

О "фазовых переходах" между квантовым и классическим режимами поведения магнитных мезоскопических систем

© В.В. Махро

Братский индустриальный институт,
665709 Братск, Россия

(Поступила в окончательном виде 20 мая 1999 г.)

Представлены результаты аналитического и численного изучения процессов термостимулированного туннельного срыва в мезоскопических системах на примере $Mn_{12}As$ и $CrNi_6$. Продемонстрировано отсутствие резкой границы между областями туннельного и термоактивного срывов, интерпретируемой рядом авторов как фазовый переход I рода. Описан ранее не исследовавшийся эффект абсолютной делокализации спинов в поперечных полях, меньших поля анизотропии.

В настоящее время развивается активная дискуссия о соотношении квантового и классического методов описания для мезоскопических систем. Такие системы уже по своему определению должны обладать двойственностью проявления квантовых и классических черт, с этим же обстоятельством связаны, однако, и значительные трудности в оценке адекватности той или иной модели реальным физическим ситуациям. Определенное распространение получил подход, предложенный в [1], с точки зрения которого поведение мезоскопической системы можно разделить на две хорошо очерченные области чисто классического и чисто квантового поведения. В качестве критерия разделения может выступать какой-либо внутренний параметр теории, или внешний параметр, например температура. При этом, если переход от квантового к классическому поведению происходит резко, его предлагается называть фазовым переходом I рода, в противном случае говорят о фазовом переходе II рода [2–6]. Одна из целей представляемого сообщения — продемонстрировать, что применение подобной классификации при изучении мезоскопических систем не всегда оправдано, вполне адекватные результаты могут быть получены применением одних только квантовых методов, без апелляции к классическим приближениям.

В магнетизме наиболее яркие примеры мезоскопического поведения дают системы двух типов: границы (стенки) магнитных доменов и высокоспиновые магнитные кластеры типа $Mn_{12}As$, Fe_8 , $CrNi_6$ и т.п. Физически оба этих типа систем очень близки. В том и другом случае мы имеем бистабильные системы, вакуумные состояния которых разделены потенциальным барьером. В случае доменных стенок барьер чаще всего формируется локальными дефектами кристалла; в высокоспиновых кластерах основной вклад в формирование барьера вносится внутренней анизотропией.

Переход между вакуумными состояниями может произойти либо под действием внешнего поля, либо в результате термоактивации, либо, наконец, путем туннелирования. Первый вариант достаточно очевиден, и мы не будем здесь на нем останавливаться. Более интересными представляются последние два механизма. В цитированных выше работах туннелирование и термоак-

тивация противопоставляются и считаются конкурирующими; нам представляется, что, напротив, в процессах срыва эти механизмы в определенном смысле кооперируются.

В самом деле, система, будучи в тепловом равновесии с окружением, при любой ненулевой температуре может с отличной от нуля вероятностью приобрести энергию, достаточную для преодоления барьера, и оказаться в противоположном состоянии. Однако, даже если приобретенная энергия будет меньше высоты барьера, в дальнейшем система его может преодолеть уже путем туннелирования. Важно заметить, что в той же мере, в какой мы можем говорить о туннелировании, следует учитывать и возможность надбарьерного отражения, поэтому получение системой от внешнего окружения энергии, превышающей высоту барьера, еще не гарантирует его преодоления. Таким образом, требуется рассмотрение совместного действия двух названных механизмов, а их разделение или даже противопоставление не всегда убедительно. Такой подход к рассмотрению туннелирования и термоактивации был развит в [7,8] для процесса срыва доменных стенок. В предлагаемом сообщении он будет применен к анализу ситуации в других высокоспиновых системах.

