

Модификация температурной зависимости магнитной восприимчивости 1D-магнетика под действием облучения

В. В. Вальков^{1)†}, М. С. Шустин^{†*}

[†] Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

* Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 17 февраля 2014 г.

После переработки 1 сентября 2014 г.

Методом диаграммной техники для операторов Хаббарда вычислен спектр возбуждений анизотропного 1D-магнетика catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂{Fe^{III}(bpcsa)₂}]ClO₄ с чередующимися высокоспиновыми и низкоспиновыми ионами железа. Это позволило установить соответствие с моделью Изинга, для которой методом трансфер-матрицы рассчитана магнитная восприимчивость. Введение статистического ансамбля, учитывающего наличие цепочек разной длины, а также ионов железа с разными спинами, позволило описать модификацию магнитной восприимчивости при оптическом облучении.

DOI: 10.7868/S0370274X14190084

1. Введение. Исследование спектра элементарных возбуждений и низкотемпературного поведения магнитной восприимчивости квазинизкомерных магнитных структур привело к утверждению о возможности реализации в таких системах когерентных спиновых состояний, не имеющих аналогов в классических магнетиках [1–6]. Успехи в синтезе органических магнитных соединений [7] позволили экспериментально изучить сильно анизотропные одноцепочечные магнетики (*single chain magnet*, SCM), большинство из которых обладает одноионной анизотропией типа “легкая ось”. В таких материалах при низких температурах, но в отсутствие дальнего 3D магнитного порядка возникают возбужденные магнитные состояния, время жизни которых может достигать нескольких часов [8]. Особый интерес вызывают SCM, магнитные состояния которых могут изменяться при внешнем облучении [9–11]. Это оправдывает интерес к SCM не только с фундаментальной точки зрения, но и с точки зрения их применения в качестве элементной базы устройств спинтроники и памяти [12].

Важная информация о характере магнитных взаимодействий в SCM содержится в особенностях температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$. Расшифровка таких экспериментальных данных чаще всего осуществляется на основе 1D-модели Изинга и ее кинетической версии [6, 13]. Отметим, что

изолированные изинговские цепочки реализуются и в неорганических соединениях [6, 14, 15].

Недавно были проведены экспериментальные исследования 1D-магнетика catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂{Fe^{III}(bpcsa)₂}]ClO₄ (в дальнейшем SCM-catena), продемонстрировавшие сильное изменение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ под действием внешнего облучения [16]. Интерпретация этого эффекта основывалась на предположении о фотоиндуцированном изменении магнитного состояния системы, происходящем в результате переноса заряда от одного иона металла к другому (*metal-to-metal charge transfer*, ММСТ) (рис. 1) [16]. Считалось, что каждый квант поглощенного системой излучения индуцирует переход электрона с электронной оболочки высокоспинового состояния (HS) иона Fe^{II} ($S = 2$) на электронную оболочку иона железа Fe^{III}, находящегося в низкоспиновом состоянии (LS) с $S = 1/2$. При этом первый ион железа оказывается в состоянии с $S = 5/2$, а второй – в состоянии с $S = 0$. Появление ионов железа в немагнитном состоянии означает возникновение разрывов обменных связей с образованием конечных спиновых цепочек разной длины.

В настоящей работе методом диаграммной техники для операторов Хаббарда [17], позволяющим строго описывать анизотропные системы с произвольной неэквидистантностью одноионных уровней энергий, при учете разной ориентации плоскостей легкого намагничивания для двух соседних высокоспиновых ионов железа проведен расчет спектра магнитных

¹⁾e-mail: vvv@iph.krasn.ru

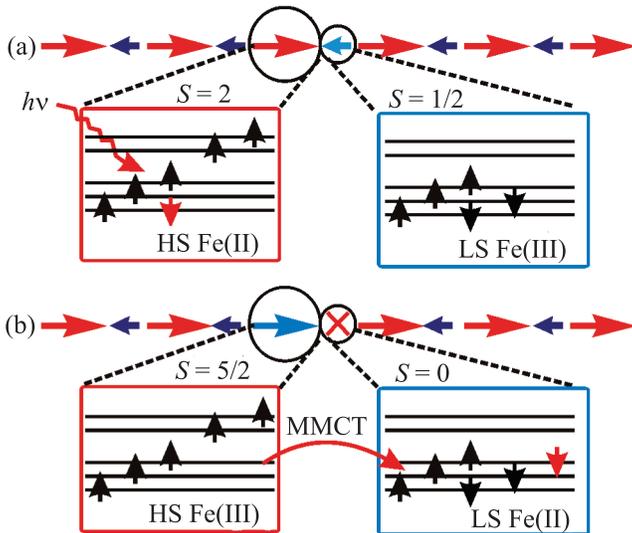


Рис. 1. Схематическое изображение фотоиндуцируемого ММСТ (*metal-to-metal charge transfer*) процесса [16]

возбуждений четырехподрешеточного SCM-catena. Разнонаправленность отмеченных плоскостей легко намагничивания приводит к спектру возбуждений, практически совпадающему со спектром возбуждений легкоосного ферромагнетика, у которого эффективный параметр анизотропии соизмерим с обменным интегралом. В обоих случаях значительная щель в спектре возбуждений превосходит ширину спин-волновой зоны. Это означает, что в рассматриваемом магнетике реализуется режим модели Изинга. Установление данной аналогии позволяет применить метод трансфер-матрицы для вычисления точных термодинамических функций во всем температурном интервале. В частности, учет особенностей лигандного окружения ионов железа в SCM-catena и изменение их зарядового распределения, возникающее в результате действия облучения, позволили объяснить экспериментально наблюдаемое аномально сильное изменение магнитной восприимчивости в SCM-catena. Появление ионов железа в различных зарядовых и спиновых состояниях, а также конечных спиновых цепочек различной длины потребовало введения большого статистического ансамбля.

