

КВАНТОВЫЕ РЕНОРМИРОВКИ В АНИЗОТРОПНЫХ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫХ МАГНЕТИКАХ И МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

В. В. Вальков^{a,}, М. С. Шустин^{a,b}*

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

^b *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 29 мая 2015 г.

Методом диаграммной техники для операторов Хаббарда получено дисперсионное уравнение, а из его анализа определены шесть ветвей спектра возбуждений сильно анизотропного одномерного магнетика catena- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpcsa})_2\}] \text{ClO}_4$, в котором имеет место чередование высокоспиновых ($S = 2$) и низкоспиновых ($S = 1/2$) ионов железа. Существенно, что кристаллическое поле для ионов со спином $S = 2$ описывается гамильтонианом одноионной анизотропии типа «легкая плоскость», ориентация которой изменяется на 90° при переходе от одного высокоспинового иона железа к другому. Для диагонализации одноионного гамильтониана с большим числом уровней применена техника $U(N)$ -преобразований в атомном представлении. Показано, что модуляция ориентации плоскостей легкого намагничивания приводит к модели ферритмагнетика с анизотропией типа «легкая ось» и формированию энергетического спектра с большой величиной щели. Для высокоспиновых ионов железа вычислено уменьшение среднего значения проекции спина, обусловленное квантовыми флуктуациями. Анализ особенностей спектра элементарных возбуждений позволил установить соответствие с обобщенной моделью Изинга, для которой методом трансфер-матрицы рассчитана магнитная восприимчивость в широком температурном интервале. Введение статистического ансамбля, учитывающего наличие цепочек разной длины, а также наличие ионов железа с разными спинами, позволило описать экспериментально наблюдаемую модификацию магнитной восприимчивости рассматриваемого магнетика при оптическом облучении.

DOI: 10.7868/S0044451015110140

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование особенностей магнитных упорядочений и фаз в квантовых спиновых цепочках привлекает большой интерес исследователей ввиду значительного проявления в данных системах квантовых флуктуаций [1–4]. Недавний прогресс в области синтеза органических магнитных соединений [5] открыл возможность детального экспериментального исследования низкоммерных магнитных структур, в том числе одноцепочечных магнетиков (single chain magnet, SCM). К настоящему моменту синтезировано несколько десятков материалов данного класса, демонстрирующих большое разнообразие их физи-

ческих свойств [6, 7]. Общей особенностью отмеченных соединений является присутствие в них органических лигандов, обуславливающих экранировку магнитных взаимодействий между отдельными цепочками и индуцирующих сильную одноионную анизотропию. В большинстве случаев такая анизотропия носит легкоосный характер. Поэтому при конечных температурах в одноцепочечных магнетиках отсутствует дальний магнитный порядок, а основное состояние представляет собой набор упорядоченных доменов. Такие домены характеризуются параметром корреляционной длины ζ , достигающей в реальных SCM-соединениях при температурах $T \sim 1$ К значений порядка $\zeta \sim 10^2\text{--}10^4$ Å. При этом из-за сильной анизотропии такие домены также характеризуются резкой (порядка десятка ангстрем) доменной стенкой и имеют энергию возбуждения, близ-

*E-mail: vvv@iph.krasn.ru

кую к интегралу обмена J между ближайшими ионами, принадлежащими одной цепочке. В такой ситуации время магнитной релаксации в системе определяется характерным временем «распада» одного домена посредством «блуждания» доменной стенки в цепочке. Температурная зависимость этого времени, как показано в работе [6], при низких температурах носит экспоненциальный характер: $\tau \propto \exp(\Delta/T)$, где Δ — характерная энергия переворота одного спина. Таким образом, одна из особенностей одноцепочечных магнетиков связана с тем, что при понижении температуры время магнитной релаксации τ системы возрастает экспоненциально, и при температурах $T \sim 1$ К может достигать значений порядка одного часа [8]. Ввиду микроскопического масштаба магнитных доменов, а также медленной динамики их намагниченности, одноцепочечные магнетики в настоящее время не только представляют интерес с фундаментальной точки зрения [9], но и рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания элементной базы устройств памяти.

Важная информация о характере магнитных взаимодействий в одноцепочечных магнетиках содержится в особенностях температурных зависимостей корреляционной длины $\zeta(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$. При экспериментальных исследованиях SCM-соединений такие характеристики обычно извлекаются из измерений температурных зависимостей статической $\chi(T)$ и динамической $\chi(\omega, T)$ магнитных восприимчивостей с использованием формул $\chi(T) \sim \zeta/T$, $\chi(\omega, T) \sim \chi(T)/(1 - i\omega\tau)$. Следовательно, целенаправленное изучение магнитных свойств одноцепочечных магнетиков может быть реализовано на основе исследований статических и динамических характеристик [6].

Для описания статических магнитных свойств одноцепочечных магнетиков чаще всего используются обобщения модели Изинга, либо классическая модель Гейзенберга, в которой векторные операторы спиновых моментов \mathbf{S} заменяются классическими векторами. При изучении динамического поведения одноцепочечных магнетиков используются обобщения модели Глаубера [10]. Последняя является кинетической версией модели Изинга, в которой случайный переворот спина моделируется посредством феноменологического введения взаимодействия изинговской цепочки с тепловым резервуаром. В отмеченных моделях пренебрегается операторной природой спинов, а применимость такого приближения для описания физических свойств SCM аргументируется наличием в системе сильной одноосной анизотропии, а также относительно боль-

шими значениями спинов магнитноактивных ионов. Для более точного отображения реальных особенностей одноцепочечных магнетиков упомянутые модели были подробно исследованы и расширены на случаи присутствия в системах немагнитных примесей [11–44], ферримагнетизма [15], сильных магнитных полей [16], взаимной неколлинеарности осей анизотропии [17, 18] и изотропных квантовых моментов [19].

В последнее время актуальное направление исследований связывается с изучением перспектив создания одноцепочечных магнетиков, демонстрирующих не только медленную динамику, но и наличие спиновых кроссоверов [8, 21–24], а также фотоиндуцируемых состояний [8, 25–27]. При этом особый интерес вызывают SCM, магнитные свойства которых могут изменяться под действием внешнего облучения [8, 25]. Считается что в данных соединениях состояния магнитной подсистемы могут изменяться посредством фотоиндуцированной модификации состояний электронной подсистемы. Ввиду того, что в данных соединениях характерные времена динамики магнитной подсистемы много больше характерных времен динамики электронной подсистемы, данная особенность позволяет рассматривать одноцепочечные магнетики не только как перспективные элементы для сверхплотной магнитной записи, но также как элементы для сверхбыстрых магнитных переключателей [28]. Увеличение числа возможных применений одноцепочечных магнетиков связано в первую очередь с прогрессом в области синтеза данных соединений [7]. Существенно, что среди синтезированных SCM имеются соединения, в которых значительную роль играют квантовые эффекты. Такие соединения также проявляют медленную динамику намагниченности, которая, однако, уже не может быть описана в рамках модели Глаубера [7]. Формулировка теоретических моделей для описания большинства таких соединений представляет собой отдельную задачу.

Одним из наиболее интересных с точки зрения магнитной структуры и разнообразия физических свойств является одноцепочечный магнетик catena- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \{ \text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpc})_2 \}] \text{ClO}_4$ (в дальнейшем SCM-catena) [6, 7, 27, 29–31] (рис. 1). Проведенные экспериментальные исследования SCM-catena продемонстрировали сильное изменение его магнитной восприимчивости $\chi(T)$ под действием внешнего облучения [27]. Интерпретация этого эффекта основывалась на предположении о фотоиндуцированном изменении магнитного состояния системы, вызванном переносом заряда от одного иона металла

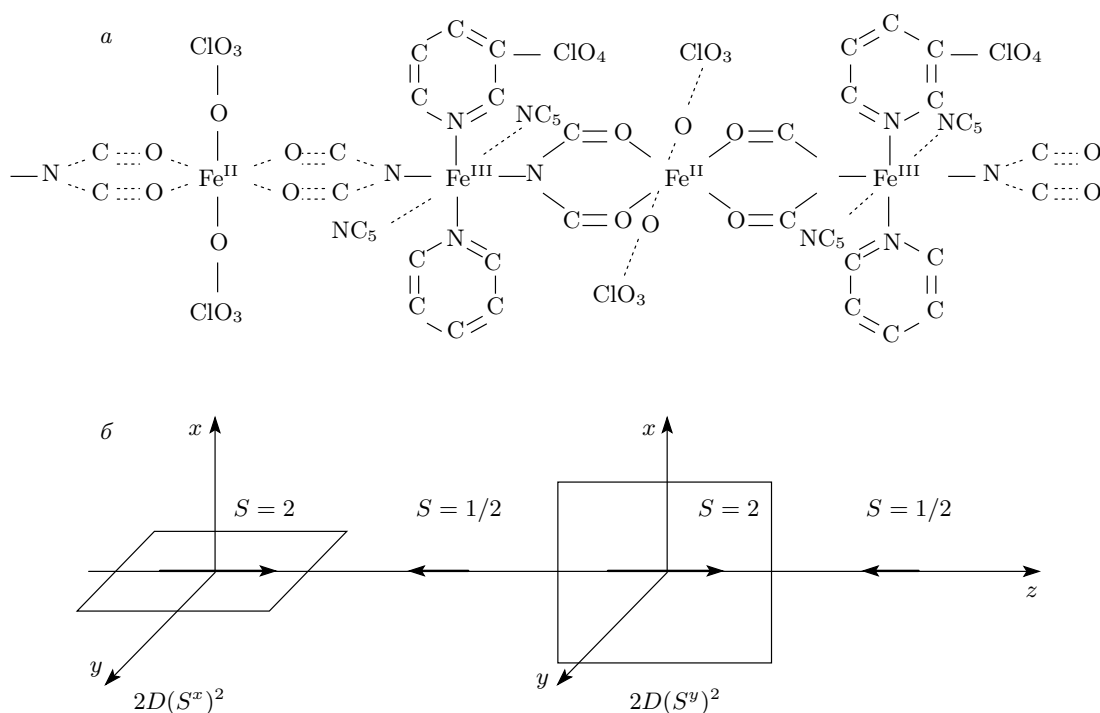


Рис. 1. а) Фрагмент структуры одноцепочечного магнетика SCM-catena; б) четырехподрешеточное ферримагнитное упорядочение в сильноанизотропном одномерном магнетике SCM-catena при температурах $T < 7$ К. Показано изменение ориентации плоскостей легкого намагничивания для ближайших высокоспиновых ионов железа. Для подрешеток введена следующая последовательность обозначений: $A-B-C-D$ [29]

к другому (metal-to-metal charge transfer, ММСТ) (рис. 2) [27]. Считалось, что каждый квант поглощенного системой излучения индуцирует переход электрона из электронной оболочки высокоспинового состояния (HS) иона Fe^{II} ($S = 2$) в электронную оболочку иона железа Fe^{III} , находящегося в низкоспиновом (LS) состоянии с $S = 1/2$. При этом первый ион железа оказывался в состоянии с $S = 5/2$, а второй ион железа — в состоянии с $S = 0$ (рис. 2). Появление ионов железа в немагнитном состоянии означало возникновение разрывов обменных связей с образованием конечных спиновых цепочек разной длины. Теоретическое описание исследуемой системы во многом осложнено особенностями магнитной структуры соединения: магнитные состояния высокоспиновых ионов формируются при участии сильной одноионной анизотропии типа «легкая плоскость», ориентация которой меняется при переходе от одного высокоспинового иона железа к другому (рис. 1). В результате такой модуляции исследуемое соединение проявляет свойства, характерные для магнетиков с анизотропией типа «легкая ось» [30]. Однако ввиду наличия сильной одноион-

ной анизотропии в соединении должны проявляться квантовые флуктуации [33–36]. В частности известно, что SCM-catena демонстрирует при низких температурах медленную динамику намагниченности $\tau \propto \exp(\Delta/T)$, свойственную одноосным одномерным магнетикам, однако величина Δ существенно отличается от величины, предсказываемой моделью Глаубера, что авторами работы [30] связывалось с наличием в соединении плоскостей легкого намагничивания.

