

Обменные константы в молекулярном магнитном нанокластере V_{15}

© В.В. Костюченко, А.К. Звездин*

Институт микроэлектроники и информатики Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия* Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2002 г.)

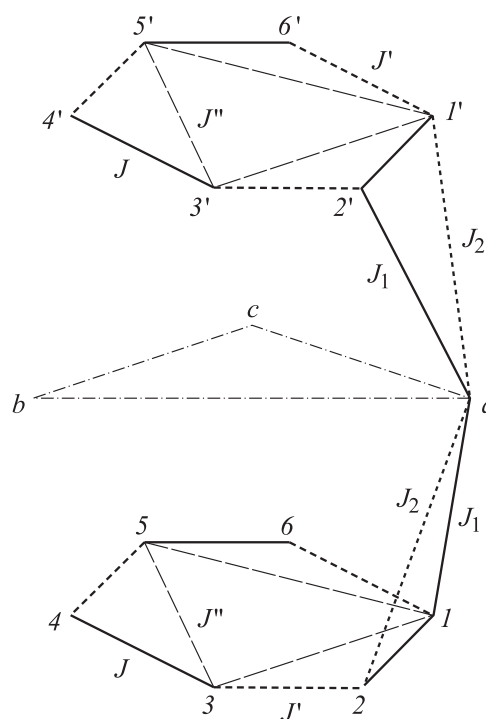
Выполнены расчеты спиновой структуры и энергии основного состояния магнитного молекулярного нанокластера V_{15} с помощью модифицированного метода Ланцоша. Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными определены константы обменного взаимодействия для данного магнитного нанокластера ($J = 290$ К, $J' = 60$ К, $J_1 = 30$ К, $J'' = 200$ К, $J_2 = 68$ К), которые сильно отличаются от ранее предложенных и позволяют количественно описать процессы намагничивания для V_{15} как в слабых, так и в сильных магнитных полях.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS N 99-01839.

1. Макроскопические квантовые явления (макроскопическая квантовая когерентность и макроскопическое квантовое туннелирование) в молекулярных магнитных нанокластерах активно исследуются (см., например, [1–3] и ссылки там). Следует отметить, что до последнего времени в основном исследовались макроскопические квантовые явления в магнитных молекулярных нанокластерах с суммарным целым спином. Отчасти это связано с синтезом таких удобных для исследования магнитных молекулярных нанокластеров, как Mn_{12} и Fe_8 (см., например, [3]). В таких магнитных нанокластерах с большим суммарным целым спином связанные с туннелированием спина ступеньки на петле гистерезиса можно объяснить на основе мультиплетного приближения, не учитывая переходы между состояниями с различным суммарным спином. Обменное взаимодействие между магнитными ионами внутри молекулы ($\sim 10^2$ К) намного превышает величину взаимодействия между спинами в соседних молекулах ($\sim 10^{-3}$ К), поэтому переходы между состояниями с различным суммарным спином требуют больших энергетических затрат (от 10^2 К и выше [4]).

Принципиально иная ситуация наблюдается в молекулярном магнитном нанокластере V_{15} с химической формулой $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}H_2O] \cdot 8H_2O$. Полиоксованадат V_{15} представляет значительный интерес при изучении молекулярного магнетизма, так как в нем проявляются весьма интересные явления: медленная релаксация намагниченности при низкой температуре и квантовые когерентные эффекты [5,6], несмотря на то что этот нанокластер обладает нечетным значением полного спина и поэтому, согласно теории [7,8], явление макроскопического квантового туннелирования в нем запрещено. Важным свойством полиоксованадата V_{15} является то, что непосредственное обменное взаимодействие между спинами центрального треугольника в молекуле (см. рисунок) практически отсутствует. Это обусловлено тем, что обменная связь между этими спинами является очень длинной (~ 10 Å): V–O–As–O–As–O–V. Обменный

интеграл для такой связи, согласно оценкам [9], должен быть много меньше чем 0.7 meV (~ 8 К). Поэтому взаимодействие между спинами центрального треугольника определяется их обменными взаимодействиями со спинами верхнего и нижнего шестиугольников. Это означает, что структура спектра вблизи основного состояния с энергетической шкалой порядка 1 К и свойства нанокластера в слабых магнитных полях определяются обменными взаимодействиями со шкалой порядка 10^2 К (подробнее см. [10]). Это свойство существенно отличает нанокластер V_{15} от отмеченных выше нанокластеров с большим спином (Mn_{12} и т.п.).