1. Магнитные мезоскопические молекулы — структура и модели

При изучении физических явлений, стохастичность которых заложена в самой их природе, желательно иметь объекты, дающие, возможно, более полную воспроизводимость результатов. Границы магнитных доменов по понятным причинам такими объектами, к сожалению, не являются. От образца к образцу и даже от измерения к измерению структура доменных границ очень существенно изменяется. Поэтому понятен интерес, проявляемый в последнее время к высокоспиновым молекулам. Такие молекулы, обладая полностью идентичными магнитными характеристиками, могут служить идеальными моделями мезоскопических систем. Среди подобных объектов хорошо изучена си-

стема кристаллов $Mn_{12}Ac[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \times 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$. Этот сплав был синтезирован Лисом [9], однако подробное изучение его магнитных свойств было начато позднее Сессоли с соавторами [10]. Подробную библиографию, касающуюся $Mn_{12}Ac$, можно найти, например, в [3]. В молекуле $Mn_{12}Ac$ 12 ионов Mn сильно ферромагнитно связаны посредством суперобмена через кислородные мостики. Такие молекулы ведут себя эффективно как магнитные кластеры со спином $S = 10$ [10], причем взаимодействие между отдельными молекулами в кристалле очень слабо, что подтверждается экстремально низким значением константы Кюри: 0.05 К [11]. В то же время $Mn_{12}Ac$ характеризуется очень сильной одноосной анизотропией $D \approx 0.75$ К [12,13], что как раз и ведет к возникновению между состояниями $\pm(S)$ высокого потенциального барьера $U_0 = DS^2 \approx 75$ К.

Во многом схожи со свойствами $Mn_{12}Ac$ свойства молекулы $CrNi_6$ с полужелтым спином $S = 15/2$. В последней ион Cr(III) ($S_{Cr} = 3/2$) ферромагнитно связан с шестью ионами Ni(II) ($S_{Ni} = 1$) [14]. Близкое значение имеет для этой системы и высота потенциального барьера $U_0 \approx 76$ К. Системы $Mn_{12}Ac$ и $CrNi_6$ достаточно адекватно описываются гамильтонианом [3]

$$\hat{H} = -DS_z^2 - H_z S_z - H_x S_x, \quad (1)$$

где для упрощения записи используется обозначение $\mathbf{H} = g\mu_B \mathbf{H}$, $g = 1.9$. Как уже указывалось выше, переходы, инициированные внешним продольным полем, здесь рассматриваться не будут, поэтому без ограничения общности гамильтониан (1) можно заменить на

$$\hat{H} = -DS_z^2 - H_x S_x. \quad (2)$$

В свою очередь (2) можно редуцировать к гамильтониану частицы в двухъямном потенциале $U(x)$ [15]

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m} + U(x),$$

где

$$U(x) = \left(S + \frac{1}{2}\right)^2 D(h^2 \operatorname{sh}^2 x - 2h \operatorname{ch} x) \quad (3)$$

и

$$m = \frac{1}{2D}, \quad h = H_x / ((2S + 1)D).$$

Далее в настоящем сообщении мы будем фактически рассматривать одномерную задачу для частицы массы m в двухъямном потенциале (3).

2. Туннелирование и термоактивация в двухъямном потенциале: противопоставление или кооперация?

Задача о частице в двухъямном потенциале давно и хорошо изучена и стала по сути пробным камнем для большинства вновь разрабатываемых методов квантовой

механики [16]. В традиционной постановке этой задачи обычно принято рассчитывать туннелирование между двумя низшими "вакуумными" состояниями системы и связанное с ним расщепление уровней. Однако в нашей задаче речь должна идти, вообще говоря, о туннелировании (равно как и о надбарьерном отражении) частицы с произвольной энергией, не обязательно совпадающей с энергией вакуумного состояния. Попытка решения такой задачи была предпринята Чудновским в 1992 г. [1]. В [1] для расчета вероятности туннелирования в квазиклассических потенциалах предлагается использовать модернизированную инстантонную технику. Основной особенностью этой модернизации стал переход к рассмотрению периодических, с периодом $\tau_p = \hbar/k_B T$, инстантонов (в терминологии автора [1] — "термонов"), соответствующих частицам с произвольным, но меньшим чем U_0 , значением энергии $E = k_B T$. С экспоненциальной точностью вероятность туннелирования Γ дается в таком случае выражением $\Gamma \sim \exp(-S_0/\hbar)$, где S_0 — действие для классического туннельного решения в евклидовом времени. В силу сохранения энергии

$$S_0 = E \oint d\tau = E \sqrt{2m} \int_{b(E)}^{a(E)} \frac{dx}{\sqrt{U-E}},$$

где $a(E)$ и $b(E)$ — классические точки поворота в перевернутом потенциале $-U(x)$. Вычисление предэкспоненциального множителя можно провести обычным путем, рассчитывая флуктуации вокруг классического инстантонного решения.