В настоящей работе методом диаграммной техники для операторов Хаббарда [32, 37, 38], 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 возбуждений и низкотемпературной термодинамики четырехподрешеточного SCM-catena. Показано, что разнонаправленность отмеченных плоскостей легкого намагничивания приводит к спектру возбуждений, практически совпадающему со спектром возбуждений легкоосно-

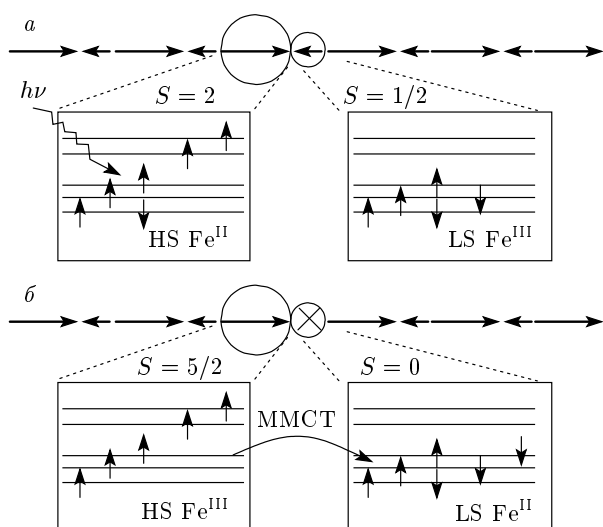


Рис. 2. Изменение спиновой конфигурации у высокоспинового и низкоспинового ионов железа SCM-catena при фотоиндуцируемом ММСТ-процессе [27]. В верхней строке показаны электронные конфигурации, соответствующие высокоспиновому и низкоспиновому ионам железа до облучения. В нижней строке продемонстрировано, что после облучения, когда из высокоспинового иона железа удаляется электрон, а на низкоспиновый ион железа электрон добавляется, возникают два иона со спинами соответственно $S = 5/2$ и $S = 0$

го ферритмагнетика, 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. При этом оказалось, что спиновые флуктуации проявляются в том, что в основном состоянии системы среднее значение z -проекции спина иона, находящегося в HS-состоянии с $S = 2$, уменьшается до значения $\langle S^z \rangle \approx 3/2$. Эти результаты позволили рассматривать исследуемый магнетик SCM-catena в рамках модели спиновой цепочки с чередующимися псевдоспиновыми моментами $\tilde{S} = 3/2$ и $\sigma = 1/2$, между которыми реализуется обменное взаимодействие изинговского типа. Установление этой аналогии позволяет применить метод трансфер-матрицы для вычисления точных термодинамических функций. В частности, учет особенностей лигандного окружения ионов железа в SCM-catena и изменение их зарядового распределения, возникающего в результате действия облучения, позволило объяснить экспериментально наблюдаемое аномально сильное изменение магнитной вос-

приимчивости в SCM-catena. Возникновение ионов железа в различных зарядовых и спиновых состояниях, а также появление конечных спиновых цепочек различной длины потребовало введения большого статистического ансамбля. Такой подход с успехом может быть применен для описания экспериментально наблюдаемой модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости под действием облучения и в других одноцепочечных магнетиках [8, 25, 26].

2. СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН SCM-CATENA

В квазиодномерном магнетике catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂{Fe^{III}(bpca)₂}]ClO₄ [29] магнитоактивные ионы железа поочередно находятся в состояниях, различающихся валентностью (рис. 1б). Ионы Fe^{II} находятся в окружении ионов кислорода, образующих искаженный октаэдр. Для электронов d -оболочки этих ионов реализуется случай слабого кристаллического поля и конфигурации d^6 соответствует HS-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» [29].

Ионы Fe^{III} окружены ионами азота, имеющими большую величину заряда 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, 2).

Для дальнейшего существенно, что плоскости легкого намагничивания двух ближайших HS-ионов железа ориентированы взаимно ортогонально по отношению друг к другу (рис. 1). Такое чередование, как будет показано в дальнейшем, индуцирует эффективную ось легкого намагничивания, ориентированную вдоль цепочки (ось z на рис. 1). Существование данной оси было подтверждено экспериментальными измерениями полевых зависимостей намагниченности. Было установлено, что при приложении поля перпендикулярно направлению цепочек намагниченность возрастала относительно медленно и не достигала насыщения вплоть до магнитных полей в 50 кЭ. При приложении магнитного поля вдоль направления цепочек намагниченность практически достигала насыщения уже при полях $H = 500$ Э. Такая сильная анизотропия магнитных свойств систе-

мы авторами работы [30] объяснялась наличием указанной эффективной оси легкого намагничивания.

Второй экспериментальный результат связан с обнаружением при температурах $T < 7$ К ближнего магнитного порядка [30]. Измерения проводились с использованием метода мессбауровской спектроскопии. На основании результатов такой методики, а также из измерений динамической магнитной восприимчивости было установлено, что время релаксации магнитного момента при понижении температуры возрастает экспоненциально, и при $T = 1$ К достигает значения около минуты. Совокупность отмеченных фактов привела авторов работы [30] к заключению, что в системе реализуется магнитное состояние с доминированием обменного взаимодействия изинговского типа. При этом оказалось, что температурная зависимость времени релаксации не может быть описана в рамках классической модели Глаубера. Это указывает на развитие в системе квантовых флуктуаций, связанных с наличием плоскостей легкого намагничивания [30, 33]. Поэтому представляется необходимым учесть квантовые эффекты в четырехподрешеточном одномерном магнетике catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂{Fe^{III}(brca)₂}]ClO₄ с чередующимися высокоспиновыми и низкоспиновыми ионами железа, а также с модулированной по направлению одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» и исследовать низкотемпературный спектр возбуждений, с тем чтобы корректно перейти к эффективной модели изинговского типа и изучить термодинамические свойства.

Квантовое рассмотрение системы разновалентных ионов железа в SCM-catena проведем в рамках модели Гейзенберга при учете неоднородного по узлам цепочки оператора одноионной анизотропии типа «легкая плоскость» [29, 30]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_G = & J \sum_f [\mathbf{S}_{f,A} \mathbf{S}_{f,B} + \mathbf{S}_{f,B} \mathbf{S}_{f,C} + \mathbf{S}_{f,C} \mathbf{S}_{f,D} + \\ & + \mathbf{S}_{f,D} \mathbf{S}_{f+1,A}] + 2D \sum_f [(S_{f,A}^x)^2 + (S_{f,C}^y)^2] - \\ & - H \sum_f [g_1(S_{f,A}^z + S_{f,C}^z) + g_2(S_{f,B}^z + S_{f,D}^z)], \quad (1) \end{aligned}$$

где $\mathbf{S}_{f,A}$ и $\mathbf{S}_{f,C}$ — векторные операторы спиновых моментов ионов железа, находящихся в HS-состояниях ($S = 2$), принадлежащих магнитной ячейке с номером f (ячейка содержит четыре магнитных иона) и расположенных в позициях A и C . Эти ионы находятся под действием кристаллического поля, которое эффективно описывается оператором одноионной анизотропии типа «легкая плоскость». Интен-

сивность анизотропии определяется параметром D . Для ионов железа в позициях A плоскостью легкого намагничивания является плоскость yz , тогда как для ионов железа в позициях C — плоскость xz ; $\mathbf{S}_{f,B}$, $\mathbf{S}_{f,D}$ — векторные операторы спиновых моментов ионов железа в LS-состояниях $S = 1/2$, находящихся в позициях B , D ; H — внешнее магнитное поле в энергетических единицах; g_1 и g_2 — g -факторы для HS- и LS-ионов соответственно; J — интеграл обмена между ближайшими ионами. Проведенные в [29, 30] расчеты показали, что $J = 20$ К, $D = 7$ К.

При вычислении низкотемпературных спектральных свойств SCM-catena учтем, что при $T < 7$ К в соединении реализуется экспериментально наблюдаемый ближний ферримагнитный порядок. Примем, что спонтанная намагниченность всех ионов ориентирована вдоль оси z . Вводя обычным образом самосогласованное поле (ССП), запишем гамильтониан системы в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_G = & \sum_{f_1 \in A} \hat{H}_{0,A}(f_1) + \sum_{f_2 \in B} \hat{H}_{0,B}(f_2) + \\ & + \sum_{f_3 \in C} \hat{H}_{0,C}(f_3) + \sum_{f_4 \in D} \hat{H}_{0,D}(f_4) + \hat{H}_{int}, \quad (2) \end{aligned}$$

где одноузельные операторы для четырех введенных подрешеток имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{0,A}(f_1) &= 2D(S_{f_1}^x)^2 - \bar{h}_1 S_{f_1}^z, \\ \hat{H}_{0,B}(f_2) &= -\bar{h}_2 S_{f_2}^z, \\ \hat{H}_{0,C}(f_3) &= 2D(S_{f_3}^y)^2 - \bar{h}_1 S_{f_3}^z, \\ \hat{H}_{0,D}(f_4) &= -\bar{h}_2 S_{f_4}^z, \\ \bar{h}_1 &= g_1 H + 2J\sigma, \\ \bar{h}_2 &= g_2 H - 2JM. \end{aligned} \quad (3)$$

При записи (3) для магнитного упорядочения, показанного на рис. 1, были введены обозначения $M = \langle S_{f,A} \rangle = \langle S_{f,C} \rangle$ и $\sigma = -\langle S_{f,B} \rangle = -\langle S_{f,D} \rangle$.

Оператор взаимодействия \hat{H}_{int} в (2) описывает межузельные корреляции, индуцируемые обменным взаимодействием. Введение циркулярных спиновых операторов и трехкомпонентного вектора $\mathbf{u} = \{S^z; S^+; S^-\}$ позволяет записать корреляционное слагаемое в компактном виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & \sum_{i=1}^{i=4} \sum_{\langle f_i f_{i+1} \rangle} (\Delta \mathbf{u}_{f_i}, \hat{V} \cdot \Delta \mathbf{u}_{f_{i+1}}), \\ & \mathbf{u}_{f_5} \equiv \mathbf{u}_{f_1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta \mathbf{u} = \mathbf{u} - \langle \mathbf{u} \rangle$. Угловые скобки под знаками суммы означают, что суммирование ведется по ближайшим ионам из подрешеток. При рассмотрении

изотропного обменного взаимодействия матрица \widehat{V} представима следующим образом:

$$\widehat{V}(f_i, f_{i+1}) = J(f_i, f_{i+1}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $J(f_i, f_{i+1})$ — интеграл обменного взаимодействия между ионами железа, принадлежащими подрешеткам f_i и f_{i+1} .

Для нахождения спектральных свойств рассматриваемой системы воспользуемся идеологией атомного представления, позволяющей корректно учитывать сильную одноионную анизотропию [32, 33]. Введение атомного представления предполагает диагонализацию одноузельных слагаемых гамильтониана (1). Из-за наличия в системе чередующихся высокоспиновых и низкоспиновых состояний ионов железа диагонализацию соответствующих слагаемых (3) проведем по отдельности.

3. ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ ОДНОУЗЕЛЬНЫХ СЛАГАЕМЫХ ГАМИЛЬТониАНА. ВВЕДЕНИЕ АТОМНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Рассмотрим ионы железа, находящиеся в высокоспиновых состояниях, которые подвержены действию одноионной анизотропии типа «легкая плоскость». Введем операторы Хаббарда $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$ ($p, q = 1, \dots, 5$) [32, 37], построенные на полном базисе $|p\rangle$ собственных состояний операторов S_A^z и S_C^z ионов железа, находящихся соответственно в позициях A и C . Тогда, опуская на время индексы узлов у спиновых операторов, мы можем представить гамильтониан, описывающий высокоспиновые состояния ионов железа, в единой форме:

$$\widehat{H}_{HS} = 2D + \widehat{H}_{HS}^{(2)} + \widehat{H}_{HS}^{(3)}, \quad (6)$$

где

$$\widehat{H}_{HS}^{(2)} = -(\bar{h}_1 - 3D)X^{22} + (\bar{h}_1 + 3D)X^{44} + 3D(e^{2i\phi}X^{24} + e^{-2i\phi}X^{42}), \quad (7)$$

$$\widehat{H}_{HS}^{(3)} = -2\bar{h}_1(X^{11} - X^{55}) + 4DX^{33} + \sqrt{6}D(e^{2i\phi}(X^{13} + X^{35}) + e^{-2i\phi}(X^{31} + X^{53})). \quad (8)$$

При $\phi = 0$ выражения (6)–(8) описывают HS-ионы с плоскостью легкого намагничивания yz , тогда как

$\phi = \pi/2$ соответствует HS-ионам, для которых плоскостью «легкого намагничивания» является плоскость xz . Из приведенных выражений следует, что операторная структура одноузельного гамильтониана распадается на квазидвухуровневую $\widehat{H}_{HS}^{(2)}$ и квазитрехуровневую $\widehat{H}_{HS}^{(3)}$ формы. Использование этого факта упрощает процедуру диагонализации гамильтониана в целом, поскольку каждая из таких форм приводится к диагональному виду независимо. При этом необходимо учесть, что процедура диагонализации должна проводиться одновременно с самосогласованным нахождением эффективного поля \bar{h}_1 . Решение такой задачи удобно осуществлять методом унитарных преобразований группы $U(N)$ [35].

