

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В МАГНИТНОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ НАНОКЛАСТЕРЕ V_{15}

В. В. Костюченко^a, А. И. Попов^{b}*

^a *Ярославский филиал физико-технологического института Российской академии наук
150007, Ярославль, Россия*

^b *Московский государственный институт электронной техники
124498, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 марта 2008 г.

Теоретически исследован процесс перемагничивания магнитного молекулярного нанокластера V_{15} и проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными. С помощью аналитических и численных методов (модифицированного метода Ланцоша) рассчитан энергетический спектр кластера и найден набор обменных констант, который позволяет получить хорошее количественное согласие между результатами теоретических расчетов и экспериментальными данными поведения магнитной восприимчивости как в области слабых, так и в области сильных полей. Предсказана тонкая структура переходов от низкоспинового состояния к высокоспиновому: в области сверхсильных полей каждый из трех переходов представляет собой совокупность двух близлежащих переходов.

PACS: 75.50.Xx, 75.25.+z, 75.30.Et, 75.45.+j

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные молекулярные нанокластеры являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, что объясняется их уникальными физическими свойствами и (или) заманчивыми перспективами их практического использования в запоминающих устройствах большой плотности и в квантовых компьютерах. В таких нанокластерах особенно активно исследуются макроскопические квантовые явления, такие как макроскопическая квантовая когерентность и макроскопическое квантовое туннелирование (см., например, работы [1–3] и ссылки в них).

Следует отметить, что до недавнего времени более активно 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, работу [3] и ссылки в ней). В

молекулярных магнитных нанокластерах с большим суммарным целым спином (типа Mn_{12} или Fe_8) связанные с туннелированием спина ступеньки на петле гистерезиса можно объяснить на основе мультиплетного приближения, не учитывая переходы между состояниями с различным суммарным спином. Однако для наиболее глубокого понимания физики магнитных нанокластеров представляет интерес исследование кластеров с полуцелым спином. Согласно теореме Крамерса, свойства систем с полуцелым спином могут качественно отличаться от таковых в случае целого спина. Полиоксованадат V_{15} является примером такого нанокластера. Он представляет значительный интерес для изучения молекулярного магнетизма, так как в нем проявляются весьма интересные явления: медленная релаксация намагниченности при низкой температуре и квантовые когерентные эффекты [4, 5]. Данное обстоятельство стимулировало интерес, проявленный исследователями к этому молекулярному магнитному нанокластеру.

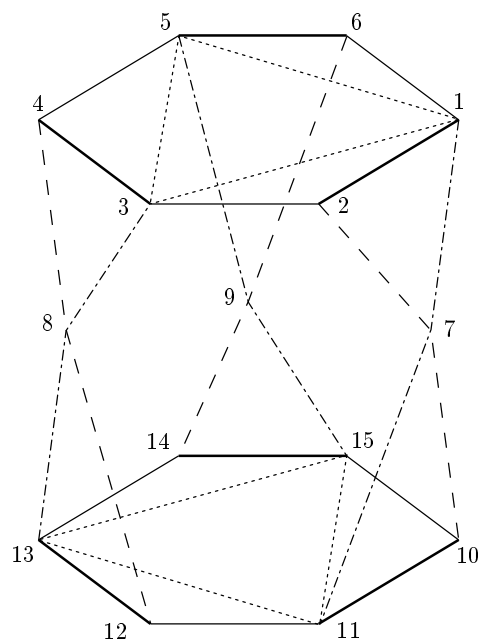
Экспериментальные данные по зависимости магнитной восприимчивости V_{15} от температуры получены в работах [6, 7]. Исследованию динамики процессов перемагничивания в слабых полях и воз-

*E-mail: aip_2001@mail.ru

никающих при этом петель гистерезиса посвящены работы [4, 5, 8–11]. Появление этих петель обычно связывают с взаимодействием с фононной подсистемой [4, 5], но есть и альтернативное объяснение [12]. Но экспериментальное исследование магнитного молекулярного нанокластера V_{15} не ограничивается изучением процессов перемагничивания. Используются также методы ядерного магнитного резонанса [13–18], электронного парамагнитного резонанса [6, 7, 19], неупругого рассеяния нейтронов [20, 21], рентгеновской и оптической спектроскопии [22, 23], резонансного поглощения фононов [24] и метод исследования процессов перемагничивания в сильных магнитных полях [25–27]. Теоретические исследования в этой области также ведутся очень активно. Большинство работ посвящено расчетам энергетических спектров спиновой подсистемы V_{15} [28–35] на основе трехспиновой и пятнадцатиспиновой моделей для объяснения расщепления основного состояния и процессов перемагничивания в сильных полях. В работах [36, 37] рассчитаны константы обменного взаимодействия с использованием методов на основе первых принципов. Эффект Яна–Теллера в V_{15} теоретически исследован в работах [38, 39]. Таким образом, магнитный молекулярный нанокластер V_{15} вызывает большой интерес и его свойства активно изучаются.