2. Спиновый гамильтониан SCM-catena. В квазиодномерном магнетике catena- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpcsa})_2\}]\text{ClO}_4$ [18] магнитоактивные ионы железа поочередно находятся в состояниях, различающихся валентностью (рис. 2). Ионы Fe^{II} находятся в окружении ионов кислорода, образующих искаженный октаэдр. Для электронов d -оболочки таких ионов реализуется случай слабого

кристаллического поля, и конфигурации d^6 соответствует высокоспиновое состояние с $S = 2$. При этом по данным HF-EPR-спектроскопии искажение лигандного окружения ионов Fe^{II} приводит к формированию одноионной анизотропии типа “легкая плоскость” [18].

Ионы Fe^{III} окружены ионами азота, имеющими заряд большой величины по сравнению с ионами кислорода. В результате электронная оболочка d^5 -ионов Fe^{III} оказывается в сильном кристаллическом поле. При этом основному терму соответствует низкоспиновое состояние с $S = 1/2$ (рис. 1 и 2).

Существенно, что плоскости легкого намагничивания двух ближайших HS-ионов железа ориентированы взаимно ортогонально (рис. 2). Такое чередование индуцирует эффективную ось легкого намагничивания (см. ниже), ориентированную вдоль цепочки (ось z на рис. 2), и в области $T < 7$ К наблюдается ферромагнитный порядок [19], показанный на рис. 2b.

Вторая важная особенность связана с тем, что в области низких температур характер температурной зависимости времени релаксации демонстрирует медленную динамику намагниченности и хорошо описывается в рамках модели квазиодномерного магнетика изинговского типа [18, 19]. В качестве исходной модели, описывающей систему разновалентных ионов железа в SCM-catena, выберем модель Гейзенберга с одноионной анизотропией [18, 20]:

$$\hat{H}_G = J \sum_{\mathbf{f}} [\mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{A}} \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{B}} + \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{B}} \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{C}} + \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{C}} \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{D}} + \mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{D}} \mathbf{S}_{\mathbf{f}+\mathbf{1},\mathbf{A}}] + 2D \sum_{\mathbf{i}} [(S_{\mathbf{f},\mathbf{A}}^x)^2 + (S_{\mathbf{f},\mathbf{C}}^y)^2] + \hat{H}_Z. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{A}}$ и $\mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{C}}$ – векторные операторы спиновых моментов ионов железа в высокоспиновых (HS) состояниях со спином $S = 2$, принадлежащих магнитной ячейке f (ячейка содержит четыре магнитных иона) и находящихся в позициях A и C . Эти ионы подвержены действию одноионной анизотропии типа “легкая плоскость”. Интенсивность анизотропии определяется параметром D . Для ионов железа в позициях A плоскостью легкого намагничивания является плоскость YOZ , а для ионов железа в позициях C – плоскость XOZ . В (1) $\mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{B}}$ и $\mathbf{S}_{\mathbf{f},\mathbf{D}}$ – векторные операторы спиновых моментов ионов железа в низкоспиновых (LS) состояниях с $S = 1/2$, находящихся в позициях B и D . Оператор \hat{H}_Z соответствует энергии зеемановского взаимодействия. Проведенные в [18–20] расчеты показали, что $J = 20$ К, $D = 7$ К.

3. Низкотемпературные спектральные свойства SCM-catena. Для обоснования ис-

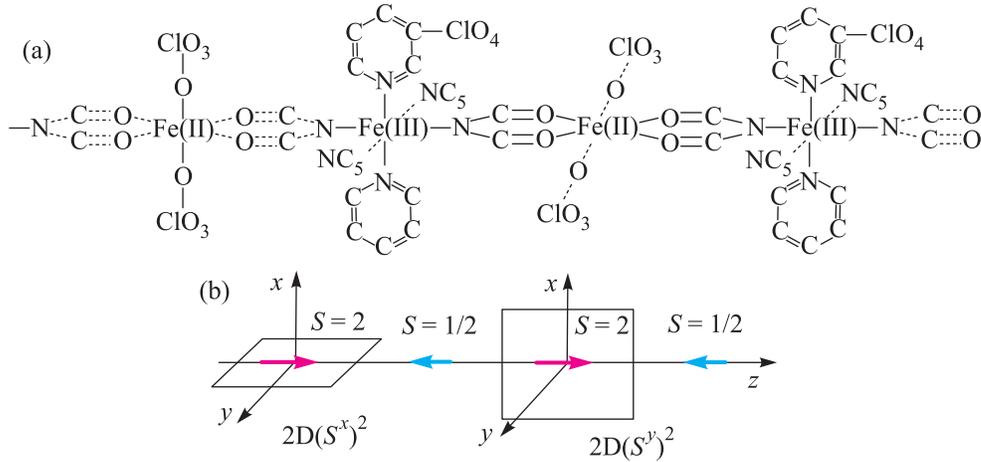


Рис. 2. Кристаллическая (а) и магнитная (б) структуры одноцепочечного магнетика SCM-catena [18]

