

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Токаре́в Віктор Володимирович**

УДК 544.18:546.302:544.163.3(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАГНІТНИХ**  
**ВЛАСТИВОСТЕЙ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ МАГНЕТИКІВ НА**  
**ОСНОВІ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень.  
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів  
мають посилання на відповідне джерело.

В. В. Токаре́в

Науковий керівник:  
доктор фізико-математичних наук, професор  
Черановський Владислав Олегович

Харків — 2020

## АНОТАЦІЯ

*Токарев В.В.* — **Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів.** — Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія (Хімічні науки). — Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено теоретичному дослідженню впливу структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів з використанням ефективних гамільтоніанів квантовохімічного методу валентних зв'язків. Також метою роботи є розвиток та перевірка наближених методів моделювання низькотемпературних магнітних властивостей та нижньої частини енергетичного спектра вищенаведених сполук.

Для досягнення вказаної мети послідовно вирішувались наступні задачі:

1. Побудувати ефективний низькоенергетичний гамільтоніан для одновимірних фрагментів квадратної решітки, що описується моделлю Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням, та дослідити стійкість основного стану з максимальним значенням повного спіну відносно зміни параметрів гамільтоніана та допування донорними та акцепторними домішками.
2. Побудувати модифіковану поляронну теорію, що адекватно відтворює розмірні ефекти одновимірних фрагментів квадратної решітки, яка описується моделлю Хабарда з нескінченним відштовхуванням.
3. Перевірити та визначити межі застосовності  $t - J$  моделі та моделі Ізінга для одновимірних систем зі складною елементарною коміркою.

4. Визначити умови, за яких пара ізомерних низькорозмірних магнетиків має близькі нижні частини енергетичного спектра.

Було вивчено основний стан та нижню частину збуджень моделі Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням на прямокутній решітці скінченної ширини  $n$  та чергуванням значень одноелектронних енергій у сусідніх елементарних комірках. Для цього за допомогою теорії збурень по параметру руху електронів між комірками та формалізму спінових перестановок було отримано ефективні низькоенергетичні гамільтоніани та показано, що при електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  їхньому основному стану відповідає максимальне значення повного спіну.

Показано, що при електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  для решіткових фрагментів шириною  $n$  з чергуванням одноелектронних енергій на сусідніх елементарних комірках основний стан з максимальним значенням повного спіну є більш стійким до взаємодії між комірками порівняно з фрагментами, в яких усі одноелектронні енергії однакові. За допомогою чисельного методу діагоналізації гамільтоніана скінченних кластерів на прикладі решітки з  $n = 3$  та  $\rho = 1/2$  показано, що зменшення електронної густини може привести до зменшення спіну основного стану при збільшенні різниці між одноелектронними енергіями сусідніх елементарних комірок. Також продемонстровано, що основний стан з максимальним значенням повного спіну є більш стійким відносно невеликих варіацій одноелектронних енергій при наявності чергування одноелектронних енергій порівняно з випадком, коли усі одноелектронні енергії однакові. За допомогою операторної теорії збурень показано, що при слабкій взаємодії між елементарними комірками решітка шириною  $n = 2$  з парним числом електронів не може мати основного стану з максимальним значенням повного спіну. Крім того, для решітки шириною 2 при електронній густині  $\rho > 0.8$  за допомогою числових розрахунків було знайдено можливість переходу між основними станами з максимальним повним спіном  $S_0 = S_{max}$  та з  $S_0 = S_{max} - 1$  при зменшенні взаємодії між комірками.

В роботі побудовано модифіковану поляронну теорію для  $U = \infty$  моделі Хабарда, що коректно описує залежність зміни спіну основного стану для лінійних та циклічних одновимірних фрагментів квадратної решітки при збільшенні взаємодії елементарних комірок. За допомогою числових розрахунків для циклічних фрагментів прямокутної решітки шириною 2 показано, що при  $L > 8$  збільшення взаємодії між комірками приводить до зменшення спіну основного стану на величину  $\Delta S_0 > 1$ . При цьому область феромагнітного впорядкування електронних спінів зменшується. За допомогою вказаної теорії було розраховано критичне значення параметра взаємодії сусідніх елементарних комірок, при якому руйнується таке впорядкування, та пояснено величину зміни спіну основного стану  $\Delta S_0$  для скінченних кластерів. Встановлено, що поява  $\Delta S_0 > 1$  при  $\rho > 1/2$  для решітки шириною 2 є ефектом скінченних розмірів фрагментів.

Для скінченних циклічних фрагментів двозонної (яка містить два атоми в елементарній комірці) одновимірної моделі Хабарда з великим електронним відштовхуванням з використанням формалізму спінових перестановок в рамках операторної теорії збурень було отримано низькоенергетичний ефективний гамільтоніан та проведені аналітичні та числові розрахунки нижньої частини енергетичного спектра з та без врахування процесів скорельованого переміщення електронів. Для значення повного спіну  $S = S_{max} - 1$  було отримано трансцендентне рівняння, а для  $S < S_{max}$  нижню частину енергетичного спектра для скінченного кластера з  $N = 10$  елементарних комірок було чисельно розраховано з використанням методу Девідсона, матричні елементи ефективного гамільтоніана розраховані за допомогою методу діаграм галуження. Ці результати демонструють, що використання  $t - J$  моделі приводить до некоректного опису симетрії основного стану та низькоенергетичних збуджених станів для одновимірної двозонної системи.

З використанням аналітичного методу трансфер-матриці Крамерса-Ваньє та числових розрахунків методом повної діагоналізації

матриці гамільтоніана показано, що модель Ізінга неадекватно відтворює термодинамічні властивості одновимірних біметалічних феримагнетиків з альтернованими спінами  $1, 1/2, 3/2, 1, 2, 3/2$  при проміжних значеннях температури та одноіонної анізотропії типу “легка площина”. Для розглянутих феримагнітних ланцюжків з чергуванням атомних спінів збільшення одноіонної анізотропії  $D$  приводить до зникнення мінімуму на залежності  $\chi T$  та до руйнування плато проміжної намагніченості. Модель Ізінга адекватно відтворює питому магнітну сприйнятливості лише при малих значеннях одноіонної анізотропії  $D$  (при температурах  $k_B T / J_1 \gtrsim 0.5$ ) та при  $D \approx J$ . Мінімум залежності  $\chi T$  від температури для моделі Ізінга зникає лише при значенні  $D_{cr} = J$ , яке, на відміну від моделі Гейзенберга, не залежить від спінів атомів. Крім того, модель Ізінга переоцінює стійкість плато проміжної намагніченості відносно збільшення одноіонної анізотропії, і для ланцюжка з  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  відтворює цю залежність лише при малих значеннях  $D$ .

Було показано, що в наближенні лінійних спінових хвиль енергетичний спектр антиферромагнітної моделі Гейзенберга для скінченних кластерів, в яких матриця обмінних параметрів є матрицею суміжності дводольних регулярних графів, а усі спінові числа магнітних іонів мають однакове значення, визначається спектром матриці обмінних параметрів. Цей висновок був підтверджений для моделі Гейзенберга з використанням методу точної діагоналізації матриці гамільтоніана. Це демонструє, що лінійна теорія спінових хвиль є корисною для дослідження відносної стабільності ізомерів квазінульвимірних антиферромагнітних комплексних сполук.

Також було розглянуто вплив взаємодії спінових хвиль на енергію основного стану моделі Гейзенберга на регулярних графах. Для цього з використанням матричного формалізму в теорії лінійних спінових хвиль, власного розкладу матриці обмінних параметрів було отримано вираз для першої поправки до енергії основного стану в рамках теорії збурень. Доведено, що для спеціального класу решіток, а саме

подвійного дводольного покриття сильно регулярних графів, ця енергія залежить лише від параметрів сильно регулярного графа. Таким чином, було теоретично показано, що в антиферомагнітних дводольних решітках з  $S = \text{const}$ , побудованих з сильно регулярних графів з однаковими параметрами, взаємодії спінових хвиль не приводять до значної відмінності в енергіях основного стану. Це передбачення підтверджено обчисленнями середнього значення енергії при низьких температурах з використанням числового методу Монте-Карло (Stochastic Series Expansion) та методу точної діагоналізації при великих значеннях повної намагніченості. Такий вибір методів обумовлений значним розміром розглянутих решіток та великою розрахунковою складністю розрахунку енергії основного стану.

З використанням лінійної теорії спінових хвиль було знайдено функції від структурних параметрів одновимірних антиферо- і феримагнітних систем, які визначають значення енергій елементарних збуджень, але не потребують процедури діагоналізації для їх розрахунку. Розглянуті інваріанти енергетичного спектра магнонів в лінійному наближенні спінових хвиль є членами ряду Тейлора для сліду та детермінанта матриці, що визначає квадрати енергій магнонів. Перші два члени такого ряду були розраховані для деяких дводольних одно- та двовимірних решіток з 2 магнітними атомами в елементарній комірці. Аналіз цих інваріантів, які є поліноміальними функціями обмінних параметрів та значень спінів атомів, показує, що у наближенні лінійних спінових хвиль не існує нетривіальної заміни спінів магнітних атомів та величин обмінних інтегралів, що б одночасно зберігала дисперсію лінійних спінових хвиль при значеннях квазіімпульса  $k \rightarrow 0$  та  $k \rightarrow \pi$  для антиферо- та феримагнетиків на решітці типу сходів. Для іншого розглянутого прикладу — лінійних ланцюжків з одноіонною анізотропією та  $S_2 = 1/2$  — не існує нетривіальної одночасної заміни спіну та параметра одноіонної анізотропії, а також одного з обмінних параметрів, що б зберігала спектр лінійних спінових хвиль поблизу  $k \rightarrow 0$ . Однак для інших значень атомних спінів було знайдено приклади

низькорозмірних решіток зі близькими параметрами енергій збуджень з  $k \approx 0$ . Отримані передбачення щодо близькості енергетичних спектрів для моделі Гейзенберга були перевірені з використанням методу точної діагоналізації. Близькість енергетичних спектрів очікувано досягається у випадках застосовності лінійної теорії спінових хвиль.

**Ключові слова:** ефективні моделі квантової хімії, сильна електронна кореляція, модель Хабарда з нескінченним відштовхуванням, формалізм спінових перестановок, магнітний полярон,  $t - J$  модель, одновимірний феримагнетик, квантова модель Гейзенберга, теорія спінових хвиль.

## ABSTRACT

*Viktor V. Tokariev* — **Quantum-chemical simulation of magnetic properties of quasi-one-dimensional magnets based on transition metal compounds.** — Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry: Speciality 02.00.04 – Physical Chemistry (Chemistry). V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

This thesis is devoted to theoretical modeling of effect of structural parameters' changes on magnetic properties quasi-one-dimensional complex transition metal compounds using effective hamiltonians of quantum-chemical valence bond method. These compounds can display spin switching and change of low-temperature magnetic properties due to alteration of structural parameters and thus are promising materials for magnetic sensors, nanoelectronics and spintronics. Development and checking of approximate methods for low-temperature magnetic properties simulation and calculation of lower energy spectrum for compounds of this kind are also in the scope of this work.

