

## Квантовые переходы и намагниченность магнитного кластера $V_{15}$ в сильных магнитных полях

© А.К. Звездин, В.И. Плис, А.И. Попов, В. Barbara\*

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет),  
103498 Москва, Россия

\* Laborat. De Magn. Lois Neel, CNRS,  
38042–Grenoble, France

(Поступила в Редакцию 28 декабря 1999 г.  
В окончательной редакции 23 мая 2000 г.)

Исследован процесс перестройки магнитной структуры низкоспинового кластера  $V_{15}$  в сверхсильных магнитных полях. Показано, что при низких температурах этот процесс проявляется в виде трех квантовых скачков, каждый из которых представляет собой переход с повышением спинового числа комплекса на две единицы. Обсуждается природа этих квантовых скачков. Рассчитаны кривые намагниченности и магнитной восприимчивости.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 98-02-17440, грантом № 97-0-7.036 по исследованиям в области фундаментального естествознания в системе Минобробразования РФ, а также МНТП (проект № 97-1071) и ФЦП Интеграция (проект № К-0573).

В настоящее время большой интерес вызывают магнитные мезоскопические объекты, т.е. системы, в поведении которых наряду со специфическими квантовыми особенностями, характерными для индивидуальных атомов, появляются и классические черты, присущие объемным монокристаллам. К подобным объектам относятся кластеры, содержащие  $d$ - или  $f$ -ионы ( $Mn_{12}Ac$ ,  $Fe_6$ ,  $Fe_8$ ,  $Fe_{10}$ ) и т.д.) [1–11]. Успехи высокомолекулярной химии сделали возможным синтезировать магнитные кластеры, представляющие собой металлоорганические молекулы с гигантским спином. В качестве примера укажем  $Mn_{12}Ac$ ,  $Fe_8$ ,  $Fe_{17}$ ,  $V_{12}$  [1–11]. Эти кластеры образуют молекулярные кристаллы, в которых они сохраняют свою индивидуальность, поскольку связь между кластерами является достаточно слабой. Уникальным свойством таких систем является молекулярная бистабильность [12]. Это означает, что при достаточно низких температурах они ведут себя как молекулярные магниты и в принципе могут быть использованы при записи информации. Очень важной недавно обнаруженной особенностью этих кластеров является наличие в них макроскопического квантового туннелирования намагниченности [5,8,12]. Также было проведено теоретическое исследование квантовой когерентности в магнитных кластерах [13]. Эти явления несомненно представляют интерес не только для понимания фундаментальных проблем магнетизма, но и открывают новые интересные перспективы в проблематике моделирования квантовых вычислений. До недавнего времени исследовались только кластеры с целым спином, такие как  $Mn_{12}Ac$  ( $S = 10$  в основном состоянии),  $Fe_8$  ( $S = 10$  в основном состоянии),  $Mn_6R_6$  ( $S = 12$  в основном состоянии) и т.д. Однако для наиболее глубокого понимания физики магнитных нанокластеров представляет интерес исследование кластеров с полуцелым спином, каковым и является магнитный кластер  $V_{15}$ , поскольку, согласно теореме Крамерса, свойства систем

с полуцелым спином могут качественно отличаться от таковых в случае целого спина. Данное обстоятельство и обуславливает интерес, проявляемый исследователями к этому кластеру.

