

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ КРОССОВЕРЫ И МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЦЕПОЧЕЧНЫХ МАГНЕТИКАХ

В.В. Вальков, М.С. Шустин

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок 50-38, Россия
mshustin@yandex.ru*

PHOTOINDUCED SPIN CROSSOVERS AND MODIFICATION OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF METALLO-ORGANIC SINGLE-CHAIN MAGNETS

V.V. Val'kov, M.S. Shustin

*Institute of Physics n.a. L.V. Kirensky of SB of RAS - separate subdivision Federal Research Center
KSC SB RAS,
50-38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia
mshustin@yandex.ru*

Для обобщенной модели Изинга, описывающей одноцепочечный магнетик $\{[Fe^{III}(Tr^*)(CN)_3]_2Fe^{II}(bpmh)\} \cdot 2H_2O$ с чередующимися высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями ионов железа, формирующими топологию двойного зигзага, точно решена задача о нахождении статистической суммы и магнитной восприимчивости. Введение статистического ансамбля, учитывающего возможность реализации в узлах цепочек ионов железа с различными спиновыми состояниями, позволило описать модификацию магнитной восприимчивости при оптическом облучении. Показано, что совместная реализация эффектов наличия фотоиндуцированных магнитных центров и немагнитного межузельного отталкивания между такими центрами, обусловленного отличием ионных радиусов HS Fe^{II} и LS Fe^{II} ионов железа, приводит к возможности реализации в системе квантовых фазовых переходов.

An exact solution of the problem on partition function and magnetic susceptibility has been made for a generalized Ising model describing single-chain magnet $\{[Fe^{III}(Tr^*)(CN)_3]_2Fe^{II}(bpmh)\} \cdot 2H_2O$ with alternating high-spin and low-spin states of iron ions forming double-zigzag magnetic topology making use of the transfer-matrix technique. The introduction of a statistical ensemble taking into account the presence of iron ions with high-spin (HS) and low-spin (LS) states made it possible to describe the modification of magnetic susceptibility under optical irradiation. It has been shown that joint implementation of effects for presence of iron ions with photoinduced magnetic states and non-magnetic intersite repulsion ions of these states caused by the difference of the ionic radii of HS Fe^{II} and LS Fe^{II} leads to the possibility of implementation of the quantum phase transitions in the system.

Одноцепочечные магнетики (single-chain magnets SCM) представляют собой материалы, в которых носители магнетизма (в основном это металлические ионы) окружены крупными органическими лигандами. Присутствие таких лигандов в SCM приводит, с одной стороны, к экранированию магнитных взаимодействий в двух пространственных направлениях, и, с другой стороны, к созданию сильной одноионной анизотропии. К настоящему времени синтезировано несколько десятков соединений данного класса, большинство из которых обладает одноионной анизотропией типа «легкая ось».

Сочетание квазиодномерной магнитной структуры и сильной легкоосной анизотропии в SCM приводит к тому, что в таких материалах, при низких температурах, но в отсутствии дальнего 3D магнитного порядка, возникают возбужденные магнитные состояния, время жизни которых может достигать нескольких часов [1]. Особый интерес вызывают SCM, магнитные состояния которых могут изменяться при приложении внешнего облучения [2, 3, 4]. Это оправдывает интерес к SCM не только с фундаментальной точки зрения, но и с точки зрения их применения в качестве элементной базы устройств спинтроники и памяти [5].

Важная информация о характере магнитных взаимодействий в SCM содержится в особенностях температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$. Расшифровка таких экспериментальных данных чаще всего осуществляется на основе 1D- модели Изинга и ее кинетической версии [6, 7].

