

МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ

Рассмотрено основное магнитное состояние треугольных гетероионных комплексов молекулярных магнетиков типа $[M'(M'')_2]L_3$ (где M' и M'' – ионы металлов Cu^{2+} или Ni^{2+} ; L – лиганд). Эти ионы связаны между собой обменным взаимодействием с отрицательными константами J и J' . Некоторые спиновые состояния похожи на ферримагнитные структуры, которые могут реализовываться при различных отношениях обменных констант J'/J . Показано, что существуют основные состояния с некомпланарной спиновой структурой. Вид спиновых функций гетероионных комплексов не зависит от отношения обменных констант гамильтониана. Отношение обменных констант влияет лишь на реализацию одного из возможных спиновых состояний. Некомпланарные спиновые структуры могут быть использованы для создания новых двумерных и трехмерных кристаллических решеток новых молекулярных магнетиков.

Ключевые слова: молекулярные магнетики, трехядерные комплексы, спиновые состояния.

Введение

Трехъядерные комплексы переходных d-металлов [1] в последнее время привлекли повышенный интерес как «строительные блоки» новых молекулярных магнетиков с нетривиальными физическими свойствами. Треугольная структура таких строительных блоков позволит получать на их основе необычные кристаллические решетки подобные различным видам гексагональных структур или решеток кагоме [2–3].

Синтез таких молекулярных магнетиков открывает новые возможности в создании геометрически фрустрированных магнитных систем. Даже двумерные геометрически фрустрированные системы интересны в связи с возможностью обнаружения новых спиново-разупорядоченных состояний, таких как спиновые жидкости и стекла. Чаще всего фрустрированными являются системы с треугольной элементарной ячейкой в решетке, в узлах которой находятся магнитные ионы. Примером является магнетик $NiGa_2S_4$ [4–6]. Однако, количество известных фрустрированных неорганических магнетиков с высокоспиновыми ионами невелико. Поэтому синтез новых подобных молекулярных магнетиков с новыми свойствами поможет решить актуальные проблемы магнетизма таких материалов.

К настоящему времени известно лишь небольшое число треугольных комплексов, а в их состав введена малая часть известных парамагнитных ионов, способных образовать магнитоупорядоченные структуры. Остаются малоизученными их индивидуальные и коллективные магнитные свойства.

Важнейшими целями химического синтеза «строительных блоков» и последующего дизайна молекулярных магнетиков являются: а) создание материалов с высокими критическими температурами перехода в магнитоупорядоченное состояние и б) высокие значения магнитного момента отдельного «строительного блока». Казалось бы, что вторая задача может быть успешно решена введением в состав треугольных комплексов ионов с большими значениями электронного спина $S > 1$. Но в многоядерных комплексах переходных металлов обменное взаимодействие, как правило, имеет антиферромагнитный характер (константа обменного взаимодействия отрицательна, $J < 0$). Это обстоятельство, как показано в работах [7–8], приводит к полной компенсации магнитных моментов ионов с целочисленными спинами ($S = 1, 2, 3$) и делает их основным состоянием подобным «диамагнитному».

Однако антиферромагнитное взаимодействие, способствуя антипараллельному упорядочению электронных спинов, оказывается существенно более эффективным по сравнению с ферромагнитным, заставляющим электронные спины выстраиваться параллельно. Это обусловлено участием в этом взаимодействии поперечных скоррелированных компонент электронных спинов (такие корреляции отсутствуют в основном состоянии ферромагнетиков). В ферримагнетиках отрицательное обменное взаимодействие между ионами с разными электронными спинами, с одной стороны, не способно заставить магнитные моменты ионов взаимно скомпенсироваться, а с другой, – существенно повышает температуру магнитного упорядочения.

Относительно высокие температуры $T_c > 30\text{K}$ достигнуты, например, для молекулярных ферромагнетиков $R(S)-GN : [Cr(CN)_6][Mn(R)-pnH(H_2O)](H_2O)$, $[R-pn; R-1, 2 - \text{диаминопропан}]$ ($T_c = 37\text{K}$), синтезированных К. Иноуэ (К. Иноуэ) в Университете Хиросимы [8–9].

Преимущества ферромагнетиков над иными видами магнитноупорядоченных материалов требуют оценки перспектив и возможностей треугольных гетероионных комплексов как «строительных блоков» молекулярных магнетиков. Эти теоретические исследования должны предшествовать трудоемкому и дорогостоящему химическому синтезу и дизайну подобных материалов. Особый интерес представляют трехъядерные гетероионные блоки, содержащие ионы со спинами $S = 1$ (например, ионы Ni^{2+}) и $S = 1/2$ (например, ионы Cu^{2+}), поскольку именно эти значения электронного спина характерны для большинства переходных металлов.