При исследовании мезоскопических свойств обычно рассматривают кластер только в приближении основного мультиплетта. Однако для более полного понимания физики этих объектов нужно исследовать их внутреннее устройство, т.е. в данном аспекте обменные взаимодействия между магнитными ионами, входящими в состав кластера. Для исследования этих взаимодействий наиболее прямым методом является изучение полной кривой намагничивания в мегагауссных магнитных полях. Это и является целью данной работы, которая посвящена исследованию поведения в ультрасильных магнитных полях кристаллов, образованных молекулами  $V_{15}$ -полиоксиванадата ( $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ ). Эти кристаллы обладают тригональной симметрией (пространственная группа  $R3$  с  $a = 14.029 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.26^\circ$ ,  $V = 2632 \text{ \AA}^3$  [11,14]. Элементарная ячейка содержит два кластера  $V_{15}$ . Кластер  $V_{15}$  состоит из пятнадцати ионов  $V^{IV}$ , каждый из которых обладает спином  $S = 1/2$ . Ионы  $V^{IV}$  расположены в вершинах двух плоских шестиугольников и треугольника, расположенного между ними. Схематически структура кластера представлена на рис. 1. Обменные взаимодействия между ионами  $V^{IV}$  являются антиферромагнитными [14]. Данное обстоятельство приводит к тому, что в отличие от большинства органических кластеров типа  $Mn_{12}Ac$ , являющихся высокоспиновыми системами, кластер  $V_{15}$  представляет собой низкоспиновый объект — в основном состоянии спин кластера равен  $S = 1/2$ . Магнитное (дипольное) взаимодействие между спинами соседних кластеров пренебрежимо мало (несколько мК). Каждый шестиугольник кластера (рис. 1) содержит три пары сильно связанных спинов

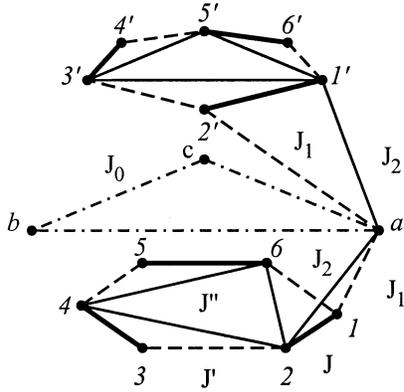


Рис. 1. Схематическая структура и обменные взаимодействия кластера  $V_{15}$ .

( $J \approx -800$  К), каждый спин иона, принадлежащего треугольнику, связан с двумя парами спинов, одна из которых принадлежит верхнему шестиугольнику, а вторая — нижнему ( $J' \approx J_1 \approx -150$  К,  $J'' \approx J_2 \approx -300$  К). Обменное взаимодействие между спинами, расположенными в углах треугольника, весьма мало ( $J_0 \approx -2.5$  К [15]). Значение спина кластера  $S = 1/2$  в основном состоянии формируется в результате антиферромагнитных взаимодействий между ионами  $V^{IV}$ , поэтому такой кластер может рассматриваться как многоподрешеточный ферримагнетик на молекулярном уровне. Важнейшими характеристиками такого молекулярного ферримагнетика являются обменные интегралы, определяющие магнитную структуру кластера и ее трансформацию во внешнем магнитном поле. Недавно на примере магнитного кластера  $Mn_{12}As$  было показано, что для магнитных кластеров с антиферромагнитным обменным взаимодействием между магнитными ионами переход от ферримагнитного состояния к ферромагнитному обладает рядом особенностей, качественно отличных от аналогичного процесса в классическом неелевском ферримагнетике [9]. В данной работе исследована подобная трансформация спиновой структуры кластера  $V_{15}$ , заканчивающаяся в области ультрасильных магнитных полей. Изучено поведение намагниченности и магнитной восприимчивости кластера в зависимости от величин обменных констант, магнитного поля и температуры.

## 1. Гамильтониан, базисные функции, уровни энергии

Гамильтониан кластера может быть представлен в виде [1]

$$H = \sum_{n=1}^7 H_n,$$

$$H_1 = -J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5\mathbf{S}_6 + (\dots)'), \quad (1)$$

$$H_2 = -J'(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_6\mathbf{S}_1 + (\dots)'), \quad (2)$$

$$H_3 = -J''(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_6\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_5\mathbf{S}_1 + (\dots)'), \quad (3)$$

$$H_4 = -J_1(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_a\mathbf{S}'_2 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}'_4 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}'_6), \quad (4)$$