Структура обменных взаимодействий в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} .

С ростом внешнего магнитного поля, когда энергия Зеемана последовательно превышает энергетические интервалы, разделяющие мультиплеты с различными значениями полного спина, происходят скачкообразные изменения полного спина кластера. Этим переходам отвечают скачки намагниченности и соответствующие пики на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля $\chi(H)$. Сравнивая расчетные значения для положения пиков с экспериментально наблюдаемыми, можно определить величины обменных констант. Фактически это прямой метод определения обменных констант. В работе [6] показано, что переход $S_{\Sigma} = 1/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 3/2$ происходит, когда внешнее магнитное поле $H = 2.8$ Т. Теоретически этот переход изучен в [11,12] методом численного расчета энергии возбужденных состояний. В работе [4] экспериментально исследована дальнейшая трансформация спиновой структуры от $S_{\Sigma} = 3/2$ к $S_{\Sigma} = 15/2$ в мегагаусных полях. Предложена также теоретическая интерпретация данных результатов на основе теории возмущений [13]. Но поскольку процессы перемангничивания в сильных и слабых магнитных полях не исследовались в рамках одной модели, не было предложено ни одного набора обменных констант, который бы позволил количественно описать процессы перемангничивания как в сильных, так и в слабых полях.

В настоящей работе на основе анализа экспериментальных данных впервые предложен набор обменных констант, который позволяет получить приемлемое согласие теоретических и экспериментальных данных во всем диапазоне магнитных полей.

2. Молекулярный магнитный кластер V_{15} состоит из пятнадцати ионов V^{4+} , каждый из которых имеет спин $1/2$. Ионы V^{4+} расположены в вершинах двух плоских шестиугольников и одного треугольника между ними. Схема обменных взаимодействий между ионами кластера приведена на рисунке. Все обменные взаимодействия антиферромагнитные, поэтому в основном состоянии полный спин кластера равен $1/2$. Спиновый гамильтониан молекулярного кластера V_{15} имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i g\mu HS_i^z + J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5\mathbf{S}_6 + (\cdot)') \\ & + J'(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_6\mathbf{S}_1 + (\cdot)') \\ & + J''(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_6\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_5\mathbf{S}_1 + (\cdot)') \\ & + J_1(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_a\mathbf{S}_{2'} + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_{4'} + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_{6'}) \\ & + J_2(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_a\mathbf{S}_{1'} + \mathbf{S}_b\mathbf{S}_{3'} + \mathbf{S}_c\mathbf{S}_{5'}). \quad (1) \end{aligned}$$

Как показано в работе [5], при $H = 2.8$ Т происходит изменение спиновой структуры кластера (проекции спинов ионов, расположенных в вершинах треугольника, становятся равными $S_a^z = S_b^z = S_c^z = 1/2$), в результате суммарный спин кластера становится равным $3/2$. Согласно [13], в сильных магнитных полях происходит дальнейшая трансформация спиновой структуры от ферромагнитной ($S_{\Sigma} = 3/2$) к ферромагнитной ($S_{\Sigma} = 15/2$)

посредством трех скачков равной амплитуды $\Delta S = 2$. Экспериментальные исследования в магнитных полях до 450 Т показывают наличие пиков на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля при 200 и 350 Т [4].