В данной работе исследована «магнитная» модель строительного блока гетероионных комплексов с треугольными решетками типа Cu_2NiL_3 , рассчитана спиновая функция основного состояния, найдены энергии основного состояния, определены средние углы между спиновыми векторами относительно друг друга.

Теоретический анализ.

Для описания магнитных свойств треугольных комплексов удобно воспользоваться их «магнитной моделью», представленной на рис. 1.

Считаем, что парамагнитные ионы находятся в вершинах равнобедренного треугольника. Подобная модель широко используется для описания фрустрации в системе трех спинов $S = 1/2$ [10–12]. Предполагается, что два иона, например, ионы Cu^{2+} в комплексе типа Cu_2NiL_3 связаны изотропным обменным взаимодействием, константа которого J' , а также каждый из них связан с ионом Ni^{2+} или Cu^{2+} обменным взаимодействием с константой J (рис. 1а). В качестве примера лигандов L , способных формировать трехъядерные комплексы, будем предполагать поликарбонильные соединения $R-OOC-CH=COH-COH=CH-COO-R$ ($R - CH_3O, C_2H_5O, C_3H_9O$) – эфиры 3,4-диоксо-1,6-гександиовой (кетипиновой) кислоты (кетипинаты) [13].

Для описания основного состояния найдем значения энергий спинового гамильтониана

$$\hat{H} = -J(\vec{s}_1\vec{s}_2 + \vec{s}_1\vec{s}_3) - J'\vec{s}_2\vec{s}_3 \quad (1)$$

Для определения спинового состояния, соответствующего минимальной энергии и полному спину S в качестве базиса выберем векторы типа $|T_{\pm,0}\alpha\beta\rangle$ и $|T_{\pm,0}T_{\pm,0}\alpha(\beta)\rangle$, где $|T_{\pm,0}\rangle$ – спиновые векторы триплетных состояний отдельных ионов Ni^{2+} , а $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ – спиновые векторы дублетных состояний ионов Cu^{2+} .

Знание собственных состояний $|\Psi\rangle$ гамильтониана (1) позволяет построить наглядные спиновые схемы этих состояний. Для этого воспользуемся векторной моделью спинов и определим углы между этими векторами по аналогии с классическими векторами \vec{a} и \vec{c} , для которых косинус угла между ними равен $\cos\theta = (\vec{a}, \vec{c}) / (|\vec{a}| |\vec{c}|)$. Для спиновых векторов аналогом скалярного произведения классических векторов является среднее значение произведения операторов

$$\langle \vec{s}_1 \vec{s}_2 \rangle = \langle \Psi | \vec{s}_1 \vec{s}_2 | \Psi \rangle = Tr(\vec{s}_1 \vec{s}_2 \rho), \quad (2)$$

где ρ – спиновая матрица плотности исследуемого состояния. Для вычислений таких парных скалярных произведений удобно вместо полной матрицы плотности $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ воспользоваться редуцированными матрицами плотности, которые получаются после взятия следа по спиновым переменным третьего спина. Для каждого состояния необходимо построить две редуцированные матрицы плотности, одна из которых описывает подсистему одинаковых ионов $M^* - M^*$ комплекса типа $M^*(M^*)_2L_3$, а вторая – подсистему различающихся ионов $M' - M'$.

В состав этих комплексов входят один ион $Ni^{2+} : S_1 = 1$ и два иона $Cu^{2+} : S_2 = S_3 = 1/2$

Гамильтониан системы:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2}S^2 - \frac{1}{2}(J' - J)S_{23}^2 + \frac{3}{4}J' + J, \quad (3)$$

где $\vec{S}_{23} = \vec{S}_2 + \vec{S}_3$, а S – полный спин комплекса. Полный спин S трехъядерных гетероионных треугольных комплексов может принимать значения $S = 0, 1, 2$, а спин S_{23} принимает значения $S_{23} = 0, 1$. Соотношение J'/J зависит от типа ионов и лигандов и может быть различным.

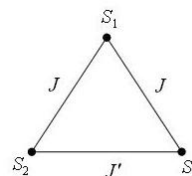


Рисунок 1. «Магнитная» модель трехъядерного комплекса типа $[M^*(M^*)_2]L_3$

Спектр энергий для различных значений полного спина комплекса S:

1. $S = 2, E_1 = -J - J'/4;$
2. $S = 1, E_2 = 3J'/4;$
3. $S = 1, E_3 = J - J'/4;$
4. $S = 0, E_4 = 2J - J'/4;$

Поскольку, соотношение J'/J точно неизвестно, то в зависимости от его величины, наименьшей энергией при отрицательном (антиферромагнитном) обменном взаимодействии $J < 0, J' < 0$ могут обладать состояния:

- $S = 1, E_{01} = 3J'/4;$
- $S = 0, E_{02} = 2J - J'/4.$

При положительном (ферромагнитном) обменном взаимодействии ($J > 0, J' > 0$) основным будет состояние высшей мультиплетности с полным спином $S = 2$. Чаще всего в молекулярных магнетиках преобладает антиферромагнитное обменное взаимодействие, поэтому в комплексе типа Cu_2NiL_3 основным будет одно из состояний низкой мультиплетности $S = 0$ или $S = 1$,

Если $J'/J > 2$, то $E_{02} > 0$ и основным будет состояние $|\varphi_1\rangle$ с полным спином $S = 1$ и энергией $E_{01} = 3J'/4 < 0$. Если $J'/J < 2$, то $E_{01} > E_{02}$ и основным будет состояние $|\varphi_2\rangle$ с полным спином $S = 0$ и энергией

$$E_{02} = 2J - J'/4 < 0.$$

Явный вид собственных векторов, соответствующих возможным основным состояниям:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|T_0\alpha\beta\rangle - |T_0\beta\alpha\rangle) \text{ для } S = 1 \quad (4)$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|T_0\alpha\beta\rangle + |T_0\beta\alpha\rangle) - \frac{1}{\sqrt{3}} (|T_+\beta\beta\rangle + |T_-\alpha\alpha\rangle) \text{ для } S = 0 \quad (5)$$

Из выражений для собственных векторов (4) – (5) следует, что вид спиновых функций не зависит от соотношения J'/J , поэтому их соотношение влияет только на энергию и только при определенных значениях один из этих трех уровней окажется ниже остальных.

Рассмотрим каждое из возможных основных спиновых состояний комплекса по отдельности.

1. Случай $J'/J > 2$.

Спины ионов Cu^{2+} находятся в чистом синглетном состоянии, взаимно компенсируют друг друга и взаимодействие с ионом никеля не способно нарушить их антипараллельную направленность. Отсюда автоматически следует значение угла $\theta_{23}^1 = 180^\circ$.

Среднее значение скалярного произведения спиновых операторов

$$\langle \vec{S}_1, \vec{S}_2 \rangle = \langle S_z^1 S_z^2 + S_x^1 S_x^2 + S_y^1 S_y^2 \rangle = 0, \cos \theta_{12}^1 = 0, \theta_{12}^1 = 90^\circ.$$

Векторы $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3$ компланарны, однако весь магнетизм комплекса NiCu_2L_3 определяется спином только иона никеля без участия спинов ионов меди. Основное состояние является парамагнитным (рис 2.).

2. Случай $J'/J < 2$.

Скалярное произведение спиновых векторов

$$\langle \vec{S}_2, \vec{S}_3 \rangle = \langle S_z^2 S_z^3 + S_x^2 S_x^3 + S_y^2 S_y^3 \rangle = \frac{1}{4}, \cos \theta_{23}^2 = \frac{1}{3}, \theta_{23}^2 \approx 70.5^\circ.$$

Скалярное произведение спиновых векторов

$$\langle \vec{S}_1, \vec{S}_2 \rangle = \langle S_z^1 S_z^2 + S_x^1 S_x^2 + S_y^1 S_y^2 \rangle = -1, \cos \theta_{12}^2 = -\frac{\sqrt{6}}{3}, \theta_{12}^2 \approx 144.75^\circ.$$

Векторы $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3$ компланарны и взаимно скомпенсированы, что приводит к суммарному спину равному нулю, и, как следствие, к «диамагнитному» состоянию трехъядерного гетеро-ионного комплекса NiCu_2L_3 (рис. 3).

Выводы

Гетероионные трехъядерные комплексы позволяют создавать строительные блоки молекулярных ферромагнетиков. Однако магнитное состояние двумерных и трехмерных структур будет определяться обменными взаимодействиями между этими строительными блоками.

В зависимости от отношения обменных констант в гетероионных комплексах могут ре-

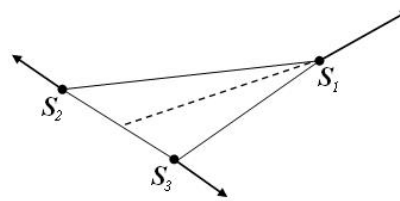


Рисунок 2. Взаимная ориентация спинов в комплексе NiCu_2L_3 в случае $J'/J > 2$

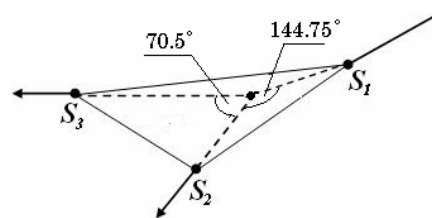


Рисунок 3. Взаимная ориентация спинов в комплексе NiCu_2L_3 в случае $J'/J < 2$

ализоваться различные основные состояния с различными значениями полного спина S .

· Вид спиновых функций нижних состояний гетероионных трехядерных комплексов не зависит от отношения обменных констант J'/J ; их

отношение влияет лишь на выбор одного из возможных состояний в качестве основного.

