

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО НАНОКЛАСТЕРА V_{15} МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

К. Ш. Хизриев^{a,b}, И. С. Джамалутдинова^b, Т. А. Тааев^b*

^a *Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук
367003, Махачкала, Россия*

^b *Дагестанский государственный университет
367000, Махачкала, Россия*

Поступила в редакцию 9 июля 2010 г.
после переработки 8 октября 2012 г.

Рассмотрены обменные взаимодействия в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} и с помощью метода Монте-Карло исследован процесс перемагничивания при различных значениях набора обменных констант. Показано, что наиболее точное совпадение с экспериментальными результатами полевой зависимости восприимчивости наблюдается при следующем наборе констант обменного взаимодействия в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} : $J = 500$ К, $J' = 150$ К, $J'' = 225$ К, $J_1 = 50$ К, $J_2 = 50$ К. Впервые обнаружено, что в области сильных магнитных полей при каждом из трех переходов из низкоспинового состояния к высокоспиновому в поведении теплоемкости наблюдаются по два близкорасположенных максимума.

DOI: 10.7868/S0044451013060104

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы технология активно осваивает мир нанометровых размеров: вместо микрофизики, микроэлектроники, микротехнологии на первый план выдвинулись нанопизика, нанозлектроника, нанотехнология и т. д. В мире нанобъектов одно из центральных мест занимают ультрамалые частицы, состоящие из небольшого числа атомов (10–10000). Эти образования называют по-разному: наночастицами, нанокристаллами, квантовыми точками, но чаще всего — нанокластерами. Они привлекательны потому, что их свойства, как правило, разительно отличаются от объемных свойств материалов такого же состава. Поэтому нанокластеры рассматривают как «крупные блоки» для конструирования новых материалов и приборов. Особенно интересны магнитные нанокластеры, так как наличие внутренней, дополнительной степени свободы — магнитного момента — придает большое разнообразие их свойствам и позволяет управлять их состоянием при помощи внешнего магнитного поля.

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} , Fe_{17} , V_{12}, \dots) [1–10].

При изучении свойств мезоскопических магнитных материалов возникает ряд специфических проблем. Первая — технологическая. Как создать нанокластеры с контролируемыми размерами и свойствами? Традиционный путь, в основе которого лежит классическая в микроэлектронике технология литографии, дополняется в настоящее время новыми подходами, основанными на использовании молекулярных пучков, сканирующей туннельной микроскопии, химического синтеза, биоминерализации. Вторая проблема — как измерить физические величины, характеризующие магнитные свойства ультрамалых частиц, размер которых составляет величину порядка 1–100 нм? В идеале нужно было бы определить характеристики индивидуальной изолированной частицы, чтобы исключить влияние взаи-

*E-mail: kamal71@mail.ru

модействия между частицами и разброса в их размерах. Такие измерения требуют очень чувствительной техники. Среди недавних достижений в этой области нужно отметить магнитный силовой микроскоп и интегральный СКВИД. Многие проблемы, связанные с исследованием физических свойств нанокластеров, можно снять, если исследования проводить высокоэффективными методами вычислительной физики (методы Монте-Карло и молекулярной динамики). Этими методами исследованы многочисленные модели как простых систем, так и реальных магнитных материалов [11–15]. Эффективность методов вычислительной физики доказывают полученные результаты, которые по точности не уступают многим теоретическим предсказаниям. Однако до сих пор методы Монте-Карло не использовались для исследования моделей молекулярных нанокластеров.

Успехи высокомолекулярной химии сделали возможным синтезировать магнитные кластеры, представляющие собой металлоорганические молекулы с гигантским спином, такие как $Mn_{12}Ac$, Fe_8 , Fe_{17} , V_{12} [1–10]. 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 [16]. 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, 16, 17]. Также было проведено теоретическое исследование квантовой когерентности в магнитных кластерах [17]. 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). 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 обу-

Таблица 1. Значения обменных констант молекулярного кластера V_{15}

J , К	J_1 , К	J' , К	J_2 , К	J'' , К	Работа
800	30	30	180	180	[18]
800	150	150	300	300	[19]
910	219	45	134	136	[20]
3368	160	–263	271	184	[21]
345	60	150	118	280	[22]
500	50	150	50	225	Данная работа

словливает интерес, проявляемый исследователями к этому нанокластеру.