В настоящей работе расчет констант обменного взаимодействия выполнен с помощью численных методов. Суть использованного алгоритма заключается в следующем. Сначала вычисляется минимальное значение энергии при фиксированном значении проекции полного спина (в нулевом внешнем поле). Тогда разность энергий для состояний с различным суммарным спином позволяет определить величину внешнего магнитного поля, которое необходимо приложить для компенсации увеличения обменной энергии. Эти значения магнитного поля и соответствуют пикам магнитной восприимчивости. После сравнения расчетных значений пиков с экспериментальными данными вносились соответствующие коррективы в значения обменных констант для получения лучшего согласия с экспериментом. Расчет энергии (и структуры) основного состояния выполнен с помощью модифицированного метода Ланцоша [14,15], который в силу своей быстрой сходимости и малого размера программного кода является наиболее подходящим для решения данной задачи.

В работе [13] выражение для полей, соответствующих пикам восприимчивости, получено во втором порядке теории возмущений (при этом полагалось $J' = J_1$ и $J'' = J_2$). В работе [10] теория возмущений использовалась для расчета эффективного обменного взаимодействия между спинами треугольника. Величина этого взаимодействия определяет положение первого пика, т.е. переход $S_{\Sigma} = 1/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 3/2$.

Сравнение результатов численных расчетов с аналитическими выражениями, полученными с помощью теории возмущений в [10,13], показывает, что результаты численных расчетов плохо согласуются с результатами теории возмущений. Хотя полученные численными методами значения критических полей близки к рассчитанным по теории возмущений, расхождение существенно больше, чем можно было бы ожидать, исходя из погрешности численного счета и параметров малости теории возмущений. Даже когда параметры малости теории возмущений составляют 0.01 ($J'/J \sim J''/J \sim J_1/J \sim J_2/J \sim 0.01$) и результаты численного счета должны практически совпадать с результатами теории возмущений, расхождение по-прежнему имеет заметную величину.

Для выяснения причины этого расхождения были аналитически вычислены точные значения уровней энергии для $S_{\Sigma}^z = 13/2$. Для упрощения вычислений предполагалось, что $J' = J_1$ и $J'' = J_2$. С результатами численных расчетов эти аналитические выражения полностью согласуются. При этом оказалось, что соотношения для уровней энергии содержат выражения типа

$$\sqrt{16J_1^2 + 32J_1J_2 + 25J_2^2}.$$

Наличие таких радикалов свидетельствует о невозможности представления выражений для уровней энергии

Экспериментальные и теоретические значения пиков магнитной восприимчивости (в Т) для магнитного молекулярного нанокластера V_{15} при различных значениях обменных констант

H_{exp} [4,6]	H_{theor}^*	H_{theor}^{**}	H_{theor}^{***}
2.8	2.8	14.5	5.7
200	224.4	631.8	382.2
	225.9	645.4	387.9
350	342.6	829.2	489.3
	344.0	843.4	495.8
—	470.7	1048.1	606.9
—	471.4	1054.0	609.9

* $J = 290$ К, $J' = 60$ К, $J_1 = 30$ К, $J'' = 200$ К, $J_2 = 68$ К.

** $J = 800$ К, $J' = J_1 = 150$ К, $J'' = J_2 = 300$ К [10].

*** $J = 490$ К, $J' = J_1 = 80$ К, $J'' = J_2 = 161$ К [4].

в виде ряда по степеням J'/J , J''/J , J_1/J , J_2/J и, следовательно, о неприменимости методов теории возмущений для исследования энергетического спектра спиновой подсистемы магнитного молекулярного нанокластера V_{15} .

Другое характерное отличие результатов численного счета от результатов, полученных по теории возмущений, заключается в том, что переход из состояния $S_{\Sigma} = 3/2$ в состояние $S_{\Sigma} = 15/2$ в сильных магнитных полях происходит не через три скачка с $\Delta S = 2$, а через шесть скачков с $\Delta S = 1$. Однако эти шесть скачков разбиваются на три пары: $S_{\Sigma} = 3/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 5/2$ и $S_{\Sigma} = 5/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 7/2$; $S_{\Sigma} = 7/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 9/2$ и $S_{\Sigma} = 9/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 11/2$; $S_{\Sigma} = 11/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 13/2$ и $S_{\Sigma} = 13/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 15/2$. Расстояние между пиками в каждой паре порядка 1 Т. Поэтому при экспериментальных исследованиях в мегагаусных полях два пика из каждой пары сливаются в один и экспериментально обнаружить это расщепление очень сложно.