пользуемого в исследованиях предположения о формировании эффективной оси легкого намагничивания вычислим в рамках модели (1) квантовый спектр возбуждений. С этой целью воспользуемся методом диаграммной техники для операторов Хаббарда [17]. При таком подходе, как известно, удастся корректно учитывать сильную одноионную анизотропию [21–23], свойственную SCM-catena. В представлении операторов Хаббарда гамильтониан (1) принимает вид

$$\hat{H}_G = \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{i}, \mathbf{n}} E_{\mathbf{i}\mathbf{n}} X_{\mathbf{f}\mathbf{i}}^{\mathbf{n}\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{i}, \mathbf{g}, \mathbf{j}} V_{\mathbf{i}\mathbf{j}}(f, g) \Delta X_{\mathbf{f}\mathbf{i}} \Delta X_{\mathbf{g}\mathbf{j}}. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (2) соответствует одноузельной части гамильтониана (1), где $E_{\mathbf{i}\mathbf{n}}$ – уровни энергии с номером n иона железа, находящегося в i -й подрешетке. Второе слагаемое описывает межузельные корреляции, связанные с обменным взаимодействием [24]. Здесь $\Delta X_{\mathbf{f}\mathbf{i}} = X_{\mathbf{f}\mathbf{i}} - \langle X_{\mathbf{f}\mathbf{i}} \rangle$, а матрица $V_{\mathbf{i}\mathbf{j}}(f, g)$ при учете четырех подрешеток имеет вид

$$V_{\mathbf{i}\mathbf{j}}(f, g) = \left(\mathbf{c}(\alpha), \hat{V}_{\mathbf{f}\mathbf{i}; \mathbf{g}\mathbf{j}} \mathbf{c}_j(\beta) \right), \quad (3)$$

где $\mathbf{c}(\alpha) = \{\gamma_{\parallel}(\alpha); \gamma_{\perp}(\alpha); \gamma_{\perp}^*(-\alpha)\}$, $\gamma_{\parallel}(\alpha)$ и $\gamma_{\perp}(\alpha)$ – параметры представления спиновых операторов S^z и S^+ через операторы Хаббарда. Матрица $\hat{V}_{\mathbf{f}\mathbf{i}; \mathbf{g}\mathbf{j}}$ в общем виде имеет компоненты

$$\hat{V}_{\mathbf{f}\mathbf{i}; \mathbf{g}\mathbf{j}} = J_{\mathbf{f}\mathbf{i}; \mathbf{g}\mathbf{j}} [1, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2],$$

где $J_{\mathbf{f}\mathbf{i}; \mathbf{g}\mathbf{j}}$ – интегралы обменного взаимодействия между ионами i -го и j -го сортов, принадлежащими магнитным ячейкам f и g соответственно. В дальнейшем ограничимся рассмотрением взаимодействий только для ближайших соседей.

Для вычисления спектра возбуждений введем мацубаровские функции Грина [24]:

$$D_{\mathbf{i}\mathbf{j}}(f\tau; g\tau') = -\langle T \tilde{X}_{\mathbf{f}}(\tau) \tilde{X}_{\mathbf{g}}^{-}(\tau') \rangle. \quad (4)$$

Запишем для них в беспетлевом приближении систему уравнений в квазиимпульсном представлении. В графической форме эта система имеет вид

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array}$$

Сопоставляя графическим элементам аналитические выражения, получим

$$D_{\mathbf{i}\mathbf{j}}(q; i\omega_{\mathbf{n}}) = \delta_{\mathbf{ij}} \delta_{\mathbf{n}} D_{\mathbf{i}}(i\omega_{\mathbf{n}}) + D_{\mathbf{i}}(i\omega_{\mathbf{n}}) b_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{i}(-\mathbf{l}); \mathbf{l}} D_{\mathbf{l}\mathbf{j}}(q; i\omega_{\mathbf{n}}). \quad (5)$$

Здесь

$$D_{\mathbf{i}}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = [i\omega_{\mathbf{n}} + (E_{\mathbf{i}\mathbf{n}} - E_{\mathbf{i}\mathbf{m}})]^{-1}, \quad (6)$$

$$b_{\mathbf{i}}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = N_{\mathbf{i}\mathbf{n}} - N_{\mathbf{i}\mathbf{m}},$$

$V_{\mathbf{i}\mathbf{l}}(q)$ – фурье-образ матрицы (3), $N_{\mathbf{i}\mathbf{n}}$ – числа заполнения одноузельных состояний.