Магнитные молекулярные нанокластеры представляют собой молекулярные кристаллы. Каждая молекула содержит окруженное лигандами ядро, которое состоит из магнитных ионов редкоземельных или переходных металлов. Мезоскопические свойства таких нанокластеров в значительной степени обусловлены особенностями его основного состояния, которое формируется в результате обменных взаимодействий между магнитными ионами. В подавляющем большинстве случаев это взаимодействие антиферромагнитное. Таким образом, магнитные молекулярные нанокластеры представляют собой ферримагнетики на молекулярном уровне. Обменное взаимодействие между магнитными ионами внутри молекулы (порядка 10^2 К) намного превышает величину взаимодействия между спинами в соседних молекулах (порядка 10^{-3} К), поэтому переходы между состояниями с различным суммарным спином требуют больших энергетических затрат (от 10^2 К и выше [25]).

С принципиально иной ситуацией мы сталкиваемся в молекулярном магнитном нанокластере V_{15} . Важным свойством полиоксованадата V_{15} является то, что непосредственное обменное взаимодействие между спинами центрального треугольника в молекуле,



Структура обменных взаимодействий в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} . Линии представляют обменные связи пар ионов ij ($i, j = 1, \dots, 15$) со спинами S_i, S_j в соответствии с формулой (1)

образованного ионами 7, 8, 9 (рисунок), практически отсутствует. Это обусловлено тем, что обменная связь между этими спинами является очень «длинной» (порядка 10 \AA): $V-O-As-O-As-O-V$. Обменный интеграл для такой связи, согласно оценкам [20], должен быть много меньше чем 0.7 мэВ (т. е. не может превышать 1 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. работу [6]). Это важное отличие V_{15} от отмеченных выше магнитных молекулярных нанокластеров с большим спином.

Хотя величина обменного взаимодействия между ионами V является фактором, определяющим поведение нанокластера V_{15} как в сильных, так и в слабых полях, ясности в этом вопросе нет до сих пор. Были выполнены расчеты величины обменных констант с помощью численных методов [36, 37], но точность этих расчетов явно недостаточна, так как

нет согласия не только в численных значениях обменных констант, но даже в их знаках. Предпринимались попытки определить величины обменных констант на основе экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от температуры [6] (ниже показано, что точность этого метода сравнительно невелика) и путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными [25, 29, 40] (в этих работах при расчете энергетического спектра использовался неправильный гамильтониан).

Наиболее распространенным методом определения обменных констант является подбор таких их значений, которые лучше всего аппроксимируют экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости от температуры. При этом нельзя выразить обменные константы через непосредственно измеряемые в эксперименте величины. Кроме того, наличие парамагнитных примесей сильно влияет на величину магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях. Следовательно, вопрос однозначного выбора подходящего набора обменных констант остается открытым. Ярким примером ограниченности данного метода является работа [41] по исследованию магнитных свойств магнитных молекулярных нанокластеров $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$. Предложенный в ней спиновый гамильтониан неплохо описывает экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости от температуры, но дальнейшие исследования процессов перемагничивания в сильных магнитных полях показали, что данный гамильтониан вообще не позволяет адекватно описать магнитные свойства $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$. (Решение этой проблемы дано в работе [42].) Использование неупругого рассеяния нейтронов для определения обменных констант в магнитном молекулярном нанокластере (детальный анализ возможностей данного метода приведен в работе [43]) также весьма проблематично. Поэтому исследование процессов перемагничивания в сильных магнитных полях является в настоящее время самым продуктивным методом определения обменных констант и очень активно используется в последнее время (см., например, работы [25–27, 42, 44] и ссылки в них). И в данной работе при определении обменных констант мы основывались на экспериментальных данных по исследованию процессов перемагничивания V_{15} в сильных магнитных полях [25, 27].

Вследствие антиферромагнитного характера обменных взаимодействий между ионами ванадия низлежащими состояниями кластера в отсутствие магнитного поля являются низкоспиновые состояния. По мере увеличения внешнего магнитного поля, когда зеemannовская энергия достигает значений

обменных расщеплений, происходит последовательность скачкообразных изменений основного состояния кластера, в процессе которых растет спин кластера. Эти скачкообразные изменения полного спина сопровождаются возникновением аномалий (пики) на экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости V_{15} от внешнего магнитного поля. Сравнивая расчетные положения пиков восприимчивости с экспериментальными значениями, можно определить величины обменных констант. Примеры успешного использования данного метода для определения величины и характера обменных взаимодействий в нанокластере можно найти в работах [26, 42, 44]. Экспериментальные исследования магнитной восприимчивости V_{15} проведены в работах [5, 25].