При исследовании мезоскопических свойств обычно рассматривают кластер только в приближении основного мультиплета. Однако для более полного понимания физики этих объектов нужно исследовать их внутреннее строение, 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 сверхсильных магнитных полях.

Известно несколько работ [18–22], в которых приведены разные значения обменных констант молекулярного нанокластера V_{15} (табл. 1). Согласно этим данным, константа J существенно превосходит по величине остальные обменные константы.

В работе [22] проведен подробный анализ имеющихся в литературе методов расчета и значений параметров обменных взаимодействий молекулярного нанокластера V_{15} . В ней указаны преимущества и недостатки каждого метода исследования и с помощью аналитических и численных методов (модифицированного метода Ланцоша) рассчитан энергетический спектр и найден набор обменных констант кластера V_{15} (табл. 1), который на сегодняшний день считается наиболее достоверным.

В нашей работе предложена модель молекулярного нанокластера V_{15} и проведено ее исследование для сверхсильных магнитных полей методом Монте-Карло.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Молекула полиоксованадата V_{15} имеет химическую формулу $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$. Кристаллы V_{15} обладают тригональной симметрией (пространственная группа $R3$, параметры решетки $a = 14.029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.26^\circ$, $V = 2632 \text{ \AA}^3$ [19, 22]). 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 рис. 1. Кластер V_{15} представляет собой низкоспиновый объект — в основном состоянии спин кластера равен $S = 1/2$, поскольку все обменные взаимодействия антиферромагнитны. Магнитное (дипольное) взаимодействие между спинами соседних кластеров пренебрежимо мало (несколько милликельвинов).

Модель, используемая при исследовании методом Монте-Карло, должна быть, с одной стороны, достаточно простой, чтобы не связывать излишней громоздкостью и детализацией, с другой — правильно отражать все основные свойства и соответство-

вать реальному физическому объекту. С учетом всего сказанного сформулируем следующую модель молекулярного нанокластера V_{15} , последовательным усложнением которой можно учесть более слабые эффекты, существующие в реальных системах.

1. Рассматривается жесткая решетка без колебаний.
2. Магнитные моменты атомов железа считаются изинговскими ($S_i = \pm 1/2$).
3. Величины констант обменных взаимодействий взяты как из всевозможных литературных данных, так и из своих собственных, а их возможные изменения из-за внешнего воздействия температуры и магнитного поля не учитываются. Эталонном в качестве выбора того или иного набора констант выступает согласованность численных результатов с экспериментальными.

С учетом сделанных предположений спиновый гамильтониан рассматриваемого молекулярного кластера V_{15} системы можно представить в следующем виде [22]:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + g\mu H \sum_{i=1}^{15} S_i^z,$$

где $g \approx 2$ — фактор Ланде, μ — магнетон Бора, H — величина внешнего магнитного поля,

$$\begin{aligned} H_1 &= J(S_1S_2 + S_3S_4 + S_5S_6 + S_{10}S_{11} + S_{12}S_{13} + S_{14}S_{15}), \\ H_2 &= J'(S_2S_3 + S_4S_5 + S_1S_6 + S_{11}S_{12} + S_{13}S_{14} + S_{10}S_{15}), \\ H_3 &= J''(S_1S_3 + S_3S_5 + S_1S_5 + S_{11}S_{13} + S_{13}S_{15} + S_{11}S_{15}), \\ H_4 &= J_1(S_2S_7 + S_7S_{10} + S_4S_8 + S_8S_{12} + S_6S_9 + S_9S_{14}), \\ H_5 &= J_2(S_1S_7 + S_7S_{11} + S_3S_8 + S_8S_{13} + S_5S_9 + S_9S_{15}). \end{aligned}$$