Решение системы уравнений (5) существенно упрощается, если воспользоваться расщепленной по индексам корневых векторов формой матричных элементов (3). Обобщая метод [21, 22] на случай четырех подрешеток, получим уравнение для спектра элементарных возбуждений SCM-catena:

$$\det \left\| \left[\hat{U}, \hat{0}, \hat{0}; \hat{0}, \hat{\Phi}, \hat{W}; \hat{0}, \hat{W}, \hat{\Phi} \right] \right\| = 0, \quad (7)$$

где

$$\frac{\hat{U}(\omega)}{J} = \begin{pmatrix} -1 & u_{\mathbf{A}} & 0 & u_{\mathbf{A}}e^{-4i\mathbf{q}} \\ u_{\mathbf{B}} & -1 & u_{\mathbf{B}} & 0 \\ 0 & u_{\mathbf{A}} & -1 & u_{\mathbf{A}} \\ u_{\mathbf{B}}e^{4i\mathbf{q}} & 0 & u_{\mathbf{B}} & -1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$\hat{W}(\omega) = \frac{J}{2} \begin{pmatrix} 0 & w & 0 & we^{-4i\mathbf{q}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -w & 0 & -w \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Входящие сюда функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\omega) &= \sum |\gamma_{\parallel\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha)|^2 D_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha) b_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha); \\ z_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\omega) &= \sum |\gamma_{\perp\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha)|^2 D_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha) b_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\alpha); \\ w(\omega) &= \sum \gamma_{\perp\mathbf{A}}(\alpha) \gamma_{\perp\mathbf{A}}(-\alpha) D_{\mathbf{A}}(\alpha) b_{\mathbf{A}}(\alpha). \end{aligned} \quad (10)$$

Матрица $\hat{\Phi}(\omega)$ может быть получена из $\hat{U}(\omega)$ путем замены $J \rightarrow J/2$ и $u_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\omega) \rightarrow z_{\mathbf{A},\mathbf{B}}(\omega)$.

Результаты численного решения уравнения (7) при $D/J = 1/3$ представлены на рис. 3. Сплошные

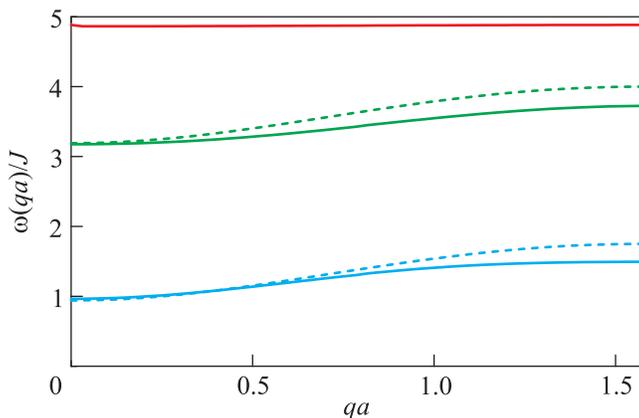


Рис. 3. Спектр элементарных возбуждений в SCM-catena

линии отражают квазиимпульсные зависимости ветвей спектра возбуждений SCM-catena. Пунктирными линиями представлены квазиимпульсные зависимости ветвей спектра для эффективной модели ферромагнитной цепочки гейзенберга с одноионной анизотропией типа “легкая ось”. Считалось, что $D \rightarrow D_{\text{eff}} = -J/8$, а операторные выражения $D(S_{\mathbf{k}}^x)^2$ и $D(S_{\mathbf{k}}^y)^2$ в (1) заменялись на $D_{\text{eff}}(S_{\mathbf{k}}^z)^2$ и $D_{\text{eff}}(S_{\mathbf{k}}^z)^2$. Из сравнения приведенных зависимостей следует, что в области низких температур SCM-catena действительно проявляет свойства, характерные для легкоосного ферромагнетика.

4. Эффективная модель. Введение статистического ансамбля изинговских цепочек.

Представленные результаты показывают, что при низких температурах спектр возбуждений SCM-catena соответствует спектру 1D-ферромагнетика с эффективной осью легкого намагничивания, направленной вдоль оси цепочки. Для обеих моделей спектр возбуждений характеризуется наличием щели величиной Δ и небольшой относительно Δ дисперсией основных ветвей возбуждений. Это означает, что на качественном уровне энергетическая структура одноцепочечного магнетика SCM-catena воспроизводится одночастичным спектром возбуждений ферромагнитной изинговской цепочки, для которой $\Delta = 2JS_1S_2$, а дисперсия ветвей полностью отсутствует.

Справедливость данного утверждения хорошо демонстрируется на примере анализа цепочки из шести узлов. Как оказалось, при соотношении параметров $D/J = 1/3$ спиновые флуктуации проявляются в том, что в основном состоянии системы среднее значение z -проекции спина иона, находящегося в высокоспиновом состоянии с $S = 2$, уменьшается до значения $\langle S^z \rangle \approx 3/2$. Ввиду этого в дальнейшем будем считать, что рассматриваемый магнетик SCM-catena описывается спиновой цепочкой с чередующимися псевдоспиновыми моментами $\tilde{S} = 3/2$ и $\sigma = 1/2$, между которыми реализуется обменное взаимодействие изинговского типа.