В работе [5] получена экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости V_{15} от внешнего магнитного поля в магнитных полях до 5 Тл в диапазоне температур от 0.1 до 4.2 К. Скачкообразное изменение суммарного спина было обнаружено при $H = 2.8$ Тл. Однако полный процесс перемагничивания нанокластера реализуется лишь в сверхсильных магнитных полях ($H \sim 10^2\text{--}10^3$ Тл). В работе [25] при температуре кипения гелия в полях до 550 Тл были проведены измерения магнитной восприимчивости кластера V_{15} в сильных полях. При $H = 200$ Тл и $H = 350$ Тл были обнаружены пики магнитной восприимчивости, соответствующие скачкообразному изменению полного спина. Следует также обратить внимание на резкое возрастание восприимчивости в полях выше 500 Тл, что, по всей видимости, свидетельствует о наличии третьего пика в поле $H \approx 600$ Тл.

В данной работе выполнен расчет констант обменного гейзенберговского взаимодействия в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} на основе полученных в работах [5, 25] экспериментальных данных по измерению зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля. Впервые предложен набор обменных констант, который позволяет добиться хорошего количественного согласия между результатами теоретических расчетов и экспериментальными данными по перемагничиванию кластера как в слабых [5] (до 5 Тл), так и в сильных [25] (100–550 Тл) магнитных полях.

2. ТЕОРИЯ

Молекула полиоксованадата V_{15} имеет химическую формулу $\text{K}_6[\text{V}_{15}^{\text{IV}}\text{As}_6\text{O}_{42}\text{H}_2\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Предлагавшиеся ранее значения обменных констант

$J, \text{К}$	$J_1, \text{К}$	$J', \text{К}$	$J_2, \text{К}$	$J'', \text{К}$	Работа
800	30	30	180	180	[7]
800	150	150	300	300	[45]
910	219	45	134	136	[37]
3368	160	-263	271	184	[36]

Кристаллы V_{15} обладают тригональной симметрией (пространственная группа $R3$, параметры решетки $a = 14.029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.26^\circ$, $V = 2632 \text{ \AA}^3$ [45]). Элементарная ячейка содержит два кластера V_{15} . Кластер V_{15} состоит из пятнадцати ионов V^{4+} , каждый из которых обладает спином $S = 1/2$. 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 [6]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_5 + g\mu H \sum_{i=1}^{15} S_i^z,$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_{11} + \\ &\quad + \mathbf{S}_{12} \cdot \mathbf{S}_{13} + \mathbf{S}_{14} \cdot \mathbf{S}_{15}), \\ \mathcal{H}_2 &= J' (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{12} + \\ &\quad + \mathbf{S}_{13} \cdot \mathbf{S}_{14} + \mathbf{S}_{10} \cdot \mathbf{S}_{15}), \\ \mathcal{H}_3 &= J'' (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_5 + \\ &\quad + \mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{13} + \mathbf{S}_{13} \cdot \mathbf{S}_{15} + \mathbf{S}_{11} \cdot \mathbf{S}_{15}), \\ \mathcal{H}_4 &= J_1 (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_7 \cdot \mathbf{S}_{10} + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_8 + \\ &\quad + \mathbf{S}_8 \cdot \mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_6 \cdot \mathbf{S}_9 + \mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{14}), \\ \mathcal{H}_5 &= J_2 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_7 \cdot \mathbf{S}_{11} + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_8 + \\ &\quad + \mathbf{S}_8 \cdot \mathbf{S}_{13} + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_9 + \mathbf{S}_9 \cdot \mathbf{S}_{15}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $g \approx 2$ — фактор Ланде, μ — магнетон Бора.