Введем набор унитарных операторов:

$$U_{nm}(\alpha) = e^{(\alpha X^{nm} - \alpha^* X^{mn})} = 1 - (1 - \cos|\alpha|) \times \\ \times (X^{nn} + X^{mm}) + \sin|\alpha|(e^{i\mu}X^{nm} - \text{H.c.}), \quad (9)$$

где $\alpha = |\alpha|e^{i\mu}$ — параметр унитарного преобразования. Тогда, определяя законы преобразования операторов Хаббарда при унитарных поворотах (9),

$$X^{pq} \rightarrow X^{pq}(\alpha) = U_{nm}(\alpha)X^{pq}U_{nm}^+(\alpha),$$

и выполняя следующую последовательность поворотов —

$$U(\xi) = U(\alpha, \beta, \gamma, \Omega) = \\ = U_{24}(\Omega)U_{53}(\gamma)U_{13}(\beta)U_{15}(\alpha) \quad (10)$$

— с введенными дополнительно параметрами преобразования $\beta = |\beta|e^{i\nu}$, $\gamma = |\gamma|e^{i\delta}$ и $\Omega = |\Omega|e^{i\kappa}$, мы можем представить гамильтониан (6) в виде

$$\widehat{H}_{HS} \rightarrow \widehat{H}_{HS}(\xi) = U(\xi)\widehat{H}_{HS}U^+(\xi) = \\ = \sum_{p=1}^5 E_p X^{pp}. \quad (11)$$

Здесь посредством ξ обозначен набор параметров $\xi = \{\alpha, \beta, \gamma, \Omega\}$. Условия обращения в нуль недиагональных матричных элементов преобразованного гамильтониана определяют систему уравнений относительно параметров унитарных преобразований α, β, γ и Ω , а также собственные значения E_p и собственные состояния $|\psi_p\rangle = U(\xi, \phi)|p\rangle$ оператора \widehat{H}_{HS} . При этом в (11) и в дальнейшем под операторами $X^{pq} = |\psi_p\rangle\langle\psi_q|$ понимаются операторы Хаббарда, построенные на собственных состояниях $|\psi_p\rangle$. Используя результаты работы [35], получим

$$\begin{aligned}
 E_1 &= 2D - \bar{h}_1 \cos 2\alpha - \\
 &\quad - \{ (2D + \bar{h}_1 \cos 2\alpha)^2 + 6D^2 (1 + \sin 2\alpha) \}^{1/2}, \\
 E_{2;4} &= 3D \mp (\bar{h}_1^2 + 9D^2)^{1/2}, \\
 E_{3;5} &= \frac{1}{2} (\varepsilon_3'' + \varepsilon_5'') \mp (\varepsilon_3'' - \varepsilon_5'')^2 + \tilde{V}^2)^{1/2},
 \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi_1\rangle &= \cos \alpha \cos |\beta| |1\rangle + e^{-i\nu} \sin |\beta| |3\rangle + \\
 &\quad + \sin \alpha \cos |\beta| |5\rangle, \\
 |\psi_2\rangle &= \cos |\Omega| |2\rangle + e^{-i\kappa} \sin |\Omega| |4\rangle, \\
 |\psi_3\rangle &= -(e^{i\nu} \cos \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| + \\
 &\quad + e^{-i\delta} \sin \alpha \sin |\gamma|) |1\rangle + \cos |\beta| \cos |\gamma| |3\rangle - \\
 &\quad - (e^{i\nu} \sin \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| - e^{-i\delta} \cos \alpha \sin |\gamma|) |5\rangle, \\
 |\psi_4\rangle &= -e^{-i\kappa} \sin |\Omega| |2\rangle + \cos |\Omega| |4\rangle, \\
 |\psi_5\rangle &= (e^{i(\delta+\nu)} \cos \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| - \\
 &\quad - \sin \alpha \cos |\gamma|) |1\rangle - e^{i\delta} \cos |\beta| \sin |\gamma| |3\rangle + \\
 &\quad + (e^{i(\delta+\nu)} \sin \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| + \cos \alpha \cos |\gamma|) |5\rangle,
 \end{aligned} \tag{13}$$

где

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_3'' &= 2D - \bar{h}_1 \cos 2\alpha + (2D - \bar{h}_1 \cos 2\alpha) f_{\pm}(\alpha) - \\
 &\quad - \sqrt{6}D (\cos \alpha + \sin \alpha) \sin 2|\beta| \sqrt{1 - f_{\pm}^2(\alpha)}, \\
 \varepsilon_5'' &= 2\bar{h}_1 \cos 2\alpha, \\
 \tilde{V} &= \sqrt{6}D (\cos \alpha - \sin \alpha) f_{\pm}(\alpha) - \\
 &\quad - 2\bar{h}_1 \sin 2\alpha \sqrt{1 - f_{\pm}^2(\alpha)},
 \end{aligned} \tag{14}$$

где принималось, что параметр унитарного преобразования α действителен. При этом фигурирующие в (13) фазы ν , δ и κ трех других комплексных параметров β , γ и Ω принимают разные значения в зависимости от типа HS-ионов железа:

$$\begin{aligned}
 \nu = \delta = \kappa = 0; \quad \phi = 0, \\
 \nu = \delta = \kappa = \pi; \quad \phi = \pi/2
 \end{aligned} \tag{15}$$

для плоскостей легкого намагничивания соответственно yz и xz . Модули параметров преобразований α и β определяются из соотношений

$$\begin{aligned}
 (f_{\pm}(\alpha) - 1) (\cos \alpha - \sin \alpha) \cos 2\alpha + \\
 + f_{\pm}(\alpha) (\cos \alpha + \sin \alpha) \sin 2\alpha + \\
 + \sqrt{2/3} \cdot (1 - f_{\pm}^2(\alpha)) \sin 4\alpha = 0,
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$\cos 2|\beta| = f_{\pm}(\alpha) = \frac{A(A+B) \pm \sqrt{2B(A-B)}}{(A+B)^2 + 1}, \tag{17}$$

где

$$A(\alpha) = \frac{\sqrt{6}}{4} (\cos \alpha - \sin \alpha) \operatorname{ctg} 2\alpha,$$

$$B(\alpha) = \frac{\sqrt{6}}{2} (\cos \alpha + \sin \alpha).$$

Модуль параметра γ определяется формулами

$$\begin{aligned}
 \sin 2|\gamma| &= \frac{\varepsilon_3'' - \varepsilon_5''}{\sqrt{(\varepsilon_3'' - \varepsilon_5'')^2 + 4\tilde{V}}}, \\
 \cos 2|\gamma| &= \frac{2\tilde{V}}{\sqrt{(\varepsilon_3'' - \varepsilon_5'')^2 + 4\tilde{V}}}.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Выражения для величины $|\Omega|$ могут быть получены из (18), если воспользоваться следующими переобозначениями:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_3'' \rightarrow 3D - \bar{h}_1, \quad \varepsilon_5'' \rightarrow 3D + \bar{h}_1, \\
 \tilde{V} \rightarrow 3D, \quad |\gamma| \rightarrow |\Omega|, \quad \delta \rightarrow \kappa.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Используя развитую схему диагонализации, можно представить спиновые операторы S^z и S^+ для HS-ионов железа в виде

$$\begin{aligned}
 S^z &= \sum_{\lambda} \gamma_{\parallel}(\lambda) X^{\lambda} + \sum_p \Gamma_{\parallel}(p) X^{pp}, \\
 S^+ &= \sum_{\lambda} \gamma_{\perp}(\lambda) X^{\lambda} + \sum_p \Gamma_{\perp}(p) X^{pp},
 \end{aligned} \tag{20}$$

где $\gamma_{\parallel}(\alpha)$, $\Gamma_{\parallel}(\alpha)$ и $\gamma_{\perp}(\alpha)$, $\Gamma_{\perp}(\alpha)$ — соответственно продольные и поперечные параметры представления операторов S^z и S^+ через операторы Хаббарда. Связь этих параметров с α , β , γ , Ω приведена в Приложении А. Суммирование по λ обозначает суммирование по корневым векторам $\lambda = \lambda(p, q)$ [32], которые описывают переходы из начального $|\psi_p\rangle$ в конечное $|\psi_q\rangle$ собственное одноионное состояние.

LS-ионы железа описываются операторами $\hat{H}_{0,B}$ и $\hat{H}_{0,D}$, диагональными в базисе собственных состояний соответственно операторов S_B^z и S_D^z . С точки зрения одноионного спектра данные ионы эквивалентны и для каждого из них ненулевыми являются следующие параметры представления:

$$\gamma_{\perp}(1, 2) = \Gamma_{\parallel}(1, 1) = -\Gamma_{\parallel}(2, 2) = 1/2, \tag{21}$$

где состояниям $|1\rangle$ и $|2\rangle$ соответствуют собственные значения оператора S^z , равные соответственно $1/2$ и $-1/2$.

Использование описанного атомного представления позволяет записать сумму одноузельных слагаемых гамильтониана (2) и поправку, связанную с обменным взаимодействием (4), в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_G = & \sum_{i=1}^{i=4} \sum_{f,n} E_{in} X_{fi}^{nn} + \\ & + \sum_{i=1}^{i=4} \sum_{\langle f_i f_{i+1} \rangle} \sum_{\lambda, \lambda'} \left(\mathbf{c}_i(\lambda), \hat{V} \cdot \mathbf{c}_{i+1}(\lambda') \right) \times \\ & \times \Delta X_{fi}^\lambda \Delta X_{f,i+1}^{\lambda'}, \end{aligned} \quad (22)$$

где восстановлены индексы i и f , указывающие соответственно на сорта ионов железа и на магнитные ячейки, которым принадлежат данные ионы. Здесь

$$\Delta X_{fi}^\lambda = X_{fi}^\lambda - \langle X_{fi}^\lambda \rangle,$$

$$\mathbf{c}(\lambda) = \{ \gamma_{\parallel}(\lambda); \gamma_{\perp}(\lambda); \gamma_{\perp}^*(-\lambda) \},$$

$$\mathbf{c}_5(\lambda) = \mathbf{c}_1(\lambda),$$

а матрица \hat{V} имеет вид (5).

4. ФУНКЦИИ ГРИНА. ВЫВОД ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ

Для исследования спектральных свойств рассматриваемого магнетика (22) воспользуемся диаграммной техникой для операторов Хаббарда [32, 37, 38]. Введем мацубаровские функции Грина

$$\begin{aligned} D_{i\alpha;j\beta}(f\tau; g\tau') &= -\langle T_{\tau} \tilde{X}_{fi}^{\alpha}(\tau) \tilde{X}_{gj}^{-\beta}(\tau') \rangle = \\ &= -\frac{T}{N} \sum_{q, \omega_n} e^{i(f-g)q - i(\tau-\tau')\omega_n} D_{i\alpha;j\beta}(q, i\omega_n), \quad (23) \\ \tilde{X}_{fi}^{\alpha}(\tau) &= e^{\tau H} X_{fi}^{\alpha} e^{-\tau H}, \end{aligned}$$

где α, β — корневые векторы. В беспетлевом приближении фурье-образ $D_{i\alpha;j\beta}(q, i\omega_n)$ функции (23) может быть представлен в виде [32]

$$D_{i\alpha;j\beta}(q, i\omega_n) = G_{i\alpha;j\beta}(q, i\omega_n) b_{j\beta}, \quad (24)$$

где $b_{j\alpha} = N_{jp} - N_{jq}$, N_{jp} — числа заполнения собственных состояний $|\psi_{jp}\rangle$ для ионов, принадлежащих j -й подрешетке.

В графическом виде система уравнений для функций $D_{i\alpha;j\beta}(q, i\omega_n)$ показана на рис. 3.

Рис. 3. Графическая форма системы уравнений для функций Грина четырехподрешеточного SCM-catena в беспетлевом приближении в (q, ω_n) -представлении

Сопоставляя графическим элементам аналитические выражения, получим

$$\begin{aligned} G_{i\alpha;j\beta}(q; i\omega_n) &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} D_{i\alpha}(i\omega_n) + D_{i\alpha}(i\omega_n) b_{i\alpha} \times \\ &\times \sum_{l\gamma} V_{i(-\alpha);l\gamma}(q) G_{l\gamma;j\beta}(q; i\omega_n), \end{aligned} \quad (25)$$

где $D_{i\alpha(n,m)}(i\omega_n) = [i\omega_n + (E_{in} - E_{im})]^{-1}$, $V_{i\alpha;l\gamma}(q) = \left(\mathbf{c}_i(\alpha), \hat{V}(q) \cdot \mathbf{c}_{i\gamma}(\beta) \right)$. При этом $\hat{V}(q)$ — фурье-образ матрицы (5), в которой рассматривалось взаимодействие ближайших соседей. Воспользуемся расщепленной формой матричных элементов $V_{i\alpha;l\gamma}(q)$ по индексам корневых векторов [33, 41, 42]. Домножим уравнения (25) на величины $\mathbf{c}_{i\alpha}$ и просуммируем полученное выражение по индексам i и α . Тогда, вводя четыре типа трехмерных вектора

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_j(\beta, i\omega_n) &= \sum_{\alpha} \mathbf{c}_A(\alpha) G_{A\alpha;j\beta}(q; i\omega_n), \\ \mathbf{B}_j(\beta, i\omega_n) &= \sum_{\alpha} \mathbf{c}_B(\alpha) G_{B\alpha;j\beta}(q; i\omega_n), \\ \mathbf{C}_j(\beta, i\omega_n) &= \sum_{\alpha} \mathbf{c}_C(\alpha) G_{C\alpha;j\beta}(q; i\omega_n), \\ \mathbf{D}_j(\beta, i\omega_n) &= \sum_{\alpha} \mathbf{c}_D(\alpha) G_{D\alpha;j\beta}(q; i\omega_n), \end{aligned} \quad (26)$$

искомые функции Грина можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} G_{A\alpha;j\beta}(q; i\omega_n) &= \delta_{Aj} \delta_{\alpha\beta} G_{A\alpha}(i\omega_n) + \\ &+ D_{A\alpha}(i\omega_n) b_{A\alpha} \left(\mathbf{c}_A(-\alpha), \hat{V}(\mathbf{D}_j e^{-4iq} + \mathbf{B}_j) \right), \\ G_{B\alpha;j\beta}(q; i\omega_n) &= \delta_{Bj} \delta_{\alpha\beta} G_{B\alpha}(i\omega_n) + \\ &+ D_{B\alpha}(i\omega_n) b_{B\alpha} \left(\mathbf{c}_B(-\alpha), \hat{V}(\mathbf{A}_j + \mathbf{C}_j) \right), \\ G_{C\alpha;j\beta}(q; i\omega_n) &= \delta_{Cj} \delta_{\alpha\beta} G_{C\alpha}(i\omega_n) + \\ &+ D_{C\alpha}(i\omega_n) b_{C\alpha} \left(\mathbf{c}_C(-\alpha), \hat{V}(\mathbf{B}_j + \mathbf{D}_j) \right), \\ G_{D\alpha;j\beta}(q; i\omega_n) &= \delta_{Dj} \delta_{\alpha\beta} G_{D\alpha}(i\omega_n) + \\ &+ D_{D\alpha}(i\omega_n) b_{D\alpha} \left(\mathbf{c}_D(-\alpha), \hat{V}(\mathbf{A}_j e^{4iq} + \mathbf{C}_j) \right). \end{aligned} \quad (27)$$