$$H_5 = -J_2(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_a\mathbf{S}'_1 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}'_3 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}'_5), \quad (5)$$

$$H_6 = -J_0(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_c + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_a), \quad (6)$$

$$H_7 = H_Z = 2\mu_B B \sum S_Z. \quad (7)$$

Здесь суммирование происходит по всем пятнадцати ионам  $V^{IV}$ . Символ  $(\dots)$  означает аналогичное выражение, включающее спины верхнего шестиугольника,  $S_{a,b,c}$  — спины в узлах треугольника. Согласно [14],  $J = -800$ ,  $J' = J_1 = -150$ ,  $J'' = J_2 = -300$ ,  $J_0 = -2.5$  К. Однако следует отметить, что данные значения обменных параметров имеют оценочный характер.

В работе [15] было показано, что при  $B < 3$  Т основное состояние кластера характеризуется спином  $S = 1/2$ . При  $B = 3$  Т происходит изменение магнитной структуры кластера, в результате чего спин становится равным  $3/2$ . При этом  $S_{az} = S_{bz} = S_{cz} = -1/2$  ( $\langle S_{iz} \rangle = \langle S'_{iz} \rangle = 0$ ,  $i = 1, \dots, 6$ ). Дальнейшая трансформация магнитной структуры кластера происходит в области ультрасильных магнитных полей, к рассмотрению которой мы и переходим. При этом, как показал анализ, ориентации спинов  $S_{a,b,c}$  остается неизменной.

В случае  $S_{az} = S_{bz} = S_{cz} = -1/2$  имеем

$$H_4 + H_5 = H_8 + H_9, \quad (8)$$

$$H_8 = \frac{1}{4}(J_1 + J_2) \sum_{i=1}^6 (\hat{S}_{iz} + \hat{S}'_{iz}), \quad (9)$$

$$H_9 = \frac{1}{4}(J_2 - J_1)(\hat{S}_{2z} - \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{4z} - \hat{S}_{3z} + \hat{S}_{6z} - \hat{S}_{5z} + (\dots)'). \quad (10)$$

При изучении энергетического спектра системы воспользуемся иерархией обменных взаимодействий в гамильтониане  $H$  (см. (8)). Представим  $H$  в виде

$$H = H_0 + H',$$

где

$$H_0 = H_1 + H_Z, \quad (11)$$

а гамильтониан

$$H' = H - H_0$$

включает в себя оставшиеся обменные взаимодействия  $J_1, J', J_2, J''$ . Уровни энергии, определяемые гамильто-

нианом  $H_0$ , имеют вид

$$E_0(S) = -\frac{J}{2} \left[ S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1) + S_{56}(S_{56} + 1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 3 + (\dots)' \right] + 2\mu_B B M_S = -JS + 2\mu_B B M_S + \text{const}, \quad (12)$$

где  $S = \sum_{i=1}^3 (\tau_i + \tau'_i)$ ,  $\tau_i, \tau'_i = 0, 1$ ;  $S = 0, 1, \dots, 6$ ;  $\tau_1 = S_{12}$ ,  $\tau_2 = S_{34}$ ,  $\tau_3 = S_{56}$ ,  $\tau'_1 = S'_{12}$ ,  $\tau'_2 = S'_{34}$ ,  $\tau'_3 = S'_{56}$ ;  $M_S = S, S - 1, \dots, -S$ .

