

Б. С. ЦУКЕРБЛАТ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ, В. М. НОВОТОРЦЕВ,
В. Т. КАЛИННИКОВ, В. В. КАЛМЫКОВ, М. И. БЕЛИНСКИЙ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ЛИНЕЙНЫХ ЦЕПЕЙ С КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ СПИНОВ

Ряд экспериментальных данных требует для своей интерпретации вычисления спиновых уровней и магнитных моментов (или восприимчивости) линейной системы взаимодействующих парамагнитных ионов. В теории магнитных взаимодействий общепринята модель Гайзенберга — Дирака — Ван Флека (ГДВФ), в которой энергетический спектр ковалентных (гайтлер-лондоновских) состояний системы ионов описывается спиновым гамильтонианом вида (1)

$$\hat{H} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j, \quad (1)$$

где J_{ij} — обменные интегралы, $\hat{s}_i$ — спиновые операторы. Критерии применимости модели ГДВФ к многоядерным кластерам подробно обсуждались ранее (2). Не возвращаясь вновь к этому вопросу, отметим, что выход за рамки модели ГДВФ необходим при наличии орбитального, а также дополнительного «случайного» вырождения обменных мультиплетов симметричных кластеров, к числу которых не относятся рассматриваемые здесь линейные цепочки. Уровни энергии гамильтониана (1) характеризуются полным спином, значения S_i которого определяются правилом сложения моментов

$$\prod_{i=1}^N D^{(s_i)} = \sum_l D^{(S_l)}. \quad (2)$$

Поскольку в разложении (2) при $N > 2$ некоторые значения полного спина S_l могут повторяться, существует квантовое число ν , отличающее уровни энергии с одинаковыми полными спинами. Волновые функции состояний, принадлежащих заданному полному спину S $\chi_{SM}(S', S'' \dots)$, могут быть заданы в представлении, в котором определенное значение принимают квадраты $\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2$, $\hat{S}^2 = (S' + S_3)^2$ и т. д. промежуточных спинов (т. е. $\chi_{SM}(S', S'' \dots)$ — собственные функции S'^2 , S''^2 и т. д.)

Волновые функции $\chi_{SM}(S', S'' \dots)$ являются также собственными функциями гамильтониана (1), когда коммутирующие между собой операторы S' , S'' и т. д. коммутируют с гамильтонианом. В этом случае квантовые числа ν представляют собой различные наборы $(S', S'' \dots)$ промежуточных спинов и гамильтониан (1) диагонален в $(S, S' \dots)$ -представлении. Для нахождения уровней энергии достаточно выразить гамильтониан (1) через диагональные операторы $\hat{S}$, $\hat{S}'$, $\hat{S}'' \dots$ и заменить их собственными значениями. Например, в системе трех спинов с гамильтонианом вида

$$H = -2[J_1(\hat{s}_1 \hat{s}_2 + \hat{s}_1 \hat{s}_3) + J_2 \hat{s}_2 \hat{s}_3] \quad (3)$$

интегралом движения помимо полного спина является также промежуточный спин $\hat{S}^2 = (\hat{S}_2 + \hat{S}_3)^2$ так, что

$$E(S, S') = -J_1 S(S+1) + (J_1 - J_2) S'(S'+1) + J_2 [s_2(s_2+1) + s_3(s_3+1)]. \quad (4)$$