To achieve this goal the following tasks were solved:

1. Derivation of effective low-energy Hamiltonian for one-dimensional fragments of square lattice described by Hubbard model with infinite electronic repulsion, and analysis of stability of maximum spin ground state to changes of Hamiltonian parameters and electronic filling.
2. Derivation of modified polaron theory that correctly describes finite size effects for Hubbard model on aforementioned lattice.
3. To check validity of  $t - J$  model and Ising model for one-dimensional systems with complex unit cell.
4. Explore connection between structure of magnetic lattice and properties of lower part of energy spectrum, and derive conditions when isomeric low-dimensional magnets have similar lower parts of energy spectra.



For infinite repulsion Hubbard model defined on square lattice stripes with finite width  $n$  and with alternation of single-electron energies  $\alpha_i$  of neighboring unit cells ground state and lower excitations were studied using degenerate perturbation theory and numerical calculations using exact diagonalization method. With help of spin permutation technique and second-order degenerate perturbation theory the low-energy effective Hamiltonians were derived for different electron densities and alternation strengths. It was shown that at electron density  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  this model has maximal value of ground state total spin in limit of weak unit cell interactions.

This system at electron filling  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  has greater stability of maximal value of ground state spin regarding to increase of unit cells' interactions compared to systems without alternation of one-electron energies. Also, using numerical method of exact diagonalization of finite lattice Hamiltonian (based on Davidson algorithm to calculate eigenvalues of big matrices) for lattice of width  $n = 3$  and  $\rho = 1/2$  it was demonstrated that decrease of electronic density accompanied with single-electron energy alternation can destroy ground state with maximal value of total spin. For electron density  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  presence of  $\alpha_i$  alternation increases stability of maximum-spin ground state regarding to small variations of  $\alpha_i$ .

Using second order perturbation theory it was shown that in the limit of weak interactions of unit cells lattice with  $n = 2$  and even number of electrons cannot have maximum-spin ground state. Also, for  $n = 2$  lattice and density  $\rho > 0.8$  numeric studies demonstrate that increasing of unit cells' interaction can lead to transition between state with maximum value of ground state spin  $S_0 = S_{max}$  and  $S_0 = S_{max} - 1$ .

Also, in this thesis the modified polaron theory for  $U = \infty$  Hubbard model for linear and cyclic one-dimensional fragments of square lattice was developed. It correctly describes ground state spin dependence on fragments' size and interaction strength between unit cells. Using numeric calculations it was shown that with  $L > 8$  increase of unit cell interaction leads to decrease of ground state spin  $\Delta S_0 > 1$ . This also corresponds to decrease of size of region with mostly ferromagnetic electron spin orientation. Modified polaron theory

developed here allows to calculate critical value of neighboring unit cells' interaction strength  $r_c$  and to explain value of ground state spin change. It was found that presence of  $\Delta S_0 > 1$  with  $\rho > 1/2$  for lattice with width 2 is a finite size effect.

For finite cyclic fragments of two-band (i.e. with two atoms in unit cell) one-dimensional Hubbard model in limit of large  $U$  using spin permutation technique and degenerate perturbation theory the effective low-energy Hamiltonian was derived and analytical as well as numerical studies of lowest part of its energy spectrum were made with and without consideration of correlated hopping. For value of total spin  $S = S_{max} - 1$  the transcendental equation was derived and solved numerically. For other values of  $S$  for finite cyclic fragment with 10 unit cells lowest energies were calculated numerically. These results confirm that in  $t - J$  model neglect of correlated hopping leads to incorrect symmetry of ground state and lowest excitations for one-dimensional two-band lattice.

Using analytical Kramers-Wannier transfer matrix method for Ising model and numerical calculations it was demonstrated that Ising model incorrectly describes thermodynamical properties of one-dimensional bimetallic ferrimagnets with intermediate values of temperature and positive ("easy-plane") single-ion anisotropy. For example, considered ferrimagnetic chains with spin alternation demonstrate vanishing of minimum in  $\chi T$  temperature dependence with increase of anisotropy  $D$  as well as destruction of magnetization plateau. Ising model adequately describes magnetic susceptibility only when single ion anisotropy  $D$  is small (and not very low temperature  $k_B T / J_1 \gtrsim 0.5$ ) and when  $D \approx J$ . In contrast to isotropic Heisenberg model minimum in  $\chi T$  temperature dependence for Ising model disappear only when  $D_{cr} = J$ , and this critical value does not depend on atomic spin values. Ising model also overestimates stability of magnetization plateau and for chain with spins  $3/2, 1$  describes it well only at extremely small values of  $D$ .

Analysis of structure of dynamical matrix for Heisenberg antiferromagnets in linear spin wave approximation shows that for finite bipartite antiferromagnetic clusters with constant values of atomic spins spin

wave spectrum is determined by spectrum of exchange matrix  $J$ . Exact diagonalization of Heisenberg Hamiltonian matrix confirms that such finite clusters with isospectral  $J$  matrices have numerically close lowest parts of energy spectra. So, simple linear spin wave theory is useful for relative stability estimation of isomers of quasi-zero-dimensional antiferromagnetic complex compounds.

To further investigate conditions when finite antiferromagnetic clusters have close lowest energies the influence of spin wave interaction on ground state energy was studied. The expression of first perturbative correction to ground state energy was derived using matrix formalism for antiferromagnetic linear spin wave theory, eigenvalues and eigenvectors of exchange parameter matrix. For special type of lattices, namely bipartite double covers of strongly regular graphs, it was shown that its expression can be greatly simplified and rewritten as a function of SRG parameters only. So, it was derived that for antiferromagnetic bipartite lattice with  $S = \text{const}$ , which are constructed from strongly regular graphs with equal parameters, spin wave interactions cannot lead to great difference in ground state energies. Despite large size of this type of lattices, the result was confirmed using Stochastic Series Expansion Monte-Carlo method and exact diagonalization in large magnetization subspace.

Using linear spin wave theory certain polynomials of structural parameters of one-dimensional antiferro- and ferrimagnets with two atoms in unit cell were derived. They determine values of magnon energies but their computation doesn't require diagonalization procedure. These invariants of magnon spectrum are coefficients of Taylor series of determinant and trace of non-symmetrical matrix obtained from linear spin wave dynamical matrix and were calculated up to  $\mathcal{O}(k^2)$  order. The analysis of these functions allows to state that in linear spin wave approximation there is no non-trivial substitution of exchange parameters and spin values of ladder lattice such that magnon dispersion is unchanged both in limits of  $k \rightarrow 0$  and  $k \rightarrow \pi$ . For another type of lattice — linear chain with single-ion anisotropy and one 1/2 spin — there is no nontrivial change of spin, single-ion anisotropy and inter-cell exchange parameter that conserves magnon dispersion near  $k \rightarrow 0$  up to second order

in  $k$ . But for relaxed constraints the examples of one-dimensional lattices with numerically close parameters of lower energy spectrum were found and confirmed using exact diagonalization method for large finite clusters within Heisenberg model. Spectrum similarity expectedly achieved when linear spin wave theory is applicable.

**Keywords:** effective models in quantum chemistry, strong electronic correlation, infinite electron repulsion Hubbard model, spin permutation technique, magnetic polaron,  $t - J$  model, one-dimensional ferrimagnet, quantum Heisenberg model, spin wave theory.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### *Наукові праці в наукових фахових виданнях України*

- (1) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и термодинамика одномерных спиновых моделей ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов. *Вісник Харківського національного університету. Серія хімія* **2013**, 1085, 18—24. Здобувач провів чисельні розрахунки магнітних властивостей моделі Гайзенберга для скінченних кластерів, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.

### *Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз*

- (2) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Lowest energy states of Hubbard ladder model with infinite electron repulsion. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, 1116, 112–116. (Scopus, Web of Science). Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків, написання і оформлення статті.
- (3) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Klein, D. J.; Ezerskaya, E. V. Validity of  $t$ - $J$  approximation for extended Hubbard model with strong repulsion. *Low Temperature Physics* **2017**, 43, 1294–1297. (Scopus, Web of Science). Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків для випадку  $S=S_{\max}-1$ , участь в обговоренні результатів, підготовка статті до друку.
- (4) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Finite Size Effects in Anisotropic  $U = \infty$  Hubbard Ladder Rings. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2018**, 31, 1369–1373. (Scopus, Web of Science). Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків; участь в обговоренні результатів та оформлення статті.

*Наукові праці апробаційного характеру за темою дисертації*

- (5) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E.; Klein, D. J. Ground-State Spin of Hubbard Ladder Model with Infinite Electron Repulsion. *Acta Physica Polonica A* **2017**, *131*, 916–918. *Здобувач провів чисельну перевірку аналітичних розрахунків, брав участь в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*
- (6) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Численный алгоритм приближения спиновых волн для низкоразмерных магнетиков со сложным законом дисперсии, *XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії*, Харків, 11—13 трав. 2016, за ред. Чебанов, В. А., Харків, **2016**, с. 59. *Здобувачем проведені чисельні розрахунки дисперсії лінійних спинових хвиль та енергії основного стану з врахуванням взаємодії спинових хвиль; участь у формулюванні висновків; підготовка повідомлення.*
- (7) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Ground state spin of Hubbard ladder models with infinite electron repulsion, *16th Czech and Slovak Conference on Magnetism*, Košice, Slovakia, June 13–17, 2016, ed. by Sovák, P.; Škorvánek, I.; Orendáč, M.; Marcin, J.; Reiffers, M., Bratislava, **2016**, p 214. *Особистий внесок здобувача: чисельна перевірка аналітичних розрахунків для малих кластерів, участь у підготовці доповіді.*
- (8) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V. Quantum phase transitions in Hubbard ladder model with infinite electron repulsion, *XII International Conference “Physical phenomena in solids”*, Kharkiv, Dec. 1–4, 2015, **2015**, p 126. *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків, участь у підготовці постера*
- (9) Токарев, В. В. Энергетический спектр обобщенной лестницы-ожерелье, *VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання”*, Харків, 20—22 квіт. 2015, за ред. Леонова, Н. О., **2015**, с. 183—184. *Особистий внесок*

здобувача: проведення чисельних розрахунків нижньої частини спектру та магнітних властивостей; формулювання висновків; підготовка повідомлення.