При этом компоненты векторов $\mathbf{A}_j, \mathbf{B}_j, \mathbf{C}_j$ и \mathbf{D}_j входят из системы 12 уравнений:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}_j &= \delta_{Aj} G_{A\beta}(i\omega_n) \mathbf{c}_A(\beta) + \hat{L}_A \hat{V}(\mathbf{D}_j e^{-4iq} + \mathbf{B}_j), \\
 \mathbf{B}_j &= \delta_{Bj} G_{B\beta}(i\omega_n) \mathbf{c}_B(\beta) + \hat{L}_B \hat{V}(\mathbf{A}_j + \mathbf{C}_j), \\
 \mathbf{C}_j &= \delta_{Cj} G_{C\beta}(i\omega_n) \mathbf{c}_C(\beta) + \hat{L}_C \hat{V}(\mathbf{B}_j + \mathbf{D}_j), \\
 \mathbf{D}_j &= \delta_{Dj} G_{D\beta}(i\omega_n) \mathbf{c}_D(\beta) + \hat{L}_D \hat{V}(\mathbf{A}_j e^{4iq} + \mathbf{C}_j),
 \end{aligned} \tag{28}$$

где трехмерные матрицы \hat{L}_j ($j = A, B, C, D$) имеют следующие компоненты:

$$(\hat{L}_j)_{nm} = \sum_{\alpha} c_j^n(\alpha) c_j^m(-\alpha) b_{j\alpha} D_{j\alpha}(i\omega_n). \tag{29}$$

Используя вычисленные в предыдущем параграфе параметры представления, получим, что данные матрицы имеют следующую форму:

$$\begin{aligned}
 L_A &= \begin{pmatrix} u(i\omega_n) & 0 & 0 \\ 0 & w(i\omega_n) & z_A(i\omega_n) \\ 0 & z_A(-i\omega_n) & w(i\omega_n) \end{pmatrix}, \\
 L_B &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & z_B(i\omega_n) \\ 0 & z_B(-i\omega_n) & 0 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{30}$$

матрица $\hat{L}_D = \hat{L}_B$, а матрица \hat{L}_C может быть получена из матрицы \hat{L}_A с помощью замены $w(i\omega_n) \rightarrow -w(i\omega_n)$. Входящие в данные матрицы функции имеют вид

$$\begin{aligned}
 u(i\omega_n) &= \sum_{\alpha} |\gamma_{\parallel A}(\alpha)|^2 D_{A;\alpha}(i\omega_n) \times \\
 &\quad \times b_A(\alpha), \\
 z_{A,B}(i\omega_n) &= \sum_{\alpha} |\gamma_{\perp A,B}(\alpha)|^2 D_{A,B;\alpha}(i\omega_n) \times \\
 &\quad \times b_{A,B}(\alpha), \\
 w(i\omega_n) &= \sum_{\alpha} \gamma_{\perp A}(\alpha) \gamma_{\perp A}(-\alpha) D_{A;\alpha}(i\omega_n) \times \\
 &\quad \times b_A(\alpha).
 \end{aligned} \tag{31}$$

Далее воспользуемся тем, что для параметров представления ионов железа каждой из подрешеток выполняется соотношение $\gamma_{j\parallel}(\alpha) \gamma_{j\perp}(\pm\alpha) = 0$. Следствием этого является то, что коллективные возбуждения, определяемые поперечной и продольной частями обменного взаимодействия (поперечные и продольные колебания), не взаимодействуют между собой. Имея это в виду, перейдем от векторов $\mathbf{A}_j(\beta, \omega_n)$, $\mathbf{B}_j(\beta, \omega_n)$, $\mathbf{C}_j(\beta, \omega_n)$ и $\mathbf{D}_j(\beta, \omega_n)$, характеризующих продольные и поперечные колебания отдельно взятых подрешеток A, B, C и D , к переменным, описывающим продольные и поперечные колебания по отдельности, но уже для коллективной

подсистемы. Такими величинами являются четырехмерные векторы

$$\begin{aligned}
 \mathbf{Z}_j &= \{\mathbf{A}_j^1; \mathbf{B}_j^1; \mathbf{C}_j^1; \mathbf{D}_j^1\}, \\
 \mathbf{P}_j^{+(-)} &= \{\mathbf{A}_j^{2(3)}; \mathbf{B}_j^{2(3)}; \mathbf{C}_j^{2(3)}; \mathbf{D}_j^{2(3)}\}.
 \end{aligned} \tag{32}$$

Вектор $\mathbf{Z}_j(\beta, i\omega_n)$ описывает только продольные колебания SCM-catena. Непосредственный расчет показывает, что для исследуемой системы $\mathbf{Z}_j(\beta, i\omega_n) = 0$. Это значит, что продольные магنونные возбуждения не дают вклада в спектральные и термодинамические свойства системы и следует рассматривать только поперечные магнитные возбуждения, описываемые векторами $\mathbf{P}_j^{\pm}(\beta, i\omega_n)$. Последние находятся из следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \mathbf{P}_j^+ \\ \mathbf{P}_j^- \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \hat{\Phi}(q, i\omega_n) & \hat{W}(q, i\omega_n) \\ \hat{W}(q, i\omega_n) & \hat{\Phi}(q, -i\omega_n) \end{pmatrix} \times \\
 &\times \begin{pmatrix} \mathbf{P}_j^+ \\ \mathbf{P}_j^- \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{y}_{j\perp}(\beta, i\omega_n) \\ \mathbf{y}_{j\perp}(-\beta, -i\omega_n) \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{33}$$

где i -е компоненты введенных четырехмерных векторов $\mathbf{y}_{\perp j}(\beta, \omega_n)$ имеют вид

$$y_{j\perp}^i(\beta, \omega_n) = \delta_{ij} \gamma_{\perp j}(\beta) D_{j\beta}(\omega_n),$$

а четырехрядные матрицы \hat{U} и \hat{W} имеют форму

$$\begin{aligned}
 \hat{\Phi} &= \frac{J}{2} \begin{pmatrix} -1 & z_A & 0 & z_A e^{-4iq} \\ z_B & -1 & z_B & 0 \\ 0 & z_A & -1 & z_A \\ z_B e^{4iq} & 0 & z_B & -1 \end{pmatrix}, \\
 \hat{W} &= \frac{J}{2} \begin{pmatrix} 0 & w & 0 & w e^{-4iq} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -w & 0 & -w \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

Решение системы уравнений (33) с использованием (27) и (32) позволяет вычислить коллективные функции Грина (23). В настоящей работе приведем рассчитанные коллективные функции Грина для двух из четырех подрешеток (подрешетки A и B), одна из которых описывает высокоспиновые, а другая — низкоспиновые ионы железа:

Для подрешетки A

$$D_{A\alpha;A\beta}(q, i\omega_n) = D_{A\beta}(i\omega_n)b_A(\beta)\delta_{\alpha\beta} + J_q D_{A\alpha}(i\omega_n)D_{A\beta}(i\omega_n)b_A(\alpha)b_A(\beta) \times \left(\left[\frac{\gamma_{\perp A}(-\alpha)}{\Delta_{\perp}(q, i\omega_n)} \left(\gamma_{\perp A}(-\beta)\tilde{M}_{12}(q, \omega_n) + \gamma_{\perp A}(\beta)\tilde{M}_{52}(q, i\omega_n) \right) \right] + \left[\begin{array}{l} \alpha \rightarrow -\alpha; \beta \rightarrow -\beta \\ i\omega_n \rightarrow -i\omega_n \end{array} \right] \right). \quad (35)$$

Для подрешетки B

$$D_{B\alpha;B\beta}(q, i\omega_n) = D_{B\beta}(i\omega_n)b_B(\beta)\delta_{\alpha\beta} + J_q D_{B\alpha}(i\omega_n)D_{B\beta}(i\omega_n)b_B(\alpha)b_B(\beta) \times \left(\left[\frac{\gamma_{\perp B}(-\alpha)}{\Delta_{\perp}(q, i\omega_n)} \left(\gamma_{\perp B}(-\beta)\tilde{M}_{21}(q, i\omega_n) + \gamma_{\perp B}(\beta)\tilde{M}_{61}(q, i\omega_n) \right) \right] + \left[\begin{array}{l} \alpha \rightarrow -\alpha; \beta \rightarrow -\beta \\ i\omega_n \rightarrow -i\omega_n \end{array} \right] \right). \quad (36)$$

Функции Грина подрешеток C и D не приводятся, поскольку в дальнейшем будут вычисляться одноионные числа заполнения системы N_{jp} , для определения которых понадобится использование функций Грина $D_{j\alpha;j\alpha}$, диагональных по индексам корневых векторов подрешеток. При этом для таких функций выполняются соотношения $D_{A\alpha;A\alpha} = D_{C\alpha;C\alpha}$, $D_{B\alpha;B\alpha} = D_{D\alpha;D\alpha}$.

В выражениях (35) и (36) величины $\tilde{M}_{12}(q, i\omega_n)$, $\tilde{M}_{52}(q, i\omega_n)$, $\tilde{M}_{21}(q, i\omega_n)$, $\tilde{M}_{61}(q, i\omega_n)$ определяются через миноры $M_{ij}(q, i\omega_n)$, получаемые посредством вычеркивания i -й строчки и j -го столбца из матрицы, фигурирующей в системе уравнений (33):

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{12} &= M_{12} + M_{14}e^{-4iq} = 2 \operatorname{Re} M_{12}, \\ \tilde{M}_{52} &= M_{52} + M_{54}e^{-4iq} = 2 \operatorname{Re} M_{52}, \\ \tilde{M}_{21} &= M_{21} + M_{23} = 2 \operatorname{Re} M_{21}, \\ \tilde{M}_{61} &= M_{61} + M_{63} = 2 \operatorname{Im} M_{61}, \end{aligned} \quad (37)$$

где посредством « $\operatorname{Re} \dots$ » и « $\operatorname{Im} \dots$ » обозначены действительные и мнимые части соответствующих выражений. Явный вид функций (37) приведен в Приложении В. Можно убедиться, что рассчитанные таким образом функции Грина обладают необходимыми симметричными свойствами: $D_{j\alpha;j\beta}(q, i\omega_n) = D_{j\beta;j\alpha}^*(q, i\omega_n)$, $D_{j\alpha;j\beta}(q, i\omega_n) = D_{j(-\beta);j(-\alpha)}(q, -i\omega_n)$.

Знаменатель $\Delta(q, i\omega_n)$ функций Грина (35) и (36) может быть записан в виде

$$\Delta_{\perp}(q, i\omega_n) = \tilde{\Delta}_{\perp}(q, i\omega_n)\tilde{\Delta}_{\perp}\left(q + \frac{\pi}{2}, i\omega_n\right) + \frac{J}{2}z_B(i\omega_n)z_B(-i\omega_n)w^2(i\omega_n)(1 + \cos 4q), \quad (38)$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{\perp}(q, i\omega_n) &= \left[1 - \left(\frac{Jq}{2}\right)^2 z_A(i\omega_n)z_B(i\omega_n) \right] \times \\ &\times \left[1 - \left(\frac{Jq}{2}\right)^2 z_A(-i\omega_n)z_B(-i\omega_n) \right] + \\ &+ \left(\frac{Jq}{2}\right)^4 z_B(i\omega_n)z_B(-i\omega_n)w^2(i\omega_n). \end{aligned} \quad (39)$$

Уравнение $\Delta_{\perp}(q, i\omega_n \rightarrow \omega + \delta) = 0$ определяет спектр элементарных возбуждений SCM-catena в рассматриваемом приближении.

5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА. КВАНТОВЫЕ РЕНОРМИРОВКИ ОДНОИОННЫХ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ

Как было отмечено, экспериментальные исследования SCM-catena показывают, что данное соединение при низких температурах проявляет свойства, характерные для магнетиков с анизотропией типа «легкая ось», или даже для магнетиков с доминирующим обменным взаимодействием изинговского типа. Это утверждение можно обосновать, если рассмотреть особенности спектра магнитных возбуждений.

