

Работа выполнена на кафедре общей физики и магнитоупорядоченных сред физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Физический факультет

Научные руководители	доктор физико-математических наук, профессор А.К. Звездин доктор физико-математических наук, в.н.с. А.М. Тишин
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор А.И. Попов кандидат физико-математических наук, ассистент. А.П. Пятаков
Ведущая организация	Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

На правах рукописи

МИЩЕНКО Александр Сергеевич

**СПИНОВЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ
СТРУКТУРАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ
СИЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Защита состоится “16” февраля 2006 года в 15:30 часов на заседании диссертационного совета К 501.001.02 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан “___” _____ 200__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 501.001.02,
кандидат физико-математических наук

И. А. Никанорова

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2005

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В последнее время наноразмерные магнитные материалы привлекают значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Действительно, так называемые мезоскопические молекулы или молекулярные магниты являются связующим звеном между объектами с сильно выраженными квантовыми свойствами и объектами, которые можно описать классическими методами. Примером является квантовое туннелирование молекулы $Mn_{12}Ac$ из одного магнитного состояния в другое, сопровождающееся характерными ступеньками на зависимости намагниченности от магнитного поля. Наличие нескольких квантовых состояний, которые можно фиксировать при определенных условиях и переходы между которыми можно индуцировать приложением определенного магнитного поля, открывает новые возможности для построения так называемых «квантовых компьютеров».

Настоящая диссертация посвящена исследованию магнитоиндуцированных фазовых переходов в наноразмерных материалах. Объектами исследования являются молекулярные магниты Fe_{30} , $Mn_{12}Ac$, наноразмерный комплекс Co , а также металлический Se , на котором была опробирована модель на основе гамильтониана Андерсона с учетом взаимодействия Фаликова-Кимбала при конечных температурах и магнитных полях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое исследование спиновых фазовых переходов в молекулярных магнитах методом мультипольного разложения:

- обнаружен первый объект, магнитное состояние которого характеризуется октупольным магнитным моментом - высокосимметричная молекула Fe_{30} ;

- аномальное поведение компонент октупольного момента молекулы Fe_{30} , критические значения магнитных полей.

2. Теория спиновых фазовых переходов, индуцированных сильным магнитным полем в широком интервале температур в материалах с нестабильной валентностью на основе гамильтониана Андерсона с учетом взаимодействия Фаликова - Кимбала на примере $\alpha - \gamma$ перехода в металлическом Se , в том числе:

- зависимость числа магнитных электронов на один ион Se от магнитного поля и температуры, влияние на переход величины гибридизационного параметра;

- зависимость намагниченности от магнитного поля и температуры, величина скачка намагниченности при фазовом переходе;

- фазовая диаграмма металлического Se в переменных магнитное поле – температура.

3. Теория спиновых фазовых переходов в наноразмерном комплексе Co в рамках модели свободных магнитных моментов.

- значения критических магнитных полей перехода при температуре $T = 4.2$ К для комплексов с различными типами лигандов;

- зависимость намагниченности от магнитного поля при различных температурах для систем с различными лигандами;

- величина скачков намагниченности комплекса Co для различного типа лигандов, предварительная рекомендация к проведению эксперимента в мегагауссных полях.

4. Модель спинового фазового перехода в комплексе Co , построенная на микроскопической теории. За основу взят Андерсоновский гамильтониан примесной модели металла с учетом фактора Франка – Кондона:

- критическое значение магнитного поля индуцированного магнитным полем фазового перехода для $T = 4.2$ К;

- сопоставление результатов микроскопической теории и теории на основе свободных магнитных моментов,

окончательная рекомендация к осуществлению мегагауссного эксперимента на комплексе Co.

5. Интерпретация полученных экспериментальных результатов по комплексу Co, в том числе:

- модификация модели свободных магнитных моментов для учета особенностей комплексов Co, фактически используемых в экспериментах;

- оценка величины скачка энтропии при магнитоиндуцированном фазовом переходе в комплексе, изменения энергии основного состояния высокоспиновой и низкоспиновой фаз.

6. Разработка теоретических основ рабочего тела магнитного рефрижератора на основе высокоспиновых молекулярных магнитов $Mn_{12}Ac$:

- оценка величины скачка энтропии при изменении приложенного магнитного поля,

- оценка перспективности новых мезоскопических магнитных материалов с большим значением спина,

- сравнение классической и квантовой моделей вычисления магнитных и магнитотепловых свойств молекул с большим спином.

Структура работы

Работа состоит из введения, 4х глав, приложения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах и включает 42 рисунка. Список цитируемой литературы включает 81 источник.

Литературный обзор приведен в Главе 1. В нем описаны основные характеристики наноразмерных материалов, а также материалов с переходной валентностью, используемые в расчетах и дальнейшем изложении.

Далее по тексту в этом параграфе автореферата вкратце дан обзор оригинальных результатов, лежащих в основе данной диссертации. В Главе 2 проведено исследование молекулярного магнита Fe_{30} методом мультипольного разложения.

Магнитный остов молекулы составляют 30 ионов Fe^{3+} , находящиеся в вершинах икосидодекаэдра (см. рис. 1). Все вершины икосидодекаэдра можно покрасить в три разных цвета так, чтобы ни одна пара ближайших соседей не имела одинаковый цвет (т.н. трехцветность икосидодекаэдра). Физически это можно интерпретировать компланарностью всех 30 спинов Fe^{3+} и возможностью разбить их на 10 групп по 3 спина, находящихся под углом 120° друг к другу (см. рис. 2). Таким образом, задача о распределении спиновой плотности по молекуле во внешнем магнитном поле сводится к рассмотрению системы из 3 антиферромагнитно взаимодействующих спинов.

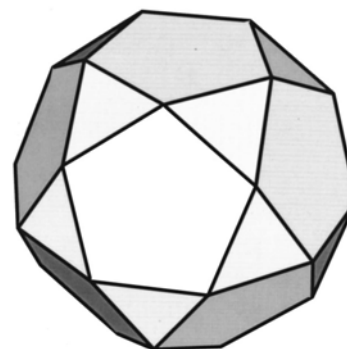


Рис. 1. 30 ионов Fe^{3+} молекулы $Mo_{72}Fe_{30}$ находятся в вершинах икосидодекаэдра, составленного из 20 треугольников и 12 пятиугольников.