В модели учтены все возможные взаимодействия между магнитными моментами. Для модели нанокластера V_{15} , содержащий 15 магнитных атомов ванадия со спином $1/2$ каждый, проведены исследования с помощью стандартного метода Монте-Карло (алгоритм Метрополиса) [23], при этом усреднение термодинамических параметров (магнитный момент кластера, теплоемкость и восприимчивость) проводилось на участке 10^7 шагов Монте-Карло на спин. Для вывода системы в равновесное состояние отсекался неравновесный участок марковской цепи длиной $3 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло на спин. В ходе эксперимента рассчитаны полевые зависимости величины магнитного момента кластера, восприимчивости и теплоемкости для различных значений обменных параметров J, J', J'', J_1, J_2 . Расчеты проводились для низких температур ($T = 4 \text{ К}$).

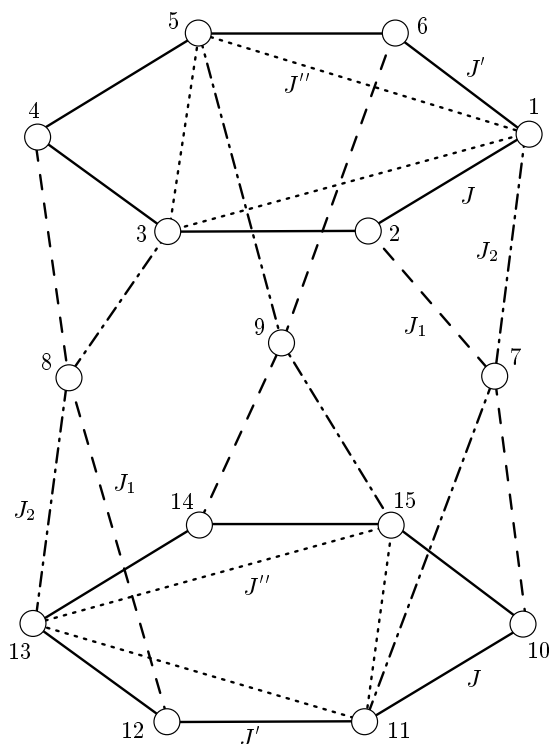


Рис. 1. Структура обменных взаимодействий в магнитном молекулярном нанокластере V_{15}

Для наблюдения за ходом поведения термодинамических параметров использовались следующие формулы:

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle$$

для магнитного момента нанокластера,

$$\chi = (NK) (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$$

для восприимчивости,

$$C = (NK^2) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2)$$

для теплоемкости, где N — число магнитных атомов ванадия, $K = J/k_B T$, U — внутренняя энергия, угловые скобки означают усреднение вдоль марковской цепи.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 приведена полевая зависимость магнитного момента (намагниченности) нанокластера для модели нанокластера V_{15} при наших значениях обменных констант. На этой зависимости отчетливо видны четыре скачка величины магнитного момента кластера. Значения обменных констант нами подбирались таким образом, чтобы скачки в полевой зависимости магнитного момента кластера максимально совпадали с положениями максимумов на полевой зависимости восприимчивости при экспериментальных исследованиях [24]. Этим скачкам соответствуют максимумы в поведении восприимчивости. Первый скачок обусловлен переходом из состояния со

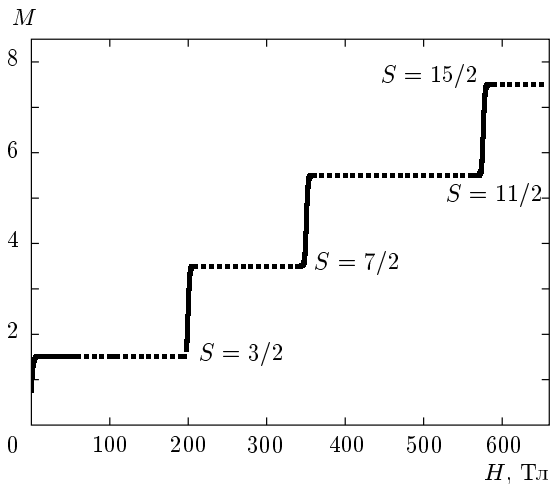


Рис. 2. Зависимость величины магнитного момента нанокластера V_{15} от внешнего магнитного поля