Полученный результат автор [1] использовал при сравнении туннельной и термоактивационной вероятностей срыва. Поскольку для последней справедливо $\Gamma_T \sim \exp(-U_0/k_B T)$, можно формально ввести термодинамическое действие $S_T = \hbar U_0/k_B T$, и, сравнивая быстроту изменения S_0 и S_T , делать заключения о преобладании того или иного механизма срыва, а также о характере перехода (резком или плавном) между этими двумя типами. Вплоть до последнего времени критерии, предложенные в [1], продолжают использоваться при анализе процессов термостимулированного туннелирования [2–6]. Широко распространена терминология, в соответствии с которой плавный переход от термоактивации к туннелированию называется переходом II рода, а резкий — переходом I рода.

Однако нужно отметить, что такая классификация, равно как и сами критерии, содержащиеся в [1], спорны в силу следующих причин.

Во-первых, заметим, что при любом ненулевом значении температуры T мы на самом деле имеем не один инстантон с энергией $E = k_B T$, а фактически ансамбль инстантонов, распределение которых определяется предбарьерной областью потенциала. Поэтому при заданном значении T сравнение S_0 и S_T малоинформативно. Более последовательной выглядела бы следующая процедура. Для данного T вычисляется распределение инстантонов,

для каждого инстантона вычисляется соответствующая вероятность туннелирования и умножается на вероятность реализации данного инстантона в ансамбле, что позволяет после интегрирования по всему ансамблю получать значение полной вероятности срыва при данной температуре. В этой схеме вообще нет необходимости в разделении туннелирования и термоактивации, здесь удобнее говорить о термостимулированном туннелировании.

Однако в рамках инстантонного подхода такая схема вообще не может быть реализована, так как она подразумевает вычисление вероятности надбарьерного отражения для частиц ансамбля с $E > U_0$, что не может быть последовательно осуществлено в инстантонной технике.

Заметим также, что использование критериев [1] невозможно для мезоскопических систем типа $Mn_{12}As$ и $CrNi_6$ и по другой причине — при их получении спектр частицы в яме перед барьером считался квазинепрерывным. Как будет видно из дальнейшего изложения, для реальных высокоспиновых молекул это не так.

Таким образом, существует необходимость в построении адекватной вычислительной схемы для расчетов вероятности срыва мезоскопической системы с одновременным учетом и туннелирования, и термоактивации. Далее будет рассмотрен один из возможных вариантов такой схемы.

3. Термостимулированное туннелирование

Вернемся к рассмотрению частицы массой m в двухъямном потенциале (3). Будем использовать следующие обозначения: $U_{\max} = -2S^2Dh$, $U_{\min} = -S^2D(1 + h^2)$, $U_0 = U_{\max} - U_{\min}$. В зависимости от соотношения между глубиной ямы U_0 и энергией частицы E она может либо оказаться на одном из стационарных уровней E_n внутри ямы, и в дальнейшем туннелировать сквозь барьер, либо, будучи несвязанной при $E > U(x)$, осциллировать в потенциале $U(x)$ с частотой

$$\omega_{\text{ext}} = \frac{\pi}{\sqrt{m/2} \int_{x_1(E)}^{x_2(E)} dx / \sqrt{E - U(x)}}$$

