravchenko A. A J. Magn. Magn. Mater. 2011, V.323, P.1636-1642.
13. Tian G.-S., Lin H.-Q. Phys.Rev.B. 2004, V.70, 104412-7pgs.
14. Davidson E.R. Journ. Comput.Phys. 1975, V.17, P.87-94.
15. Ivanov N.B. Phys.Rev.B., 1998, V.57, P. R14024-R14027.

Поступила в редакцию 07 августа 2013 г.

В. В. Токарев, В. О. Черановський. Енергетичний спектр і термодинаміка одновимірних спінових моделей ферімагнетиків на основі комплексів перехідних металів.

В рамках моделей Гейзенберга та Ізінга з одноіонною анізотропією зроблені числові розрахунки температурної залежності магнітної сприйнятливості і польової залежності намагніченості для фрагмента альтернантного спінового ланцюжка з 5 елементарних комірок, що містять спіни  $s_1 = 1/2$  і  $s_2 = 1$ , при різних значеннях параметра анізотропії  $D$ . На підставі цих розрахунків показано, що модель Ізінга якісно правильно описує магнітні характеристики відповідної моделі Гезенберга при малих значеннях параметра одноіонної анізотропії і температурах  $T > D/k_B$ .

**Ключові слова:** молекулярні магнетики, модель Гейзенберга с одноіонною анізотропією.

V. V. Tokarev, V. O. Cheranovskii. The energy spectrum and thermodynamics of one dimensional spin models for ferrimagnets on the base of transition metal complexes.

In frame of Heisenberg and Ising models with single-ion anisotropy the numerical calculations of the temperature dependencies of magnetic susceptibility and the field dependencies of magnetization for the fragment of alternating spin chain formed by 5 unit cells, containing spins  $s_1 = 1/2$  and  $s_2 = 1$ , have been performed at different values of anisotropy parameter  $D$ . On the base of these calculations it has been shown that the Ising model describes qualitatively correct the magnetic characteristics of the corresponding Heisenberg model at small values of single-ion anisotropy parameter and the temperature  $T > D/k_B$ .

**Key words:** molecular magnets, Heisenberg model with single-ion anisotropy.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).