- (10) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Eserskaya, E. V. The energy spectrum and magnetic properties of spin models for quasi-one-dimensional bimetallic magnets, *5th International Symposium "Methods and Applications of Computational chemistry"*, Kharkiv, July 1–5, 2013, **2013**, p 38. *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків; участь у обговоренні результатів, формулюванні висновків; підготовка повідомлення.*
- (11) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Энергетический спектр и термодинамика спиновых моделей квазиодномерных ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов, *Международная научно-практическая конференция "Актуальные проблемы физико-химического материаловедения"*, Макеевка, 30 сент.—4 окт. 2013, **2013**, с. 129. *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків нижньої частини енергетичного спектра скінченних кластерів; участь у обговоренні результатів та формулюванні висновків.*
- (12) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и магнитные свойства квазиодномерных ферромагнетиков на основе дьюядерных комплексов переходных металлов, *V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"*, Харків, 22—25 квіт. 2013, за ред. Леонова, Н. О.; Деркача, Б. А., **2013**, с. 281—282. *Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків термодинамічних властивостей скінченних кластерів, підготовка доповіді.*
- (13) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Термодинамика спиновых моделей квазиодномерных дьюядерных комплексов переходных металлов, *Третья Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика"*, Великий

Новгород, Россия, 27—31 мая 2013, **2013**, с. 212—213. *Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків нижньої частини енергетичного спектру скінченних кластерів, участь у обговоренні практичного значення роботи і формулюванні висновків.*

- (14) Tokarev, V. V. Quantum magnets with equal spin-wave ground state energies, *VIII International Conference for Professionals & Young Scientists "Low Temperature Physics"*, Kharkiv, May 29–June 2, 2017, ed. by Vatazhuk, O., Kharkiv, **2017**, p 88. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості енергій основних станів антиферромагнітних кластерів; обговорення результатів; формулювання висновків; підготовка постера.*
- (15) Tokarev, V. V. Invariant transformations for spin wave models of ferrimagnets, *6th International Conference on Superconductivity and Magnetism*, Antalya, Turkey, Apr. 28–May 4, 2018, **2018**, p 552. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості параметрів нижньої частини енергетичного спектру для одното двовимірних феримагнетиків; формулювання висновків; підготовка постера.*



## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень . . . . .	19
Вступ . . . . .	20
1. Магнітні квазіодновимірні координаційні сполуки перехідних металів (Огляд наукової літератури) . . . . .	27
1.1. Одноланцюгові магнетики. . . . .	29
1.2. Квазіодновимірні магнетики як функціональні матеріали . . .	32
1.3. Ефективні решіткові моделі квазіодновимірних магнетиків . .	35
1.3.1. Модель Хабарда . . . . .	38
1.3.2. Модель Гейзенберга . . . . .	42
1.3.3. Наближення спінових хвиль. . . . .	45
1.3.4. Метод трансфер-матриці для моделі Ізінга. . . . .	48
1.4. Висновки до розділу 1 . . . . .	49
2. Нижні енергетичні рівні $U = \infty$ моделі Хабарда на фрагментах прямокутної решітки . . . . .	50
2.1. Ефективний спіновий гамільтоніан . . . . .	52
2.2. Вплив збільшення взаємодії між комірками . . . . .	57
2.3. Вплив домішки на спін основного стану . . . . .	60
2.4. Спін основного стану для однакового заповнення комірок . .	63
2.5. Висновки до розділу 2 . . . . .	64
3. Магнітні полярони в $U = \infty$ моделі Хабарда на скінченних фрагментах прямокутної решітки . . . . .	67
3.1. Результати чисельних розрахунків . . . . .	68
3.2. Модифікована поляронна теорія . . . . .	71
3.3. Висновки до розділу 3 . . . . .	74

4. Застосовність $t$ - $J$ моделі для опису низькоенергетичних збуджень одновимірної двозонної моделі Хабарда з $U/t \gg 1$ . . . . .	76
4.1. Двзонна одновимірна модель Хабарда з сильним електронним відштовхуванням . . . . .	78
4.2. Ефективний низькоенергетичний гамільтоніан . . . . .	80
4.3. Аналітичні результати . . . . .	81
4.4. Результати чисельних розрахунків . . . . .	83
4.5. Висновки до розділу 4 . . . . .	86
5. Наближений опис термодинамічних властивостей одновимірних біметалічних феримагнетиків з одноіонною анізотропією . . . . .	87
5.1. Одновимірні феримагнетики в моделі Гейзенберга . . . . .	88
5.2. Одновимірні феримагнетики в моделі Ізінга . . . . .	94
5.3. Висновки до розділу 5 . . . . .	98
6. Пошук ізоенергетичних низькорозмірних магнетиків за допомогою теорії спінових хвиль . . . . .	99
6.1. Скінченні антиферромагнітні кластери з однаковим спектром лінійних спінових хвиль . . . . .	101
6.1.1. Врахування взаємодії спінових хвиль . . . . .	109
6.2. Інваріанти дисперсії спінових хвиль для магнетиків з періодичною решіткою . . . . .	114
6.2.1. Решітка типу сходів . . . . .	117
6.2.2. Врахування взаємодії спінових хвиль для решітки типу сходів . . . . .	125
6.2.3. Одновимірний біметалічний феримагнетик з негативною одноіонною анізотропією . . . . .	128
6.2.4. Двовимірні магнетики з двома іонами в елементарній комірниці . . . . .	129
6.3. Висновки до розділу 6 . . . . .	133
Висновки. . . . .	134
Список використаних джерел . . . . .	137

Додаток А. Термодинамічні властивості альтернованих спінових ланцюжків . . . . .	156
А.1. Низькотемпературні властивості ланцюжка з альтернованими спінами $2,3/2$ . . . . .	156
А.2. Одновимірна модель Ізінга з двома атомами в елементарній комірниці при $D \approx J$ . . . . .	158
Додаток Б. Розрахунок поправки до енергії основного стану моделі Гейзенберга на регулярних графах . . . . .	160
Б.1. Виведення $E_0^{(1)}$ для регулярних графів . . . . .	160
Б.2. Спрощення $E_0^{(1)}$ для <i>bipartite double covers</i> сильно регулярних графів . . . . .	161
Додаток В. Список публікацій здобувача за темою дисертації . . . . .	165

## Перелік умовних позначень

**BDC** дводольне подвійне покриття графа, англ. *bipartite double cover*.

**DFT** теорія функціоналу густини, англ. *Density Functional Theory*.

**DMRG** метод групи перенормування матриці густини, англ. *Density Matrix Renormalization Group*.

**IRHM** модель Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням, англ. *Infinite Repulsion Hubbard Model*.

**SCM** одноланцюговий магнетик, англ. *Single Chain Magnet*.

**SMM** одномолекулярний магнетик, англ. *Single Molecule Magnet*.

**SRG** сильно регулярний граф, англ. *strongly regular graph*.

**SSE QMC** метод *Stochastic Series Expansion* Монте-Карло.

**ЛСХ** спінові хвилі в лінійному наближенні.

**ЛТСХ** теорія спінових хвиль в лінійному наближенні.

**МГ** модель Гейзенберга.

**МХ** модель Хабарда.

**ТЗ** теорія збурень.

**ТМ** трансфер-матриця.

**ТСХ** теорія спінових хвиль.

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Квазіодновимірні полімерні комплекси перехідних металів є перспективними функціональними матеріалами, в яких контроль взаємодій між магнітними іонами досягається методами синтетичної хімії. Отримано велику кількість полімерних координаційних сполук перехідних металів, в яких іони розташовані в лінійних ланцюжках, та магнітні властивості яких змінюються під дією зовнішніх чинників, наприклад при заміні розчинника, дії світла чи підвищенні температури.

Природа магнітних взаємодій та різноманіття магнітного впорядкування в цих сполуках є предметом інтенсивних фундаментальних досліджень. Теоретичне моделювання їхніх властивостей потребує повного врахування електронної кореляції, що неunikно пов'язано зі значною складністю розрахунків. Тому для сполук з великою елементарною коміркою неможливо напряму проводити моделювання їх властивостей повноатомними квантовохімічними методами.

Ефективні решіткові моделі, такі як модель Гейзенберга, є систематичними наближеннями до квантовохімічного гамільтоніана. Вони дозволяють точно врахувати електронну кореляцію в певному підпросторі і тому добре описують основний стан, нижні збуджені стани та низькотемпературні властивості цих сполук. Вони мають відносно просту алгебраїчну структуру, тому для цих моделей відомі точні результати (як теореми [1, 2, 3], так і точно інтегровані системи [4, 5, 6, 7]). Однак в загальному випадку для розрахунків магнітних, провідних та термодинамічних властивостей необхідно використовувати чисельні методи. Втім, збільшення розміру системи приводить до швидкого збільшення обчислювальної складності.

Через це для складних одновимірних систем чисельні розрахунки з використанням існуючих комп'ютерних потужностей можна провести тільки для малих скінченних фрагментів, що не дозволяє провести надійну екстраполяцію змодельованих властивостей на системи реалістичних розмірів. Для фрустрованих систем і систем без щілини у спектрі провести таку екстраполяцію особливо важко.

В таких випадках доцільно використовувати наближені методи. Оскільки припущення, на яких вони засновані, не завжди виконуються, коректність їх застосування необхідно контролювати порівнянням з результатами чисельних методів розрахунків та точно інтегрованих моделей. З іншої сторони, спрощення, що досягаються в наближених підходах, дозволяють отримати аналітичні результати, які мають з достатньою точністю виконуватися і для вихідної моделі. Видатним прикладом є використання наближення хвильової функції у вигляді *Matrix Product States* для повної класифікації основних станів одновимірних спінових моделей зі щілиною в енергетичному спектрі [8, 9].

Порівняно з *ab initio* методами, ефективні решіткові моделі дозволяють зробити більш явним зв'язок будови сполук перехідних металів з їхніми магнітними, провідними та іншими властивостями. Це зумовлює актуальність використання ефективних решіткових моделей та наближених методів їх розв'язання не тільки для пояснення наявних експериментальних даних, але також і для теоретичного пошуку нових класів квазіодновимірних магнітних комплексів перехідних металів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна на кафедрі прикладної хімії хімічного факультету згідно з планом робіт за темою “Теоретичне прогнозування властивостей низькорозмірних комплексів сполук перехідних металів” (2017-2019 рр., номер держреєстрації 0117V004860) та за підтримки гранту № 151110 Фонду Фольксваген “Дедуктивна квантова

молекулярна механіка алотропів Карбону” (2017-2019 рр.).

**Метою даного дослідження** є теоретичне моделювання впливу структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексів перехідних металів за допомогою ефективних гамільтоніанів квантовохімічного методу валентних зв’язків.

Для досягнення вказаної мети дослідження були поставлені наступні **задачі**:

- побудувати ефективний низькоенергетичний гамільтоніан для фрагментів квадратної решітки, що описується моделлю Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням, та дослідити стійкість основного стану з максимальним значенням повного спіну відносно зміни параметрів гамільтоніана та допування донорними і акцепторними домішками;
- побудувати модифіковану поляронну теорію, що адекватно описує розмірні ефекти одновимірних фрагментів квадратної решітки, що описується моделлю Хабарда з нескінченним відштовхуванням.
- перевірити, чи є адекватним застосування  $t-J$  моделі та моделі Ізінга до одновимірних систем зі складною елементарною коміркою.
- визначити умови, за яких пара ізомерних низькорозмірних магнетиків має близькі нижні частини енергетичного спектра.

**Об’єктом дослідження** є ефективні моделі квазіодновимірних комплексів перехідних металів, такі як модель Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням для фрагментів прямокутної решітки і ланцюжків з альтернованими параметрами,  $t-J$  модель для останньої системи, а також моделі Гейзенберга та Ізінга для одновимірних біметалічних феримагнетиків.