К классу описанных органических 1D-магнетиков относится недавно синтезированное соединение $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpmh})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в дальнейшем SCM-zigzag), магнитная структура которого образована чередующимися спиновыми димерами и способными находиться как в магнитном, так и в немагнитном состояниях нодальными узлами, формирующими магнитную топологию типа двойного зигзага (рис. 1). Проведенные экспериментальные исследования данного соединения продемонстрировали сильное изменение $\chi(T)$ под действием внешнего облучения [4]. Интерпретация этого эффекта основывалась на предположении о реализации фотоиндуцированных спиновых кроссоверов (spin crossover - SCO) ионов железа, находящихся на позициях нодальных узлов зигзага из низкоспинового (LS Fe^{II}) в высокоспиновое состояние (HS Fe^{II}). Появление нодальных узлов зигзага в магнитном состоянии означало возникновение обменных связей с образованием конечных спиновых цепочек разной длины. При этом, согласно данным по полевой зависимости намагниченности SCM-zigzag искажение лигандного окружения приводит к созданию сильной одноионной анизотропии типа «легкая ось» для HS Fe^{II} ионов железа.

В настоящей работе, с использованием метода трансфер-матрицы [8, 9], рассчитана низкотемпературная термодинамика SCM-zigzag и описана модификация $\chi(T)$ соединения при облучении. В предположении, что HS Fe^{II} ионы железа образуют отожженный тип магнитного беспорядка, и что между двумя такими ионами, находящимися на ближайших нодальных узлах, реализуется немагнитное межузельное отталкивание, обусловленное отличием ионных радиусов HS Fe^{II} и LS Fe^{II} ионов [10, 11, 12], продемонстрирована возможность реализации в системе квантовых фазовых переходов (КФП) по параметру эффективного межузельного отталкивания.

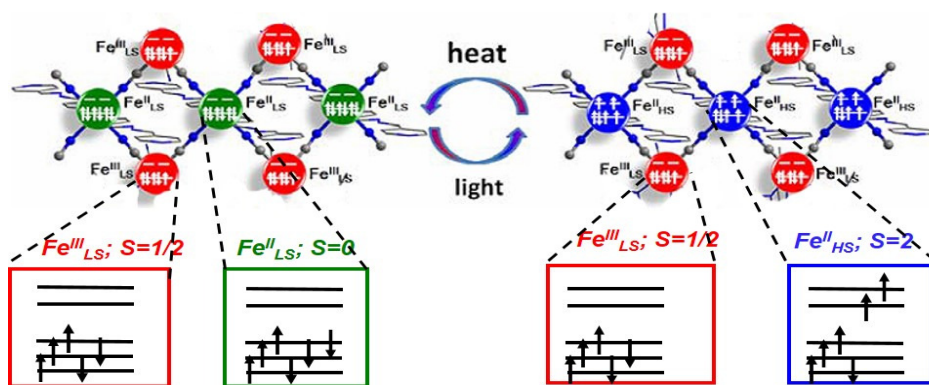


Рис. 1 -Модификация магнитной структуры одноцепочечного магнетика SCM-zigzag при облучении. Дивалентные ионы железа, находящиеся в низкоспиновом немагнитном состоянии (LS Fe^{II} , $S = 0$ - нодальные узлы слева) испытывают фотоиндуцируемые спиновые кроссоверы и переходят в магнитное высокоспиновое состояние (HS Fe^{II} , $S = 2$ - нодальные узлы справа)

Рассмотрим одноцепочечный магнетик на основе железа SCM-zigzag с магнитной структурой, изображенной на Рис.1. При низких температурах и в отсутствии облучения данное соединение представляет собой, с магнитной точки зрения, набор невзаимодействующих спиновых димеров со спином $\sigma = 1/2$, сформированных тривалентными ионами железа LS Fe^{III} . При приложении облучения часть немагнитных LS Fe^{II} ионов железа испытывает фотоиндуцируемый SCO и переходит в высокоспиновое магнитное состояние. При этом, лигандное окружение данных ионов создает сильную одноионную анизотропию типа «легкая ось» (рис. 1b) и, в пределе облучения высокой интенсивности, магнитная структура соединения представляет собой 1D структуру с топологией двойного зигзага состоящую из