Существует несколько работ, в которых приведены разные значения обменных констант (табл. 1). Численные значения констант, использовавшиеся в работах [25, 29, 40], в табл. 1 не приведены, так как в этих работах спиновая подсистема нанокластера V_{15} описывалась другим гамильтонианом. Следует подчеркнуть, что хотя приведенные в табл. 1 значения обменных констант имеют приближенный,

оценочный характер, обращает на себя внимание иерархия обменных взаимодействий, согласно которой константа J существенно превосходит по величине остальные обменные константы, что позволяет использовать теорию возмущений при расчете энергетического спектра спиновой подсистемы молекулярного нанокластера V_{15} . В работе [5] показано, что в слабых магнитных полях ($H < 2.8 \text{ Тл}$) значение спина в основном состоянии равно $S = 1/2$. При этом предполагалось, что это состояние формируется спинами только центрального треугольника. В поле $H = 2.8 \text{ Тл}$ происходит скачкообразное изменение спина основного состояния с $S = 1/2$ на $S = 3/2$, что полностью обусловлено изменением спиновых состояний в треугольнике. Точные расчеты в целом подтверждают эти предположения, хотя следует отметить, что в формировании состояний с $S = 1/2$ и $S = 3/2$ принимают определенное участие и спины шестиугольников (см. ниже). Дальнейшая трансформация спиновой структуры V_{15} , которая связана с намагничиванием верхнего и нижнего шестиугольников, происходит в области ультрасильных магнитных полей. При этом состояния спинов в треугольнике почти не меняются.

В приближении, когда спиновые состояния ионов, расположенных в треугольнике, фиксированы ($S_7^z = S_8^z = S_9^z = -1/2$), гамильтониан (1) представляет собой сумму двух одинаковых вкладов от нижнего и верхнего шестиугольников. Рассмотрим, для определенности, состояния верхнего шестиугольника:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} &= \tilde{\mathcal{H}}_1 + \tilde{\mathcal{H}}_2 + \tilde{\mathcal{H}}_3 + \tilde{\mathcal{H}}_4 + g\mu (H + H_0) \sum_{i=1}^6 S_i^z, \\ \tilde{\mathcal{H}}_1 &= J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6), \\ \tilde{\mathcal{H}}_2 &= J' (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_6), \\ \tilde{\mathcal{H}}_3 &= J'' (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_5), \\ \tilde{\mathcal{H}}_4 &= \frac{1}{4} (J_1 - J_2) (S_1^z - S_2^z + S_3^z - S_4^z + S_5^z - S_6^z), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$H_0 = -\frac{J_1 + J_2}{4g\mu}.$$

Основными слагаемыми гамильтониана (2) являются $\tilde{\mathcal{H}}_1, \tilde{\mathcal{H}}_2, \tilde{\mathcal{H}}_3$. Именно они формируют энергетический спектр рассматриваемой спиновой подсистемы, уровни которого определяются значением полного спина $S = 0, 1, 2, 3$ подсистемы. Зеемановский член вызывает расщепление соответствующего уровня на $2S + 1$ подуровней в эффективном поле $H + H_0$. Слабое $\tilde{\mathcal{H}}_4$ вносит малый вклад в энергию основного

Таблица 2. Уровни энергии основного состояния для шестиугольника в линейном по J'/J и J''/J приближении (n_l — кратность вырождения)

S	E	n_l
0	$-\frac{9}{4}J$	1
1	$\frac{1}{4}(-5J + J' - J'')$	2
2	$\frac{1}{4}(-J + 2J')$	2
3	$\frac{3}{4}(J + J' + J'')$	1

состояния системы и приводит только к малым возмущениям спектра, который определяется основными слагаемыми. Задача диагонализации гамильтониана $\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$ решается аналитически точно. Соответствующие уровни энергии $E(S, 0)$ приведены в Приложении.

В магнитном поле $(2S + 1)$ -кратное вырождение уровней снимается и минимальной энергией обладает уровень, соответствующий магнитному квантовому числу $M_S = -S$:

$$E(S, H) = E(S, 0) - g\mu(H + H_0)S. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что с ростом внешнего магнитного поля происходит последовательное пересечение нижних уровней $E(S, H)$ с различными значениями спина S . Это пересечение уровней соответствует пику на зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля. Такие пики на экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от поля наблюдались в работе [25]. Пересечение уровней $E(S, H)$ и $E(S + 1, H)$ происходит при

$$H = \frac{1}{g\mu} [E(S + 1, 0) - E(S, 0)] - H_0. \quad (4)$$

Предположим, следуя данным работы [6], что $J' < J''$. Тогда, если воспользоваться иерархией обменных взаимодействий ($J \gg J', J''$), в линейном приближении по J'/J и J''/J выражения для уровней энергии основного состояния $E(S, 0)$ имеют очень простой вид (табл. 2).