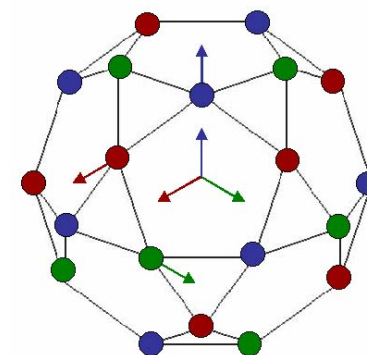


Рис. 2. Схематичное изображение молекулы Fe_{30} . Кругами обозначены магнитные ионы Fe^{3+} . Три возможных направления спина обозначены красным, синим и зеленым цветами.

Как показывают вычисления, первым магнитным моментом молекулы с отличными от нуля компонентами является октупольный момент. Таким образом, Fe_{30} видимо является самым симметричным магнитным объектом, синтезированным на настоящий момент. Выражение для октупольного магнитного момента имеет вид:

$$(M_3)_{\alpha\beta\gamma} = 3\mu_B \sum_i g_i s_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma}, \quad (1)$$

где $\{\alpha, \beta, \gamma\} = 1..3$ (таким образом, октупольный момент имеет 9 компонент, однако не все из них являются независимыми друг от друга), μ_B – магнетон Бора, i – номер спина в молекуле, g_i – фактор Ланде для i -го спина, $s_{i\alpha}$ – соответствующая компонента i -го спина, $r_{i\beta}$ – соответствующая компонента радиус – вектора i -го спина.

Распределение спиновой плотности в молекуле Fe_{30} было найдено исходя из (а) «трехцветности» икосидодекаэдра, в вершинах которой находятся ионы Fe^{3+} и (б) Гайзенберговского гамильтониана для описания взаимодействия между соседствующими ионами Fe^{3+} . Было приведено общее решение соответствующего гамильтониана во внешнем магнитном поле, а также рассмотрен ряд частных случаев: магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости спинов (угол отклонения спинов от плоскости поля θ_{\perp} , рис. 3, а), магнитное поле сонаправлено с одним из спинов (угол отклонения двух других спинов от положения

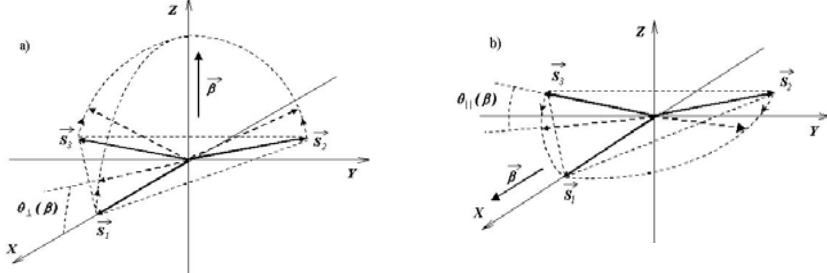


Рис. 3. Две из рассмотренных геометрий полного намагничивания молекулы Fe_{30} : (а) поле \vec{B} перпендикулярно плоскости, параллельной спином и (б) поле сонаправлено с одним из спинов.

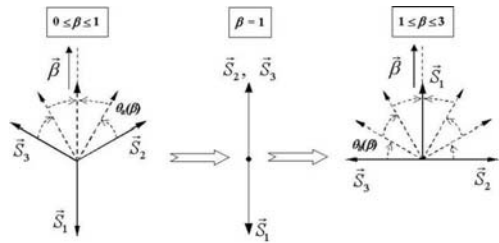


Рис. 4. Рассмотренный процесс полного намагничивания с учетом переворота одного из спинов (S_1 в данном случае).

равновесия при отсутствии поля - θ_{\parallel}) и магнитное поле направлено противоположно одному из спинов (рис. 4). В последнем случае процесс намагничивания описывается двумя параметрами, зависящими от магнитного поля - θ_a и θ_b . Ниже приведена зависимость указанных параметров от магнитного поля, вычисленная из Гайзенберговского гамильтониана для трех антиферромагнитно взаимодействующих спинов:

$$\theta_{\perp}(\beta) = \frac{\pi}{2}\beta, \quad \theta_{\parallel,b}(\beta) = \arcsin \frac{\beta-1}{2} + \frac{\pi}{6}, \quad (2)$$

$$\theta_a(\beta) = \arcsin \frac{\beta+1}{2} - \frac{\pi}{6},$$

где безразмерное магнитное поле $\beta = g\mu_B B / 2JS$ изменяется от 0 до насыщения $\beta = 3$, μ_B – магнетон Бора, J – обменный

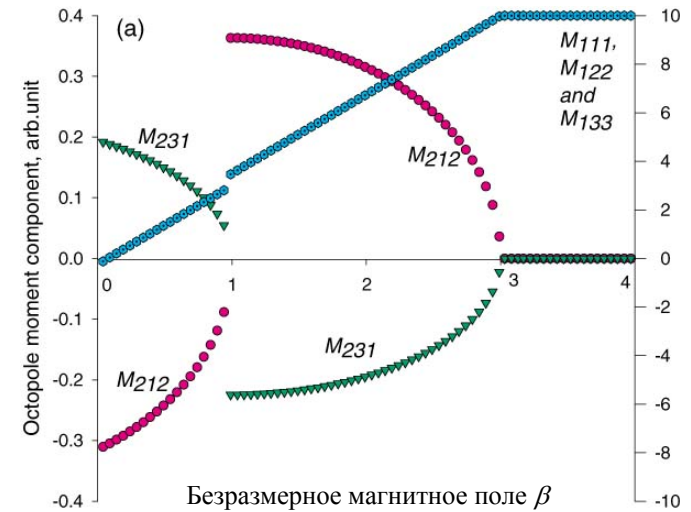


Рис. 5. Характерные зависимости компонент октупольного момента от магнитного момента в случае в поле, направленном противоположно одному из спинов. В магнитном поле $\beta = 1$ наблюдается скачок некоторых компонент октупольного момента при плавном поведении дипольного момента.

интеграл, $S = 5/2$ – спин иона Fe^{3+} . Обратите внимание, что вторая формула описывает два параметра - $\theta_j(\beta)$ и $\theta_b(\beta)$.