чередующихся спиновых димеров и изинговских центров. Тогда, в предположении, что фотоиндуцируемые HS Fe^{II} (S = 2) ионы железа реализуют в системе отожженный тип магнитного беспорядка, гамильтониан модели, описывающий низкотемпературные свойства соединения в присутствии облучения запишем следующим образом:

$$H = \sum_f H_f;$$

$$H_f = J\vec{\sigma}_{f1}\vec{\sigma}_{f2} + Vn_{f1}n_{f2} - \frac{g_2\hbar}{2}(S_f^z + S_{f+1}^z) - \frac{\mu}{2}(n_f + n_{f+1}) -$$

$$-\left([g_1\hbar - I(S_f^z + S_{f+1}^z)](\sigma_{f1}^z + \sigma_{f2}^z)\right);$$

где I есть интеграл обменного взаимодействия изинговского типа между нодальным узлом цепочки и ближайшими к нему димерами, g₁ и g₂ – факторы Ланде LS Fe^{III} и HS Fe^{II} ионов железа, соответственно; μ_BH – внешнее магнитное поле в энергетических единицах, μ – множитель Лагранжа, позволяющий контролировать концентрацию HS Fe^{II} ионов железа, $\vec{\sigma}_{f1}$ и $\vec{\sigma}_{f2}$ матрицы Паули, описывающие спиновые моменты димера принадлежащего магнитной ячейке f; J – интеграл обменного взаимодействия между спинами одного димера. Параметр V описывает эффективное отталкивательное взаимодействие между ближайшими фотоиндуцированными HS Fe^{II} ионами железа, обусловленное фотоиндуцированным изменением их ионных радиусов. Для исследования равновесных свойств модели, был использован метод трансфер-матрицы, обобщенный на случай наличия в системе чередующихся обменных связей изинговского и гейзенберговского типа [8, 9]. Это позволило точно рассчитать корреляционные функции и термодинамические характеристики системы, а также описать экспериментально наблюдаемую сильную модификацию температурной зависимости магнитной восприимчивости системы при облучении. Интенсивность облучения моделировалась изменением концентрации фотонов $n_{hv} = \langle n_f \rangle$, индуцирующих спиновые кроссоверы LS Fe^{II} → HS Fe^{III}. Соответственно сказанному, вычисление равновесных средних проводилось при предварительном решении уравнения на множитель Лагранжа: $\langle n_f \rangle (\mu) = n_{hv}$.

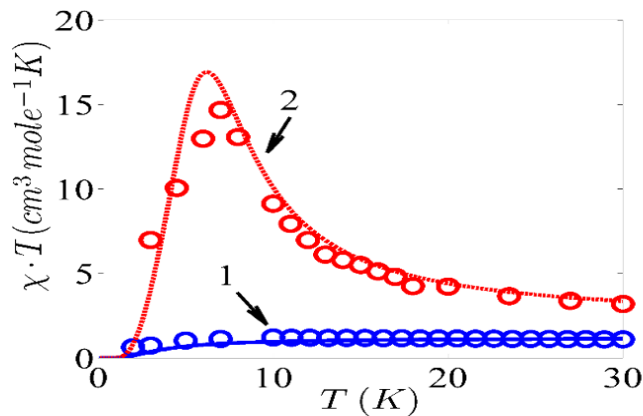


Рис. 2 - Модификация температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения SCM-zigzag при облучении 1) облучения нет: сплошная кривая - теория; кружки - эксперимент. 2) облучение включено: пунктирная кривая - теория; кружки - эксперимент [4]

Результаты расчета модификации температурной зависимости магнитной восприимчивости приведены на Рис.2 линиями. Кружками приведены экспериментальные данные, взятые из работы [4]. Видно, что имеется хорошая корреляция между экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов. Набор параметров, отвечающий лучшему согласию теоретических расчетов и экспериментальных данных оказался равным: J = 7 К; I = -6.8 К; □ = 0.25; N = 100, g₁ = 2.6; g₂ = 2.25; H = 1000 Ое. При этом величины g-факторов определялись из поведения зависимости χ(T) при высоких температурах: 100 К < T < 200 К и T > 200К [4].