**Предметом дослідження** є нижня частина енергетичного спектра та низькотемпературні магнітні властивості моделі Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням,  $t-J$  моделі, моделей Гейзенберга та Ізінга.

В цій роботі використані як аналітичні **методи дослідження** — теорія спінових хвиль та операторна теорія збурень у формалізмі спінових перестановок, так і чисельні методи розрахунків властивостей низькорозмірних систем — метод точної діагоналізації матриці гамільтоніана для скінченних кластерів з використанням методів Ланцоша і Девідсона для отримання частини енергетичного спектра та  $QR$  алгоритму для розрахунку повного енергетичного спектра, а також методи ренормгрупи матриці густини ( $DMRG$ ) та *Stochastic Series Expansion* метод Монте-Карло.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Уперше було виявлено, що чергування донорів та акцепторів збільшує стійкість основного стану з максимальним спіном для моделі Хабарда з  $U = \infty$  на фрагментах прямокутної решітки відносно збільшення взаємодії між елементарними комірками квадратної решітки ширини  $n$  при наявності акцепторних домішок, що відповідають електронній густині  $\rho = 1 - 1/2n$ .
2. Була побудована модифікована поляронна теорія для  $U = \infty$  моделі Хабарда, яка коректно описує залежність спіну основного стану для лінійних та циклічних фрагментів прямокутної решітки скінченної ширини від розміру фрагментів та сили взаємодії елементарних комірок. Було знайдено критичне значення параметра взаємодії елементарних комірок, при якому відбувається руйнування магнітного полярона. Показано, що стрибкоподібна зміна спіну основного стану для циклічних фрагментів є ефектом скінченного розміру.
3. На прикладі скінченних циклічних кластерів одновимірної двозонної моделі Хабарда з  $U = \infty$  показано, що неповне врахування електронної кореляції в ефективній  $t - J$  моделі приводить до неправильного опису симетрії основного та нижніх збуджених рівнів.
4. Показано, що модель Ізінга відтворює термодинамічні властивості



одновимірних біметалічних феримагнетиків при екстремально малих та великих значеннях одноіонної анізотропії та температури, а збільшення спінів атомів збільшує діапазон параметрів, при яких властивості є близькими.

5. З використанням лінійної теорії спінових хвиль розроблено та перевірено метод пошуку структурних параметрів для одновимірних біметалічних феримагнетиків та одновимірних антиферо- та феримагнетиків типу сходів з близькою швидкістю спінових хвиль. За допомогою цього методу для скінченних антиферомагнітних кластерів знайдені ізомери з близькими енергіями основного та нижніх збуджених станів.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка завдань дослідження здійснена науковим керівником В. О. Черановським. Роботи [10] та [11] виконані автором одноосібно. В спільних публікаціях автор проводив розрахунок повного енергетичного спектра та термодинамічних властивостей гейзенберґівських ланцюжків та здійснював чисельну перевірку результатів ефективних гамільтоніанів для малих кластерів, брав участь в аналізі отриманих результатів, можливостей їх практичного застосування та підготовці наукових статей.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати теоретично обґрунтовують існування нового класу перспективних функціональних матеріалів — низькорозмірних магнітних комплексів перехідних металів, які містять фрагменти прямокутної решітки скінченної ширини, уздовж яких чергуються донорні та акцепторні іони. Спін основного стану та низькотемпературні термодинамічні властивості таких комплексів мають бути чутливими до сили взаємодії між елементарними комірками та концентрації акцепторних домішок. Збільшення різниці між орбітальними енергіями іонів стабілізує стан з максимальним спіном, збільшуючи критичне значення взаємодії між ланцюжками, при якому відбувається перехід до немагнітного стану, до величин одного порядку з іншими параметрами моделі.

Показано, що термодинамічні властивості біметалічних феримагнетиків на основі  $d$ -металів з великим значенням атомних спінів, що описуються моделлю Гейзенберга, навіть при невеликій одноіонній анізотропії близькі до властивостей комплексів  $f$ -металів такої ж будови, які описуються моделлю Ізінга. Однак для менших значень атомних спінів  $((S_1, S_2) = (1, 1/2), (3/2, 1))$  такі комплекси мають різні термодинамічні властивості при відносно малому параметрі одноіонної анізотропії.

Результати, отримані за допомогою теорії спінових хвиль, є важливими для визначення обмінних параметрів низькорозмірних комплексів перехідних металів. Вони свідчать про теоретичну можливість синтезу низькорозмірних магнітних комплексів з близькими енергіями основного та перших збуджених станів за умови точного контролю обмінних взаємодій між магнітними іонами.

**Апробація результатів дисертації.** За результатами дисертації було зроблено доповіді на наступних конференціях: XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016р.), 16th Czech and Slovak Conference on Magnetism (Košice, Slovakia, 2016р.), VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання" (Харків, 2015р.), XII International Conference "Physical phenomena in solids" (Kharkiv, 2015р.), 5th International Symposium "Methods and Applications of Computational chemistry" (Kharkiv, 2013р.), Международная научно-практическая конференция "Актуальные проблемы физико-химического материаловедения" (Макеевка, 2013р.), V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання" (Харків, 2013р.), Третья Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" (Великий Новгород, Россия, 2013р.), VIII International Conference for Professionals & Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, 2017р.), 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism (Antalya, Turkey, 2018р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 4 статті (1 — у науковому фаховому виданні України; 3 статті опубліковані в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз) та 11 праць апробаційного характеру у збірках матеріалів міжнародних, українських та регіональних конференцій.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, 5 основних розділів, висновків, трьох додатків та списку використаної літератури. Загальний обсяг тексту дисертації становить 168 с. (7.5 д.а.), з них основного тексту 119 с. (5.6 д.а.). Робота ілюстрована 6 таблицями і 38 рисунками. Список використаних джерел містить 182 посилання на публікації у вітчизняних і закордонних наукових виданнях.

## РОЗДІЛ 1

### Магнітні квазіодновимірні координаційні сполуки перехідних металів (Огляд наукової літератури)

В деяких полімерних комплексних сполуках перехідних металів взаємодії між магнітними іонами в одному напрямку набагато сильніші за інші. Це приводить до утворення одновимірних магнітних підсистем, які мають поперечний розмір порядку нанометрів, слабо взаємодіють між собою та при низьких температурах визначають макроскопічні магнітні властивості. Такі сполуки називають квазіодновимірними [20].

Зростання інтересу до квазіодновимірних магнетиків та синтез нових їхніх класів відбувалися після теоретичних передбачень особливостей їхніх магнітних властивостей. Так, після того, як Халдейн показав існування щілини в спектрі збуджень спінових ланцюжків з цілим спіном на противагу ланцюжкам з напівцілим спіном [3], для експериментального підтвердження було синтезовано значну кількість  $S = 1$  одновимірних антиферромагнетиків (наприклад,  $((\text{CH}_3)_4\text{N})\text{Ni}(\text{NO}_2)_3$  та  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ ) [21].

Іншим прикладом є дослідження електричної провідності органічних солей з переносом заряду, таких як  $(\text{TTF})(\text{TCNQ})$  (де  $\text{TTF}$  — тетратіафульвален,  $\text{TCNQ}$  — 7,7,8,8-тетраціанохінодиметан). Ця сполука має значну провідність при кімнатній температурі ( $\approx 10^5$  С/м) [22]. Перспективи отримання легких та гнучких органічних матеріалів зі значною провідністю (т.зв. “органічних металів”) чи навіть надпровідників привели до активного синтезу нових сполук цього класу. Для дослідження взаємодії магнітної та провідної підсистем в таких сполуках були синтезовані солі, що містять

органічні донори та іони перехідних металів. Таким чином були отримані як провідні парамагнетики ( $[\text{CuCl}_{1.5}(\text{pyra}-\text{STF})]$ , де  $\text{pyra}-\text{STF}$  - піразіноселенатіафульвален), так і напівпровідні антиферомагнетики ( $(\text{BEDT}-\text{TTF})_3\text{CuBr}_4$ , де  $\text{BEDT}-\text{TTF}$  - біс(етилендітіо)тетратіафульвален) та непровідні феримагнетики (наприклад,  $(\text{TTF})[\text{Cr}(\text{phen})(\text{NCS})_4]$ , де  $\text{phen}$  — 1,10-фенантролін) [23, 24].

Крім того, після відкриття високотемпературної надпровідності [25, 26] було синтезовано значну кількість купратів. Хоча вони не належать до комплексних сполук, однак описуються схожими ефективними моделями (див. підрозділ 1.3.1), значна частина теоретичних результатів для яких вмотивована дослідженнями зв'язку магнетизму та високотемпературної надпровідності. Провідні та магнітні властивості купратів визначаються квазіодно- чи двовимірними підсистемами, що складаються з плоских груп  $\text{CuO}_4$ , які мають один чи два спільні атоми Оксигену. Наприклад, відомі купрати, що містять ланцюжки з феромагнітними ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) та антиферомагнітними ефективними взаємодіями ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ), та смугами квадратної решітки скінченної ширини (серія сполук  $\text{Sr}_{2n}\text{Cu}_{2(n+1)}\text{O}_{2(2n+1)}$  для  $n = 1, 2, \dots$ ). При акцепторному допуванні купрати демонструють значне різноманіття провідних та магнітних властивостей [27, 28, 29].

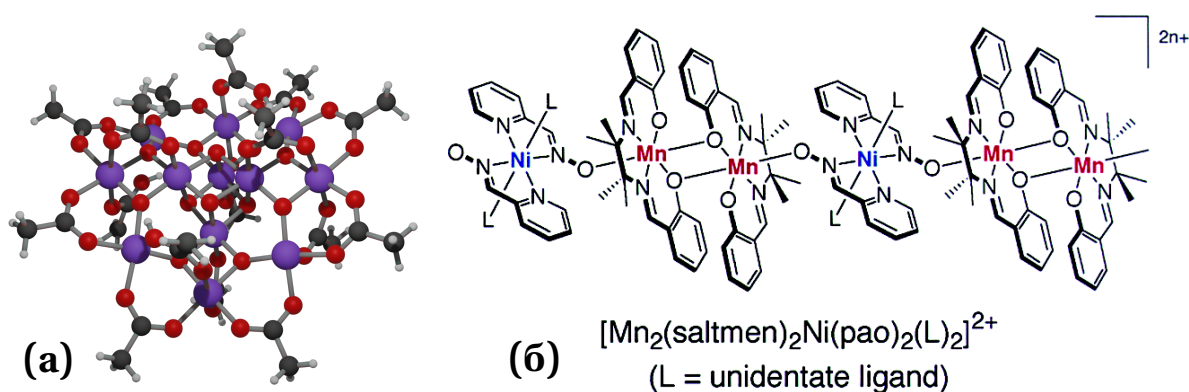
В цьому розділі основну увагу присвячено одноланцюговим магнетикам (підрозділ 1.1) та перспективам їх використання в якості функціональних матеріалів (підрозділ 1.2). В підрозділі 1.3 наведено короткий огляд використаних у цій роботі ефективних решіткових моделей для розрахунків магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків, (підрозділи 1.3.1 і 1.3.2), та двох наближених методів їх розв'язання — наближення спінових хвиль для моделі Гейзенберга (підрозділ 1.3.3) і методу трансфер-матриці для моделі Ізінга (підрозділ 1.3.4).