где $x_{1,2}$ — точки поворота. В исходной задаче это соответствует осцилляциям намагниченности между состояниями $+S$ и $-S$. Строго говоря, и при $E > U_{\max}$ частица будет иметь не только непрерывный, но также дискретный спектр. Однако оценки показывают, что в этом случае расстояния между энергетическими уровнями на порядок ниже соответствующих расстояний в спектре "локализованной" частицы, и мы будем далее полагать спектр при $E > U_{\max}$ квазинепрерывным. Важно отметить, что при уменьшении высоты барьера с увеличением внешнего поля возможна ситуация, когда частица вообще не будет иметь стационарных состояний в соответствующих мелких ямах. Физически это означает, что

частица в принципе не может быть локализована в такой яме. Следовательно, срыв будет наступать не в поле $h = 1$, а несколько ранее. С определенными оговорками, о которых будет сказано далее, для $Mn_{12}As$ оценки поля, при котором исчезают стационарные состояния, дают значение $h_{\text{cr}} \approx 0.89$.

Для оценки вероятности срыва при заданной температуре T станем использовать следующую вычислительную схему. Будем рассматривать ансамбль, состоящий из N идентичных частиц, каждая из которых находится в потенциале (3). Предположим также, что частицы ансамбля находятся в тепловом равновесии с окружением и подчиняются распределению Максвелла. Количество частиц с энергией $E > U_{\max}$ дается выражением

$$N_{\text{ext}} = N \int_{U_0}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-1.5} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE.$$

Соответственно число частиц, оказавшихся "внутри" ямы, будем обозначать $N_{\text{int}} = N - N_{\text{ext}}$. В реальных вычислениях использовалось, конечно, некоторое конечное значение U_{lim} , подбираемое таким образом, чтобы за пределами интервала интегрирования осталось пренебрежимо малое количество частиц, и была обеспечена устойчивость вычислительной схемы как целого.

Разобьем весь интервал энергий от U_0 до U_{lim} на K подынтервалов шириной δE : $(E_k - \delta E/2, E_k + \delta E/2)$. В каждом подынтервале присвоим всем частицам одинаковое значение энергии E_k и определим для каждого подынтервала вероятность надбарьерного прохождения E_k . Тогда $N_{\text{ext}}^* = \sum_k N_k F_k$ есть общее количество частиц из N_{ext} , оказавшихся за барьером ($N_k = N_{\text{ext}}/K$).

В состоянии термодинамического равновесия с окружением частицы из числа N_{int} распределяются по уровням в соответствии с распределением Больцмана, причем числа заполнения соответствующих уровней будут

$$n_i = N_{\text{int}} \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{Z},$$

где статистическая сумма $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$. Для каждого уровня E_i можно оценить соответствующую вероятность туннелирования G_i и определить общее количество частиц, оказавшихся за барьером путем туннелирования как

$$N_{\text{int}}^* = \sum_i n_i G_i.$$

Обсудим некоторые детали вычислений, в частности использованные в нашей схеме приближенные методы. Для оценки вероятности надбарьерного прохождения использовалась стандартная аппроксимация исходного потенциала вблизи вершины параболическим потенциалом. Известное ВКБ-решение для параболы есть [17]

$$F_k = \frac{1}{1 + \exp(-2\pi E_k/\sqrt{2D})}.$$

Некоторые характеристики процессов срыва в $Mn_{12}As$ при $T = 1$ К для различных значений поперечного поля h ($N = 100$)

h	0.1	0.3	0.5	0.6	0.7	0.891
Число уровней	7	5	3	2	1	0
Населенность нижнего уровня	100	100	99.993	99.85	99.61	—
Населенность высшего уровня	0	$1.615 \cdot 10^{-11}$	$1.871 \cdot 10^{-4}$	0.147	99.61	—
Вероятность туннелирования с нижнего уровня	0	0	$1.334 \cdot 10^{-5}$	$3.426 \cdot 10^{-3}$	0.334	—
Вероятность туннелирования с высшего уровня	0.261	0.318	0.325	0.329	0.334	—
Вероятность термоактивации	$2.23 \cdot 10^{-20}$	$3.15 \cdot 10^{-11}$	$3.65 \cdot 10^{-5}$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	0.39	—