Используя приведенные в табл. 2 данные, легко вычислить значения полей, соответствующих скачкообразным изменениям полного спина:

$$\begin{aligned} S = 0 \rightarrow S = 1 : \\ H_1 &= \frac{1}{4g\mu} (4J + J' - J'' + J_1 + J_2), \\ S = 1 \rightarrow S = 2 : \\ H_2 &= \frac{1}{4g\mu} (4J + J' + J'' + J_1 + J_2), \\ S = 2 \rightarrow S = 3 : \\ H_3 &= \frac{1}{4g\mu} (4J + J' + 3J'' + J_1 + J_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Из выражений (5) следует, что расстояние между пиками магнитной восприимчивости определяется только одним параметром, а именно, J'' :

$$H_3 - H_2 = H_2 - H_1 = \frac{J''}{2g\mu}. \quad (6)$$

Согласно данным работы [25], $H_2 - H_1 = 150$ Тл, что соответствует $J'' \approx 400$ К. При этом значение $H_1 = 200$ Тл соответствует величине $J \approx 300$ – 350 К. Данные оценки свидетельствуют о том, что применение теории возмущений по малым параметрам J'/J и J''/J является некорректным и для расчета положения пиков восприимчивости нанокластера V_{15} по формуле (4) необходимо использовать точные выражения для энергии, приведенные в Приложении, а не приближенные выражения из табл. 2.

Соотношения (5), (6) и соответствующие формулы из Приложения использовались в качестве отправной точки для поиска обменных параметров, позволяющих согласовать результаты теоретических расчетов с экспериментальными данными. Затем для более точного определения обменных констант точно вычислялись энергии основного состояния гамильтониана (1) с помощью модифицированного метода Ланцоша, который детально описан в работах [46, 47]. Выбор алгоритма объясняется необходимостью расчета энергии и структуры основного состояния в спиновом подпространстве большой размерности (до 6435), что требует большого объема вычислений. В модифицированном методе Ланцоша для вычисления энергии основного состояния необходимо в несколько раз меньше матричных умножений, чем в других методах. Кроме того, его надежность (не происходит накопления ошибок в процессе вычислений) и простота реализации дают возможность создать компактный программный код, позволяющий эффективно решать данную задачу. Использование модифицированного метода Ланцоша привело к уточнению значений обменных констант и получению лучшего согласия с экспериментальными данными.

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения положения максимумов магнитной восприимчивости для магнитного молекулярного нанокластера V_{15} при различных значениях обменных констант

H_{exp} , Тл [1, 2]	2.8	200		350		?	?
H_{theor} , Тл ^{a)}	2.8	199.3	203.2	344.4	355.1	574.6	580.6
H_{theor} , Тл ^{b)}	3.0	591.6	599.1	665.6	679.1	767.9	776.0
H_{theor} , Тл ^{c)}	3.9	601.5	614.4	737.5	766.7	941.7	960.3
H_{theor} , Тл ^{d)}	0.8	725.8	728.7	774	777.1	833.1	833.9

Примечания. ^{a)} При $J = 345$ К, $J' = 150$ К, $J_1 = 60$ К, $J'' = 280$ К, $J_2 = 118$ К (данная работа); ^{b)} при $J = 800$ К, $J' = J_1 = 30$ К, $J'' = J_2 = 180$ К [7]; ^{c)} при $J = 800$ К, $J' = J_1 = 150$ К, $J'' = J_2 = 300$ К [45]; ^{d)} при $J = 910$ К, $J' = 45$ К, $J_1 = 219$ К, $J'' = 136$ К, $J_2 = 134$ К [37].

В табл. 3 приведены результаты расчетов положения пиков магнитной восприимчивости для наборов обменных констант, предложенных в данной работе и в других работах [7, 37, 45]. Из этих данных следует, что ни один из наборов обменных констант работ [7, 37, 45] не приводит к согласию с экспериментальными данными не только в области сильных полей, но и в области слабых полей. Предложенный в нашей работе набор обменных констант ($J = 345$ К, $J' = 150$ К, $J_1 = 60$ К, $J'' = 280$ К, $J_2 = 118$ К) позволил получить хорошее согласие между результатами расчетов и экспериментальными данными во всем диапазоне полей.

Расчеты показывают, что в полном соответствии с теоремой Крамерса [48] основное состояние вырождено (в отсутствие внешнего поля) при любом наборе обменных констант. Этим нанокластеры с полуполным спином качественно отличаются от нанокластеров с целым спином. Например, в Ni_4Mo_{12} [42] основное состояние является вырожденным не при всех значениях обменных констант.

Результаты расчетов также подтверждают предположение о неприменимости теории возмущений по малым параметрам J'/J , J''/J , так как, например, второй параметр имеет довольно большую величину, $J''/J \sim 0.8$, для данного набора обменных констант.

Характерное качественное отличие результатов численного счета от результатов приближенных аналитических расчетов, приведенных выше, заключается в том, что переход из состояния нанокластера с полным спином $S_{\Sigma} = 3/2$ в состояние $S_{\Sigma} = 15/2$ в сильных магнитных полях происходит не через три скачка с $\Delta S = 2$, а через шесть скачков с $\Delta S = 1$.