Интересным результатом моделирования является аномальное поведение некоторых компонент октаэдрического момента (M_{212} , M_{231} на рис. 5) при непрерывном линейном росте намагниченности молекулы вплоть до насыщения. Для измерения величин компонент октаэдрического момента необходимо магнитное поле октаэдрической симметрии. Взаимодействие октаэдрического момента с полем описывается соотношением $W = -(1/6)(M_3)_{\alpha\beta\gamma} B_{\gamma\beta\alpha}$, где $B_{\gamma\beta\alpha} = \nabla_\gamma \nabla_\beta B_\alpha$ и используется Декартова система координат, ∇_γ и ∇_β - операторы Лапласа для пространственных производных и B_α - соответствующая компонента внешнего магнитного поля.

Обоснованность применению классической модели антиферромагнитно взаимодействующих магнитных моментов, что вообще говоря является побочным результатом исследования магнитокалорических свойств молекулы $Mn_{12}As$, обсуждается в приложении текста диссертации.

В Главе 3 диссертации построена теория магнитоиндуцированного спинового фазового перехода в металлическом Се при нулевой и конечной температурах. Модель основана на гамильтониане Андерсона с учетом взаимодействия Фаликова – Кимбала. Никаких подгоночных параметров использовано не было. Металлический Се является удобным объектом для разработки метода изучения спиновых фазовых переходов в наноразмерных объектах, что связано со строением его зонной структуры (α -Се – на рис. 6, а и γ -Се – на рис. 6, б). Все параметры зонной структуры взяты из литературы, их величины составляют $W_e = 2.72$ eV, $W_h = 5.44$ eV, $\Delta = 0.118$ eV, $G = 0.44$ eV, $\Gamma = 30-60$ meV, $U = 6-7$ eV. Структура α -Се содержит электроны проводимости гибридованных Блоховских состояний s - и d -типа (I-band на рис. 6, а) и локализованные магнитные уровни f -электронов, которые практически не заполнены. В

γ -Се зона проводимости поднята (или f -уровень опущен) взаимодействием между электронами проводимости и f -электронами Gn_i . Это приводит к занятию магнитных f -состояний и появлению n_h дополнительных дырок в зоне проводимости. Условие электронейтральности, т.е. $n_i = n_h$, будет использовано при расчетах для получения самосогласованного уравнения с целью определения критического поля B_C . s - f гибридизация приводит к уширению f -уровня (см. рис. 6, б). Состояния с более чем одним электроном на f -уровне (или квантовосмешанные состояния с различными проекциями орбитального момента) не запрещены, но имеют значительно большую энергию ввиду Кулоновского отталкивания U . На плотности f -состояний на рис. 6 проекция орбитального момента имеет значение $m = 5/2$. В отсутствие магнитного поля это необязательно, и данное состояние может быть занято электроном с любой из $(2J + 1)$ проекций момента в соответствии с распределением Больцмана. Аналогичная зонная структура наблюдается во многих наноразмерных материалах, например в наноразмерном комплексе Со, речь о котором пойдет ниже.

Гамильтониан системы, учитывающий все перечисленные взаимодействия, имеет вид:

$$H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \sum_i \sum_{m=-J, \dots, J} E_{im} c_{im}^+ c_{im} + \frac{G}{N} \sum_{\vec{k}; i, m} c_{im}^+ c_{im} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}; i, m} (a_{\vec{k}}^+ c_{im} + H.C.) + \frac{U}{2} \sum_{i, m, m'} c_{im}^+ c_{im} c_{im'}^+ c_{im'}, \quad (3)$$

где $a_{\vec{k}}$ ($a_{\vec{k}}^+$), c_{im} (c_{im}^+) – операторы уничтожения (рождения) электронов проводимости в состоянии с волновым вектором $|\vec{k}\rangle$ и f -электронов на i -ом ионе соответственно. Первое слагаемое в (3) соответствует электронам проводимости, второе – локализованным f -электронам. Третье слагаемое описывает прямое Кулоновское взаимодействие локализованных и делокализованных

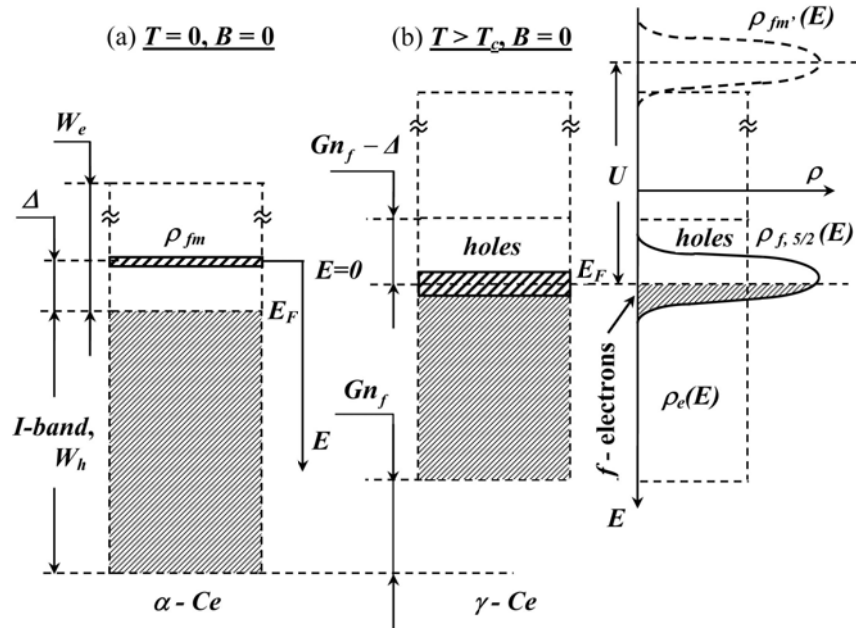


Рис. 6. Зонная структура металлического Се в области $\alpha - \gamma$ перехода.

электронов (модель Фаликова-Кимбала), четвертое описывает $s-f$ гибридизацию, пятое – Кулоновское отталкивание f -электронов на одном атоме Се. Базисная волновая функция получена из первого и второго слагаемых гамильтониана (3), возбуждение описывается третьим и четвертым слагаемыми.