В низкотемпературном пределе ($T \ll J$) имеется шесть переходов, определяющих коллективные ветви — по два перехода от каждого из высокоспиновых ионов железа: $|\psi_{A,C}^1\rangle \leftrightarrow |\psi_{A,C}^2\rangle$, $|\psi_{A,C}^1\rangle \leftrightarrow |\psi_{A,C}^4\rangle$, а также по одному переходу для низкоспиновых ионов $|\psi_{B,D}^1\rangle \leftrightarrow |\psi_{B,D}^2\rangle$. Квазиимпульсные зависимости этих ветвей определены в пределах первой зоны Бриллюэна: $-\pi/4a \leq q \leq \pi/4a$, где $a \approx 10 \text{ \AA}$. Для сравнения этого спектра со спектром возбуждений, получающимся в модели легкоосного магнетика с двумя подрешетками, удобно рассматривать квазичастичные ветви, определенные в расширенном интервале квазиимпульсов: $-\pi/2a \leq q \leq \pi/2a$. Учтя вытекающее из (38) соотношение $\Delta_{\perp}(q, \omega) =$

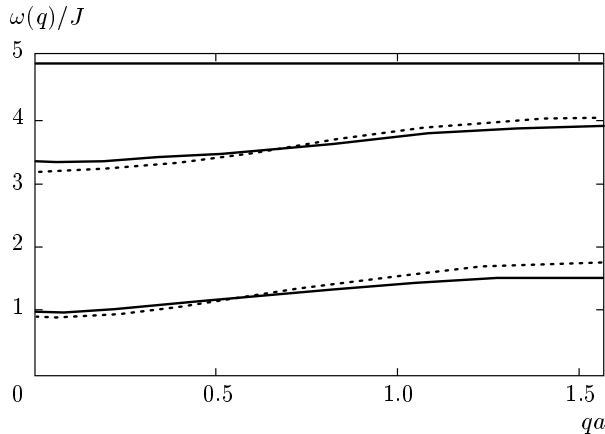


Рис. 4. Низкотемпературный спектр элементарных возбуждений четырехподрешеточного ферримагнетика SCM-catena при $D/J = 3/8$ (сплошные линии). Пунктирными линиями показан спектр возбуждений, полученный с использованием формулы (42) для ферримагнетика, в котором анизотропия с чередующимися ориентациями плоскостей легкого намагничивания заменена на эффективную легкоосную анизотропию с $D_{eff}/J = -1/8$

$= \Delta_{\perp}(q + \pi/2, \omega)$, перепишем знаменатель функции Грина:

$$\Delta_{\perp}(q, \omega) \sim \prod_{j=1}^6 (\omega^2 - \omega_j^2(q)) = \prod_{j=1}^3 (\omega^2 - \omega_j^2(q)) \left(\omega^2 - \omega_j^2\left(q + \frac{\pi}{2}\right) \right), \quad (40)$$

где $-\pi/4 \leq q \leq \pi/4$. Видно, что нахождение шести ветвей спектра SCM-catena, определенных в пределах первой зоны Бриллюэна четырехподрешеточного магнетика, эквивалентно нахождению трех ветвей, определенных в первой зоне Бриллюэна для двухподрешеточного магнетика: $-\pi/2 < q < \pi/2$.

Дисперсионные зависимости трех квазичастичных ветвей, построенных на интервале $0 \leq q \leq \pi/2$ при $T \ll J$ и при экспериментально установленном соотношении параметров обмена и анизотропии для данного соединения ($D/J = 3/8$), приведены сплошными линиями на рис. 4. На том же рисунке пунктирными линиями приведены квазиимпульсные зависимости ветвей спектра для эффективной модели ферримагнитной двухподрешеточной цепочки Гейзенберга с одноионной анизотропией типа «легкая ось». Принималось, что такая модель описывается гамильтонианом

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{f_1 \in A} \hat{H}_{0,A}(f_1) + \sum_{f_2 \in B} \hat{H}_{0,B}(f_2) + \hat{H}_{int}, \quad (41)$$

$$\hat{H}_{0,A}(f_1) = 2D_{eff}(S_{f_1}^z)^2 - \bar{h}_1 S_{f_1}^z,$$

где $\hat{H}_{0,B}(f_2)$ и \hat{H}_{int} определяются соответственно выражениями (3) и (4). При этом в выражении (4) для \hat{H}_{int} нужно заменить суммирование по четырем подрешеткам суммированием по двум подрешеткам. Аналитические выражения для квазиимпульсных зависимостей ветвей спектра такой модели при $T \ll J$ имеют вид

$$\tilde{\omega}_{1,2}(q) = \pm b + \sqrt{b^2 - a(q)},$$

$$a(q) = (2D_{eff}(2S_A - 1) + 2JS_B) \times (2D_{eff}(2S_B - 1) - 2JS_A) + J_q^2 S_A S_B, \quad (42)$$

$$b = 2D_{eff}(S_A + S_B - 1) - J(S_A - S_B).$$

При построении данных зависимостей на рис. 4 выбирались следующие значения параметров: $S_A = 2$, $S_B = 1/2$, $D_{eff} = -J/8$. Из сравнения приведенных на рис. 4 зависимостей видно, что при низких температурах спектр возбуждений SCM-catena действительно соответствует спектру одномерного ферримагнетика с эффективной осью легкого намагничивания, направленной вдоль оси цепочки. Более того, для обеих моделей спектр возбуждений характеризуется наличием щели величиной $\Delta \sim J$ и небольшой, относительно Δ , дисперсией основных ветвей возбуждений. Это означает, что энергетический спектр возбуждений одномерного четырехподрешеточного ферримагнетика SCM-catena хорошо воспроизводится одночастичным спектром возбуждений ферримагнитной изинговской цепочки, для которой также $\Delta \sim J$, а дисперсия ветвей полностью отсутствует. Этот важный вывод позволяет перейти к исследованию термодинамических свойств SCM-catena во всем температурном интервале на основе точного вычисления статистической суммы для эффективной обобщенной одномерной модели Изинга.

Однако для более корректного перехода к эффективной модели необходимо учесть наличие в системе сильно развитых спиновых флуктуаций, не описываемых в рамках моделей изинговского типа. В исходном гамильтониане SCM-catena (1) в развитие данных флуктуаций основной вклад вносят операторные слагаемые, описывающие одноионную анизотропию системы. Известно, что наличие такого рода слагаемых в гамильтониане спиновой подсистемы приводит к тому, что полное описание ее магнитного состояния требует введения одноузельных средних типа $\langle S_{\alpha_1} S_{\alpha_2} \cdot S_{\alpha_n} \rangle$ ($\alpha_i = x, y, z; n \leq 2S$), отвечаю-

щих дипольному ($n = 1$), квадрупольному ($n = 2$) и т. д. параметрам порядка. Реализация состояний с ненулевыми средними такого типа приводит к квантовым эффектам, которые могут существенно сказываться как на спектральных свойствах и фазовой диаграмме системы [3, 35, 39], так и на особенностях ее магнитной динамики [40]. Среди таких эффектов следует выделить так называемое квантовое сокращение спина. Оно проявляется в том, что среднее значение проекции спинового момента на ось квантования $\langle S^z \rangle$ по абсолютной величине оказывается меньшим номинального значения спина на узле $|\langle S^z \rangle| < S$, даже при нулевой температуре [35]. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением влияния квантовых флуктуаций в SCM-catena на $\langle S^z \rangle$.

Для учета влияния спиновых флуктуаций необходимо выйти за рамки приближения среднего поля и учесть спин-волновые ренормировки к одноионным числам заполнения ионов железа. С этой целью рассмотрим определение чисел заполнения:

$$N_{jp} = -\langle T_\tau \tilde{X}_{fj}^{\alpha(r,p)}(\tau) \tilde{X}_{fj}^{-\alpha(r,p)}(\tau + \delta) \rangle = -\frac{T}{N} \sum_{q, \omega_n} e^{i\delta\omega_n} D_{j\alpha; j\alpha}(q, \omega_n), \quad (43)$$

где $\delta \rightarrow 0^+$, $j = A, B$, а корневые векторы $\alpha = \alpha_j(r, p)$ описывают рассмотренные выше переходы между магнитными состояниями ионов железа, исходная сумма чисел заполнения для которых отлична от нуля. $D_{j\alpha; j\alpha}$ — функции Грина, найденные в (35) и (36). Важно, что данные функции можно представить в виде

$$D_{j\alpha; j\alpha}(q, i\omega_n) = \frac{F_j(\alpha, q, i\omega_n)}{\prod_{k=1}^6 ((i\omega_n)^2 - \omega_k^2(q))}, \quad (44)$$

где $F_j(\alpha, q, i\omega_n)$ — полиномиальная функция переменной $i\omega_n$. Это позволяет перейти в формуле (43) от суммирования по мацубаровским частотам, принимающим значения $\omega_n = 2\pi nT$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), к интегрированию по специальному контуру комплексной переменной $\omega = \omega' + i\omega''$ и переписать выражение для чисел заполнения:

$$N_{jp} = \frac{1}{2N} \sum_{q,k} \frac{(F_j(\alpha, q, \omega_k) + F_j(\alpha, q, -\omega_k)) f_B(\frac{\omega_k}{T})}{\omega_k \prod_{p \neq k} (\omega_p^2 - \omega_k^2)} + \frac{1}{2N} \sum_{q,k} \frac{F_j(\alpha, q, -\omega_k)}{\omega_k \prod_{p \neq k} (\omega_p^2 - \omega_k^2)}, \quad (45)$$

где $q \in [-\pi/4a, \pi/4a]$, $\omega_k(q)$ — k -я ветвь спектра возбуждения SCM-catena; $f_B(\omega/T) = [\exp(\omega/T) - 1]^{-1}$ — функция распределения

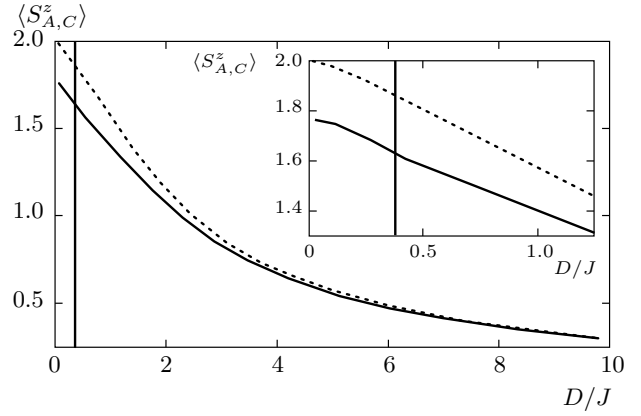


Рис. 5. Зависимость среднего значения магнитного момента высокоспиновых ионов от величины анизотропии в низкотемпературном пределе $T \ll \ll J$. Пунктирными линиями обозначена зависимость $\langle S_{HS}^z \rangle$ от D , рассчитанная в приближении анизотропного среднего поля. Сплошными линиями представлена зависимость, полученная при учете спин-волновых ренормировок одноионных чисел заполнения. Вертикальная линия указывает на значение отношения анизотропии к обмену в SCM-catena $D/J = 3/8$, взятого из экспериментальных данных

Бозе–Эйнштейна. В выражении (45) последнее слагаемое не зависит от температуры и отвечает за квантовые ренормировки чисел заполнения. Последние перенормировки приводят также к изменению среднего значения намагниченности в системе. Анализ показал, что значительная модификация данной величины реализуется только для ионов железа в высокоспиновых состояниях, поэтому в дальнейшем будем рассматривать именно эти ионы железа. Если учесть, что при нулевой температуре квантовые ренормировки испытывают только второе и четвертое из собственных состояний (13) HS-ионов железа, то выражение для среднего значения спинового момента данных ионов в спин-волновом приближении имеет вид

$$\langle S_{A,C}^z \rangle_{s-w} = N_1 \langle \psi_1 | S_{A,C}^z | \psi_1 \rangle + N_2 \langle \psi_2 | S_{A,C}^z | \psi_2 \rangle + N_4 \langle \psi_4 | S_{A,C}^z | \psi_4 \rangle. \quad (46)$$

Отметим, что если бы вычисления квантового сокращения спина проводились бы в среднеполевом приближении, то выражение для $\langle S_{A,C}^z \rangle$ имело бы вид

$$\langle S_{A,C}^z \rangle_{mf} = \langle \psi_1 | S_{A,C}^z | \psi_1 \rangle. \quad (47)$$

Зависимости $\langle S_{A,C}^z \rangle$ для HS-ионов железа от величины анизотропии, рассчитанные на основа-

нии формул (46) и (47), приведены на рис. 5 соответственно сплошными и пунктирными линиями. Сплошными вертикальными линиями отмечены экспериментальные значения анизотропии для SCM-catena. Видно, что при $D/J = 3/8$ средняя проекция спинового момента на ось квантования принимает значение $\langle S_{A,C}^z \rangle \approx 1.63$, при этом более 2/3 от вклада в относительное изменение намагниченности HS-ионов реализуется за счет спин-волновых флуктуаций.

6. ЭФФЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ. ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ОДНОМЕРНОГО МАГНЕТИКА И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ ИЗИНГОВСКИХ ЦЕПОЧЕК

Рассмотренные выше особенности спектра магнитных возбуждений и кривых намагничивания позволяют считать, что при температурах $T \sim J$ магнитные свойства исследуемого соединения могут быть описаны в рамках модели спиновой цепочки с чередующимися псевдоспиновыми моментами $\tilde{S} = 3/2$ и $\sigma = 1/2$, между которыми реализуется обменное взаимодействие изинговского типа. Подтверждением этого могут служить результаты точного расчета для конечного числа узлов, представленные на рис. 6. Сплошные линии отражают температурные зависимости наведенного магнитного момента от величины магнитного поля (при двух ориентаци-

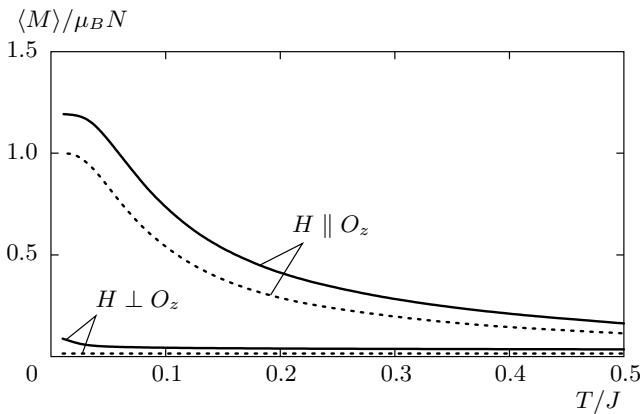


Рис. 6. Температурные зависимости узловой намагниченности $M(T)$ для цепочек из шести узлов при различных ориентациях внешнего магнитного поля. Сплошные линии отвечают расчетам в рамках анизотропной модели Гейзенберга (1) при $D/J = 3/8$, пунктирные — в рамках модели Изинга (48)

ях этого поля) для анизотропной гейзенберговской цепочки из шести узлов, описываемой гамильтонианом (1) для SCM-catena. Пунктирными линиями показаны те же самые зависимости, но рассчитанные на основе обобщенной модели Изинга, описываемой гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_I = J \sum_{f=1}^6 (\tilde{S}_f^z \tilde{S}_{f+1}^z - \mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_f), \quad (48)$$

$$\tilde{S}^z = \text{diag}(2, 1, 0, -1, -2).$$

Из сравнения кривых следует, что в интересующей нас области параметров использование модели Изинга позволяет хорошо воспроизвести свойства SCM-catena как для магнитного поля, приложенного вдоль цепочки, так и для поля, приложенного перпендикулярно цепочке.