Таблица 4. Средние значения спинов в шестиугольниках и треугольнике при $J = 345$ К, $J' = 150$ К, $J_1 = 60$ К, $J'' = 280$ К, $J_2 = 118$ К

S_{Σ}	Верхний	Нижний	Треугольник
	шестиугольник	шестиугольник	
1/2	0.007	0.007	0.486
3/2	0.02	0.02	1.46
5/2	0.53	0.53	1.44
7/2	1.02	1.02	1.46
9/2	1.53	1.53	1.44
11/2	2.01	2.01	1.48
13/2	2.51	2.51	1.48
15/2	3.0	3.0	1.5

Однако эти шесть скачков разбиваются на три пары:

$$S_{\Sigma} = \frac{3}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{5}{2}, \quad S_{\Sigma} = \frac{5}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{7}{2},$$

$$S_{\Sigma} = \frac{7}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{9}{2}, \quad S_{\Sigma} = \frac{9}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{11}{2},$$

$$S_{\Sigma} = \frac{11}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{13}{2}, \quad S_{\Sigma} = \frac{13}{2} \rightarrow S_{\Sigma} = \frac{15}{2}.$$

Расстояние между пиками в каждой паре порядка нескольких тесла. Поэтому при экспериментальных исследованиях в мегагаусных полях два пика из каждой пары сливаются в один и экспериментально обнаружить это расщепление очень сложно. Чтобы прояснить физическую природу этого различия, мы привели в табл. 4 средние значения спинов в шестиугольниках и треугольнике. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что рассмотренный выше сценарий перемангничивания V_{15} в магнитном поле в

основных чертах правильно описывает изучаемый процесс. Различия заключаются в деталях. Так, в слабых полях ($H < 2.8$ Тл) среднее значение спина треугольника хотя и близко к $1/2$, но все же слегка отличается от этой величины. В сильных магнитных полях среднее значение спина треугольника слегка отличается от $3/2$. Эти небольшие различия являются следствием эффективного взаимодействия спиновых подсистем верхнего и нижнего шестиугольников через подсистему спинов центрального треугольника. Наиболее важным проявлением этого взаимодействия является расщепление пиков со скачкообразным изменением полного спина на $\Delta S = 2$ на два близких пика, в каждом из которых $\Delta S = 1$. Отметим также, что при использовании предложенных в настоящей работе обменных параметров расчет магнитной восприимчивости кластера V_{15} дает еще одну пару близкорасположенных пиков в полях $H = 575$ Тл и $H = 581$ Тл.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведен расчет энергетического спектра системы спинов ионов ванадия магнитного нанокластера V_{15} в зависимости от параметров обменных взаимодействий между ионами. Проанализирован полный процесс трансформации спиновой структуры нанокластера во внешнем магнитном поле. Установлено, что этот процесс происходит посредством ряда неэквидистантных квантовых скачков. В сверхсильных полях этот ряд обладает тонкой структурой и представляет собой совокупность трех достаточно удаленных (на расстояния 150 Тл и 230 Тл) друг от друга пар близлежащих (2–10 Тл) скачков. Каждый из таких скачков происходит с изменением спина на единицу и при низких температурах сопровождается резкой аномалией (пиком) магнитной восприимчивости. В настоящей работе определены положения пиков восприимчивости в зависимости от величин обменных параметров. Проведено сопоставление теоретических результатов с опытными данными, полученными для V_{15} , и найден набор обменных констант, позволивший получить хорошее количественное согласие теории и эксперимента. Каждая из двух обнаруженных в сверхсильных магнитных полях аномалий восприимчивости является, по всей видимости, следствием пары близко расположенных переходов, разрешить которые экспериментально пока не удалось. Отметим также, что пики восприимчивости, завершающие процесс перемагничивания нанокластера V_{15} ,

должны наблюдаться в полях вблизи 600 Тл, что является вполне достижимым при использовании современных методов генерации сверхсильных полей.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В данном Приложении приведены точные аналитические выражения для уровней энергии гамильтониана

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \tilde{H}_3 = & J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) + \\ & + J'(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_6) + \\ & + J''(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_5). \end{aligned} \quad (7)$$

Уровни энергии гамильтониана (7):