Непосредственное доказательство возможности предлагаемого упрощения связано с проведением численного расчета для конечного числа узлов. На рис. 4 приведено сопоставление температурных за-

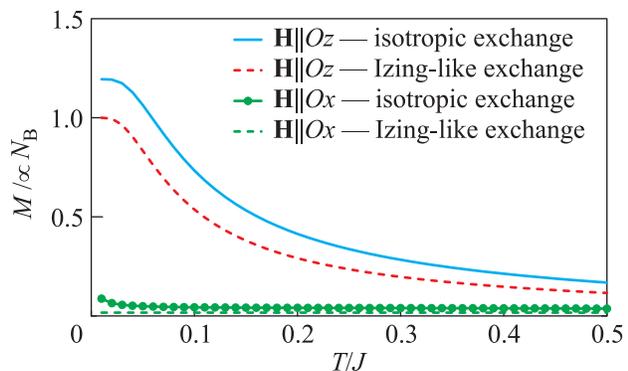


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ для цепочек из шести узлов

висимостей $M(T)$ намагниченности цепочки, состоящей из шести узлов. В первом случае вычисления выполнялись для гамильтониана (1). Во втором случае использовалась обобщенная модель Изинга. Видно,

что кривые намагниченности, рассчитанные в рамках двух подходов, хорошо коррелируют между собой как в случае внешнего магнитного поля, приложенного вдоль направления цепочки, так и в случае поля, перпендикулярного направлению цепочки.

При облучении электрон выбивается из электронной оболочки высокоспинового состояния Fe^{II} и ион переходит в валентное состояние Fe^{III} с величиной спина $S = 5/2$. Высвободившийся электрон поглощается ионом железа, находящимся в окружении азотных комплексов, вызывая переход в состояние Fe^{II} со спином $S = 0$. Будем рассматривать появление в цепочке ионов с новыми спиновыми конфигурациями как возникновение примесей, концентрация которых зависит от интенсивности облучения.

В дальнейшем необходимо также учитывать наличие немагнитных примесей и дефектов естественного происхождения. Пусть подобные включения возникают при синтезе соединения, имеют сравнительно низкую концентрацию ($c \sim 10^{-3}-10^{-2}$ на единицу длины цепочки) [8] и потому распределены в цепочках однородно и некоррелированно.

Будем считать, что вероятность попадания определенного числа примесей в единицу объема образца определяется распределением Пуассона. Поскольку исследуемый магнетик квазиодномерен, последнее утверждение равносильно тому, что немагнитные примеси делят цепочку на сегменты с числом узлов N , вероятность обнаружения которых $P_{\mathbf{N}}$ также подчиняется статистике Пуассона: $P_{\mathbf{N}} = \bar{N}^{\mathbf{N}} e^{-\bar{N}} / \mathbf{N}!$. При этом \bar{N} задает среднее число частиц в сегменте цепочки, ограниченном немагнитными примесями.

Для дальнейшего существенно, что экспериментальное изучение светового воздействия на SCMCatena осуществляется после длительного облучения, продолжающегося в течение нескольких часов. За это время фотоиндуцируемые высокоспиновые (HS Fe^{III}) и низкоспиновые (LS Fe^{II}) состояния ионов железа многократно возникают и рекомбинируют. Поэтому в среднем каждый ион железа участвует в ММСТ-процессах и, оставаясь на месте, изменяет свое состояние вследствие прихода и ухода электронов. Данная ситуация может быть описана посредством введения специального статистического ансамбля. Отдельными представителями в нем являются спиновые цепочки, в узлах которых могут находиться ионы железа в любом из введенных выше четырех спиновых состояний. Приведение такой системы в контакт с термостатом, допускающим обмен ионами железа, позволяет моделировать изменение относительной концентрации пар ионов в различных спиновых состояниях [25]. Подчеркнем, что в рассмат-

риваемом подходе для получения правильного чередования ионов железа с разными спиновыми состояниями оказалось необходимым ввести эффективные взаимодействия между этими ионами. Наконец, учтем, что вследствие квантовых флуктуаций проекция спинового момента S^z ионов железа в состоянии HS Fe^{III} с полным спином $S = 5/2$ также сокращается до эффективного значения $\tilde{S} = 2$. В результате получается модель, которая в атомном представлении отражается гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{f}=1}^{\mathbf{N}} \left\{ \hat{H}(f, f+1) + \hat{H}(f+1, f) \right\} + \sum_{\mathbf{f}=1}^{\mathbf{N}} \left\{ \mu_{\mathbf{B}} H \hat{O}_{\mathbf{f}} + \lambda_1 h_{\mathbf{f}} + \lambda_2 Y_{\mathbf{f}} \right\}, \quad (11)$$

где двухузельные операторы

$$\hat{H}(f, f+1) = \hat{H}_{\mathbf{J}}(f, f+1) + \hat{H}_{\mathbf{V}}(f, f+1) \quad (12)$$

описывают обменное взаимодействие изинговского типа между магнитоактивными ионами железа:

$$\hat{H}_{\mathbf{J}}(f, g) = J_1 \sum_{\mathbf{mM}} m M X_{\mathbf{f}}^{\mathbf{mm}} Y_{\mathbf{g}}^{\mathbf{MM}} + J_2 \sum_{\mathbf{mL}} m L X_{\mathbf{f}}^{\mathbf{mm}} Z_{\mathbf{g}}^{\mathbf{LL}},$$

а также отталкивательное взаимодействие между теми парами ионов железа, которые по физическим условиям не должны находиться рядом:

$$\hat{H}_{\mathbf{V}}(f, g) = V (h_{\mathbf{f}} h_{\mathbf{g}} + X_{\mathbf{f}} X_{\mathbf{g}} + Y_{\mathbf{f}} Y_{\mathbf{g}} + Z_{\mathbf{f}} Z_{\mathbf{g}} + h_{\mathbf{f}} X_{\mathbf{g}} + Y_{\mathbf{f}} Z_{\mathbf{g}}). \quad (13)$$