Для исследования влияния оптического воздействия на магнитные свойства SCM-catena учтем, что при ММСТ-процессах (рис. 2) высокоспиновые ионы железа переходят в состояние Fe^{III} ($S = 5/2$), а низкоспиновые — в Fe^{II} ($S = 0$). Возникновение таких ионов железа будем моделировать посредством введения в цепочку магнитных примесей, концентрация которых зависит от интенсивности облучения. Дополнительно к этому будем учитывать наличие примесей и дефектов естественного происхождения. При этом существенно, что при описании магнитных свойств соединения будут учитываться характерные времена динамики примесей: как фотоиндуцированных, так и возникающих на технологическом уровне.

Принято считать, что в случае примесей и дефектов естественного происхождения их характерные времена динамики много больше характерных времен динамики магнитной подсистемы. Это означает, что такие дефекты реализуют «замороженный» тип беспорядка [6]. Кроме того, в большинстве одноцепочечных магнетиков подобные включения имеют сравнительно низкую концентрацию ($c \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ на единицу длины цепочки) и потому распределены в цепочках однородно и некоррелированно. В соответствии со сказанным можно считать, что вероятность обнаружения P_N в образце цепочки с числом узлов N подчиняется статистике Пуассона: $P_N = \bar{N}^N e^{-\bar{N}} / N!$. При этом \bar{N} задает среднее число частиц в сегменте цепочки, ограниченном немагнитными примесями.

Для дальнейшего существенно, что при экспериментальных исследованиях светового воздействия на одноцепочечные магнетики облучение продолжалось в течение нескольких часов [8, 25, 26].

За это время фотоиндуцируемые высокоспиновое Fe^{III} - и низкоспиновое Fe^{II} -состояния ионов железа многократно возникают и рекомбинируют. Поэтому, в среднем, каждый ион железа участвует в ММСТ-процессах и, оставаясь на своем месте, изменяет свое состояние вследствие прихода и ухода электронов. Эта особенность может быть отражена путем введения специального статистического ансамбля, в котором его представителями являются спиновые цепочки. В узлах цепочек могут находиться ионы железа в любом из введенных выше четырех спиновых состояний. Такой подход позволяет учитывать в цепочках появление фотоиндуцированных примесей и соответствует описанию магнетиков с «отожженным» типом беспорядка [49]. Введение статистического ансамбля подразумевает установление материального контакта с термостатом, допускающим обмен ионами железа, и, тем самым, моделирующим изменение относительной концентрации пар ионов в различных спиновых состояниях. Наконец, учтем, что вследствие квантовых флуктуаций проекция спинового момента S^z ионов железа в высокоспиновом Fe^{III} -состоянии с полным спином $S = 5/2$ также сокращается до эффективного значения $\tilde{S}_2 \approx 2$.

Принимая во внимание сказанное, получаем модель, которая в атомном представлении отражается гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = \sum_{f=1}^N \left\{ \hat{H}(f, f+1) + \hat{H}(f+1, f) \right\} + \sum_{f=1}^N \left\{ \mu_B H \hat{O}_f + \lambda_1 h_f + \lambda_2 Y_f \right\}, \quad (49)$$

где двухузельные операторы являются суммой двух слагаемых:

$$\hat{H}(f, f+1) = \hat{H}_J(f, f+1) + \hat{H}_V(f, f+1). \quad (50)$$

Операторы $\hat{H}_J(f, f+1)$ описывают обменное взаимодействие изинговского типа между ближайшими магнитоактивными ионами железа

$$\hat{H}_J(f, g) = J_1 \sum_{mM} m M X_f^{mm} Y_g^{MM} + J_2 \sum_{mL} m L X_f^{mm} Z_g^{LL}. \quad (51)$$

При этом операторы X_f^{mm} (Y_f^{MM}) являются хаббардовскими операторами [37] проектирования на векторы гильбертова пространства, соответствующими состояниям ионов железа со спином (псевдоспином)

$S = 1/2$ ($\tilde{S} = 3/2$) и проекцией спина (псевдоспина) на ось квантования $m(M)$. Проекционный оператор Z_f^{LL} соответствует состоянию иона железа в узле f с $\tilde{S}_2 = 2$ и проекцией псевдоспина на ось квантования L . Оператор h_f является хаббардовским оператором проектирования на вектор гильбертова пространства $|f, 0\rangle$, соответствующего нахождению иона железа на узле f в состоянии со спином $S = 0$. Как отмечено выше, состояния, описываемые операторами Z_f^{LL} и h_f , появляются в результате оптического облучения. При этом для HS-ионов железа принималось, что $M = 0.5\{3; 1; -1; -3\}$, $L = \{2; 1; 0; -1; -2\}$.

Двухузельные операторы \hat{H}_V введены для учета корреляции во взаимном расположении ионов железа различного типа (см. рис. 1, 2) и позволяют воспроизвести необходимую последовательность спиновых состояний ионов железа, которая соответствует магнитной структуре SCM-catena. Эти операторы описывают отталкивательное взаимодействие внутри пар высокоспиновых (низкоспиновых) ионов железа, находящихся на ближайших узлах цепочки. В атомном представлении выражение для \hat{H}_V имеет вид

$$\hat{H}_V(f, g) = V (h_f h_g + X_f X_g + Y_f Y_g + Z_f Z_g + h_f X_g + Y_f Z_g), \quad (52)$$

где операторы

$$X_f = \sum_m X_f^{mm}, \quad Y_f = \sum_M Y_f^{MM}, \quad Z_f = \sum_L Z_f^{LL}$$

являются операторами проектирования на подпространства с фиксированными значениями спина или псевдоспина без указания значения его проекции. Параметр V характеризует амплитуду отталкивательного взаимодействия и в конечных вычислениях полагается бесконечно большим.

Первое слагаемое среди одноузельных операторов в (49) отражает зеемановский вклад и в принятых обозначениях

$$\hat{O}_f = g_1 \sum_m m X_f^{mm} + g_2 \sum_M M Y_f^{MM} + g_3 \sum_L L Z_f^{LL}, \quad (53)$$

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

Появление двух последних одноузельных операторов в выражении (49) связано с тем ограничением, что при облучении происходит одновременный

переход пары ионов железа в новые состояния. Математически этот факт отражается тем, что должны выполняться уравнения

$$\langle X_f \rangle = \langle Y_f \rangle, \quad \langle h_f \rangle = \langle Z_f \rangle. \quad (54)$$

Для учета этих условий вводятся два неопределенных множителя Лагранжа λ_1 и λ_2 , позволяющих контролировать среднее число ионов железа в различных спиновых состояниях. Эти множители, как обычно, находятся на конечном этапе вычислений из требования выполнимости соотношений (54).

Вычисление статистической суммы для введенного ансамбля цепочек осуществлялось методом трансфер-матрицы [19, 43–47]. По сравнению с другими способами [48, 49] решения задачи о влиянии отожденного беспорядка на магнитные свойства модели Изинга подход, основанный на технике трансфер-матрицы, позволяет простым образом проводить вычисления как средних

$$\langle A_f^{(\nu)} \rangle_N = \frac{1}{\Xi} \sum_{\alpha=1}^{12} \langle u_\alpha | A^{(\nu)} | u_\alpha \rangle \lambda_\alpha^N, \quad (55)$$

так и корреляционных функций

$$\begin{aligned} \langle A_f^{(\nu_1)} A_{f+1}^{(\nu_2)} \dots A_{f+k-1}^{(\nu_k)} \rangle_N &= \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_k=1}^{12} A_{\alpha_1 \alpha_2}^{(\nu_1)} A_{\alpha_2 \alpha_3}^{(\nu_2)} \dots A_{\alpha_k \alpha_1}^{(\nu_k)} \times \\ &\quad \times \lambda_{\alpha_1}^{N-k} \lambda_{\alpha_2} \dots \lambda_{\alpha_k}, \quad (56) \end{aligned}$$

построенных на операторах $A_f^{(\nu)}$, диагональных в пространстве одноузельных состояний цепочки. Индекс ν нумерует тип одноузельного оператора $A_f^{(\nu)}$. В данной работе в качестве $A_f^{(\nu)}$ будут выбираться линейные комбинации операторов: X_f^{mm} , Y_f^{MM} , Z_f^{LL} и h_f . Величины $|u_\alpha\rangle$ и λ_α — соответственно собственные векторы и собственные значения трансфер-матрицы. При этом $A_{\alpha,\beta}^{(\nu)}$ — матрица оператора $A^{(\nu)}$ в выбранном базисе собственных векторов: $A_{\alpha,\beta}^{(\nu)} = \langle u_\alpha | A^{(\nu)} | u_\beta \rangle$.

При анализе влияния облучения на магнитные свойства SCM-catena концентрация фотонов $n_{h\nu}$, индуцирующих ММСТ-процессы, отождествлялась со средними $n_{h\nu} = \langle h_f \rangle = \langle Z_f \rangle$. Изменение интенсивности облучения моделировалось посредством изменения $n_{h\nu}$, при этом принималось, что без облучения $n_{h\nu} = 0$. Соответственно этому для каждого фиксированного значения интенсивности облучения вычисление средних согласно (55) и (56) проводилось при одновременном решении системы (54).

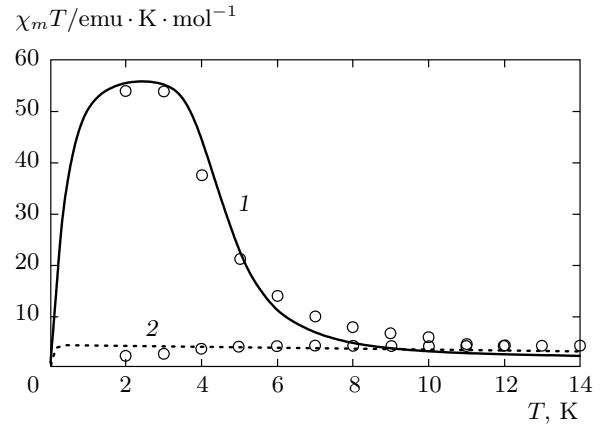


Рис. 7. Модификация температурной зависимости магнитной восприимчивости SCM-catena в отсутствие облучения (сплошная кривая 1 — теория; кружки — эксперимент); при наличии облучения (пунктирная кривая 2 — теория; кружки — эксперимент). Экспериментальные данные взяты из работы [27], расчетные параметры модели определены соотношениями (58)

7. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ. МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Полученные методом трансфер-матрицы выражения для термодинамических средних (55) позволяют в рамках эффективной модели описать экспериментально наблюдаемую модификацию температурной зависимости магнитной восприимчивости SCM-catena под действием оптического облучения. Кроме того, выражения для корреляционных функций (56) дают возможность проанализировать изменение магнитной структуры соединения, когда последнее подвергается облучению. Модификация молярной восприимчивости $\chi_m(T)$ при облучении SCM-catena продемонстрирована на рис. 7. Температурная зависимость $\chi_m(T)$ при заданной концентрации $n_{h\nu}$ вычислялась по формуле

$$\chi_m(T) = N_A \mu_B \frac{\partial}{\partial H} \sum_N \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!} \langle O_f \rangle_N. \quad (57)$$

Оказалось, что наилучшим, с точки зрения совпадения результатов теоретических расчетов по модификации $\chi_m(T)$ с экспериментальными данными, является следующий набор параметров эффективной модели:

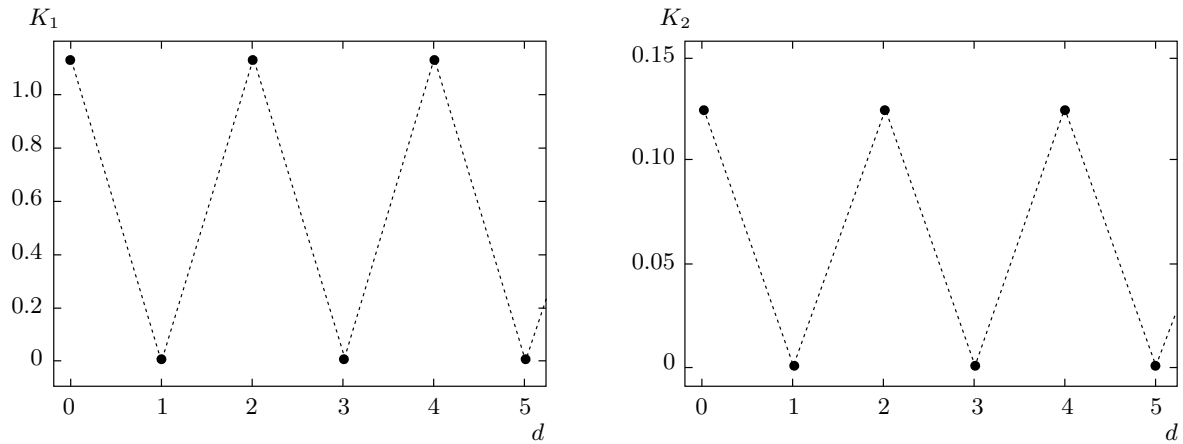


Рис. 8. Зависимости спиновых корреляторов от расстояния d между узлами в случае отсутствия облучения ($n_{hv} = 0$) в низкотемпературном пределе: a — магнитные корреляции рассчитывались для пары высокоспиновых ионов железа $K_1(d) = \langle S_{HS}^z(f)S_{HS}^z(f+d) \rangle$; b — магнитные корреляции рассчитывались для пары низкоспиновых ионов железа $K_2(d) = \langle S_{LS}^z(f)S_{LS}^z(f+d) \rangle$. Характерны для полностью упорядоченной ферримагнитной изинговской цепочки с чередующимися моментами $\tilde{S} = 3/2$ и $\sigma = 1/2$