Для изучения поведения намагниченности и магнитной восприимчивости кластера в сильных полях и при низких температурах ( $kT < 2\mu_B B$ ) актуальными состояниями являются состояния с  $M_S = -S$ . В этом случае выражение (12) для уровней энергии запишем в виде

$$E_0(S) = -JS - 2\mu_B B M_S. \quad (13)$$

Соответствующие собственные волновые функции имеют вид

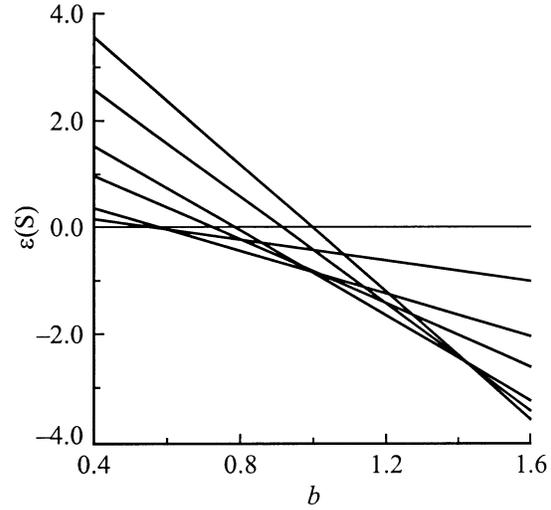
$$\Psi_0(\tau_i, \tau'_i) = \prod_{i=1}^3 \sum_{m_1, m_2} \left( C_{\frac{1}{2}m_1(i) \frac{1}{2}m_2(i)}^{\tau_i - \tau'_i} \left| \frac{1}{2}m_1(i) \right\rangle \left| \frac{1}{2}m_2(i) \right\rangle \right) \times \prod_{i=1}^3 \sum_{m'_1, m'_2} \left( C_{\frac{1}{2}m'_1(i) \frac{1}{2}m'_2(i)}^{\tau'_i - \tau_i} \left| \frac{1}{2}m'_1(i) \right\rangle \left| \frac{1}{2}m'_2(i) \right\rangle \right). \quad (14)$$

Из (13) следует, что при  $B = -J/(2\mu_B) \approx 560$  Т происходит одновременное пересечение всех уровней с  $S = 0, 1, \dots, 6$ . В данной ситуации очень важно учитывать поправки к уровням энергии, обусловленные влиянием возмущения, определяемого гамильтонианами  $H_2, H_3, H_8, H_9$ . Воздействие возмущения  $H_8$  сводится к перенормировке обменного интеграла  $J : J \rightarrow \tilde{J} = J - \frac{1}{4}(J_1 + J_2)$ . Весьма важно, что возмущение  $V(H_2, H_3, H_9)$  представляет собой аддитивную сумму двух независимых вкладов верхнего и нижнего шестиугольников.

Рассмотрим вклад нижнего шестиугольника. При этом спиновое квантовое число  $S$  естественно будет относиться только к рассматриваемой подсистеме ( $S = 0, 1, 2, 3$ ). Воспользуемся базисными волновыми функциями, определенными выражением (14) и гамильтонианом возмущения  $V = H_2 + H_3 + H_9$  (см. (2, 3, 10)) и рассчитаем поправки  $\delta E$  к уровням энергии (13) для  $S = 0, 1, 2, 3$ .

В случае  $S = 0$  имеем  $\delta E(S = 0) = 0$ . Состояние с  $S = 1$  является трехкратно вырожденным. В этом случае базисные волновые функции  $\Psi_0(\tau_1, \tau_2, \tau_3)$  (см. (11)) суть  $\Psi_1 = \Psi_0(1, 0, 0)$ ,  $\Psi_2 = \Psi_0(0, 1, 0)$ ,  $\Psi_3 = \Psi_0(0, 0, 1)$  и матрица гамильтониана возмущения имеет вид

$$\|V\| = -\frac{1}{4}(J' + 2J'') \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (15)$$



**Рис. 2.** Зависимость нижних энергетических уровней кластера  $V_{15}$  (в относительных единицах  $\varepsilon(S) = E(S)/\tilde{J}$ ) от магнитного поля  $b = 2\mu_B B/\tilde{J}$ ,  $\tilde{J} = \tilde{J} - (J' + 2J'' - J_1 - J_2)/4$ .