## 1.1. Одноланцюгові магнетики

На початку 1990х років було описано магнітні властивості комплексної сполуки  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{AcOH}$  (скорочено  $\text{Mn}_{12}$ ; тут  $\text{Ac}$  — ацетат; структуру наведено на рис. 1.1 (а)) [30, 31]. Особливістю  $\text{Mn}_{12}$  є повільна релаксація магнітного моменту при низьких температурах, що є типовою властивістю звичайних тривимірних феромагнітних матеріалів та не є характерним для молекулярних сполук. Для  $\text{Mn}_{12}$  час релаксації магнітного моменту становить  $\tau \approx 100$  с при  $T = 3.5$  К, магнітний гістерезис спостерігається до  $T_B = 4$  К [31].

Сполука  $\text{Mn}_{12}$  стала першою серед т.зв. одномолекулярних магнетиків (*single molecule magnets*, SMM), які внаслідок значної магнітної анізотропії є бістабільними відносно інверсії намагніченості. Наближено енергія такої інверсії є пропорційною квадрату спіну основного стану  $U \propto |D|S_0^2$ , де  $D < 0$  — параметр магнітної анізотропії типу “легка вісь”, або т.зв. одноіонної магнітної анізотропії,  $S_0$  — спін основного стану магнітного кластера. Втім, в подальшому було виявлено, що  $|D|S_0^2$  для комплексів d-металів мало залежить від спіну основного стану [32] і зусилля були спрямовані в сторону синтезу моноядерних SMM на основі іонів f-елементів, які мають велику спін-орбітальну взаємодію та відповідно значну магнітну анізотропію (див., наприклад SMM[33], що містить  $\text{Tb}^{3+}$  та має  $U = 230\text{K}$ ,  $T_B = 40\text{K}$ ).

Однак це вмотивувало синтез першого квазіодновимірного полімерного комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$  [34, 35] (де  $\text{py}$  — піридин,  $\text{saltmen}^{2-}$  — N,N'-(1,1,2,2-тетраметилетилен)біс(саліциліденімінат),  $\text{pao}^-$  — піридин-2-альдоксимат; будова комплексу наведена на рис. 1.1 (б)), що є квазіодновимірним феромагнетиком, та квазіодновимірного неколінеарного феримагнетика  $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$  [36] (скорочено  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$ ; тут  $\text{hfac}$  — гексафлуороацетилацетонат,  $\text{NITPhOMe}$  — 4'-метокси-феніл-4,4,5,5-тетраметилімідазолін-1-оксил-3-оксид).



**Рис. 1.1.** (а) будова комплексу  $\text{Mn}_{12}$  згідно з даними [37], рисунок автора. Колір атомів: фіолетовий — Mn, червоний — O, сірий — C, білий — H. (б) будова магнітного ланцюжка комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ , L = ру та ін., рисунок з [35].

Ці сполуки теж демонструють повільну релаксацію магнітного моменту при низьких температурах. Вони стали першими у серії т.зв. одноланцюгових магнетиків (*single chain magnets*, SCM). Порівняно з першими SMM, SCM мають більшу енергію інверсії намагніченості. Так, сполука  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  має  $U = 154\text{K}$ , а сполука  $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{PyrNN}]_n$  (де PyrNN — 2-(1'-піреніл)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дігідро-1H-імідазол-3-оксид-1-оксил) має  $U = 396 \pm 13\text{K}$  [38].

Причина повільної релаксації намагніченості SCM була теоретично описана в рамках одновимірної феромагнітної моделі Ізінга [39]. Хоча при високій температурі ці сполуки є парамагнетиками, при охолодженні збільшується кореляція магнітних моментів всередині ланцюжків. При цьому дальній порядок згідно з теоремою Мерміна-Вагнера [2] відсутній, однак утворюються магнітні “домени”, в яких моменти здебільшого скорельовані. Для феромагнітної моделі Ізінга розмір такого домену визначається кореляційною довжиною  $\zeta \propto e^{-4J/kT}$  ( $J < 0$ ). При подальшому зниженні температури відбувається впорядкування магнітних моментів сусідніх ланцюжків внаслідок слабких взаємодій між ними та перехід до звичайного тривімерно впорядкованого стану (феро- чи антиферомагнітного).

Під час інверсії намагніченості відбувається збільшення розміру

доменів з паралельною до поля намагніченістю за рахунок доменів з протилежним їй напрямком. Кореляційна довжина  $\zeta$  також визначає швидкість руху доменної стінки під час такої магнітної релаксації ( $\propto \zeta^2$ ) та час релаксації магнітного моменту  $\tau$ . Можна показати, що  $\tau$  залежить від температури за законом Арреніуса:

$$\tau(T) = \tau(0)e^{\Delta_\tau/(k_B T)}, \quad (1.1)$$

де  $\Delta_\tau$  — енергія переміщення доменної стінки на одну елементарну комірку,  $k_B$  — стала Больцмана. Оскільки в цій моделі  $\Delta_\tau = -8J$ , тому зі зменшенням температури час релаксації магнітного моменту зростає експоненційно [40, 41].

Одноіонна анізотропія  $D < 0$  додатково збільшує бар'єр інверсії намагніченості та час релаксації магнітного моменту. Втім, відомо, що особливості оточення магнітних іонів в ланцюжках можуть приводити до повільної релаксації і при  $D > 0$  [42]. Крім того, повільна релаксація магнітного моменту має місце і для антиферромагнетиків з анізотропним обміном типу Дзялошинського-Морія [43].

Для сполук d-елементів модель Ізінга є занадто спрощеною, але залежність (1.1) в цілому зберігається і для моделі Гейзенберга з одноіонною анізотропією [41], хоча залежність  $\Delta_\tau$  є більш складною функцією обмінного параметра  $J$ , параметра анізотропії  $D$  та спінового числа атома  $S$  [40, 43]. Також в реальних сполуках існують дефекти, тому на  $\Delta_\tau$  впливають ефекти скінченного розміру ланцюжків [44, 45].

Варто додати, що сповільнена релаксація магнітного моменту може бути спричинена не тільки магнітною анізотропією, а й близькістю до квантового фазового переходу (т.зв. критичне сповільнення динаміки параметра порядку [46], яке може спостерігатися при  $T > 0$ ). Схоже, значне збільшення  $\tau$  поблизу переходу антиферромагнетик-парамагнетик в магнітному полі для  $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$  є таким прикладом [47]. Іншою причиною може бути часткова неупорядкованість магнітної підсистеми, яка спричиняє поведінку, схожу на поведінку спінового



скла [48].

Відомо декілька підходів до синтезу SCM з великим бар'єром інверсії намагніченості. Найпростіший спосіб — поєднання відомих SMM в одновимірній ланцюжок (наприклад, при нагріванні до 100°C SMM  $[\text{Co}(\text{py})_2(\text{NCSe})_2]$  полімеризується, утворюючи одновимірні ланцюжки [49]). Можна також відмітити SCM на основі нітронільних лігандів, які мають радикальну природу [43], різноманітні синтетичні аналоги берлінської лазури, що складаються з блоків загальної формули  $[\text{M}(\text{CN})_n\text{L}_m]$  ( $n \geq 2$ ), та одновимірні комплекси з макроциклічними лігандами [49], що добре ізолюють магнітні ланцюжки. Також відомі SCM на основі іонів 5d-елементів (Re та Os), які мають значну спін-орбітальну та обмінну взаємодію [43].

Відомі також сполуки, магнітна підсистема яких утворює цикли, які слабо зв'язані між собою. Вони займають проміжне місце між SMM та SCM. За наявності впорядкування феро- чи феримагнітного типу такі скінченні кластери можуть мати великий спін основного стану. Ці сполуки можуть бути використані для квантових обчислень та для збереження даних великої щільності (див. статтю [50] та посилання в ній).

## **1.2. Квазіодновимірні магнетики як функціональні матеріали**

Ліганди, що входять до складу квазіодновимірних магнетиків, впливають на взаємодії між магнітними іонами всередині одновимірної підсистеми та між ними, а також визначають симетрію локального оточення магнітних іонів. Ці фактори можуть залежати від хімічних чинників чи змінюватися при опроміненні світлом. Це дозволяє розглядати SCM у якості перспективних багатофункціональні матеріалів, магнітні та/або провідні властивості яких є чутливими до вказаних зовнішніх факторів.

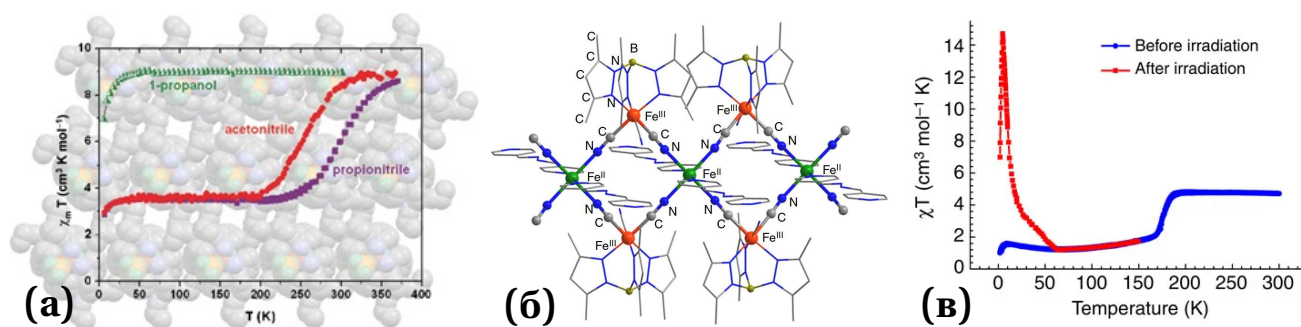
Відомі одновимірні комплексні сполуки, в яких температура спінового кросоверу (переходу між високо- та низькоспінового

станами внаслідок ефекту Яна-Теллера) є чутливою до оточення магнітних іонів [51]. Наприклад, в одновимірний сполуці  $[\text{Fe}_2(\text{dpya-triz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$  (де dpya-triz - 2,4,6-трис-(ді(піридин-2-іл)аміно)-1,3,5-тріазин) оборотна заміна ацетонітрилу на воду приводить до зміни кольору та величини магнітної сприйнятливості за кімнатної температури (рис. 1.2 (а)) [52].

Відомі також сполуки, що оборотно полімеризуються при нагріванні та деполімеризуються при додаванні розчинника. Так,  $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_4 - \{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$  (де Tp — гідротрис(піразоліл)борат) є парамагнетиком, що складається з ізольованих кластерів. Ця сполука при нагріванні до 150°C втрачає воду та ацетонітрил, утворюючи  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{II}}$ , в якому магнітні атоми поєднані в ланцюжок, який складається з квадратів зі спільною вершиною. Ця сполука має хіральну будову та при низьких температурах є одновимірним феримагнетиком. Цікаво, що це перетворення не руйнує монокристали вихідної сполуки та може бути обернене витримкою в парах розчинника [53].