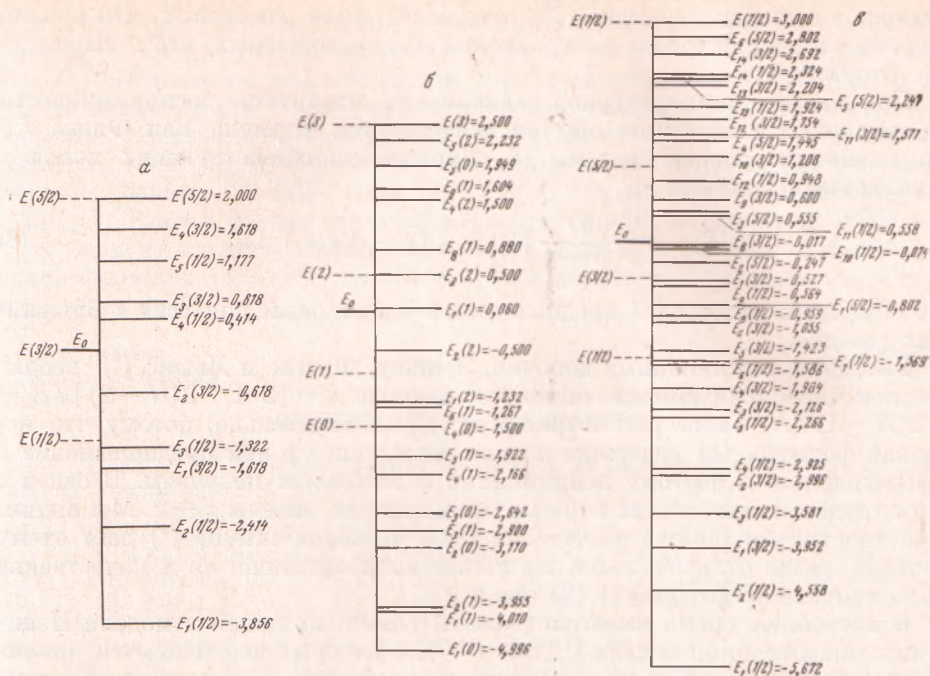


Рис. 1. Спинные уровни линейных цепей с парным взаимодействием и спинами $s = 1/2$, энергия $E_v(S)$ в единицах $|J|$. а — $N = 5$; б — $N = 6$; в — $N = 7$. Слева пунктиром указаны уровни $E(S)$ по (6), E_0 — энергия системы при $J = 0$

При $J_1 = J_2$ энергия не зависит от квантового числа S' , вследствие чего уровни энергии $E(S, S')$ вырождены по S' . В самом деле, при $J_1 = J_2$ $[S'^2, \hat{H}] = [(s_1 + s_3)^2, \hat{H}] = 0$, между тем операторы $(s_1 + s_2)^2$, S'^2 и $(s_1 + s_3)^2$ не коммутируют между собой.

Существует всего два случая, когда энергия вырождена по квантовому числу v : это три спина, образующих правильный треугольник, и четыре спина в вершинах тетраэдра (3).

В общем случае гамильтониан (1) не коммутирует с операторами промежуточных спинов, так что он не может быть приведен к диагональному виду в $(S, S', S'' \dots)$ -представлении (например, случай трех различных обменных параметров в гамильтониане для тримеров (4)). В этом случае матрица гамильтониана (1) разбивается на блоки, связывающие различные наборы $(S, S' \dots)$ в пределах одного спина S («межконфигурационное смешивание»), таким образом, диагонализация гамильтониана сводится к решению секулярных уравнений вида

$$|\langle \chi_{SM}(S', S'' \dots) | \hat{H} | \chi_{SM}(\tilde{S} \tilde{S}'' \dots) \rangle - E \delta_{S' \tilde{S}} \delta_{S'' \tilde{S}''} \dots| = 0. \quad (5)$$

Матричные элементы в (5) можно вычислять с помощью методики, развитой в (4). В этом самом общем случае квантовое число v нумерует корни уравнения (5) $E_v(S)$, а собственные функции гамильтониана (1) χ_{vSM} представляют собой суперпозицию состояний с различными наборами $(S', S'' \dots)$

$$\chi_{vSM} = \sum_{(S'S'' \dots)} c_{vS}(S'S'' \dots) \chi_{SM}(S', S'' \dots). \quad (6)$$

Рассмотрим теперь гамильтониан ГДВФ для линейной цепочки в приближении одинаковых парных взаимодействий ближайших соседей

$$\hat{H} = -2J \sum_{i=1}^N \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}. \quad (7)$$

Легко видеть, что операторы промежуточных спинов S' , S'' и т. д. не коммутируют с гамильтонианом (7), откуда вытекает, во-первых, что уровни энергии следует находить из уравнений (5), а во-вторых, что ν -вырождение отсутствует.

При анализе температурной зависимости магнитной восприимчивости многоядерных комплексов обычно используется формула Ван Флека ⁽⁵⁾ для спиновых уровней системы N обменно-взаимодействующих ионов с одинаковыми спинами s :

$$E(S) = -\frac{zJ}{N-1} [S(S+1) - Ns(s+1)], \quad (8)$$

где обменный интеграл J предполагается одинаковым для всех z ближайших соседей.

Рассматривая линейные цепочки, Эрншоу, Фиггис и Льюис ⁽⁶⁾ вводят среднее число ближайших соседей в цепочке $z = [2 \cdot 1 + 2(N-2)] / N = 2(N-1) / N$. Такое рассмотрение неудовлетворительно, потому что исходная формула (8) содержит неявно заложенное в ней предположение о ν -вырождении, и поэтому неприменима к линейным цепочкам. В связи с этим трудно найти доводы в пользу возможности замены $z \rightarrow \bar{z}$. Мы видим, в частности, что точный расчет линейной четверки спинов ⁽³⁾ дает схему уровней, резко отличающихся не только количественно, но и качественно от рассчитанной по формуле (8) при $z = \bar{z}$.