Наинизшее значение энергии, определяемое (15), равно

$$\delta E_{\min}(S = 1) = (J' + 2J'')/4. \quad (16)$$

При этом основное состояние терма с  $S = 1$  двухкратно вырождено. Возбужденное состояние располагается на расстоянии  $\Delta = -(J' + 2J'')/2$  от основного. Для  $J' = -150$  К и  $J'' = -300$  К  $\Delta \approx 400$  К, так что вплоть до комнатной температуры заселенностью этого уровня можно в первом приближении пренебречь.

Аналогично для  $S = 2$  —

$$\delta E_{\min}(S = 2) = 0. \quad (17)$$

Данное состояние также является двухкратно вырожденным, а лежащий выше уровень отстоит от основного на  $\Delta \approx 400$  К. В случае  $S = 3$  имеем

$$\delta E_{\min}(S = 3) = -\frac{3}{4}(J' + 2J''). \quad (18)$$

Из (13) и (16)–(18) следует, что с ростом поля происходят последовательные пересечения нижних уровней энергии

$$E(S) = E_0(S) + \delta E_{\min}(S), \quad (19)$$

отвечающих различным значениям  $S$ . Пересечение уровней энергии  $E(S = 0)$ ,  $E(S = 1)$  происходит при

$$B_1 = \frac{1}{2\mu_B} \left( -\tilde{J} + \frac{J' + 2J''}{4} \right). \quad (20)$$

Энергетические уровни  $E(S = 1)$ ,  $E(S = 2)$  пересекаются при

$$B_2 = -\frac{1}{2\mu_B} \left( \tilde{J} + \frac{J' + 2J''}{4} \right). \quad (21)$$

Уровни энергии  $E(S = 2)$ ,  $E(S = 3)$  испытывают пересечение при значении поля, равном

$$B_3 = -\frac{1}{2\mu_B} \left( \tilde{J} + \frac{3}{4}(J' + 2J'') \right). \quad (22)$$

Определим теперь вклад обоих шестиугольников:

$$\begin{aligned} S_t = 0, & \quad \delta E_{\min} = 0, \\ S_t = 1, & \quad \delta E_{\min} = (J' + 2J'')/4, \\ S_t = 2, & \quad \delta E_{\min} = (J' + 2J'')/2, \\ S_t = 3, & \quad \delta E_{\min} = 3(J' + 2J'')/4, \\ S_t = 4, & \quad \delta E_{\min} = 0, \\ S_t = 5, & \quad \delta E_{\min} = -3(J' + 2J'')/4, \\ S_t = 6, & \quad \delta E_{\min} = -3(J' + 2J'')/2. \end{aligned} \quad (23)$$

Поведение нижних уровней энергии кластера  $V_{15}$   $E(S_t) = E_0(S_t) + \delta E_{\min}(S_t)$  (см. (23)) в сверхсильных магнитных полях приведено на рис. 2.

## 2. Намагниченность и магнитная восприимчивость кластера $V_{15}$

Намагниченность кластера в данном приближении может быть представлена в виде аддитивной суммы двух шестиугольников, образованных ионами V, и расположенного между ними треугольника.

Зависимость намагниченности кластера от индукции магнитного поля и температуры определяется выражением