Для дослідження впливу адсорбованих молекул на магнітні властивості SCM перспективним є використання металоорганічних каркасних полімерів (*metal-organic frameworks*, MOF), які мають дуже велику площу поверхні. Наприклад, було синтезовано MOF SCM  $\{\text{Co}_3(\text{OH})_2\}(\text{btca})_2 \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$ , що складається з ланцюжків  $\{\text{Co}_3(\text{OH})_2\}$ , розділених залишками бензотріазол-5-карбоксилової кислоти. Ця сполука є одноланцюговим магнетиком при низьких температурах, однак після дегідратації взаємодія між ланцюжками збільшується, і сполука стає тривимірним антиферромагнетиком [54].

Відомі одноланцюгові магнетики, магнітні властивості яких є чутливими до світла. Так, при низьких температурах ( $\leq 40\text{K}$ ) опромінення синім світлом (470 нм) комплексу  $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpmh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (де bpmh - N,N'-біс-піридин-4-ілметилєнгідразин,  $\text{Tp}^{*-}$  - гідротрис(3,5-диметилпіразоліл)борат-аніон; див. рис. 1.2 (б)) внаслідок зміни спінового стану іона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 0 \rightarrow S = 2$ ) переводить його з парамагнітного



**Рис. 1.2.** (а) температурна залежність добутку питомої магнітної сприйнятливості та температури  $\chi T$  комплексу  $[\text{Fe}_2(\text{dpya-triz})_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$  з різними абсорбованими розчинниками (згори вниз): 1-пропанол, ацетонітрил, пропіонітрил. Обмін ацетонітрилу на воду є оборотним, заміна ацетонітрилу на 1-пропанол приводить до зміни кристалічної структури. Рисунок з [52]. (б) будова магнітного ланцюжка фотоіндукованого SCM  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tr}^*)(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{brmh})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , рисунок з [55]. (в) температурна залежність добутку  $\chi T$  вищенаведеного SCM до (синій колір) та після (червоний) фотоактивації.

в метастабільний SCM стан. Це приводить до різкої зміни польової залежності намагніченості та температурної залежності магнітної сприйнятливості (рис. 1.2 (в)). При низьких температурах час релаксації магнітної сприйнятливості становить  $4 \cdot 10^6 \text{c}$ . Наприклад, при  $T = 5 \text{K}$  фотоіндукований SCM стан зберігається більше  $2 \cdot 10^4 \text{c}$  [55].

Крім  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tr})(\text{CN})_3]_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{II}}$ , відомо ряд інших хіральних SCM, а також одновимірних магнетиків, що не демонструють SCM поведінки, в тому числі і з бістабільними магнітними та провідними властивостями [43]. Наприклад, хіральна сполука  $\{[\text{Co}((\text{R})-\text{pabn})][(\text{Tr}^*)\text{Fe}(\text{CN})_3]\}(\text{BF}_4) \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (де R-pabn - R-N,N'-біс(піридин-2-ілметил)-1,1'-бінафтил-2,2'-діамін) має оборотний перехід між непровідною діамагнітною та напівпровідною парамагнітною фазами (при нагріванні) та непровідною магнітною (SCM) фазою при фотоактивації [56].

Отже, SCM є перспективними матеріалами для зберігання даних

та побудови сенсорів, а також в галузі спінтроніки. Крім того, квазіодновимірні магнетики типу нанотрубок мають потенціал до використання у сфері медицини як капсули для керованої магнітним полем доставки сильнодіючих ліків [57].

Одноланцюгові магнетики демонструють значне структурне та функціональне різноманіття, а їх синтез проходить при досить м'яких умовах — зазвичай при кімнатній температурі, рідше в гідротермальних умовах (наприклад, [34] [54]). Втім, перешкодою для їх використання є мала величина обмінних взаємодій між магнітними іонами, тому вони проявляють SCM властивості при досить низькій температурі.

Варто зазначити також, що ці низькорозмірні системи можуть бути платформою для квантових обчислень. Наприклад, за допомогою опромінення визначеною послідовністю радіочастотних імпульсів лінійного спінового ланцюжка можна динамічно відтворити заданий ефективний гамільтоніан та провести його симуляцію. Так, в [58] показано, як за допомогою  $S = 1$  ізінговського ланцюжка можна дослідити переходи між певними топологічними фазами. В роботі [59] наведено квантову реалізацію 1000-бітного додавача (англ. *full adder*) з використанням одновимірного  $S = 1/2$  ізінговського ланцюжка та радіочастотних імпульсів.

### **1.3. Ефективні решіткові моделі квазіодновимірних магнетиків**

Отже, за останні десятиліття було синтезовано велику кількість квазіодновимірних комплексів перехідних металів. Вони демонструють значне різноманіття магнітних, оптичних та провідних властивостей, які знаходяться у складній залежності від їх будови та складу. Це обумовлює необхідність теоретичного моделювання їх електронної будови для пояснення і прогнозування цих властивостей, та для синтезу комплексів із наперед заданими властивостями.

Характерні властивості квазіодновимірних сполук перехідних металів визначаються ефектами низької розмірності магнітної

підсистеми та сильної електронної кореляції, яка виникає внаслідок кулонівської взаємодії електронів на  $d$ -орбіталях. Оскільки в одновимірних системах при  $T > 0$  не може існувати магнітного впорядкування, то квазіодновимірні магнетики залишаються неупорядкованими до низької температури (порядку енергії зв'язку між ланцюжками), за якої відбувається перехід до тривимірного впорядкованого стану. В основному стані одновимірні системи мають велику кількість типів впорядкування, які не мають класичних аналогів [20].

Крім описаної в підрозділі 1.1 повільної релаксації намагніченості, в експериментальних даних ці ефекти проявляються в існуванні неklasичних піків (типу Шоткі) у низькотемпературній теплоємності, а також проміжного плато у залежності намагніченості від магнітного поля. Фрустрація взаємодій приводить до додаткового зменшення температури магнітного впорядкування, великої залишкової ентропії та виникнення додаткових плато з дробовими значеннями питомої намагніченості.

Для пояснення властивостей конкретних полімерних комплексів використовують цілий спектр різних теоретичних підходів, від наближених (наприклад, теорії кристалічного поля чи поля лігандів) до точних повноатомних розрахунків, що систематично враховують електронну кореляцію. Однак кількість атомів в елементарній комірці комплексних сполук зазвичай є великою, що робить неможливим пряме застосування *ab initio* квантовохімічних методів, таких як теорія зв'язаних кластерів або метод багатоконфігураційного середнього поля.

Якщо перенос заряду між лігандами і магнітними іонами малий, то можна наближено записати повну хвильову функцію у вигляді антисиметризованого добутку функцій підсистем  $d$ -електронів та лігандів. В методі *Effective Hamiltonian Crystal Field* (EHCF) [60] з використанням такого розділення взаємодія невеликої групи  $d$ -електронів враховується за допомогою повної конфігураційної взаємодії, а електронна підсистема лігандів розраховується

наближеними методами квантової хімії (наприклад, напівемпіричними), і проводиться систематичне врахування їх взаємодії за допомогою операторної теорії збурень. Втім, цей метод не був застосований для полімерних комплексів.

Більш поширеним для опису магнітних властивостей полімерних комплексних сполук є теорія функціоналу густини (*Density Functional Theory, DFT*). Її розрахункова складність є порівняною з методом Гартрі-Фока, але DFT дозволяє частково врахувати електронну кореляцію з використанням обмінно-кореляційних функціоналів. Втім, наявність двох груп електронів (сильно- і слабкокорельованих) приводить до складності коректного вибору обмінно-кореляційного функціоналу. Крім того, спінове впорядкування нижніх енергетичних рівнів для таких комплексів значно відрізняється від органічних молекул, для яких були розроблені найуспішніші гібридні функціонали. Хоча останнім часом розроблені нові функціонали та варіанти методу DFT, проблеми, пов'язані з коректним описом сильнокорельованих систем, залишаються [61].

У цьому світі привабливо виглядають т.зв. ефективні решіткові моделі, що є систематичними наближеннями вихідного квантовохімічного гамільтоніана. Вони містять певні вільні параметри, які можна або оцінити з наявних експериментальних даних, або розрахувати з перших принципів одним із повноатомних методів. Ці моделі дозволяють явно врахувати електронну кореляцію та специфічну одновимірну будову решітки і тому, як вважають, дозволяють описати значну частину фізичних властивостей цих систем. Порівняно з іншими методами, вони мають більш просту алгебраїчну структуру, що у деяких випадках дозволяє отримати аналітичні результати. Втім, у більшості випадків необхідно використовувати наближені підходи та чисельні методи розрахунків.

На відміну від повноатомних методів, вільні параметри ефективних гамільтоніанів дозволяють систематичне варіювання, що для даної одновимірної підсистеми в принципі дозволяє знайти усі можливі типи

основних станів та низькоенергетичних збуджень, від яких залежать низькотемпературні термодинамічні властивості, та побудувати т.зв. квантові фазові діаграми. За їх допомогою можна знайти, зміна яких параметрів приводить до перебудови хвильової функції основного стану та нижньої частини енергетичного спектра, тобто квантового фазового переходу, а відповідна сполука демонструє бістабільні магнітні або провідні властивості.

Втім, ефективні решіткові моделі та повноатомні квантовохімічні методи не є взаємовиключними. Досить часто використовують DFT для наближеного обчислення параметрів моделі Хаббарда або Гейзенберга, та один із чисельно точних методів розрахунків для цих моделей. Наприклад, поширеним є метод DFT+DMFT (*Dynamical Mean Field Theory*) [62].

Таким чином, розрахунки магнітних та електричних властивостей квазіодновимірних магнетиків за допомогою ефективних гамільтоніанів є корисним інструментом як для пояснення експериментальних даних, так і для раціонального синтезу та пошуку нових типів квазіодновимірних полімерних комплексів перехідних металів.

### 1.3.1. Модель Хаббарда

Модель Хаббарда (MH) описує вузьку частково заповнену зону, що є характерною для сполук  $d$ -елементів. Через малу ширину зони функції Ваньє для цієї зони є сильно локалізованими, а найбільший внесок в енергію взаємодії електронів має член, діагональний по номерам атомів. Оскільки резонансні інтеграли швидко зменшуються зі збільшенням відстані між атомами, то можна відкинути усі взаємодії, крім взаємодій сусідніх атомів. Тому в однозонній MH електрони рухаються по певній решітці та взаємодіють лише коли знаходяться на одному атомі, що є наближенням екранованої кулонівської взаємодії у сполуках  $d$ -

елементів [63, 64]. Гамільтоніан МХ має наступний вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i,j=1}^n \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{i=1}^n U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (1.2)$$

де  $\hat{T}$  — оператор руху електронів між орбіталями,  $\hat{V}$  — оператор, що відповідає взаємодії електронів, що знаходяться на одній орбіталі,

$t_{ij} \geq 0$ ,  $t_{ii} = 0$  — резонансний інтеграл між атомами  $i, j$ ,

$U_i > 0$  — енергія кулонівського відштовхування електронів, які знаходяться на одному атомі (чи іоні) з номером  $i$ ,

$\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{i\sigma}$  — оператори створення та знищення електрона зі спіном  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  на атомі  $i$ .