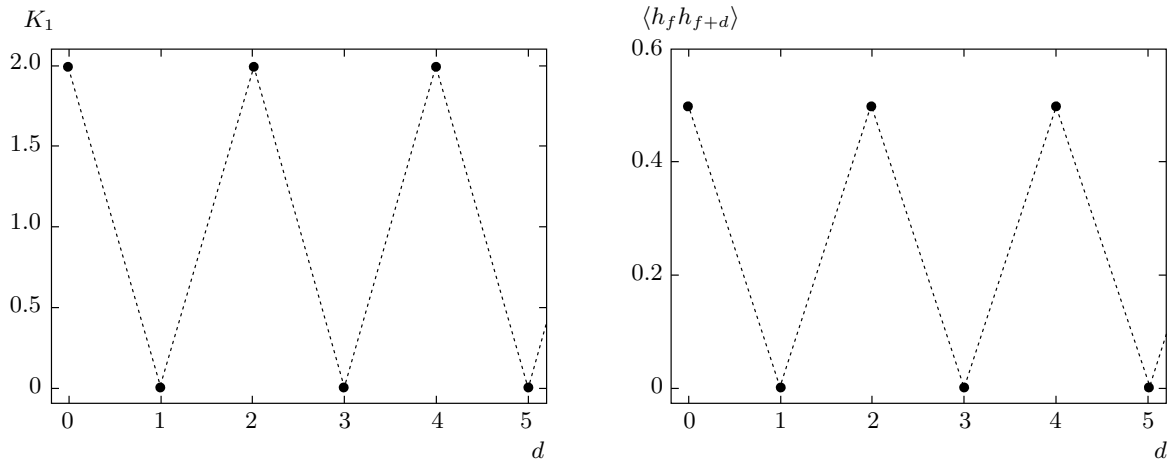


Рис. 9. Зависимости одноузельных корреляторов от расстояния d между узлами в случае сверхсильного облучения ($n_{hv} = 0.5$) в низкотемпературном пределе: a — вычислялся спиновый коррелятор $K_1(d) = \langle S_{HS}^z(f)S_{HS}^z(f+d) \rangle$ между парой высокоспиновых ионов железа; b — вычислялся коррелятор $\langle h_f h_{f+d} \rangle$, характеризующий ионы железа в немагнитных состояниях. Характерны для упорядоченного одномерного набора изолированных магнитных центров с моментами $\tilde{S}_2 = 2$, между которыми располагаются немагнитные центры

$$\begin{aligned}
 J_1 &= 7 \text{ К}, & J_2 &= 15 \text{ К}, \\
 \bar{N} &= 78, & H &= 100 \text{ Э}, \\
 g_1 &= 3.1, & g_2 &= 2.9, & g_3 &= 2.5,
 \end{aligned}
 \tag{58}$$

что хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными о системе [27, 31]:

$$\begin{aligned}
 J &\approx 10 \text{ К}, & g_{1,2,3} &\approx 2, \\
 \bar{N} &\sim 100, & H &\approx 100 \text{ Э}.
 \end{aligned}
 \tag{59}$$

Остановимся на причине указанной выше модификации зависимости $\chi_m(T)T$ при облучении. В отсутствие облучения зависимость $\chi_m(T)T$, изображенная на рис. 7 сплошной линией, является типичной для ансамбля цепочек изинговского типа [43], а возникновение пика при $T \sim J$ указывает на разрушение (возникновение) в системе ближнего магнитного упорядочения. При увеличении интенсивности облучения амплитуда пика уменьшается, что

связано с возникновением ионов железа в состоянии с нулевым спином. Индуцирование таких ионов железа сопровождается разрывом обменных связей в цепочке, а также возникновением в цепочках парамагнитных центров. Последние формируются, когда два ближайших LS-иона железа оказываются в немагнитном состоянии, а находящийся между ними HS-ион железа становится с магнитной точки зрения изолированным. Температурная зависимость восприимчивости ансамбля таких парамагнитных центров, как известно, подчиняется закону Кюри–Вейсса, для которого произведение $\chi_m(T)T$ является постоянной величиной ($T_N = 0$). При достаточно сильной интенсивности облучения вклад в магнитную восприимчивость от данного набора изолированных HS-ионов железа становится доминирующим, и произведение $\chi_m(T)T$ остается практически одинаковым при любой температуре, что и отображается на рис. 7 пунктирной линией.

Такая интерпретация подтверждается, в частности, результатами расчета зависимостей корреляционных функций:

$$\begin{aligned} K_1(d) &= \langle S_{HS}^z(f)S_{HS}^z(f+d) \rangle, \\ K_2(d) &= \langle S_{LS}^z(f)S_{LS}^z(f+d) \rangle \end{aligned} \quad (60)$$

при различных значениях n_{hv} . Входящие в эти функции операторы имеют следующую структуру:

$$\begin{aligned} S_{HS}^z(f) &= \sum_M MY_f^{MM} + \sum_L LZ_L^{LL}, \\ S_{LS}^z(f) &= \sum_m mX_f^{mm}. \end{aligned} \quad (61)$$

На рис. 8 приведены зависимости $K_1(d)$ и $K_2(d)$ от расстояния d между узлами цепочки в отсутствие облучения, когда $n_{hv} = 0$. Функция $K_1(d)$ описывает магнитные корреляции между двумя высокоспиновыми ионами железа, находящимися на узлах цепочки с индексами f и $f + d$. Аналогично, функция $K_2(d)$ описывает пространственные магнитные корреляции низкоспиновых ионов железа. Видно, что $K_1(d)$ ($K_2(d)$) принимает значения равные $0.5\sigma^2$ ($0.5\tilde{S}^2$) при четных d и нуль при нечетных d . При этом происхождение множителя $1/2$ в выражениях при четных d связано с наличием двух сортов ионов железа — высокоспиновых и низкоспиновых. Такая пространственная зависимость спиновых корреляторов свойственна упорядоченной ферримагнитной цепочке с псевдоспиновыми моментами $\sigma = 1/2$ и $\tilde{S} = 3/2$.

Изменение корреляционных функций при облучении, когда $n_{hv} \neq 0$, продемонстрировано на рис. 9,

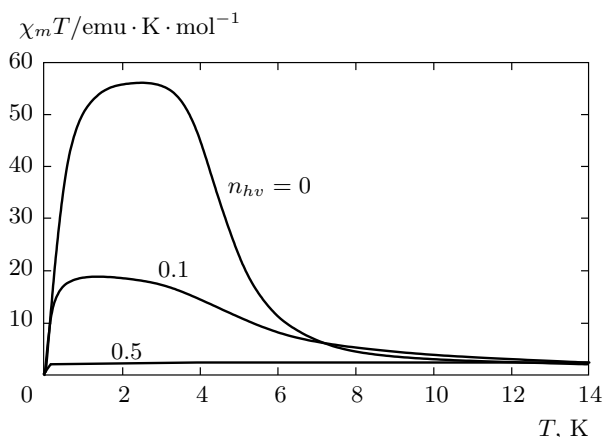


Рис. 10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости системы при различных интенсивностях оптического облучения. Параметры модели приведены в формуле (58)

на котором представлены зависимости корреляторов $K_1(d)$ и $\langle h_f h_{f+d} \rangle$ при высокой интенсивности ($n_{hv} = 0.5$) облучения. Видно, что в данном пределе функции $K_1(d)$ и $\langle h_f h_{f+d} \rangle$ принимают ненулевые значения лишь при нечетных d , которые равны, соответственно $0.5\tilde{S}_2^2$ и $1/2$, где $\tilde{S}_2 = 2$ — псевдоспиновый момент высокоспиновых ионов железа после облучения. Такая зависимость корреляторов отвечает упорядоченному набору изолированных HS-ионов железа, находящихся в фотоиндуцированных спиновых состояниях.

На рис. 10 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости SCM-catena при трех значениях интенсивности оптического облучения: при его отсутствии ($n_{hv} = 0$), при облучении средней интенсивности ($n_{hv} = 0.1$) и при сверхсильном облучении ($n_{hv} = 0.5$). На приведенном рисунке видно, что варьирование в достаточно узких пределах $0 < n_{hv} < 10\%$ концентрации ионов железа, участвующих в ММСТ-процессах, может приводить в рамках сформулированной модели к существенной модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения, изменяя характерный пик данной зависимости в 2–3 раза.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на примере органического четырех- подрешеточного одномерного магнетика catena-[Fe^{II}(ClO₄)₂{Fe^{III}(bpca)₂}]ClO₄ (SCM-catena) с чередующимися высокоспиновыми и низкоспи-

новыми ионами железа, а также со взаимно ортогональной ориентацией плоскостей легкого намагничивания ближайших HS-ионов железа развита квантовая теория анизотропных многоподрешеточных магнетиков. Актуальность исследования спектральных свойств отмеченного одномерного магнетика среди большого разнообразия одноцепочечных магнетиков [6, 7] связана с необходимостью установления изинго-подобного характера спектра элементарных возбуждений и определения возможности описания термодинамических свойств SCM-catena на основе эффективной модели Изинга [30]. При этом на основе известного перераспределения валентных состояний ионов железа при облучении требовалось количественно описать экспериментально наблюдаемое изменение магнитной восприимчивости в SCM-catena.

Теоретическое рассмотрение квантовых свойств многоподрешеточных анизотропных магнетиков проводилось методом диаграммной техники для операторов Хаббарда [32], позволяющим корректно описывать системы с произвольной неэквидистантностью энергетического спектра одноионных состояний. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку в исследованных материалах характерная энергия одноионной анизотропии сравнима по величине с энергией обменного взаимодействия. В этих условиях, как известно, квантовые флуктуации играют существенную роль, а эффекты одноионной анизотропии не могут быть описаны на феноменологическом уровне.

Развитый подход позволил в спин-волновом приближении изучить низкотемпературные свойства SCM-catena. Расчет квантовых флуктуаций осуществлялся на основе учета ренормировок к числам заполнения высокоспиновых состояний ионов железа. Было показано, что для них квантовые флуктуации достаточно сильно ренормируют среднее значение модуля проекции спинового момента $|\langle S^z \rangle|$, уменьшая его с номинального значения $S = 2$ до значения $S \approx 3/2$ (эффект «квантового сокращения спина»).

Полученные в рамках развитой теории спектральные характеристики SCM-catena позволили обосновать экспериментально наблюдаемую аналогию между низкотемпературными магнитными свойствами этого соединения и аналогичными свойствами «легкоосного» или даже изинговского магнетика [30]. Расчет низкотемпературных спектральных свойств соединения показал, что спектр возбуждений SCM-catena близок к спектру возбуждений эффективной модели легкоосного магнетика, у которого параметр одноионной анизотропии типа

«легкая ось» соизмерим с величиной обменного взаимодействия. Более того, оказалось, что для обеих моделей спектр возбуждений характеризуется наличием щели, значительно превышающей ширину спин-волновой зоны. Эти факты обосновывают возможность описания термодинамических свойств рассматриваемого соединения в широком температурном интервале на основе эффективной модели Изинга с псевдоспиновыми моментами $\tilde{S} = 3/2$ и $\sigma = 1/2$.

Непосредственное доказательство возможности перехода к сформулированной модели изинговского типа было продемонстрировано путем сопоставления точных численных расчетов температурной зависимости намагниченности цепочек конечной длины для исходной гейзенберговской модели и для эффективной модели Изинга. Дальнейшее исследование магнитных свойств сформулированной эффективной модели Изинга проводилось с использованием техники трансфер-матрицы. Это позволило проводить точные вычисления как термодинамических средних, так и корреляционных функций системы. Учет дефектов, возникающих на технологическом уровне и эффективно разрывающих цепочку, проводился путем введения ансамбля цепочек конечной длины, среднее число магнитных центров в которых подчиняется статистике Пуассона.

Обобщение такого подхода на случай, когда в системе возникают также магнитные примеси, обусловленные фотоиндуцированными процессами переноса электронов с одного магнитоактивного иона на другой, позволило описать магнитные свойства соединения при наличии внешнего оптического облучения. В частности, была воспроизведена экспериментально наблюдаемая модификация температурной зависимости магнитной восприимчивости SCM-catena при облучении [27]. Ключевым при таком описании являлось введение дополнительного, специального статистического ансамбля изинговских цепочек, на каждом узле которых могут находиться ионы железа как в исходных, так и в фотоиндуцированных спиновых состояниях. При этом для получения правильного чередования ионов железа в различных спиновых состояниях были введены эффективные немагнитные взаимодействия типа кулоновского отталкивания. Применение для такого статистического ансамбля метода трансфер-матрицы позволило также рассчитывать различные корреляционные функции системы и проследить за модификацией магнитной структуры соединения при облучении.