Уравнения движения функций Грина электронов проводимости и локализованных электронов имеют вид:

$$G_{im,i'm'} \left(w - E_{im} - \frac{G}{N} \sum_{\bar{k}} \langle a_{\bar{k}}^+ a_{\bar{k}} \rangle \right) - \sum_{\bar{k}} V_{\bar{k},im}^* G_{\bar{k},i'm'} = \delta_{im,i'm'},$$

$$G_{\bar{k},i'm'} \left(w - \varepsilon_{\bar{k}} - \frac{G}{N} \sum_{im} \langle c_{im}^+ c_{im} \rangle \right) - \sum_{im} V_{\bar{k},im} G_{im,i'm'} = 0,$$
(4)

где $G_{im,i'm'} = \langle\langle c_{im} c_{i'm'}^+ \rangle\rangle_w$, $G_{\bar{k},i'm'} = \langle\langle a_{\bar{k}} c_{i'm'}^+ \rangle\rangle_w$ - функции Грина в w -представлении. Взаимодействие Фаликова-Кимбала используется далее в упрощенном виде:

$\langle c_{im}^+ c_{im} a_{\bar{k}}^+ a_{\bar{k}} \rangle \approx \langle c_{im}^+ c_{im} \rangle \langle a_{\bar{k}}^+ a_{\bar{k}} \rangle$, что можно рассматривать как первое приближение.

Самосогласованное уравнение для получения зависимости количества магнитных электронов на ионе Се в зависимости от температуры и приложенного магнитного поля в приближении Хартри-Фока можно получить при учете условия электронейтральности (количество дырок в зоне проводимости в γ -фазе должно быть равно количеству электронов в α -фазе). Детальный расчет при конечных температурах с использованием диаграмм Фейнмана дает результат:

$$n_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Im} \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma}{2\pi k_B T} - i \frac{\Delta - \left(2G - \frac{1}{\rho} \right) n_i - k_B T \ln Z}{2\pi k_B T} \right),$$
(5)

где $\text{Im} \Psi = \text{Im} \left(\frac{d \ln \Gamma(x)}{dx} \right)$ - мнимая часть дигаммы функции

Эйлера, $\Gamma(x)$ - гамма функция Эйлера, Z – статистическая сумма магнитного момента с $J=5/2$ и $g_J=6/7$ во внешнем магнитном поле, G , ρ и Γ – параметры, однозначно определяемые из гамильтониана (3) и известные из независимых экспериментов.

Особый интерес представляет выражение для намагниченности в зависимости от магнитного поля и температуры. Основной вклад в намагниченность вносят локализованные f -электроны с $J=5/2$ и $g_J=6/7$ и соответственно шестью возможными проекциями момента $m = -5/2 \dots 5/2$ (через единицу). Состояния с разными проекциями момента m вносят вклад в состояние с наименьшей энергией при конечных температурах по распределению Больцмана. Квантового смешения состояний с различными m не происходит. Действительно, рассмотрим выражение для точной функции Грина $G_m(w)$ f -электронов

как решение уравнения Дайсона с учетом энергии отталкивания f - электронов на одном ионе Се:

$$G_m(w) = \{G_{m,0}^{-1}(w) - \Sigma_m(G)\}^{-1}, \quad (6)$$

где $\Sigma_m(G)$ – собственная энергия, которую в Хартри-Фоковском приближении можно представить диаграммами Фейнмана на рис. 7.

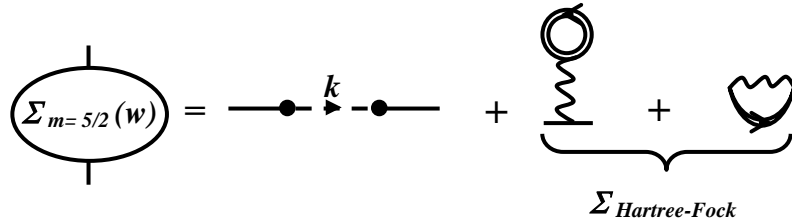


Рис. 7. Приближение Хартри-Фока для собственной энергии.

Согласно диаграмме, собственная энергия f - электрона выражается следующим соотношением:

$$\Sigma_m(w) = \Sigma_{Hybrid}(w) + \Sigma_{Hartree-Fock}, \quad (7)$$

где

$$\Sigma_{Hybrid}(w) = \sum_k \frac{|V(\vec{k})|^2}{w - \varepsilon_{\vec{k}} - i\delta} \approx i\Gamma, \quad (8)$$

$$\Gamma = \pi |V|^2 \sum_{\vec{k}} \delta(w - \varepsilon_{\vec{k}}) = \pi \rho_i(w) |V|^2,$$

и Хартри-Фоковский вклад с учетом конечности величины U в энергию имеет вид

$$\Sigma_{Hartree-Fock} = U \sum_{m=-5/2}^{3/2} n_{im}. \quad (9)$$

Энергия f -электронов есть полюса функции Грина $G_i(w)$, так что квантово - смешанные состояния с различными (и отличными от нуля) n_{im} намного выше по энергии даже если

$$\sum_{m=-5/2}^{3/2} n_{im} < 1 \quad (10)$$

ввиду большого Кулоновского взаимодействия f - электронов.

Итак, намагниченность на один ион Се можно оценить в приближении свободных магнитных моментов (см. рис. 8):

$$M(B, T) = n_i(B, T) g_J \mu_B \frac{\sum_{m=-J}^J m \exp\left(-\frac{g_J m \mu_B B}{k_B T}\right)}{Z}, \quad (11)$$

где $n_i(B, T)$ – решение уравнения (5). Фазовая диаграмма на рис. 9 в переменных $B - T$ получена по правилу Максвелла из кривых, представленных на рис. 8. Полученная фазовая диаграмма в переменных магнитное поле – температура хорошо соответствует предыдущим более простым моделям,

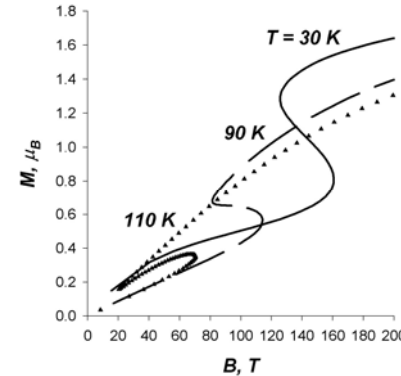


Рис. 8. Намагниченность на один ион Се в зависимости от магнитного поля при разных температурах. Намагниченность насыщения всех кривых при высоких полях составляет $g_J \mu_B \sim 2.14 \mu_B$.