$\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$  — оператор кількості електронів на атомі  $i$ ,

$n$  — загальна кількість атомів в досліджуваній системі.

Модель Хабарда була застосована для опису провідних сполук перехідних металів в [65, 66]. Однак майже на десятиріччя раніше для опису  $\pi$ -спряжених вуглеводнів була створена модель Паризера-Парра-Попла [67]:

$$\hat{H}_{PPP} = \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \varepsilon_i \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} - \sum_{i,j=1}^n \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{i=1}^n U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i<j}^n V_{ij} (\hat{n}_{i\uparrow} - 1)(\hat{n}_{i\downarrow} - 1), \quad (1.3)$$

де  $\varepsilon_i$  — енергія електрона на атомі  $i$ , яка неявно враховує ефекти взаємодії з  $\sigma$ -підсистемою,  $V$  — параметр кулонівської взаємодії електронів на орбіталях різних атомів. При  $V = 0$  ця модель відповідає МХ.

Гамільтоніан (1.2) зберігає число електронів, проекцію намагніченості  $\hat{S}^z = \sum_{i=1}^N (\hat{n}_{i\uparrow} - \hat{n}_{i\downarrow})/2$  та повний спін  $\mathbf{S}^2$ . Більш того, для дводольних решіток зміна знаку  $t$  не змінює енергетичний спектр, а при половинному заповненні ( $N_e = n$ ) існує додаткова симетрія [68]. Під дводольною (або альтернантною) решіткою мається на увазі решітка, в якій атоми можна розбити на дві підмножини такі, що атоми однієї пов'язані тільки з атомами іншої. Модель Хабарда також має симетрію решітки, що дозволяє класифікувати її власні стани за незвідними представленнями відповідної групи симетрії. Це



дозволяє використовувати метод проєкційних операторів для побудови хвильових функцій в симетризованому базисі.

При  $t \gg U$  властивості МХ можна отримати з гамільтоніана вільних електронів на решітці з використанням теорії збурень або наближення середнього поля. Однак в проміжному режимі ( $U \sim t$ ) ці наближення незастосовні [69, 64].

Симетрії МХ дозволили отримати ряд точних результатів. МХ на одновимірному ланцюжку є точно розв'язною за допомогою анзатцу Бете [63]. Іншим важливим точним результатом є теорема Мерміна-Вагнера про відсутність дальнього порядку в одно- та двовимірних системах при  $T > 0$  [70, 71].

Також відомо, що в одновимірних системах може відбуватися розділення спіну та заряду — існувати т.зв. спінони (нейтральні  $S = 1/2$  квазічастинки) та холони ( $S = 0, q = -e$ ). Відомо, що при малих значеннях  $U$  МХ має провідний парамагнітний стан [72]. Збільшення  $U$  понад певне критичне значення при половинному заповненні приводить до переходу в непровідний стан, в якому впорядкування найближчих електронів є антиферомагнітним (т.зв. перехід Мотта) [64].

Важливою проблемою є питання існування феромагнетизму в низьковимірних системах, або скоріше (у світлі теореми Мерміна-Вагнера) основного стану з максимальним значенням повного спіну. Згідно з критерієм Стонера, заснованого на наближенні середнього поля, феромагнетизм існує при  $UD_F > 1$ , де  $D_F$  — густина станів на рівні Фермі, втім це наближення незастосовне при  $U \gg t$  [73].

Згідно з теоремою Ліба при половинному заповненні та  $U > 0$  для дводольної решітки, з розмірами підрешіток  $|A|$  та  $|B| \leq |A|$ , основний стан має  $S_0 = (|A| - |B|)/2$  [1, 68]. Крім того, згідно з теоремою Нагаоки [74, 75, 76], для  $U = \infty$  МХ з однією діркою в напівзаповненій зоні існує єдиний основний стан з максимальним значенням повного спіну. Ця теорема виконується, якщо решітка, яка задається матрицею інтегралів  $t_{ij}$ , задовольняє т.н. умовам зв'язності, згідно з якими оператор руху електронів може генерувати усі перестановки частинок (наприклад,

для одновимірного ланцюжка ці умови не виконуються). Однак наразі невідомі загальні умови стабільності такого “феромагнітного” стану при більшій кількості дірок. Відомі як решітки, в яких феромагнетизм руйнується, так і решітки, в яких цей стан стійкий [68, 72].

Також було доведено, що для деяких решіток з пласкими нижніми зонами (що відповідають власним значенням оператора  $\hat{T}$ ) при певній електронній концентрації  $\rho = N_e/n$  та будь-якому  $U > 0$  основний стан має максимальне значення повного спіну. Серед таких решіток — лінійні графи (приклад - решітка кагоме при  $\rho = 1/6$ ) та пілкоподібний ланцюжок зі спеціальними значеннями  $t_{ij}$  [72]. Відомі умови, за яких такі феромагнетики є стабільними відносно слабких відхилень від ідеальної геометрії [77].

При  $U = \infty$  для одновимірної МХ можна явно отримати розділення спіну і заряду, якщо використати т.зв. метод спінових перестановок [78, 79]. Він заснований на безпосередньому розгляді дії оператора кінетичної енергії в підпросторі без двічі заповнених орбіталей. Так, оператор перескоку електрона  $\hat{c}_{\sigma i}^\dagger \hat{c}_{\sigma j}$  можна записати як добуток двох операторів. Перший оператор діє тільки на просторові координати електронів, і може бути записаний як оператор  $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$  для безспінових ферміонів. Однак при переміщенні електронів змінюється відносний порядок їх спінових змінних. Для врахування цього необхідно ввести оператор циклічної перестановки спінів  $\hat{Q}_{i,j}$ , що дає на спіни усіх електронів, які знаходяться на атомах з номерами між  $i$  та  $j$  для певної фіксованої їх нумерації. В цьому формалізмі для одновимірних решіток без циклів, таких як поліалільний ланцюжок з відкритими граничними умовами, з однією діркою в напівзаповненій зоні гамільтоніан одразу факторизується на спінову та зарядову частину, і можна довести, що основний стан вироджений за спіном [79].

З іншої сторони, довільну перестановку електронних спінів, що задає оператор  $\hat{Q}_{i,j}$  або трансляцію на одну елементарну комірку, можна записати у вигляді добутку транспозицій (у загальному випадку декількома способами). Їх можна виразити через спінові оператори з

використанням рівності Дірака

$$\hat{P}_{ij} = 2\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j + \frac{1}{2}, \quad (1.4)$$

для яких розвинуті методи для побудови базису з визначеним значенням повного спіну (наприклад, метод діаграм галуження [80]). Це дозволяє спростити як аналітичні (внаслідок спрощення добутків циклічних перестановок), так і чисельні розрахунки.

Гамільтоніан (1.2) описує тільки електрони на d-орбіталях. Для більш точного опису реальних сполук розглядають декілька типів орбіталей, що знаходяться на одному (мультиорбітальна MX) чи різних атомах (розширена MX). Так, в моделі Емері, що використовується для опису провідних та магнітних властивостей оксидів металів, розглядають рух та взаємодію електронів на двох типах орбіталей — розташованих на атомах перехідного металу та Оксигену [81, 82].

### 1.3.2. Модель Гейзенберга

У ліміті  $U \rightarrow \infty$  та при половинному заповненні з використанням виродженої теорії збурень можна отримати антиферромагнітну модель Гейзенберга (МГ):

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j - 1/4) \quad (1.5)$$

де обмінний інтеграл  $J_{ij} = 4t_{ij}^2/U$ , а оператори  $\mathbf{S}_i = (\hat{S}_{i,x}, \hat{S}_{i,y}, \hat{S}_{i,z})$  відповідають спіновому числу  $S = 1/2$ . В реальних сполуках існує декілька механізмів обмінної взаємодії, і знак  $J_{ij}$  може бути від'ємним [83]. У загальному випадку знак і наближене значення  $J_{ij}$  можна отримати за допомогою правил Гудено-Канаморі [84] або з використанням повноатомного квантовохімічного методу, наприклад DFT [85].

Для МГ також відомий ряд точних результатів. Для МГ виконується теорема Мерміна-Вагнера та теорема Ліба для дводольних систем. Одновимірний  $S = 1/2$  ланцюжок також є точно інтегрованим, не має щілини в спектрі збуджень ( $\varepsilon(k) \sim |\sin(k)|$ ) та має в основному стані кореляційні функції, що спадають як  $\langle 0|\mathbf{S}_0\mathbf{S}_x|0\rangle \propto (-1)^n \sqrt{\ln(x)}/x$ . На відміну

від  $S = 1/2$  випадку ланцюжки з цілим спіном мають щілину в спектрі збуджень та експоненційно спадаючі функції  $\langle 0 | \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_x | 0 \rangle \sim \exp(-x/\zeta)$  [86]. Крім того, відомо, що для смуг квадратної решітки з  $S = 1/2$  парної ширини існує щілина в енергетичному спектрі, а непарної - ні [20].

Гамільтоніан (1.5) зберігає повний спін  $S$ . Це дозволяє побудувати матрицю гамільтоніана  $H$  у базисі з заданим значенням  $S$  (за допомогою діаграм галуження [80] або методу незвідних тензорних операторів [87]) і таким чином блок-діаголізувати гамільтоніан, зменшивши розмір підматриць  $H$  для подальшої діагоналізації (що дозволяє на пряму отримати енергії, хвильові функції і з них обчислити за стандартними формулами необхідні термодинамічні величини) у її частковому (з використанням методів Девідсона [88] або Ланцоша [89]) або повному (з використанням QR алгоритму [90]) точному або наближеному [87] варіантах. Хоча для деяких багатовимірних представлень групи симетрії проєкція на підпростір з визначеним значенням повного спіну потребує значних проміжних обчислень  $6-j$  символів, що може нівелювати переваги зменшення розмірності, відомо, що для циклів з  $2^n$  атомами кількість таких розрахунків мінімальна [91]. Розмірність підматриць  $H$  можна додатково зменшити, використовуючи метод проєкційних операторів для симетрії решітки.

Крім діагоналізації матриці гамільтоніана скінченних кластерів, термодинамічні властивості та нижню частину енергетичного спектра для одновимірних систем можна отримати за допомогою методів групи перенормування матриці густини (*Density Matrix Renormalization Group*, DMRG) [92, 93] та Монте-Карло [94]. Однак ці чисельно точні методи мають значну розрахункову складність та певні обмеження. Так, методи Монте-Карло обмежені альтернативними або слабко фрустрованими системами внаслідок т.зв. проблеми знаків (англ. *sign problem*). Ця проблема не має загального вирішення [95] і потребує детального вивчення джерела негативних знаків у кожному випадку. Величина цього ефекту залежить від вибору базису, тому в деяких випадках можливо або зменшити його [96], або повністю позбутися його для

певного класу гамільтоніанів. Нескінченний алгоритм методу DMRG є локальним методом оптимізації у просторі станів добутку матриць (*Matrix Product States*, MPS) [97, 98], що не дозволяє ефективно наближати енергію основного стану для систем без щілини в енергетичному спектрі.