В этих выражениях операторы $X_{\mathbf{f}}^{\mathbf{mm}}$ ($Y_{\mathbf{f}}^{\mathbf{MM}}$) являются хаббардовскими операторами [17] проектирования на вектора гильбертова пространства, соответствующими состояниям ионов железа со спином $S = 1/2$ ($\tilde{S} = 3/2$) и проекцией спина (псевдоспина) на ось квантования m (M). Проекционный оператор $Z_{\mathbf{f}}^{\mathbf{LL}}$ соответствует состоянию иона железа в узле f с $\tilde{S} = 2$ и проекцией псевдоспина на ось квантования L . Такое состояние, как отмечалось выше, появляется в результате оптического облучения. Оператор $h_{\mathbf{f}}$ является хаббардовским оператором проектирования на вектор гильбертова пространства $|f, 0\rangle$, соответствующим нахождению иона железа на узле f в состоянии со спином $S = 0$. При этом операторы

$$X_{\mathbf{f}} = \sum_{\mathbf{m}} X_{\mathbf{f}}^{\mathbf{mm}}, \quad Y_{\mathbf{f}} = \sum_{\mathbf{M}} Y_{\mathbf{f}}^{\mathbf{MM}}, \quad Z_{\mathbf{f}} = \sum_{\mathbf{L}} Z_{\mathbf{f}}^{\mathbf{LL}}$$

являются операторами проектирования на подпространства с фиксированными значениями спина или псевдоспина без указания значения его проекции.

Первое слагаемое среди одноузельных операторов отражает зеемановский вклад. В принятых обозначениях

$$\hat{O}_{\mathbf{f}} = g_1 \sum_{\mathbf{m}} m X_{\mathbf{f}}^{\mathbf{m}\mathbf{m}} + g_2 \sum_{\mathbf{M}} M Y_{\mathbf{f}}^{\mathbf{M}\mathbf{M}} + g_3 \sum_{\mathbf{L}} L Z_{\mathbf{f}}^{\mathbf{L}\mathbf{L}},$$

где g_1, g_2, g_3 – g -факторы для каждого из трех магнитных состояний иона железа.

Введение двух последних одноузельных операторов связано с нахождением системы в контакте с термостатом. При этом λ_1 и λ_2 являются множителями Лагранжа. Они находятся из решения системы двух уравнений:

$$\langle X_{\mathbf{f}} \rangle = \langle Y_{\mathbf{f}} \rangle, \quad \langle h_{\mathbf{f}} \rangle = \langle Z_{\mathbf{f}} \rangle. \quad (14)$$

Эти уравнения обеспечивают контроль за числом ионов железа в различных состояниях при воздействии излучения. Фактически возникновение уравнений (14) связано с отмечавшимися выше (см. рис. 2) особенностями ММСТ-процессов.

Отметим, что введение двухузельного оператора $\hat{H}_{\mathbf{V}}$ и операторов, описывающих контакт с термостатом, позволяет воспроизвести ту последовательность спиновых состояний ионов железа, которая соответствует магнитной структуре SCM-catena. Двухузельные операторы $\hat{H}_{\mathbf{V}}$ учитывают корреляции во взаимном расположении ионов железа различного типа (см. рис. 1 и 2), а параметр V такого взаимодействия при окончательных вычислениях выбирается бесконечно большим.

Вычисление статистической суммы для введенного ансамбля цепочек осуществлялось методом трансфер-матрицы [26–28]. Такой подход позволил простым образом проводить вычисления как средних

$$\langle A_{\mathbf{f}}^{(\nu)} \rangle_{\mathbf{N}} = \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathbf{u}} \langle u | A^{(\nu)} | u \rangle \lambda^{\mathbf{N}}, \quad (15)$$

так и корреляционных функций

$$\begin{aligned} \langle A_{\mathbf{f}}^{(\nu_1)} A_{\mathbf{f}+\mathbf{d}}^{(\nu_2)} \rangle_{\mathbf{N}} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathbf{u}} A^{(\nu_1)} A^{(\nu_2)} \lambda^{\mathbf{N}-\mathbf{d}} \lambda^{\mathbf{d}}, \\ \langle A_{\mathbf{f}}^{(\nu_1)} A_{\mathbf{f}+\mathbf{d}_1}^{(\nu_2)} \dots A_{\mathbf{f}+\mathbf{d}_{k-1}}^{(\nu_k)} \rangle_{\mathbf{N}} &= \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathbf{u}_1 \dots \mathbf{u}_k} A^{(\nu_1)} A^{(\nu_2)} \dots A^{(\nu_k)} \lambda^{\mathbf{N}-\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{u}_1} \dots \lambda_{\mathbf{u}_k}, \end{aligned} \quad (16)$$

построенных на операторах $A_{\mathbf{f}}^{(\nu)}$, диагональных в пространстве одноузельных состояний цепочки. Здесь индекс “ ν ” нумерует тип одноузельного оператора $A_{\mathbf{f}}^{(\nu)}$, $|u\rangle$ и λ – собственные вектора и

собственные значения трансфер-матрицы соответственно. В выбранном базисе собственных векторов $A^{(\nu)} = \langle u | A^{(\nu)} | u \rangle$.