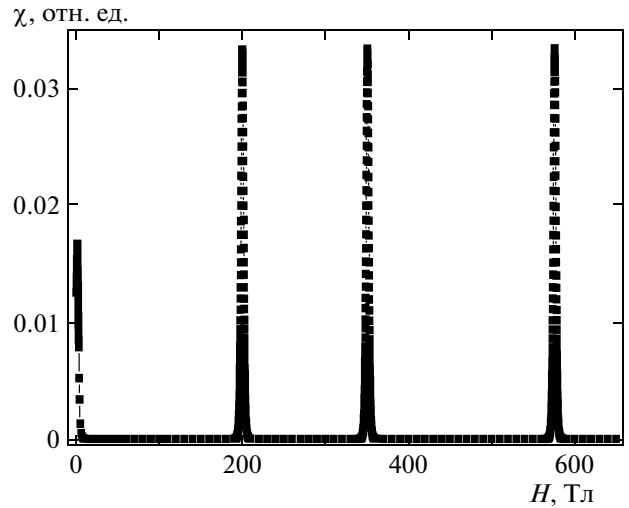


Рис. 3. Полевая зависимость восприимчивости для модели нанокластера V_{15}

спином $1/2$ в состояние с $S = 3/2$. При этом все три магнитных момента в среднем треугольнике ориентируются по полю. Следующие три скачка связаны с переориентацией спинов верхнего и нижнего шестиугольников. При каждом скачке происходит переворот двух спинов верхнего и двух спинов нижнего шестиугольников. Таким образом, величина каждого скачка равна $\Delta S = 2$. В работе [22] указывается, что переход из состояния нанокластера с полным спином $3/2$ в состояние с $S = 15/2$ в сильных магнитных полях происходит не через три скачка, а через шесть скачков с шагом $\Delta S = 1$. При этом эти шесть скачков разбиваются на три близкорасположенные пары с расстоянием между пиками порядка нескольких тесла. В связи с этим в экспериментах различить это расщепление довольно трудно. В наших тщательно проведенных исследованиях расщепления скачков не обнаружены. Однако сами скачки происходят в интервале магнитных полей $\Delta H \sim 10$ Тл.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости восприимчивости модели магнитного нанокластера от величины внешнего магнитного поля. На рис. 3 видны острые пики, которые соответствуют скачкам в поведении магнитного момента кластера. Обращает на себя внимание тот факт, что вдали от этих максимумов восприимчивость практически равна нулю. На рис. 4 приведены три максимума в сильных магнитных полях в увеличенном масштабе. Как видно из этих графиков, максимумы приходятся на узкий интервал магнитных полей (порядка 10 Тл). Величины

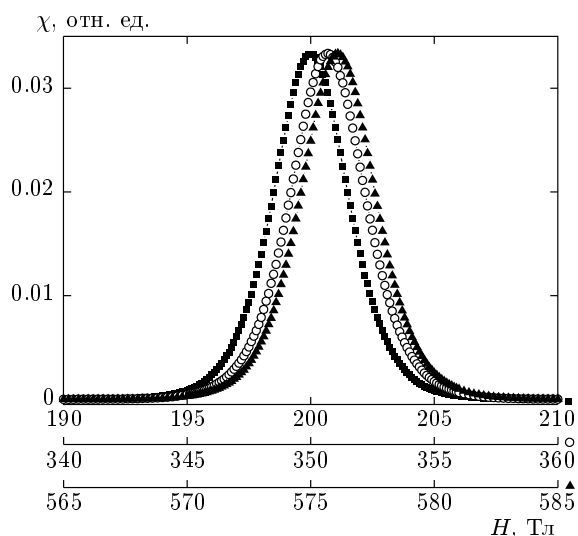


Рис. 4. Положения максимумов восприимчивости при сильных магнитных полях для модели нанокластера V_{15} . Каждой кривой (■, ○, ▲) соответствует своя ось абсцисс (■, ○, ▲)