Отметим также, что развитый в работе метод

не ограничен исследуемым соединением, а может быть применен для описания экспериментально наблюдаемой модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости под действием облучения и в других одноцепочечных магнетиках [8, 25, 26].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-02-00523, 14-02-31237, 15-42-04372).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Ненулевые поперечные и продольные параметры представления $\gamma_{\parallel}(p, q) = \gamma_{\parallel}^*(q, p) = \langle \psi_p | S^z | \psi_q \rangle$; $\Gamma_{\parallel}(p) = \langle \psi_p | S^z | \psi_p \rangle$; $\gamma_{\perp}(p, q) = \langle \psi_p | S^+ | \psi_q \rangle$; $\Gamma_{\perp}(p) = \langle \psi_p | S^+ | \psi_p \rangle$ для ионов железа, находящихся в высокоспиновых состояниях, имеют вид

$$\begin{aligned} \gamma_{\perp}(1, 2) &= 2 \cos \alpha \cos |\beta| \cos |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} e^{i(\nu-\kappa)} \sin |\beta| \sin |\Omega|, \\ \gamma_{\perp}(2, 1) &= 2 e^{i\kappa} \sin \alpha \cos |\beta| \sin |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} e^{-i\nu} \sin |\beta| \cos |\Omega|, \\ \gamma_{\perp}(1, 4) &= -2 e^{-i\kappa} \cos \alpha \cos |\beta| \sin |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} e^{i\nu} \sin |\beta| \cos |\Omega|, \\ \gamma_{\perp}(4, 1) &= 2 \sin \alpha \cos |\beta| \cos |\Omega| - \\ &\quad - \sqrt{6} e^{-i(\nu-\kappa)} \sin |\beta| \sin |\Omega|, \\ \gamma_{\perp}(2, 3) &= -2 (e^{i(\nu+\kappa)} \sin \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| - \\ &\quad - e^{-i(\delta-\kappa)} \cos \alpha \sin |\gamma|) \sin |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} \cos |\beta| \cos |\gamma| \cos \Omega, \\ \gamma_{\perp}(3, 2) &= -2 (e^{-i\nu} \cos \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| + \\ &\quad + e^{i\delta} \sin \alpha \sin |\gamma|) \cos |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} e^{-i\kappa} \cos |\beta| \cos |\gamma| \sin \Omega, \\ \gamma_{\perp}(2, 5) &= 2 (e^{i(\delta+\nu-\kappa)} \sin \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| + \\ &\quad + e^{-i\kappa} \cos \alpha \cos |\gamma|) \sin |\Omega| - \\ &\quad - \sqrt{6} \cos |\beta| \sin |\gamma| \cos \Omega, \\ \gamma_{\perp}(5, 2) &= 2 (e^{i(\delta+\nu)} \cos \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| - \\ &\quad - \sin \alpha \cos |\gamma|) \cos |\Omega| - \\ &\quad - \sqrt{6} e^{i(\delta+\kappa)} \cos |\beta| \sin |\gamma| \sin \Omega, \\ \gamma_{\perp}(3, 4) &= 2 (e^{-i(\nu+\kappa)} \cos \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| + \\ &\quad + e^{i(\delta-\kappa)} \sin \alpha \sin |\gamma|) \sin |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} \cos |\beta| \cos |\gamma| \cos \Omega, \\ \gamma_{\perp}(4, 3) &= -2 (e^{i\nu} \sin \alpha \sin |\beta| \cos |\gamma| - \\ &\quad - e^{-i\delta} \cos \alpha \sin |\gamma|) \cos |\Omega| - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\quad - \sqrt{6} e^{i\kappa} \cos |\beta| \cos |\gamma| \sin \Omega, \\ \gamma_{\perp}(4, 5) &= 2 (e^{i(\delta+\nu)} \sin \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| + \\ &\quad + \cos \alpha \cos |\gamma|) \cos |\Omega| + \\ &\quad + \sqrt{6} e^{i(\delta+\kappa)} \cos |\beta| \sin |\gamma| \sin \Omega, \\ \gamma_{\perp}(5, 4) &= -2 (e^{-i(\delta+\nu+\kappa)} \cos \alpha \sin |\beta| \sin |\gamma| - \\ &\quad - e^{-i\kappa} \sin \alpha \cos |\gamma|) \sin |\Omega| - \\ &\quad - \sqrt{6} e^{i\delta} \cos |\beta| \sin |\gamma| \cos \Omega, \\ \gamma_{\parallel}(1, 3) &= -e^{-i\nu} \cos 2\alpha \sin 2\beta \cos \gamma - \\ &\quad - 2 e^{-i\delta} \sin 2\alpha \cos \beta \sin \gamma, \\ \gamma_{\parallel}(1, 5) &= e^{-i(\delta+\nu)} \cos 2\alpha \sin 2\beta \sin \gamma - \\ &\quad - 2 \sin 2\alpha \cos \beta \cos \gamma, \\ \gamma_{\parallel}(3, 5) &= -e^{i\delta} \cos 2\alpha (1 + \sin^2 \beta) \sin 2\gamma + \\ &\quad + 2 e^{i\delta} \sin 2\alpha \sin \beta [e^{-i(\nu+\delta)} \cos^2 \gamma - \\ &\quad - e^{i(\nu+\delta)} \sin^2 \gamma], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\parallel}(2, 4) &= -\cos \kappa \sin 2\Omega, \\ \Gamma_{\parallel}(1, 1) &= 2 \cos 2\alpha \cos^2 \beta, \\ \Gamma_{\parallel}(2, 2) &= \cos 2\Omega, \\ \Gamma_{\parallel}(4, 4) &= -\cos 2\Omega, \\ \Gamma_{\parallel}(3, 3) &= 2 \cos 2\alpha (\sin^2 \beta \cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma), \\ \Gamma_{\parallel}(5, 5) &= 2 \cos 2\alpha (\sin^2 \beta \sin^2 \gamma - \cos^2 \gamma) - \\ &\quad - 2 \cos(\nu + \delta) \sin 2\alpha \sin \beta \sin 2\gamma. \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{12}(q, \omega) &= -8 \left(\frac{J}{2}\right)^7 z_B^2(\omega) z_B^2(-\omega) (z_A(\omega) w(\omega) - \\ &\quad - z_A^2(\omega) z_A^2(-\omega)) \cos^4(2q) + \\ &\quad + 4 \left(\frac{J}{2}\right)^5 z_B(\omega) z_B(-\omega) (z_B(-\omega) w^2(\omega) - \\ &\quad - z_A^2(\omega) z_B(\omega) - 2 z_A(\omega) z_A(-\omega) z_B(\omega)) \cos^2(2q) + \\ &\quad + \left(\frac{J}{2}\right)^3 (4 z_A(\omega) z_B(\omega) z_B(-\omega) + 2 z_A(-\omega) z_B^2(\omega) \times \\ &\quad \times \cos^2(2q)) - \left(\frac{J}{2}\right) z_B(-\omega), \quad (62) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{52}(q, \omega) &= -8 \left(\frac{J}{2}\right)^7 z_B^2(\omega) z_B^2(-\omega) w(\omega) \times \\ &\quad \times (z_A(\omega) z_A(-\omega) - w_A(\omega)^2) \cos^4(2q) + \\ &\quad + 4 \left(\frac{J}{2}\right)^5 z_B(\omega) z_B(-\omega) w(\omega) (z_A(\omega) z_B(\omega) + \end{aligned}$$

$$+ z_A(-\omega)z_B(-\omega) \cos^2(2q) - \left(\frac{J}{2}\right)^3 2z_B(\omega)z_B(-\omega)w(\omega) \cos^2(2q), \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{21}(q, \omega) = & 8 \left(\frac{J}{2}\right)^7 z_B(\omega)z_B(-\omega) \times \\ & \times (w^2(\omega) - z_A(\omega)z_A(-\omega))^2 \cos^4(2q) - \left(\frac{J}{2}\right) z_A(-\omega) + \\ & + 4 \left(\frac{J}{2}\right)^5 z_B(\omega) (2z_A(\omega)z_B(\omega) + z_A(-\omega)z_B(-\omega)) \times \\ & \times (w^2(\omega) - z_A(\omega)z_A(-\omega)) \cos^2(2q) + \\ & + \left(\frac{J}{2}\right)^3 [4z_A(\omega)z_A(-\omega)z_B(\omega) + \\ & + 2(z_A^2(-\omega)z_B(-\omega) - w^2(\omega)z_B(\omega)) \cos^2(2q)], \quad (64) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{61}(q, \omega) = & i \left(\frac{J}{2}\right)^3 \times \\ & \times (z_A(\omega)z_B(\omega) - z_A(-\omega)z_B(-\omega)) \sin(4q). \quad (65) \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Смирнов, В. Н. Глазков, ЖЭТФ **132**, 984 (2007).
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. Buchner, Phys. Rev. Lett. **98**, 077202 (2007).
3. L. E. Svistov, T. Fujita, H. Yamaguchi, S. Kimura, K. Omura, A. Prokofiev, A. I. Smirnov, Z. Honda, and M. Hagiwara, JETP Lett. **93**, 21 (2011).
4. L. A. Prozorova, S. S. Sosin, L. E. Svistov, N. Buttgen, J. B. Kemper, A. P. Reyes, S. Riggs, A. Prokofiev, and O. A. Petrenko, Phys. Rev. B **91**, 174410 (2015).
5. L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, and D. Gatteschi, J. Mater. Chem. **18**, 4750 (2008).
6. C. Coulon, H. Miyasaka, and R. Clerac, Struct. Bonding **122**, 163 (2006).
7. W.-X. Zhang, R. Ishikawa, B. Breedlove, and M. Yamashita, RSC Advances **3**, 3772 (2013).
8. T. Liu, H. Zheng, S. Kang et al., Nat. Comm. **4**, 2826 (2013).
9. O. V. Billoni, V. Pianet, and D. A. Vindigni Pescia, Phys. Rev. B **84**, 064415 (2011).
10. R. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
11. L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M. A. Novak, M. G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli, and A. Vindigni, Phys. Rev. Lett. **92**, 207204 (2004).
12. C. Coulon, R. Clerac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, and H. Miyasaka, Phys. Rev. B **69**, 132408 (2004).
13. A. Vindigni, L. Bogani, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Rettori, and M. A. Novak, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 297 (2004).
14. Ю. Б. Кудасов, ЖЭТФ **137**, 406 (2010).
15. M. G. Pini and A. Rettori, Phys. Rev. B **76**, 064407 (2007).
16. C. Coulon, R. Clerac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa, and H. Miyasaka, Phys. Rev. B **76**, 214422 (2007).
17. A. Vindigni and M. G. Pini, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 236007 (2009).
18. 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).
19. S. Sahoo, J.-P. Sutter, and S. Ramasesha, J. Stat. Phys. **147**, 181 (2012).
20. Ю. Б. Кудасов, А. С. Коршунов, В. Н. Павлов, Д. А. Маслов, УФН **182**, 1249 (2012).
21. M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, and H. Oshio, Coord. Chem. Rev. **251**, 2606 (2007).
22. P. Gamez, J. S. Costa, M. Quesada, and G. Aromi, Dalton Trans. **38**, 7845 (2009).
23. B. Weber and E.-G. Jaeger, Eur. J. Inorg. Chem. **4**, 465 (2009).
24. M. A. Halcrow, Chem. Soc. Rev. **40**, 4119 (2011).
25. T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, and O. Sato, J. Amer. Chem. Soc. **132**, 8250 (2010).
26. N. Hoshino, F. Iijima, G. Newton et al., Nat. Chem. **4**, 921 (2012).
27. M. Yamashita, T. Kajiwara, Yu. Kaneko, M. Nakano, Sh. Takaiishi, T. Ito, H. Nojiri, N. Kojima, and M. Mito, *Presentation at Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnets* (2005).
28. E. Heintze, F. El Hallak, C. Claud, A. Rettori, M. G. Pini, F. Totti, M. Dressel, and L. Bogani, Nat. Mater. Lett. **12**, 202 (2013).

29. T. Kajiwara, M. Nakano, Yu. Kaneko, Sh. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Yu. Ono, and N. Kojima, *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, 10150 (2005).
30. T. Kajiwara, H. Tanaka, and M. Yamashita, *Pure Appl. Chem.* **80**, 2297 (2008).
31. T. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, Sh. Takaishi, Ya. Nakazawa, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **49**, 8358 (2010).
32. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **68**, 207 (1975).
33. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, *ФНТ* **11**, 951 (1985).
34. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **88**, 550 (1985).
35. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, *ТМФ* **76**, 143 (1988).
36. В. И. Бутрим, Б. А. Иванов, Ю. А. Фридман, *ФНТ* **38**, 507 (2012).
37. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, Изд-во УРСС, Москва (2004).
38. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
39. О. А. Космачев, Ю. А. Фридман, Е. Г. Галкина, Б. А. Иванов, *ЖЭТФ* **147**, 320 (2015).
40. E. G. Galkina, V. I. Butrim, Yu. A. Fridman, B. A. Ivanov, and F. Nori, *Phys. Rev. B* **88**, 144420 (2013).
41. В. В. Вальков, В. А. Мицкан, Г. А. Петраковский, *ЖЭТФ* **129**, 143 (2006).
42. В. В. Вальков, С. В. Аксенов, Е. А. Уланов, *ЖЭТФ* **146**, 144 (2014).
43. Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике*, Мир, Москва (1985).
44. L. Bogani et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207204 (2004).
45. F. A. Kassan-Ogly, *Phase Transitions* **72**, 223 (2000).
46. A. Vindigni et al., *Appl. Phys. A* **82**, 385 (2006).
47. K. Bernot et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134419 (2009).
48. А. А. Лушников, *ЖЭТФ* **56**, 215 (1968).
49. А. К. Аржников, А. В. Ведяев, *ФНТ* **8**, 1186 (1982).