При анализе влияния облучения на магнитные свойства концентрация фотонов $n_{\mathbf{h}}$, индуцирующих ММСТ-процессы, отождествлялась со средними $n_{\mathbf{h}} = \langle h_{\mathbf{f}} \rangle = \langle Z_{\mathbf{f}} \rangle$. Соответственно этому для каждого фиксированного значения интенсивности облучения вычисление средних согласно (15) проводилось при одновременном решении системы (14).

5. Результаты и обсуждение. Модификация молярной восприимчивости $\chi_{\mathbf{m}}(T)$ при облучении SCM-catena продемонстрирована на рис. 5. Температурная зависимость $\chi_{\mathbf{m}}(T)$ при заданной

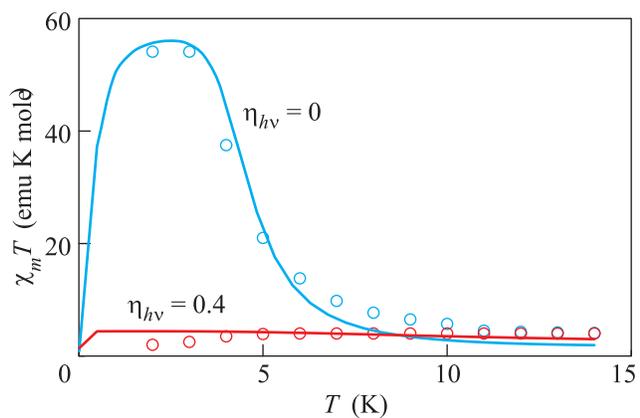


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости без облучения (синяя кривая – теория, синие кружки – эксперимент) и при облучении (красная кривая – теория, красные кружки – эксперимент). Экспериментальные данные взяты из работы [16]

концентрации $n_{\mathbf{h}}$ вычислялась по формуле

$$\chi_{\mathbf{m}}(T) = N_{\mathbf{A}} \mu_{\mathbf{B}} \frac{\partial}{\partial H} \sum_{\mathbf{N}} \frac{\bar{N}^{\mathbf{N}} e^{-\bar{N}}}{N!} \langle O_{\mathbf{f}} \rangle_{\mathbf{N}} \quad (17)$$

с использованием (15) и (14). Изменение интенсивности облучения моделировалось посредством изменения $n_{\mathbf{h}}$. В таком подходе без облучения $n_{\mathbf{h}} = 0$. Наиболее удовлетворительное совпадение теоретических расчетов модификации зависимости $\chi_{\mathbf{m}}(T)$ под действием облучения с результатами экспериментальных измерений (рис. 5) было достигнуто при выборе следующих параметров модели:

$$\begin{aligned} J_1 &= 15 \text{ K}; \quad J_2 = 30 \text{ K}; \quad \bar{N} = 78; \quad H = 100 \text{ Э}; \\ g_1 &= 3.1; \quad g_2 = 2.9; \quad g_3 = 2.5. \end{aligned} \quad (18)$$

Значения данных параметров хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными о системе [20, 16]:

$$J \approx 20 \text{ К}; \quad g_{1,2,3} \approx 2; \quad \bar{N} \sim 100; \quad H \approx 100 \text{ Э}. \quad (19)$$

Одной из причин ослабления зависимости $\chi_m(T)$ при облучении является возникновение в цепочках парамагнитных центров. На рис.6 сплошной ли-

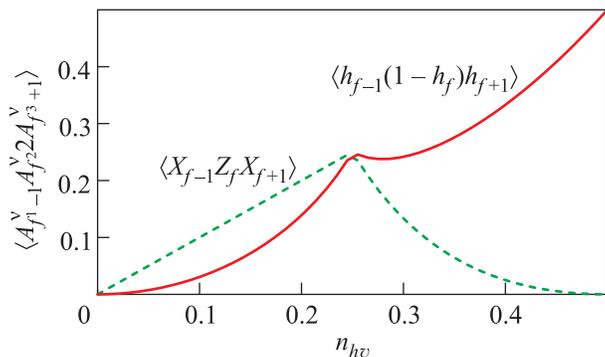


Рис.6. Зависимость трехцентровых корреляторов системы от n_{hv}

нией приведена зависимость вероятности возникновения таких комплексов от интенсивности облучения, полученная путем вычисления коррелятора $\langle h_{f-1}(1-h_f)h_{f+1} \rangle$ с использованием формул (14) и (16) с последующим усреднением по распределению Пуассона. Анализ характера модификации восприимчивости при изменении n_h показал, что наиболее сильная модификация зависимости $\chi(T)$ наблюдается в той области интенсивностей облучения ($n_h < 0.3$), в которой происходит наиболее быстрый рост вероятности возникновения парамагнитных центров. Таким образом, следует заключить, что в рамках рассматриваемой модели эффекты фотоиндуцированного образования парамагнитных комплексов играют существенную роль в модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости SCM-catena под действием облучения. Пунктирной линией на рис. 6 приведена зависимость коррелятора $\langle X_{f-1}Z_f X_{f+1} \rangle$ от n_h . Отметим, что поведение $\langle Y_{f-1}h_f Y_{f+1} \rangle$ аналогично поведению $\langle X_{f-1}Z_f X_{f+1} \rangle$. Поэтому оно здесь не приводится. Эти величины определяют вероятность образования комплексов, когда два иона железа в фотоиндуцируемых спиновых состояниях не находятся в непосредственной близости друг к другу. Из представленной зависимости видно, что такие состояния также дают вклад в низкотемпературную восприимчивость.