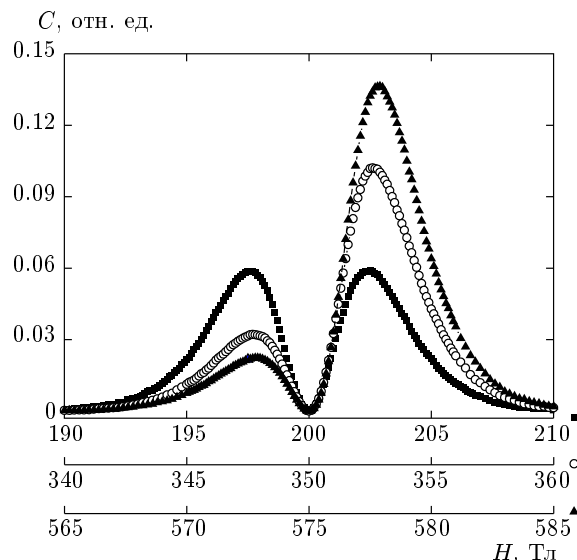


Рис. 6. Положения максимумов теплоемкости при сильных магнитных полях для модели нанокластера V_{15} . Каждой кривой (■, ○, ▲) соответствует своя ось абсцисс (■, ○, ▲)

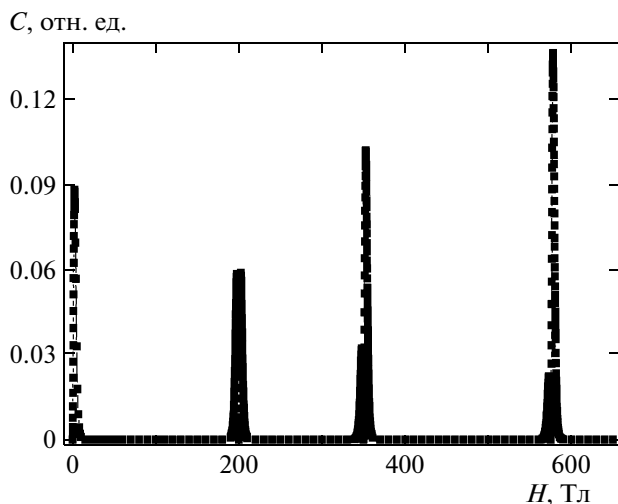


Рис. 5. Полевая зависимость теплоемкости для модели нанокластера V_{15}

магнитных полей, на которые приходятся максимумы восприимчивости, приведены в табл. 2. Увеличение температуры ведет к уширению максимумов восприимчивости и теплоемкости. При этом максимумы не смещаются по оси x .

Нами впервые предпринята попытка исследовать полевую зависимость теплоемкости, которая приведена на рис. 5 и 6. Рисунок 5 демонстрирует общий ход теплоемкости, а на рис. 6 в увеличенном мас-

штабе показаны три максимума в сильных магнитных полях. В отличие от максимумов в полевой зависимости восприимчивости, пики в поведении теплоемкости расщепляются и наблюдаются двойные максимумы теплоемкости. Это, видимо, связано с тем, что каждый скачок на кривой полевой зависимости магнитного момента в сильных магнитных полях расщепляется на пару близкорасположенных скачков [22]. Однако расщепление нами не обнаружено ни на полевой зависимости магнитного момента нанокластера, ни на зависимости восприимчивости, но обнаружено на кривой теплоемкости. Здесь можно заметить, что первая пара максимумов теплоемкости (около 200 Тл) симметрична, относительно 200 Тл. С увеличением поля (максимумы около 350 и 575 Тл) двойные максимумы уже не симметричны: величина первых максимумов уменьшается, а вторые максимумы возрастают.