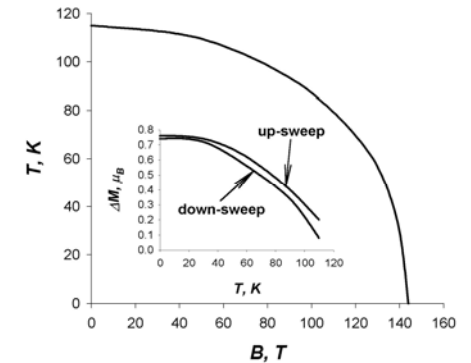


Рис. 9. Фазовая диаграмма $\alpha - \gamma$ перехода в металлическом Се на плоскости магнитное поле – температура, полученная по правилу Максвелла из кривых, аналогичных представленным на рис. 7. Вставка: зависимость скачка магнитного момента на один атом Се при переходе.

приведенным в литературе, а также экспериментам с соединениями, близкими по свойствам к металлическому Се. Рассчитанная зависимость магнитного момента Се от магнитного поля и температуры, а также величина скачка намагниченности при переходе позволяют сделать вывод о применимости техники взрывных мегагауссных полей к исследованию этого соединения. Следует отметить, что эксперименты уже запланированы и проводятся во ВНИИЭФ г. Саров.

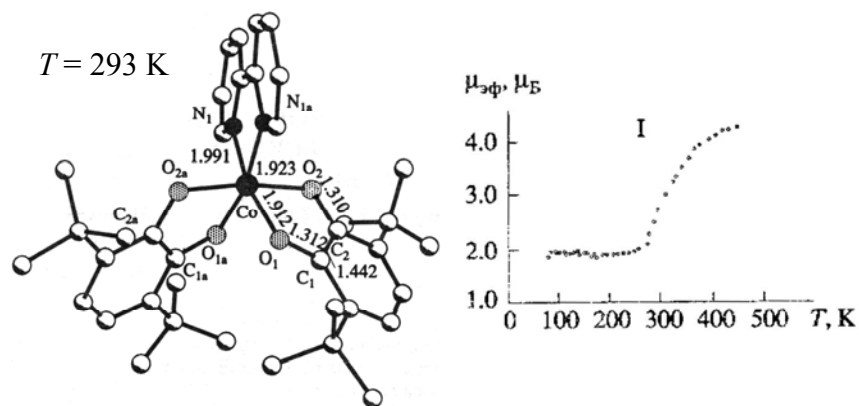


Рис. 10. Общий вид молекулы комплекса кобальта и длина связей (10^{-8} см) в высокотемпературной магнитной фазе.

Рис. 11. Зависимость магнитного момента комплекса кобальта от температуры в слабом подмагничивающем поле. При комнатной температуре наблюдается аномалия, связанная с фазовым переходом.

В Главе 4 диссертации приведены результаты исследования валентных таутомеров на примере наноразмерного комплекса Co. Валентная таутомерия - это явление, при котором молекулы могут существовать в виде нескольких изомерных форм с разной валентностью, переходящих друг в друга при некоторых условиях и находящихся в динамическом равновесии. Переходящие друг в друга молекулы называют таутомерами, а само явление -

таутомерным (или, в данном случае, спиновым) переходом.

Молекулярная структура комплекса кобальта в низкотемпературной области представлена на рис. 10. Как следует из магнитохимических исследований, а также ЭПР спектра, это состояние характеризуется низким значением магнитного момента. Высокотемпературная фаза характеризуется высоким магнитным моментом, а также отличается от низкотемпературной длиной химических связей в молекуле. Спиновый фазовый переход по температуре характеризуется резким увеличением магнитного момента комплекса Co, что проиллюстрировано на рис. 11.

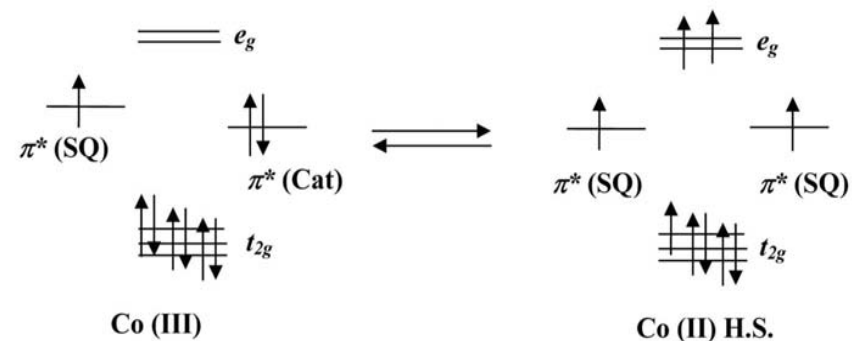


Рис. 12. Распределение d -электронов на кобальте и электронов на лигандах, дающих вклад в магнитное поведение.

Электронная структура комплекса Co изображена на рис. 12. d -орбитали атома Co расщеплены на две группы - t_{2g} и e_g (рис. 12). Уровни группы t_{2g} находятся ниже уровней e_g , т.е. можно говорить об их экранировке уровнями e_g от окружения. Состояния группы e_g смешиваются с σ -орбиталями лигандов, образуя молекулярные орбитали различных конфигураций. В высокотемпературной фазе расщепление энергетических уровней приводит к стабилизации высокоспиновой конфигурации, в которой уровни e_g заняты двумя электронами, а на уровне t_{2g} имеется одна дырка. При низких температурах уровни e_g не заселены, а уровни t_{2g} заселены полностью, при

этом один электрон переносится на лиганды. Таким образом, общий электрический заряд увеличивается на атоме кобальта в низкотемпературной фазе по сравнению с высокотемпературной фазой. Общий спин комплекса кобальта (см. рис. 12) в низкоспиновой фазе составляется из $3d^6$ конфигурации иона Co ($S_{Co}=0$) и спина единственного SQ-лиганда ($S_L=1/2$), где S_{Co} - спин Co, S_L - спин лиганда. Высокоспиновая фаза имеет в своем составе из $3d^7$ конфигурации Co ($S_{Co}=3/2$) спинов двух SQ лигандов ($S_L=1/2+1/2$), как показано на рис. 12.