Результаты расчетов положений пиков для различных наборов обменных констант представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что ни один из предложенных ранее наборов обменных констант не позволяет получить приемлемое согласие с экспериментальными данными. Используя набор обменных констант, предложенный в настоящей работе, удовлетворительное согласие удается получить. К сожалению, отсутствуют экспериментальные данные о величинах критических полей, соответствующих переходам $S_{\Sigma} = 11/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 13/2$ и $S_{\Sigma} = 13/2 \rightarrow S_{\Sigma} = 15/2$. Наличие таких данных позволило бы уточнить численные значения обменных констант.

Из таблицы следует, что имеется существенное расхождение между результатами, полученными в настоящей работе численными методами, и результатами расчетов с помощью теории возмущений [13]. Это может быть обусловлено двумя факторами. Прежде всего, согласно данным таблицы, набор обменных параметров не позволяет выделить достаточно малый параметр для того, чтобы удовлетворить требованиям стандартной теории возмущений. Вторым фактором, ограничивающим

применение стандартной теории возмущений в данной задаче, является, по-видимому отмеченная выше весьма сложная структура спектра вблизи основного состояния.

С другой стороны, использование теории возмущений является практически единственной возможностью получения аналитических выражений для энергии основного состояния и структуры волновой функции магнитного молекулярного нанокластера и может служить отправной точкой для дальнейших исследований других свойств нанокластера. Поэтому работа в направлении улучшения теории возмущений для V_{15} представляется весьма важной.

3. Итак, выполнен расчет констант обменного гейзенберговского взаимодействия в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} на основе полученных в работах [4,6] экспериментальных данных по измерению зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля. Впервые предложен набор обменных констант, который позволяет адекватно описать процессы намагничивания как в слабых (до 5 Т) [6], так и в сильных (100–400 Т) [4] магнитных полях.

Список литературы

- [1] E.M. Chudnovsky, J. Tejada. Macroscopic quantum tunneling of the magnetic moment. Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [2] B. Barbara, L. Gunther. Phys. Today **12**, 3, 35 (1999).
- [3] I. Tupitsyn, B. Barbara. Quantum tunneling of magnetization in molecular complexes with large spins. Effect of the environment. (2000). Preprint. <http://arXiv.org/cond-mat/0002180>.
- [4] В.В. Платонов, О.М. Таценко, В.И. Плис, А.И. Попов, А.К. Звездин, В. Barbara. ФТТ **44**, 11, 2010 (2002).
- [5] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara. Phys. Rev. Lett. **84**, 15, 3454 (2000).
- [6] B. Barbara, A. Müller, H. Bögge, W. Wernsdorfer, I. Chiorescu. J. Magn. Magn. Mater. **221**, 1–2, 103 (2000).
- [7] D. Loss, D.P. DiVincenzo, G. Grinstein. Phys. Rev. Lett. **69**, 22, 3232 (1992).
- [8] J. von Delft, J.L. Henley. Phys. Rev. Lett. **69**, 22, 3236 (1992).
- [9] G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber, S.T. Ochsenbein, A. Desmedt, R. Lechner, M.T.F. Telling, P. Kögerler, A. Müller, H.-U. Güdel. Europhys. Lett. **59**, 2, 291 (2002).
- [10] D. Gatteschi, L. Pardi, A. Barra, A. Müller, J. Döring. Nature **354**, 463 (1991).
- [11] C. Raghun, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha. Phys. Rev. B **64**, 6, 64419 (2001).
- [12] I. Rudra, S. Ramasesha, D. Sen. J. Phys.: Cond. Matter. **13**, 50, 11717 (2001).
- [13] А.К. Звездин, В.И. Плис, А.И. Попов, В. Barbara. ФТТ **43**, 1, 177 (2001).
- [14] E.R. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo, F.C. Alcaraz. Phys. Rev. B **34**, 3, 1677 (1986).
- [15] E. Dagotto. Rev. Mod. Phys. **66**, 3, 763 (1994).