· Гетероионные трехядерные комплексы перспективны как строительные блоки молекулярных ферримагнетиков.

21.01.2012

Список литературы:

1. Ennio Zangrando, Masimo Casanova, and Enzo Alessio // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4979.
2. M. F. Collins and O.A. Petrenko, Can. J. Phys. 1997. V. 75. P. 605.
3. F.A. Kasan-Ogly, B.N. Filippov, V.V. Men'shenin et. al. // Solid State Phenomena. 2011. Vols. 168-169. pp 435-438.
4. S. Nakatsuji, H. Tonomura, K. Onuma et. al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 157203.
5. H. Yamaguchi, S. Kimura, M. Hagiwara et. al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 180404(R).
6. Satoru Nakatsuji et al. // Science. 2005. V. 309. P. 1697.
7. A.V. Klimov // Proc. IV Russian-Japanese Seminar Molecular and Biophysical Magnetoscience SMBM. 2009. Orenburg. Russian Federation.
8. А. В. Климов, В. Л. Бердинский // Журнал Неорганической Химии, 2012, том 57, № 3, с. 466–471.
9. M. Mito, K. Iriguchi, K. Inoue et. al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79 P. 012406
10. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba et. al. // Angew. Chem. 2003. V. 115. P. 4958.
11. J. T. Haraldsen, T. Barnes, J. W. Sinclair et. al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 064406.
12. Mircea Trif, Filippo Troiani, Dimitrije Stepanenko et. al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 217201.
13. Masahiro Sato and Toru Sakai // Phys. Rev. B. 2007. V. 75 P. 014411.
14. Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л. // Тезисы докладов IV международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». 2008. Екатеринбург. Октябрь 14 – 19. С. 37.

Сведения об авторах

Климов Александр Васильевич, преподаватель кафедры физики конденсированного состояния физического факультета Оренбургского государственного университета,
e-mail: A-Klimov1986@yandex.ru

Бердинский Виталий Львович, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния физического факультета Оренбургского государственного университета,
доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: bvl@unpk.osu.ru
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд 14306, тел. (3532) 36-03-61

UDC 537.622.5

Klimov A.V., Berdinskiy V.L.

MAGNETIC STATES OF BUILDING BLOCKS OF THREE-NUCLEAR MOLECULAR ANTIFERROMAGNETS.

The ground magnetic and spin states of triangular hetero-ionic complexes $[M'(M'')_2]L_3$ containing ions M' and M'' with different electron spins have been studied. These ions are supposed to interact via exchange interactions with negative exchange constants J and J' . Few spin states similar to molecular ferrimagnetic structures are proved to be possible for different exchange constants ratios J'/J . Noncoplanar magnetic and spin structures are possible. Spin functions are independent of J'/J . The ratio J'/J affects only realization of one of the possible spin states. Such complexes with noncoplanar magnetic structures can be used for designing 2D and 3D lattices of new molecular ferrimagnets.

Key words: molecular magnets, three-nuclear complexes, spin states.

Bibliography:

1. Ennio Zangrando, Masimo Casanova, and Enzo Alessio // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4979.
2. M. F. Collins and O.A. Petrenko, Can. J. Phys. 1997. V. 75. P. 605.
3. F.A. Kasan-Ogly, B.N. Filippov, V.V. Men'shenin et. al. // Solid State Phenomena. 2011. Vols. 168-169. pp 435-438.
4. S. Nakatsuji, H. Tonomura, K. Onuma et. al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 157203.
5. H. Yamaguchi, S. Kimura, M. Hagiwara et. al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 180404(R).
6. Satoru Nakatsuji et al. // Science. 2005. V. 309. P. 1697.
7. A.V. Klimov // Proc. IV Russian-Japanese Seminar Molecular and Biophysical Magnetoscience SMBM. 2009. Orenburg. Russian Federation.
8. A.V. Klimov, V.L. Berdinskiy // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012, Vol. 57, № 3, P. 466–471.
9. M. Mito, K. Iriguchi, K. Inoue et. al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79 P. 012406
10. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba et. al. // Angew. Chem. 2003. V. 115. P. 4958.
11. J. T. Haraldsen, T. Barnes, J. W. Sinclair et. al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 064406.
12. Mircea Trif, Filippo Troiani, Dimitrije Stepanenko et. al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 217201.
13. Masahiro Sato and Toru Sakai // Phys. Rev. B. 2007. V. 75 P. 014411.
14. V.O. Koz'minykh, P.P. Mukovoz, E.A. Kirillova, A.P. Sviridov, G.I. Kobzev, R.B. Morgunov, V.L. Berdinskiy // IV International Conference «High Spin Molecules and Molecular Magnets», Proceedings. 2008. Ekaterinburg. October 14 – 19. P. 37.