Важно отметить сходство зонной структуры комплекса Co (имеется в виду структура одной молекулы) и зонной структуры металлического Ce, изображенной на рис. 6. В случае Co, электроны на лигандах играют роль зоны проводимости (делокализованных электронов) в металлическом Ce. Спиновый фазовый переход в комплексе Co при изменении температуры был успешно промоделирован М.Х.ЛаБуте, Р.В.Кукарни, Р.Г.Эндрес, Д.Л.Кох. в работе *J.Chem.Phys.* **116**, 3681 (2002) исходя из первопринципных расчетов методом Монте - Карло на основе гамильтониана Андерсона, схожего по форме с (3).

Энергетические уровни комплекса кобальта в зависимости от магнитного поля выглядят следующим образом:

$$E^{LS} = E_{LS} + g\mu_B \tilde{S}_z^{SQ} B_z, \quad (12)$$

$$E^{HS} = E_{HS} + g\mu_B \tilde{S}_z^{HS} B_z + g\mu_B \tilde{S}_z^{SQ_1} B_z + g\mu_B \tilde{S}_z^{SQ_2} B_z,$$

где E^{LS} (E^{HS}) - энергия низкоспиновой (высокоспиновой) фазы с учетом Зеемановского расщепления, E_{LS} (E_{HS}) - часть энергии низкоспиновой (высокоспиновой) фазы, которая не зависит от приложенного магнитного поля, $\tilde{S}^{SQ} = \tilde{S}^{SQ_1} = \tilde{S}^{SQ_2} = 1/2$ - спин одного SQ-лиганда, $\tilde{S}^{HS} = 3/2$ - спин иона Co в высокоспиновой фазе, B - приложенное магнитное поле, $g = 2$ - фактор Ланде.

Выражения для свободной энергии комплекса в низко (F_{LS})- и высокотемпературной (F_{HS}) (спиновой) фазах равны:

$$F_{LS} = -kT \ln \left(2e^{-\frac{E_{LS}}{kT}} ch \frac{\mu_B B}{kT} \right) - TS_{vib}^{LS}, \quad (13)$$

$$F_{HS} = -kT \ln \left(e^{-\frac{E_{HS}}{kT}} \frac{sh \frac{4\mu_B B}{kT}}{sh \frac{\mu_B B}{kT}} \right) - 2kT \ln \left(2ch \frac{\mu_B B}{kT} \right) - TS_{vib}^{HS}.$$

Спиновый фазовый переход происходит при условии $F_{LS} = F_{HS}$, откуда с использованием (13) можно получить:

$$\frac{B_{Cr}(T)}{B_0} = \frac{2k_B T}{\Delta E} \text{Arc cosh} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \exp \left(\frac{\Delta E - T\Delta S}{k_B T} \right)} - 1 \right) \right\}, \quad (14)$$

где B_{Cr} - критическое магнитное поле фазового перехода, B_0 - критическое поле при нулевой температуре, $\Delta E = E_{HS} - E_{LS}$ - разница энергий основных состояний высокоспиновой и низкоспиновой фаз, $\Delta S = S_{HS} - S_{LS}$ - скачок энтропии при переходе. Между критическими значениями B_{Crit} и $T_{1/2}$ и независимыми параметрами модели существует связь. Ее можно найти путем взятия пределов $T \rightarrow 0$, $B \rightarrow 0$ в соотношении (14):

$$B_{Crit} = \Delta E / 4\mu_B, \quad T_{1/2} = \Delta E / \Delta S. \quad (15)$$

Семейство фазовых диаграмм в плоскости магнитное поле - температура для комплексов кобальта с различными лигандами представлено на рис. 13. Как видно из графика, при низких температурах магнитное поле перехода находится в мегагауссном диапазоне (120 - 220 Т).

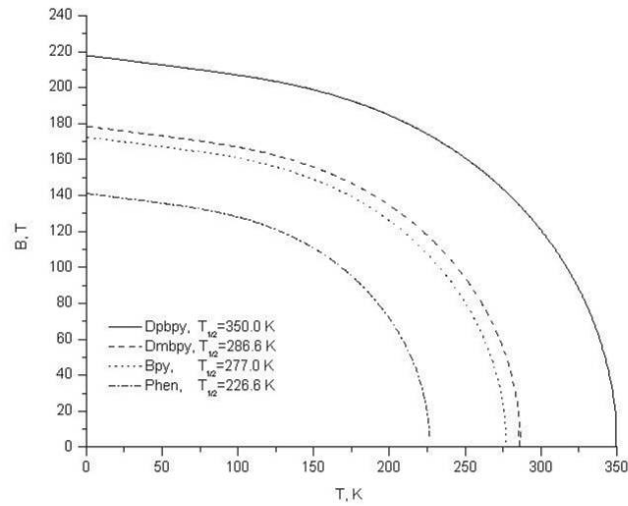


Рис. 13. Фазовая диаграмма перехода low spin – high spin в валентных таутомерах кобальта, индуцированная внешним магнитным полем.

Более точный расчет данного фазового перехода был проведен на основе гамильтониана Андерсона примесной модели металла:

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + \sum_{i, m=-J, \dots, J} E_{im} c_{im}^+ c_{im} + \frac{V}{N} \sum_{k; i, m} (a_k^+ c_{im} + H.C.), \quad (16)$$

где a_k (a_k^+), c_{im} (c_{im}^+) – операторы уничтожения (рождения) электронов с волновым вектором $|k\rangle$ на SQ-лигандах и f -электронов на i -й молекуле соответственно. Здесь, как и в случае с металлическим Се, важную роль играет энергия гибридизации, но только s – и d – электронов. Однако в случае с комплексом кобальта важно также учесть энергию Франка - Кондона как дополнительное эффективное взаимодействие в виде

$$H_{F-C} = \gamma q, \quad q = H(n_d - \bar{n}_d), \quad H(x) = \frac{1}{e^{-\rho x} + 1}, \quad (17)$$

$\rho \gg 1,$

где n_d – число заполнения магнитного d -уровня иона Со, \bar{n}_d – усредненное значение n_d по всем состояниям, γ – константа. Результаты расчетов, аналогичных уже приведенным выше для металлического Се, хорошо согласуются с результатами модели свободных магнитных моментов (например с уравнением (14)).