1. $S = 3$

$$E = \frac{3}{4}(J + J' + J'').$$

2. $S = 2$

$$E_1 = \frac{3}{4}(J + J' + J''), \quad E_2 = \frac{1}{4}(-J - J' + 3J''),$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{4} \left[J + J' \pm \sqrt{4(J^2 - JJ' + J_1^2) + 9J_2^2} \right],$$

$$E_{5,6} = E_{3,4}.$$

3. $S = 1$

$$E_1 = \frac{3}{4}(J + J' + J''), \quad E_2 = \frac{1}{4}(-J - J' + 3J''),$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{4} \left[J + J' \pm \sqrt{4(J^2 - JJ' + J_1^2) + 9J_2^2} \right],$$

$$E_{5,6} = E_{3,4},$$

$$E_7 = R_1 + \sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} + \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}},$$

$$E_{8,9} = R_1 -$$

$$- \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} + \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} \right) \pm$$

$$\pm \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} - \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} \right),$$

$$E_{10} = R_2 + \sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} + \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}},$$

$$E_{11,12} = R_2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} + \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} \right) \pm \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} - \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} \right),$$

$$E_{13,14,15} = E_{10,11,12},$$

где

$$R_1 = -\frac{1}{4}(J + J' + J''),$$

$$P_1 = \frac{1}{3}(J^2 - JJ'' - J'J'' + J'^2) + \frac{1}{4}J''^2,$$

$$Q_1 = \frac{1}{4}J^2(-J' + J'') - \frac{1}{4}J(J'^2 - J'J'' + J''^2) + \frac{1}{8}J''(2J'^2 - 2J'J'' + J''^2),$$

$$R_2 = -\frac{1}{4}(J + J' + J''),$$

$$P_2 = \frac{1}{3}J^2 - \frac{1}{12}J(3J' + J'') + \frac{1}{12}(4J'^2 + 3J''^2 - J'J''),$$

$$Q_2 = \frac{1}{8}J^2(J' - J'') + \frac{1}{16}J(2J'^2 - J''^2 + J'J'') + \frac{1}{16}J''(-2J'^2 + 2J''^2 - J'J'').$$

4. $S = 0$

$$E_1 = \frac{3}{4}(J + J' + J''), \quad E_2 = \frac{1}{4}(-J - J' + 3J''),$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{4} \left[J + J' \pm \sqrt{4(J^2 - JJ' + J_1^2) + 9J_1^2} \right],$$

$$E_{5,6} = E_{3,4},$$

$$E_7 = R_1 + \sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} + \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}},$$

$$E_{8,9} = R_1 - \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} + \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} \right) \pm \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{Q_1 + \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} - \sqrt[3]{Q_1 - \sqrt{Q_1^2 - P_1^3}} \right),$$

$$E_{10} = R_2 + \sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} + \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}},$$

$$E_{11,12} = R_2 - \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} + \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} \right) \pm \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{Q_2 + \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} - \sqrt[3]{Q_2 - \sqrt{Q_2^2 - P_2^3}} \right),$$

$$E_{13,14,15} = E_{10,11,12}, \quad E_{16} = -\frac{1}{4}(J + J' + 3J''),$$

$$E_{17} = E_{16},$$

$$E_{18} = R_3 + \sqrt[3]{Q_3 + \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}} + \sqrt[3]{Q_3 - \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}},$$

$$E_{19,20} = R_3 - \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{Q_3 + \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}} + \sqrt[3]{Q_3 - \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}} \right) \pm \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{Q_3 + \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}} - \sqrt[3]{Q_3 - \sqrt{Q_3^2 - P_3^3}} \right),$$

где

$$R_3 = -\frac{1}{12}(7J + 7J' + 3J''),$$

$$P_3 = \frac{7}{9}J^2 - \frac{1}{9}J(4J' + 3J'') + \frac{7}{9}J'^2 - \frac{1}{3}J'J'' + \frac{1}{4}J''^2,$$

$$Q_3 = -\frac{10}{27}J^3 + \frac{1}{36}J^2(23J' - 3J'') + \frac{1}{36}J(23J'^2 + 21J'J'' - 9J''^2) - \frac{10}{27}J'^3 - \frac{1}{12}J'^2J'' - \frac{1}{4}J'J''^2 + \frac{1}{8}J''^3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998).
2. F. M. Luis, F. L. Mettes, and L. J. de Jongh, in *Magnetism: Molecules to Materials III*, ed. by M. J. S. Miller, Wiley-VCH, Weinheim (2002), p. 169.
3. I. Tupitsyn and B. Barbara, in *Magnetism: Molecules to Materials III*, ed. by M. J. S. Miller, Wiley-VCH, Weinheim (2002), p. 109.
4. I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3454 (2000).
5. B. Barbara, A. Müller, H. Bogge et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **221**, 103 (2000).