Для сопоставления наших результатов с данными других авторов, в табл. 2 приведены значения магнитных полей, на которые приходятся максимумы и минимумы теплоемкости. Минимумы в теплоемкости в точности совпадают с максимумами в полевой зависимости восприимчивости как в наших исследованиях, так и экспериментальных исследованиях авторов работы [24]. Последние две строчки в табл. 2 показывают значения внешних магнитных полей, на которые приходятся максимумы в поведе-

Таблица 2. Положения экстремумов магнитной восприимчивости и теплоемкости для магнитного молекулярного нанокластера V_{15} в сильных магнитных полях

Величина	Работа	Значение внешнего магнитного поля H , Тл					
		Первый скачок		Второй скачок		Третий скачок	
χ_{max}	[24]	200		350		—	
χ_{max}	Данная работа	200.0(1)		350.7(1)		576.1(1)	
C_{min}		200.0(1)		350.0(1)		575.0(1)	
C_{max}		197.6(1)	202.4(1)	347.8(1)	352.6(1)	572.9(1)	577.9(1)
χ_{max}	[22]	199.3	203.2	344.4	355.1	574.6	580.6

нии теплоемкости (наши результаты) и восприимчивости (из работы [22]). Как видно из этих данных, эти значения находятся в довольно хорошем согласии друг с другом. Таким образом, можно предположить, что расщепление, которое нами не обнаружено ни на скачках в поведении магнитного момента, ни на максимумах восприимчивости, обнаружено в полевой зависимости теплоемкости.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами выполнены расчеты для всевозможных значений обменных констант, включая и имеющиеся в литературе. Самое лучшее согласие с экспериментальными результатами дает следующий набор констант обменного взаимодействия: $J = 500$ К, $J' = 150$ К, $J'' = 225$ К, $J_1 = 50$ К, $J_2 = 50$ К. Сопоставление наших результатов при этих значениях констант обменного взаимодействия с экспериментальными данными для полевой зависимости восприимчивости наиболее точно описывает ход зависимости восприимчивости и скачки на полевой зависимости величины магнитного момента кластера. В табл. 1 приведены значения обменных констант, использованных в наших исследованиях, и значения, предложенные другими авторами. Полученные нами с помощью метода Монте-Карло значения обменных констант молекулярного нанокластера V_{15} несколько отличаются от значений других авторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (соглашение № 14.В37.21.1092).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi et al., Science **265**, 1054 (1994).
2. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi et al., Nature **356**, 141 (1993).
3. J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3830 (1996).
4. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou et al., Nature **383**, 145 (1996).
5. V. V. Dobrovitski and A. K. Zvezdin, Europhys. Lett. **38**, 377 (1997).
6. D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra et al., Nature **354**, 465 (1991).
7. A. Caneschi, D. Gatteschi, and R. Sessoli, J. Amer. 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 et al., Europhys. Lett. **35**, 133 (1996).
11. D. P. Landau, Physica A **205**, 41 (1994).
12. P. Peczak, A. M. Ferrenberg, and D. P. Landau, Phys. Rev. B **43**, 6087 (1991).
13. K. Sh. Khizriev, A. K. Murtazaev, and V. M. Uzdin, J. Magn. Magn. Mater. **300**, e546 (2006).
14. K. Sh. Khizriev, Sol. St. Comm. **149**, 464 (2009).
15. A. K. Murtazaev, V. A. Mutailamov, I. K. Kamilov et al., J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 48 (2003).
16. O. Kahn and C. Jay Martinez, Science **279**, 44 (1998).

17. A. K. Zvezdin, V. V. Dobrovitski, B. N. Harmon et al., *Phys. Rev. B* **58**, 14733 (1998).
18. A. L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **114**, 8509 (1992).
19. D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra et al., *Mol. Eng.* **3**, 157 (1993).
20. D. Boukhvalov, V. Dobrovitski, M. Katsnelson et al., *Phys. Rev. B* **70**, 054417 (2004).
21. J. Kortus, C. Hellberg, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. Lett.* **428**, 361 (2006).
22. В. В. Костюченко, А. И. Попов, *ЖЭТФ* **134**, 697 (2008).
23. N. Metropolis, W. Rosenbluth, N. Rosenbluth et al., *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
24. В. В. Платонов, О. М. Таценко, В. И. Плис и др., *ФТТ* **44**, 2010 (2002).