Основываясь на проведенных расчетах была дана рекомендация для проведению мегагауссных экспериментов. Образцы были любезно предоставлены Институтом металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева. Сам эксперимент был проведен экспериментаторами во ВНИИЭФ г.Саров. Прямой результат представлен на рис. 14. Сплошной линией обозначено магнитное поле, нарастающее экспоненциально со временем. Магнитный отклик образца, изображенный точками, получен методом компенсационных катушек. В поле $B = 100$ Т наблюдается аномалия, связанная со спиновым фазовым переходом. Следует отметить, что это критическое значение магнитного поля находится в рамках

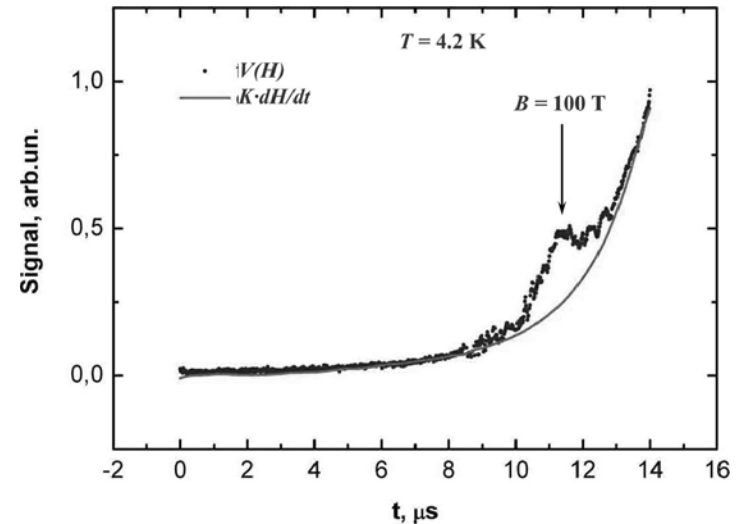


Рис. 14. Прямой результат мегагауссного эксперимента (точки) и приложенной магнитное поле (сплошная линия).

оригинальной модели, описанной выше. Экспериментально полученный сигнал пропорционален производной магнитного момента образца по времени. Используя данные по измерению магнитного поля, осуществляемого независимо, была построена кривая зависимости магнитного момента образца от магнитного поля, представленная на рис. 15. Эту кривую интересно сравнить с кривой эффективного магнитного момента в зависимости от температуры в слабом подмагничивающем поле, изображенную на рис. 11. Они имеют определенное сходство, а именно плавность перехода от низкоспинового к высокоспиновому состоянию. Это напрямую не следует из предложенной модели свободных ионов. По всей вероятности здесь играют роль гибридационные эффекты между «локализованным» сильномагнитным d -электроном на ионе Co и «делокализованными» слабомагнитными электронами на SQ-лигандах. Учет этих эффектов был осуществлен в Главе 3 диссертации для металлического Се. В частности там пояснялось, что варьируя гибридационный параметр Γ можно получить как скачок числа магнитных электронов на Co, так и плавное его изменение.

Вся совокупность имеющихся экспериментальных данных по комплексу Co сводится к двум точкам на фазовой диаграмме в плоскости магнитное поле – температура. Эта информация позволяет рассчитать важные параметры комплекса Co: скачок энтропии ΔS и изменение энергии основного состояния ΔE при фазовом переходе. Подстановка значений критической температуры $T_{1/2} = 300$ К (при $B = 0$ Т) и поля $B_{crit} = 100$ Т (при $T = 4.2$ К) в формулу (15) дает значения $\Delta S \sim 0.896$ R/моль и $\Delta E = 2.23$ кДж/моль. Как уже отмечалось ранее, в литературе присутствуют расхождения по поводу величины ΔS . Так, в работе M. Adams, David M. Hendrickson. *J.Am.Chem.Soc.*, 118, 46 (1996) приводятся аргументы в пользу $\Delta S \sim 10$ R/моль, однако в более поздней работе M.X.LaBute, R.V.Kulkarni, R.G.Endres, D.L.Cox. *J.Chem.Phys.* 116, 3681 (2002) приводится величина $\Delta S \sim 1$ R/моль. Проведенный

эксперимент и его интерпретация в данной главе хорошо согласуются с выводами последней работы.

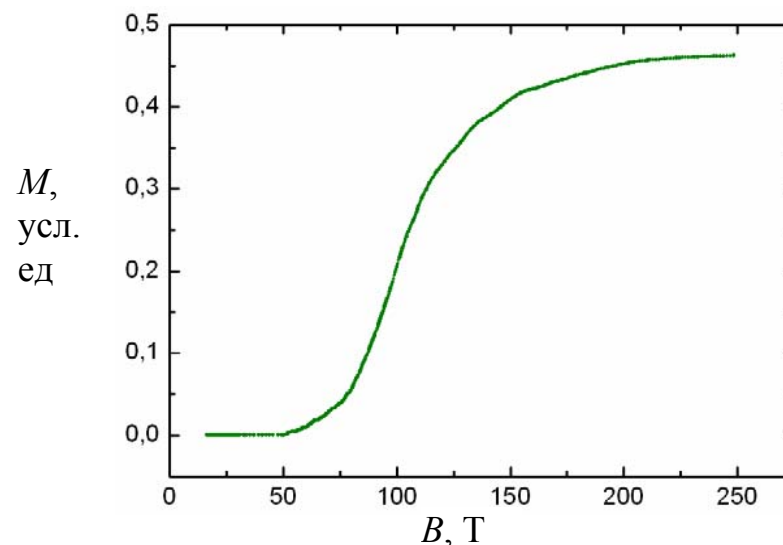


Рис. 15. Намагниченность комплекса кобальта в зависимости от магнитного поля при температуре $T = 4.2$ К.

Заключение

1. Разработана модель мультипольного разложения магнитных полей для описания магнитного состояния и магнитоиндуцированных спиновых фазовых переходов в молекулярных магнитах в сильных магнитных полях на примере молекулы Fe_{30} .