6. Заключение. В настоящей работе методом диаграммной техники для операторов Хаббарда вы-

числен спектр возбуждений анизотропного четырех-подрешеточного ферримагнетика, в элементарной ячейке которого содержится два высокоспиновых и два низкоспиновых иона железа. Для высокоспиновых ионов ориентации плоскостей легкого намагничивания ортогональны друг другу. Микроскопический расчет спектра такой системы показал, что его характеристики соответствуют спектру легкоосного магнетика с эффективной анизотропией, соизмеримой с величиной обменного параметра. Более того, оказалось, что для параметров системы, известных из экспериментов, свойства магнетика близки к свойствам, описываемым обобщенной моделью Изинга. Справедливость такой аналогии была продемонстрирована также посредством сопоставления результатов точных численных расчетов температурной зависимости намагниченности для исходной анизотропной гейзенберговской модели и эффективной обобщенной модели Изинга.

Это позволило при изучении термодинамических свойств в широкой температурной области перейти к расчетам для обобщенной модели Изинга и применить метод трансфер-матрицы. Обобщение данного подхода на случай, когда в системе возникают дефекты, как на технологическом уровне, так и во время облучения, позволило описать экспериментально наблюдаемое изменение магнитной восприимчивости. При этом для описания ансамбля цепочек разной длины использовалось распределение Пуассона и учитывалась возможность перераспределения электронов между ионами в цепочках, происходящего в результате фотоиндуцированных процессов при облучении. Для учета особенностей магнитной структуры и изменений спиновых состояний ионов железа, инициируемых оптическим облучением, были введены немагнитные межузельные взаимодействия типа кулоновского отталкивания. Для удобства вычислений применялось атомное представление, позволяющее корректно описывать многоуровневые одноионные системы с неэквидистантным энергетическим спектром.

В заключение отметим, что использованный в работе подход не ограничивается исследуемым соединением. Он может быть применен для описания экспериментально наблюдаемой под действием облучения модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости и в других одноцепочечных магнетиках [9–11].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 12-02-31130, 13-02-00523, 13-02-98013).

1. А. И. Смирнов, *Беспорядок и порядок в квантовых спиновых цепочках*, МФТИ, М. (2004), 64 с.
2. S.-L. Drechsler, O. Volkova, A. N. Vasiliev, N. Tristan, J. Richter, M. Schmitt, H. Rosner, J. Malek, R. Klingeler, A. A. Zvyagin, and B. Buechner, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 077202 (2007).
3. L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. M. Farutin, A. A. Gippius, K. S. Okhotnikov, A. A. Bush, K. E. Kamentsev, and E. A. Tishchenko, *JETP* **108**, 1000 (2009).
4. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, K. Omura, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **85**, 054421 (2012).
5. A. A. Bush, N. Buttgen, A. A. Gippius, V. N. Glazkov, W. Kraetschmer, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, A. M. Vasiliev, A. Zheludev, and A. M. Farutin, *Phys. Rev. B* **88**, 104411 (2013).
6. Ю. Б. Кудасов, А. С. Коршунов, В. Н. Павлов, Д. А. Маслов, *УФН* **182**, 1249 (2012).
7. L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, and D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* **18**, 2472 (2008).
8. C. Coulon, H. Miyasaka, and R. Clerac, *Struct. Bonding* **122**, 163 (2006).
9. T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8250 (2010).
10. N. Hoshino, F. Iijima, G. Newton, N. Yoshida, T. S. Hiroyuki Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).
11. T. Liu, H. Zheng, S. Kang, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, O. Sato, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, and C. Duan, *Nat. Commun.* **4**, 2826 (2013).
12. W.-X. Zhang, R. Ishikawa, B. Breedlove, and M. Yamashita, *RSC Advances* **3**, 3772 (2013).
13. R. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
14. Ю. Б. Кудасов, *ЖЭТФ* **137**, 406 (2010).
15. Yu. B. Kudasov, A. S. Korshunov, V. N. Pavlov, and D. A. Maslov, *Phys. Rev. B* **83**, 092404 (2011).
16. M. Yamashita, T. Kajiwara, Yu. Kaneko, M. Nakano, Sh. Takaishi, T. Ito, H. Nojiri, N. Kojima, and M. Mito, *Presentation at Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnets* (2005).
17. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, Едиториал УРСС, М. (2004).
18. Т. Kajiwara, M. Nakano, Yu. Kaneko, Sh. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Yu. Ono, and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10150 (2005).
19. Т. Kajiwara, H. Tanaka, and M. Yamashita, *Pure Appl. Chem.* **80**, 2297 (2008).
20. Т. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, Sh. Takaishi, Ya. Nakazawa, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **49**, 8358 (2010).
21. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, *ФНТ* **11**, 951 (1985).
22. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **88**, 550 (1985).
23. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, *ТМФ* **76**, 143 (1988).
24. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **70**, 1100 (1976).
25. А. К. Аржников, А. В. Ведяев, *ФНТ* **8**, 1186 (1982).
26. Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике*, Мир, М. (1985).
27. F. A. Kassan-Ogly, *Phase Transitions* **72**, 223 (2000).
28. K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori, and M. G. Pini, *Phys. Rev. B* **79**, 134419 (2009).