Для низколежащих уровней использовалось квазиклассическое решение

$$G = \frac{1}{\pi} \exp \left\{ -\frac{1}{2D} \int_{-x_i}^{x_i} \left(\left(S + \frac{1}{2} \right)^2 \times D(h^2 \operatorname{sh}^2 x - 2h \operatorname{ch} x) - E_i \right) dx \right\}.$$

Значение параметра K подбиралось таким образом, чтобы обеспечивалась общая устойчивость вычислительной схемы. Далее для определения структуры энергетического спектра внутри ямы мы аппроксимировали исходный потенциал (3) потенциалом Морса $W(X) = A(e^{-2ax} - 2e^{-ax})$, спектр которого [18] равен

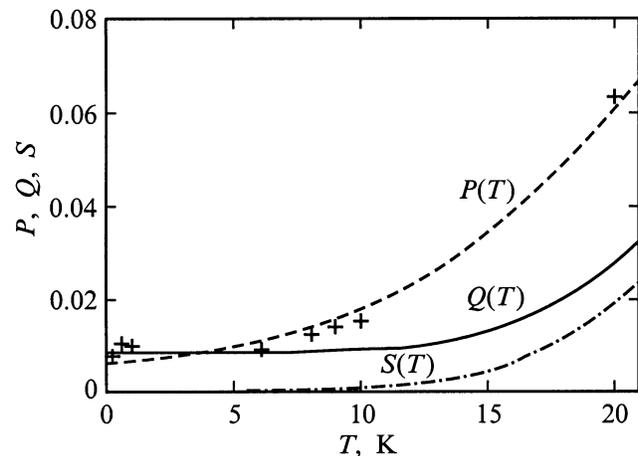
$$E_i = -A(1 - a\sqrt{D/A}(i + 1/2)). \quad (4)$$

A и a играют в данном случае роль подгоночных параметров: $A \approx 1.1U_0$, а a меняется от 1.3 для $h = 0.1$ до 2.4 для $h = 0.8$. Конечно, наличие симметричной ямы в исходном потенциале (3) будет искажать спектр (4) — возникает уширение уровней, интенсивность которого пропорциональна вероятности туннелирования. Однако в исследуемом диапазоне температур — до 20 К — населенность уровней мала, так что для получения первоначальных оценок эта аппроксимация приемлема. Предельное значение поперечного поля, при котором еще возможно существование дискретного спектра внутри ямы, находится из условия $A = D/4$ и составляет $h_{cr} = 0.89$.

Окончательно эффективный коэффициент прозрачности барьера будем определять как отношение числа всех частиц, оказавшихся за барьером, к их первоначальному числу

$$P = \frac{N_{int}^* + N_{ext}^*}{N}.$$

Результаты расчетов вероятности туннелирования в соответствии с представленной схемой для $Mn_{12}As$ и $CrNi_6$ приведены в таблице и на рисунке. В обоих случаях результаты счета дают величины, достаточно близкие измеренным экспериментально. Особенно интересно выглядит сравнение расчетных и экспериментальных данных для недавно опубликованной работы [19]. В этой работе авторам удалось впервые исследовать в μSR -технике процессы срыва в $CrNi_6$ в широком температурном диапазоне и выделить туннельную составляющую этих процессов. Важным указанием на туннельный характер процессов срыва является их слабо выраженная зависимость от температуры при низких T . Авторы [19] при интерпретации своих результатов рассматривали туннелирование и термоактивацию как независимые про-



Температурные зависимости: интегральной вероятности срыва $P(T)$, рассчитанной в соответствии с обсуждаемой вычислительной схемой; интегральной вероятности срыва $Q(T)$, рассчитанной в соответствии с методикой, использованной в [19]; вероятности термоактивационного срыва $S(T)$; крестики результаты эксперимента [19].