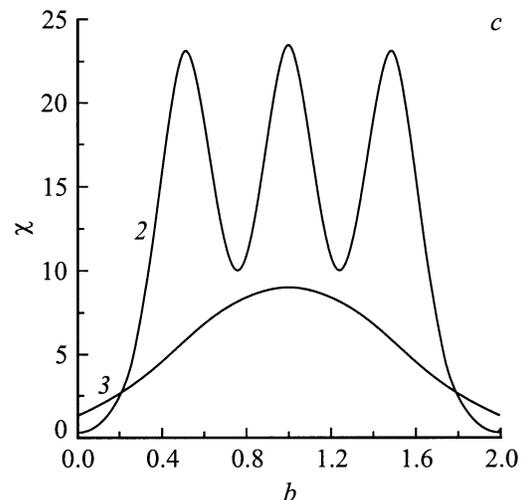
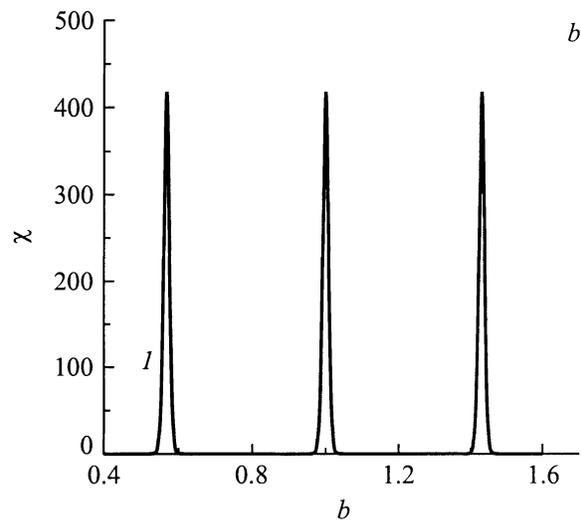
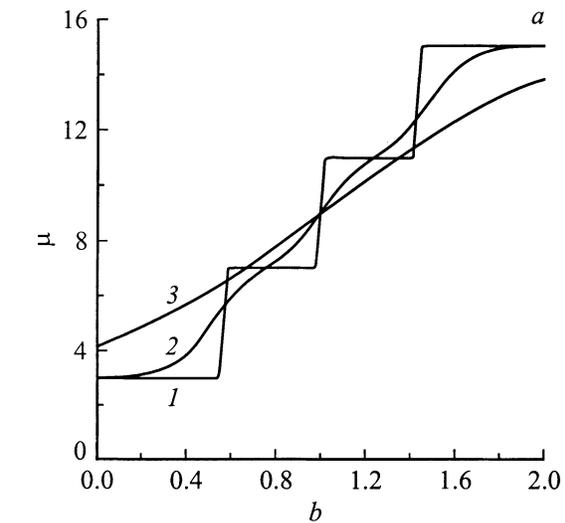
$$M(B) = 4\mu_B \frac{\sum_{S=0}^3 Sg(S) \exp[-(E(S) - 2\mu_B B S)/kT]}{\sum_{S=0}^3 g(S) \exp[-(E(S) - 2\mu_B B S)/kT]} + 3\mu_B, \quad (24)$$

где  $E(S)$  определены формулами (16)–(19),  $g(0) = 1$ ,  $g(1) = g(2)$ ,  $g(3) = 1$ . В (24) первое слагаемое является вкладом обоих шестиугольников, а второе — вклад треугольника. Для анализа зависимости магнитных свойств кластера  $V_{15}$  удобно перейти к безразмерным величинам  $b = 2\mu_B B / |\tilde{J}|$ ,

$$\tau = T/|\tilde{J}|, \quad \varepsilon(S) = E(S)/|\tilde{J}|, \quad \mu = M/2\mu_B,$$

где

$$\tilde{J} = \tilde{J} + \frac{J' + 2J''}{4}.$$



**Рис. 3.** Зависимость относительной намагниченности (a) и магнитной восприимчивости (b, c) кластера  $V_{15}$  от магнитного поля  $b = 2\mu_B B / |\tilde{J}|$ ,  $\tilde{J} = \tilde{J} - (J' + 2J'' - J_1 - J_2)/4$ ,  $J = -800$  K,  $J' \approx J_1 \approx -150$  K,  $J'' \approx J_2 \approx -300$  K [15] при различных температурах  $\tau = kT/|\tilde{J}|$ ; 1 —  $\tau = 0.005$  ( $T = 4.2$  K), 2 —  $\tau = 0.089$  ( $T = 78$  K), 3 —  $\tau = 0.343$  ( $T = 300$  K).