6. D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra et al., *Nature* **354**, 463 (1991).
7. A. L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **114**, 8509 (1992).
8. I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller et al., *Phys. Rev. B* **67**, 020402 (2002).
9. B. Barbara, I. Chiorescu, W. Wernsdorfer et al., *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **145**, 357 (2002).
10. B. Barbara, *J. Mol. Str.* **656**, 135 (2003).
11. H. Nojiri, T. Taniguchi, Y. Ajiro et al., *Physica B* **346-347**, 216 (2004).
12. A. Mischenko, A. Zvezdin, and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mat.* **258-259**, 352 (2003).
13. H. Yoneda, T. Goto, Y. Fujii et al., *Physica B* **329**, 1176 (2003).
14. D. Procissi, B. Suh, J. Jung et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 7810 (2003).
15. D. Procissi, A. Lascialfari, E. Micotti et al., *Phys. Rev. B* **73**, 184417 (2006).
16. Y. Furukawa, Y. Fujiyoshi, K. Kumagai, and P. Kögerler, *Polyhedron* **24**, 2737 (2005).
17. K. Kumagai, Y. Fujiyoshi, Y. Furukawa, and P. Kögerler, *J. Magn. Magn. Mat.* **294**, 141 (2005).
18. Y. Furukawa, Y. Nishisaka, K. Kumagai, and P. Kögerler, *J. Magn. Magn. Mat.* **310**, 1429 (2007).
19. T. Sakon, K. Koyama, M. Motokawa et al., *Physica B* **346-347**, 206 (2004).
20. G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber et al., *Europhys. Lett.* **59**, 291 (2002).
21. G. Chaboussant, S. Ochsenein, A. Sieber et al., *Europhys. Lett.* **66**, 423 (2004).
22. D. W. Boukhvalov, E. Z. Kurmaev, A. Moewes et al., *Phys. Rev. B* **67**, 134408 (2003).
23. J. Choi, L. A. W. Sanderson, J. L. Musfeldt et al., *Phys. Rev. B* **68**, 64412 (2003).
24. W. Wernsdorfer, A. Müller, D. Mailly, and B. Barbara, *Europhys. Lett.* **66**, 861 (2004).
25. В. В. Платонов, О. М. Таценко, В. И. Плис и др., *ФТТ* **44**, 2010 (2002).
26. А. К. Звездин, В. В. Костюченко, В. В. Платонов и др., *УФН* **172**, 1303 (2002).
27. B. Barbara, V. V. Kostyuchenko, A. S. Mischenko, and A. K. Zvezdin, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 1595 (2004).
28. А. К. Звездин, В. И. Плис, А. И. Попов, В. Barbara, *ФТТ* **43**, 177 (2001).
29. I. Rudra, S. Ramasesha, and D. Sen, *J. Phys.: Condens. Mater.* **13**, 11717 (2001).
30. C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, and S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **64**, 64419 (2001).
31. N. Konstantinidis and D. Coffey, *Phys. Rev. B* **66**, 174426 (2002).
32. H. D. Raedt, S. Miyashita, K. Michielsen, and M. Machida, *Phys. Rev. B* **70**, 064401 (2004).
33. H. D. Raedt, S. Miyashita, and K. Michielsen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 1180 (2004).
34. B. Tsukerblat, A. Tarantul, and A. Müller, *Phys. Lett. A* **353**, 48 (2006).
35. A. Tarantul, B. Tsukerblat, and A. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 361 (2006).
36. J. Kortus, C. Hellberg, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 3400 (2001).
37. D. Boukhvalov, V. Dobrovitski, M. Katsnelson et al., *Phys. Rev. B* **70**, 054417 (2004).
38. A. I. Popov, V. I. Plis, A. F. Popkov, and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **69**, 104418 (2004).
39. A. F. Popkov, N. E. Kulagin, A. I. Mukhanova et al., *Phys. Rev. B* **72**, 104410 (2005).
40. В. В. Костюченко, А. К. Звездин, *ФТТ* **45**, 861 (2003).
41. J. Schnack, M. Brüger, M. Luban et al., *Phys. Rev. B* **73**, 94401 (2006).
42. V. Kostyuchenko, *Phys. Rev. B* **76**, 212404 (2007).
43. O. Waldmann, R. Bircher, G. Carver et al., *Phys. Rev. B* **75**, 174438 (2007).
44. V. V. Kostyuchenko, I. M. Markevtsev, A. V. Philippov et al., *Phys. Rev. B* **67**, 184412 (2003).
45. D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, and A. Müller, *Mol. Eng.* **3**, 157 (1993).
46. E. R. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo, and F. C. Alcaraz, *Phys. Rev. B* **34**, 1677 (1986).
47. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
48. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).