цессы и находили результирующую вероятность срыва как сумму вероятностей термоактивационного и туннельного срывов по отдельности [19]

$$Q(T) = A_0 + C \exp(-U_0/k_B T),$$

где $A_0 = 0.0085 \text{ s}^{-1}$ — вероятность туннельного срыва, определенная при $T \rightarrow 0 \text{ K}$, $C = 12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ — подгонный параметр. Заметим, что здесь фактически учитывается только возможность туннелирования из основного состояния, туннелирование из возбужденных состояний при таком подходе не рассматривается вообще. Данное обстоятельство и приводит, по-видимому, к заниженным значениям для интегральной вероятности срыва по сравнению и с экспериментальными результатами, и с данными, полученными согласно нашей вычислительной схеме. Последние представляет на рисунке кривая $P(T)$, видно, что ее ход достаточно удовлетворительно соответствует экспериментальным точкам. Сам ход экспериментальной кривой из [19], по-видимому, достаточно определенно свидетельствует в пользу отсутствия резких переходов между туннельным и термоактивационными типами срыва.

Таким образом, в настоящей работе представлена методика расчета вероятности процессов срыва в высокоспиновых кластерах, позволяющая последовательно учесть оба физических механизма, ведущих к срыву — туннелирование и термоактивацию. Основной особенностью данной методики является переход от независимого рассмотрения каждого из этих механизмов в различных областях температур к рассмотрению их совместного действия во всем температурном диапазоне (термостимулированное туннелирование). При таком подходе не остается оснований для разделения процессов срыва на области туннельного и термоактивационного типов, и соответственно нет оснований для утверждений о "фазовых переходах" между этими областями. Описан эффект делокализации спинов в полях, меньших поля анизотропии. Полученные расчетные результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами других авторов.

Автор благодарит А.К. Звездина за полезные обсуждения. Автор признателен Д.А. Гаранину за плодотворную дискуссию, способствовавшую определению позиций сторон по вопросу возможности фазовых переходов в мезоскопических системах. Автор особо признателен А. Керену, любезно предоставившему числовые данные по μSR -экспериментам в CrNi_6 .

Список литературы

- [1] E.M. Chudnovsky. Phys. Rev. **A46**, 8011 (1992).
- [2] E.M. Chudnovsky, D.A. Garanin. Phys. Rev. Lett. **79**, 4469 (1997).
- [3] D.A. Garanin, E.M. Chudnovsky. Phys. Rev. **B56**, 11 102 (1997).

- [4] J.-Q. Liang, H.J.M. Muller-Kirsten, D.K. Park, F. Zimmer-schild. Phys. Rev. Lett. **81**, 216 (1998).
- [5] C.S. Park, S.-K. Yoo, D.K. Park, D.-H. Yonn. LANL e-print, cond-matt/9807344 (1998).
- [6] J.-Q. Liang, H.J.M. Muller-Kirsten, D.K. Park, F. Zimmer-schild. LANL e-print, cond-mat/9805209 (1998).
- [7] V.V. Makhro. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 6911 (1998).
- [8] B.B. Maxpo. ФТТ **40**, 10, 1855 (1998).
- [9] T. Lis. Acta Crystallogr. **B36**, 2042 (1980).
- [10] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak. Nature **365**, 141 (1993).
- [11] M.A. Novak, R. Sessoli. In: Quantum tunneling of magnetization / Ed. by L. Gunther, B. Barbara. Kluwer, Dordrecht (1995).
- [12] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barbara, L.C. Brunel, M. Guillot. J. Am. Chem. Soc. **117**, 301 (1991).
- [13] R. Sessoli. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **274**, 801 (1995).
- [14] T. Mallah, C. Auburger, M. Verdagner, P. Veillet. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 61 (1995).
- [15] O.B. Zaslavskii. Phys. Rev. Lett. **A145**, 471 (1990).
- [16] T. Schaefer, E.V. Shuryak. Rev. Mod. Phys. **70**, 323 (1998).
- [17] E.C. Kemble. Phys. Rev. **48**, 549 (1935).
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1975).
- [19] A. Keren, P. Mendels, A. Kratzer, A. Scuille, M. Verdagner, Z. Slaman, C. Baines. LANL e-print, cond-mat/9806230 (1998).