Тогда (24) примет вид

$$\begin{aligned} \mu(b, \tau) &= 2\tilde{\mu}(b, \tau) + 3/2, \\ \tilde{\mu}(b, \tau) &= Z^{-1} \sum_{S=0}^3 Sg(S) \exp\left(-\frac{\varepsilon(S) - bS}{\tau}\right), \\ Z &= \sum_{S=0}^3 g(S) \exp\left(-\frac{\varepsilon(S) - bS}{\tau}\right). \end{aligned} \quad (25)$$

Исходя из (25), легко получить выражение для безразмерной магнитной восприимчивости

$$\begin{aligned} \chi(b, \tau) &= (\partial\mu(b, \tau)/\partial b)_\tau = 2\tau^{-1} \left\{ Z^{-1}(b, \tau) \right. \\ &\times \left. \sum_{S=0}^3 S^2 g(S) \exp\left(-\frac{\varepsilon(S) - bS}{\tau}\right) - \tilde{\mu}^2(b, \tau) \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности (рис. 3, *a*) и магнитной восприимчивости (рис. 3, *b, c*) кластера  $V_{15}$  от внешнего магнитного поля, рассчитанные при  $J = -800$  К,  $J' = J_1 = -150$  К,  $J'' = J_2 = -300$  К для низкой  $T = 4.2$  К ( $\tau = 0.005$ ) и высокой  $T = 300$  К ( $\tau = 0.343$ ) температур, и для температуры кипения азота  $T = 78$  К ( $\tau = 0.089$ ).

Таким образом, в настоящей работе проведено теоретическое исследование индуцированной магнитным полем перестройки спиновой структуры магнитного кластера  $V_{15}$ , происходящей в сверхсильных магнитных полях. Установлено, что трансформация магнитной структуры от ферримагнитной со спином  $S = 3/2$  к ферромагнитной со спином  $S = 15/2$  происходит посредством трех квантовых скачков, амплитуда каждого из которых равна  $2\mu_B$ . Все скачки находятся в мегатеслаевом диапазоне магнитных полей. Так, для величин обменных интегралов, приведенных в [14] (см. (8)), согласно формулам (17)–(19),  $B_1 = 350$ ,  $B_2 = 612$ ,  $B_3 = 875$  К. Все эти три скачка могут быть измерены с помощью современных генераторов МК-1 [16], что представляется весьма важным для уточнения обменных параметров  $J, J_1, J', J_2, J''$ .

## Список литературы

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli. *Science* **265**, 1054 (1994).
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, H.A. Novak. *Nature* **356**, 141 (1993).
- [3] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [4] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara. *Nature* **383**, 145 (1996).
- [5] V.V. Dobrovitski, A.K. Zvezdin. *Europhys. Lett.* **38**, 377 (1997).
- [6] R. Sessoli, Hin-Lien Tsai, A.R. Shake et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1804 (1993).
- [7] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5872 (1991).
- [8] L. Gunther. *Europhys. Lett.* **39**, 1 (1997).
- [9] А.К. Звездин, А.И. Попов. *ЖЭТФ* **109**, 2115 (1996).
- [10] A.L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C.H.E. Schultz, R. Sessoli. *Europhys. Lett.* **35**, 133 (1996).
- [11] A. Muller, J. Doring. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1721 (1991).
- [12] O. Kahn, C. Jay Martinez. *Science* **279**, 44 (1998).
- [13] A.K. Zvezdin, V.V. Dobrovitski, B.N. Harmon, M.L. Katsnelson. *Phys. Rev.* **B58**, 147333 (1998-II).
- [14] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Muller. *Molecular Engineering* **3**, 157 (1993).
- [15] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Muller, H. Bogge, B. Barbara. *Phys. Rev. Lett.* (1999).
- [16] А.Д. Сахаров. *УФН* **88**, 725 (1966).