В настоящее время имеются расчеты обменных цепей в модели Изинга или анизотропной модели ГДВФ ⁽⁷⁻¹⁰⁾, в которых используются циклические граничные условия («замыкание» цепочки), и потому эти расчеты применимы, строго говоря, лишь для бесконечных систем.

С другой стороны, имеется большое количество соединений переходных элементов со сложной (не мономерной) структурой, магнитные свойства которых не интерпретируются в предположении бесконечно длинных линейных цепочек с изотропным обменом и между парамагнитными ионами ⁽¹¹⁾, хотя полимерность структуры иногда удается установить с помощью масс- и м.к. спектроскопии, точные рентгеноструктурные измерения оказываются недостижимыми из-за невозможности вырастить монокристаллы. В ряде случаев ⁽¹²⁾ для решения структурных задач привлекались результаты расчетов температурной зависимости магнитных моментов полиядерных соединений, представленных для $N=2 \div 10$ в работе Эрншоу, Фиггиса и Льюиса ⁽⁶⁾. Поскольку развитый в ⁽⁶⁾ подход нельзя считать последовательным, необходим расчет $\mu(T)$ для линейных цепочек, основанный на развитых выше соображениях. Такой расчет выполнен для цепей с $N=3 \div 7$ и $s=1/2$. Диагонализация матриц (5), ранг каждой из которых равен числу повторяющихся значений полного спина в разложении ⁽²⁾, осуществлялась с помощью ЭВМ. Спиновые уровни $E_s(S) / |J|$ для $N=5 \div 7$ представлены на рис. 1 ($N=4$, — см. в ⁽³⁾), из которых видно глубокое качественное и количественное отличие (в частности — отсутствие ν -вырождения) от упрощенной схемы (8).

Результаты расчета температурной зависимости $\mu(T)$ (на один атом при $J < 0$) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температурная зависимость магнитного момента $\mu(T)$ для цепей с $N=3-7$

kT/J	-50	-30	-20	-10	-5	-3	-2	-1	-0,5	-0,3	-0,2	-0,1	-0,05
$N=3$	1,719	1,712	1,703	1,672	1,607	1,518	1,408	1,150	1,010	1,000	1,000	1,000	1,000
$N=4$	1,719	1,710	1,699	1,666	1,598	1,509	1,436	1,162	0,874	0,573	0,308	0,040	0,001
$N=5$	1,718	1,709	1,697	1,661	1,586	1,483	1,357	1,048	0,811	0,776	0,775	0,775	0,775
$N=6$	1,718	1,709	1,697	1,662	1,592	1,502	1,393	1,087	0,876	0,376	0,172	0,151	0,0001
$N=7$	1,717	1,707	1,695	1,657	1,577	1,468	1,333	1,011	0,734	0,663	0,655	0,655	0,655

При $kT \ll |J|$ и $kT \gg |J|$ значения $\mu(T)$ совпадают с таковыми в (6). Физическая причина совпадения в высокотемпературном пределе понятна и связана с тем, что все спиновые уровни заселены. Совпадение при $kT \ll |J|$ объясняется тем, что снятие ν -вырождения, как показано в (3) и как это видно из рис. 1, не сопровождается изменением спина основного состояния. Расхождение с результатами (6) имеет место в области промежуточных температур. Интересно, что для четного числа ионов оно значительно больше ($\sim 50\%$ при $kT/|J| = +0,5$), чем для нечетного ($\sim 20\%$). Отметим также, что относительная ошибка вычисления $\mu(T)$ по (6) не зависит от длины цепи, что свидетельствует о неприменимости исходной формулы (8), на фоне которой не существенна погрешность в определении z по (6).

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
25 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Л. Мартин, В сборн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, М., 1970. ² Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ДАН, 201, 1410 (1971); B. S. Tsukerblat, M. I. Belinskii, A. V. Ablov, Phys. Status Solidi, B, 51, K71 (1972); B. S. Tsukerblat, M. I. Belinskii, A. V. Ablov, Phys. Lett., 41A, 109 (1972); Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ФТТ, 15, 29 (1973). ³ Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов, ЖСХ, 12, 436 (1971). ⁴ Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ДАН, 198, 387 (1971). ⁵ J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932. ⁶ A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, J. Chem. Soc. A, 1966, 1657. ⁷ P. W. Kasteleijn, Physica, 28, 104 (1952). ⁸ L. R. Walker, Phys. Rev., 116, 1089 (1959). ⁹ R. Orbach, Phys. Rev., 112, 309 (1958). ¹⁰ J. C. Bonner, M. E. Fisher, Phys. Rev., 135, A640 (1964). ¹¹ А. Б. Нейдинг, Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов, М., 1970. ¹² G. D. McDonald, M. Thompson, E. N. Larsen, Inorg. Chem., 7, 648 (1968).