Также, для рассмотренной системы было показано, что совместная реализация фотоиндуцированных магнитных состояний магнитоактивных ионов, а также эффектов немагнитного межузельного отталкивания между такими ионами, может приводить к

реализации в системе квантовых фазовых переходов. В окрестности квантовой критической точки V_c таких переходов может реализовываться состояние с наличием ближнего, но отсутствием дальнего магнитного порядка при сколь угодно низких температурах (Рис.3).

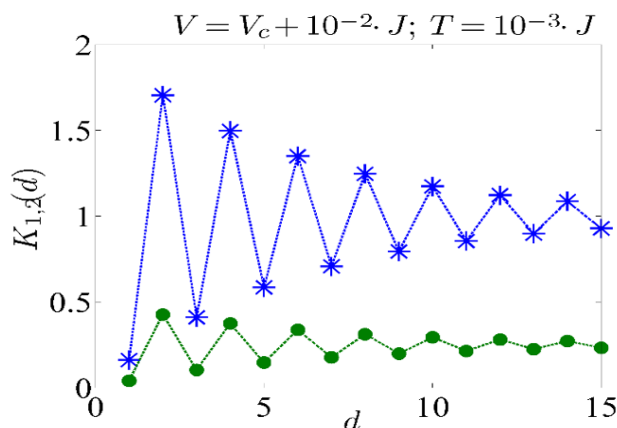


Рис. 3 - Теоретически рассчитанная зависимость парных спиновых (звездочки) и зарядовых (точки) корреляторов от номера магнитной ячейки d в малой окрестности квантовой критической точки по параметру эффективного межузельного отталкивания V_c . Параметр интенсивности облучения выбирался как $n_{hv} = 0.5$. Остальные параметры соответствуют рис.2

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты ## 16-02-00073, 18-42-243017, 17-42-240441). М.Ш. благодарит за поддержку в грант Президента РФ МК-3722.2018.2. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научных проектов: «Проявление кулоновских взаимодействий и эффектов ограниченной геометрии в свойствах топологических краевых состояний наноструктур со спин-орбитальным взаимодействием», «Связанные майорановские фермионы в наноматериалах с сильными электронными корреляциями и квантовый транспорт электронов в устройствах на их основе».

Список использованных источников:

1. Coulon C., Miyasaka H., Cl'erac R. // Struct. Bonding. 2006. -V.122.- P.163.
2. Liu T., Zhang Y.-J., Kanegawa S., Sato O. // J.Am.Chem.Soc. 2010. -V.132.- P.8250.
3. Hoshino N., Iijima F., Newton G. et. al // Nat. Chem. 2012. -V.4.- P. 921.
4. Liu T., Zheng H., Kang S. et. al. // Nat. Commun. 2013. -V.4. - P. 2826.
5. W.-X. Zhang, R. Ishikawa, B.Breedlove, and M. Yamashita // RSC Advances. 2013. -V.3.- P.3772
6. Glauber R. // J. Math. Phys. 1963. - V.4. - P.294.
7. Кудасов Ю. Б., Кориунов А. С., Павлов В. Н., Маслов Д. А. // УФН. 2012. -Т.182.- С. 1249.
8. Sahoo S., Sutter J.-P., Ramasesha S.// J. Stat. Phys. 2012. -V.147. - P.181.
9. Bellucci S., Ohanyan V. // Eur. Phys. J. B. 2013. - V.86. - P.446.
10. Hauser A., Jęftic J., Romstedt H., et.al. // Coord. Chem. Rev. 1997. - V.471. - P.190-192
11. Konig E. // Struct. Bonding (Berlin). 1991. - V.76. - P.51.
12. Bousseksou A., Nasser J., Linares J., et. al. // J.Phys. I-Fr. 1992. - V.2.- P.1381.