2. Обнаружено аномальное поведение компонент октупольного момента молекулы Fe_{30} во внешнем магнитном поле, а именно резкие скачки компонент при плавном поведении дипольного момента молекулы. Предложена геометрия эксперимента для обнаружения данных аномалий.

3. Разработана модель магнитоиндуцированного спинового фазового перехода в материалах с переменной валентностью в сильном магнитном поле на основе модели примесного металла Андерсона с учетом взаимодействия Фаликова – Кимбала. Получена фазовая диаграмма в

переменных магнитное поле – температура, а также зависимость магнитного момента на один ион Ce от магнитного поля и температуры, величина скачка магнитного момента при переходе.

4. По результатам моделирования поведения металлического Ce в сильных магнитных полях была дана рекомендация на проведение экспериментов с этим материалом методом взрывных мегагауссных полей во ВНИИЭФ г. Саров.

5. Построена модель магнитоиндуцированного фазового перехода в наноразмерном комплексе Co на основе модели свободных магнитных моментов. Получена фазовая диаграмма, а также зависимости магнитного момента от магнитного поля и температуры.

6. Построена модель для описания магнитоиндуцированного фазового перехода в комплексе Co, основанная на микроскопическом подходе. В частности, использовался гамильтониан примесной модели металла Андерсона с учетом фактора Франка – Кондона. Полученный результат хорошо соответствует выводам модели свободных моментов, и это послужило основой для рекомендации к проведению мегагауссного эксперимента во ВНИИЭФ г. Саров

6. Полученный в результате мегагауссного эксперимента результат был analyzed в рамках модифицированной модели свободных магнитных моментов, что позволило определить ряд важных параметров комплекса Co: скачок энтропии при переходе и разница энергии основного состояния низкоспиновой и высокоспиновой фаз.

7. Проведено теоретическое исследование магнитокалорического эффекта молекулярных кластеров $Mn_{12}Ac$ в сильных магнитных полях. Было обнаружено большое значение скачка энтропии при изменении магнитного поля в низких температурах. Сделан вывод о целесообразности использования этого материала с криогенных устройств, основанных на магнитокалорическом эффекте.

Публикации по теме диссертации

Статьи

1. Yu.I. Spichkin, A.K. Zvezdin, S.P. Gubin, A.S. Mischenko, A.M. Tishin. Magnetic molecular clusters as promising materials for refrigeration in low-temperature regions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**, 8, 1162 (2001).

2. С.П. Губин, А.К. Звездин, А.С. Мищенко, Ю.И. Спичкин, А.М. Тишин. Рабочее тело магнитного рефрижератора основанное на магнитных поляядерных комплексах. Патент РФ N 2177124 (дата регистрации 20.12.2001, приоритет 29.05.2000)

3. A.K. Zvezdin, A.S. Mischenko. Field - Induced Spin Phase Transitions in the Cobalt Valence Tautomers. *arXiv:cond-mat/0209337* (2002)

4. А.С. Мищенко, А.С. Чернышов, А.К. Звездин. Мультипольное разложение высокосимметричного магнитного поля, генерируемого молекулой Fe_{30} . *Краткие сообщения по физике ФИАН* **10**, 1 (2003)

5. A.S. Mischenko, A.S. Chernyshov, A.K. Zvezdin. Giant Keplerate Molecule Fe_{30} - the First Octopole Magnet. *Europhysics Letters* **65**, 1, 116 (2003) (cond-mat/0309282)

6. B. Barbara, V.V. Kostyuchenko, A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Field-Induced Phase Transitions (FIPT) in Molecular Magnets. *Physica Status Solidi (c)* **1/7**, 1595 (2004)

7. A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Field-induced valence interconversion in metallic Ce. *JMMM* 2005.10.133 (2005)

8. I.N. Markevtsev, M.P. Monakhov, V.V. Platonov, A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin, M.P. Bubnov, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov. Field-induced spin phase transition in a Co complex. *JMMM* 2005.10.134 (2005)

Выступления на конференциях

1. А.С. Мищенко, А.С. Чернышов, А.К. Зvezdin. Мультипольный подход к описанию магнитного поля, генерируемого высокосимметричной молекулой Fe₃₀. Международная конференция Ломоносов, Москва, Апрель 2003 г.

2. A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Magnetization hysteresis of magnetic nanoclusters V₁₅ in a swept magnetic field. MISM 2002, Москва, Июнь 2002 г.

3. A.K. Zvezdin, A.S. Mischenko. Field induced phase transitions in molecular magnets. Quantum Complexities in Condensed Matter Conference. Бухара, Узбекистан, Август 2003 г.

4. A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Field induced phase transitions in Kondo systems. Quantum Complexities in Condensed Matter Conference. Бухара, Узбекистан, Август 2003 г.

5. A.S. Mischenko, A.S. Chernyshov, A.K. Zvezdin. Octopole Magnetism of a Fe₃₀ nanocluster. Quantum Complexities in Condensed Matter Conference. Бухара, Узбекистан, Август 2003 г.

6. A.S. Sigov, A.A. Evdokimov, A.K. Zvezdin, Y.I. Spichkin, A.S. Mischenko, A.M. Tishin. Single molecular magnets and magnetic molecular materials: achievements and applications. *27th ISTC Japan Workshop on Advanced Nanotechnologies in Russia/CIS*. Токио, Япония, Октябрь 2003 г.

7. А.С. Мищенко, И.Н. Маркевцев, М.П. Монахов, В.В. Платонов, М.П. Бубнов, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, А.К. Зvezdin. Магнитоиндуцированный фазовый переход в валентном таутомере кобальта. *Конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»*. Новосибирск, Май 2004 г.

8. B. Barbara, V.V. Kostyuchenko, A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Field-Induced Phase Transitions (FIPT) in Molecular Magnets. *Third International Conference on Magnetic*

and Superconducting Materials. Монастир, Тунис, сентябрь 2003 г.

9. I.N. Markevtsev, M.P. Monakhov, V.V. Platonov, A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin, M.P. Bubnov, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov. Field-induced spin phase transition in a Co complex. *MISM 2005*, Москва, июнь 2005 г.

10. A.S. Mischenko, A.K. Zvezdin. Field - induced valence interconversion in metallic Ce. *MISM 2005*, Москва, июнь 2005 г.