МГ можна використовувати і для  $S_i > 1/2$ . Така модель добре описує властивості сполук 3d-металів з погашеним орбітальним моментом. Наприклад,  $\langle L \rangle \approx 0$  для  $N_e \leq 5$  на 3d підоболонках іонів в октаедричному оточенні. Втім, якщо іони знаходяться в полі кубічної симетрії, або спін-орбітальна взаємодія є дуже сильною (наприклад, для сполук f-елементів), для опису взаємодії локалізованих електронів необхідно використовувати повний момент  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ . В цьому випадку гамільтоніан є більш складним [99].

Для сполук 3d металів спін-орбітальна взаємодія є малою і тому може описуватися додатковими членами до (1.5), які порушують  $S^2$  симетрію, створюючи вибрані напрямки для орієнтації намагніченості. Це може бути анізотропія зв'язку, яка може бути симетричною ( $J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rightarrow \sum_{\alpha=x,y,z} J_{ij}^{\alpha} \hat{S}_i^{\alpha} \hat{S}_j^{\alpha}$ ), або антисиметричною, як взаємодія Дзялошинського-Морія  $D_{ij} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ , яка може існувати в кристалах без центру інверсії та приводить за т.зв. “слабкого” феромагнетизму в цілому антиферомагнітно впорядкованих сполук. Також виділяють т.зв. одноіонну анізотропію  $D_i \hat{S}_i^z$ , що при  $D_i > 0$  приводить до стабілізації станів з  $M \equiv \sum_i S_i^z = 0$  (анізотропія типу “легка площина”), а при  $D_i < 0$  стабілізує стани з максимальним значенням  $M$  (анізотропія типу “легка вісь”).

Для МГ відомі два анізотропних граничних випадки. Це XY (або XX) модель, що відповідає  $J^x = J^y \neq 0, J^z = 0$ :

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y \right) = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right), \quad (1.6)$$

яка є точно розв'язною в одному вимірі за допомогою перетворення

Йордана-Вігнера [4], та модель Ізинга з  $J^x = J^y = 0, J^z \neq 0$ :

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z. \quad (1.7)$$

Модель Ізинга є діагональною в базисі з визначеними власними значеннями  $\hat{S}_i^z$ , а отже нехтує квантовими флуктуаціями. Втім, це не робить її простою для розв'язання у випадку трьохвимірної кубічної решітки (для якої невідомий аналітичний розв'язок, хоча і отримані доволі точні оцінки критичної температури та критичних індексів), або довільної решітки, для якої показано NP-складність обчислення статистичної функції [100, 101]. Втім, для двовимірної квадратної решітки МІ була розв'язана точно [102], і відомий поліноміальний алгоритм для побудови статсуми для будь-якої скінченної планарної решітки [103]. Для одновимірних решіток статистичну суму МІ можна отримати за допомогою методу трансфер-матриці (див. підрозділ 1.3.4).

### 1.3.3. Наближення спінових хвиль

Наближення спінових хвиль (або теорія спінових хвиль, ТСХ) використовує основний стан класичної системи спінів для побудови квантового, основним припущенням є малість квантових поправок. Практично це наближення полягає у наближеному відображенні МГ на систему взаємодіючих бозонів. Кількість бозонів має бути обмеженою, оскільки простір станів одного спіна є скінченним. Таке обмеження називають кінематичною взаємодією, щоправда нею часто нехтують при обчисленні середніх значень в основному стані [104].

Найчастіше використовують наближення Хольштейна-Примакова, яке для альтернантних систем має вигляд

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^z &= \sqrt{2S_i} \sqrt{1 - \hat{n}_i/2S_i}, \quad \hat{S}_i^+ = \sqrt{2S_i} \hat{a}_i^+, \quad \hat{S}_i^- = (\hat{S}_i^+)^{\dagger} \quad (i \in A) \\ \hat{S}_i^z &= -\sqrt{2S_i} \sqrt{1 - \hat{n}_i/2S_i}, \quad \hat{S}_i^+ = \sqrt{2S_i} \hat{a}_i, \quad \hat{S}_i^- = (\hat{S}_i^+)^{\dagger} \quad (i \in B) \end{aligned} \quad (1.8)$$

де  $\hat{a}_i$  — оператор створення бозона на атомі  $i$  ( $n_i \leq 2S_i$ ), букви А та В позначають дві магнітні підрешітки.

Відомі інші способи бозонізації спінового гамільтоніана, наприклад наближення Дайсона-Малєєва

$$\hat{S}_i^z = S_i - \hat{n}_i, \hat{S}_i^+ = \sqrt{2S_i(1 - \hat{n}_i/2S_i)}\hat{a}_i, \hat{S}_i^- = \sqrt{2S_i}\hat{a}_i^\dagger \neq (\hat{S}_i^+)^\dagger, (i \in A). \quad (1.9)$$

Для  $i \in B$  (1.9) має той же вигляд, крім  $\hat{S}_i^z = -S_i + \hat{n}_i$ . Порівняно з (1.8) це перетворення дозволяє позбутися квадратних коренів від операторів, але робить гамільтоніан неермітовим, хоча це не впливає на розрахунки середніх значень в основному стані [104]. Відомі й інші способи бозонізації МГ, наприклад наближення бозонів Швінгера [105].

Точність наближення СХ для феромагнетиків та антиферомагнетиків є принципово різною. Для феромагнетиків класичний основний стан є власним станом квантового гамільтоніана, а ТСХ дає точні чисельні результати, оскільки при низьких температурах малий як внесок кінематичної взаємодії, так і внесок взаємодій спінових хвиль [106, 107].

Однак неелевський стан не є власним станом гамільтоніана Гейзенберга з антиферомагнітною взаємодією навіть для колінеарних антиферо- та феримагнетиків. Хоча для двовимірних систем модифікована ТСХ дає доволі точні результати [108] внаслідок малості квантових флуктуацій, для одновимірних антиферо- і феримагнетиків взаємодія спінових хвиль залежить від деталей будови решітки та величин спінів і не є малою, і тому точність результатів сильно змінюється від однієї системи до іншої навіть при врахуванні взаємодій спінових хвиль за допомогою теорії збурень чи в наближенні середнього поля.

Гарним прикладом є одновимірні антиферо- та феримагнетики з одноіонною анізотропією, для яких намагніченість та енергія основного стану відтворюються з високою точністю при  $D \leq 0$  [109, 104, 110], але при  $D$ , більшому за певне невелике значення  $D_{cr} > 0$ , ТСХ дає нефізичні (комплексні) результати [111]. Іншим прикладом є те, що в ТСХ намагніченість основного стану ланцюжків з будь-яким спіном  $S$  розходиться в лінійному наближенні [104], хоча намагніченість феримагнітних ланцюжків передається з достатньою точністю. При

цьому в обох випадках енергія основного стану передається доволі точно.

Лінійне наближення спінових хвиль (ЛТСХ) можна отримати, якщо відкинути члени, що відповідають взаємодії спінових хвиль. При цьому наближення Хольштейна-Примакова і Дайсона-Малеєва стають еквівалентними. В ЛТСХ для антиферромагнетика скінченних розмірів гамільтоніан має наступний вигляд [112, 113]:

$$\hat{H} = -E_{cl} + \frac{1}{2} x^T \mathcal{D} x \quad (1.10)$$

де  $E_{cl}$  — енергія конфігурації класичних спінів,  $\mathcal{D} = \begin{pmatrix} DB \\ BD \end{pmatrix}$  — т.зв. велика динамічна матриця,

$x^T = (\hat{a}_1, \hat{a}_2 \dots \hat{a}_n, \hat{a}_1^\dagger \dots \hat{a}_n^\dagger)$  - вектор бозонних операторів,

$J$  - матриця обмінних параметрів,  $n$  - кількість магнітних атомів в системі,

$$B_{ij} = \sqrt{S_i S_j} J_{ij}, D_{ij} = \delta_{ij} \sum_{k=1}^n J_{ik} S_k.$$

Відоме узагальнення ЛТСХ на випадок неколінеарної (спіральної) класичної конфігурації, для якої блочна будова  $\mathcal{L}$  зберігається [114].

Знаходження енергій елементарних збуджень та відповідних власних функцій полягає у віднайденні канонічного (тобто такого, що зберігає комутаційні співвідношення) перетворення операторів, яке переводить гамільтоніан у наступну форму [113]:

$$H = \sum_{i=1}^n \omega_i \left( \alpha_i^\dagger \alpha_i + \frac{1}{2} \right), \quad a_i = \sum_{k=1}^n V_{ik} \alpha_k + U_{ik} \alpha_k^\dagger, \quad (1.11)$$

де  $U, V$  — матриці невідомих коефіцієнтів, а енергія основного стану  $E_0 = \sum_i \omega_i / 2$ . Таке перетворення можна знайти, якщо велика динамічна матриця є позитивно означеною. При використанні перетворення Фур'є для періодичного антиферромагнетика з одним атомом в елементарній комірниці матриці  $U, V$  спрощуються до коефіцієнтів т.зв. перетворення Боголюбова.

У загальному випадку цю проблему можна сформулювати як несиметричну проблему на власні значення для матриці  $g\mathcal{D}$ , де



діагональна матриця  $g$

$$g_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij}, & i, j \leq n \\ -\delta_{ij}, & i, j > n. \end{cases} \quad (1.12)$$

Блочна структура  $\mathcal{L}$  дозволяє також отримати пару задач на власні значення для несиметричних матриць вдвічі меншого розміру:

$$H_{\pm} \Phi_{i,\pm} = \omega_i^2 \Phi_{i,\pm}, \quad H_{\pm} = D^2 - B^2 \pm [D, B], \quad (1.13)$$

де  $\Phi_{i,\pm} = (\vec{U}_i \pm \vec{V}_i)/2$ .

### 1.3.4. Метод трансфер-матриці для моделі Ізінга

Метод трансфер-матриці (ТМ) Крамерса-Ванье для моделі Ізінга [115] полягає у представленні статистичної суми одновимірної системи з періодичними граничними умовами, яка містить  $L$  елементарних комірок, у вигляді сліду ступеня ТМ:

$$Z_L(\beta, h) = \text{Tr } T^L(\beta, h), \quad (1.14)$$

де  $\beta = 1/k_B T$  - обернена температура,  $h = g\mu_B H$  - параметр магнітного поля. Це можливо через те, що гамільтоніан моделі Ізінга містить тільки комутуючі члени і є діагональним у  $S_i^z$  базисі.

Трансфер-матриця  $T(\beta, h)$  має розмірність  $d = \prod_{i=1}^n (2S_i + 1)$ , де  $n$  — кількість атомів в елементарній комірці. Її елементи мають вигляд

$$T_{\vec{m}, \vec{m}'} = \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{j>i} J_{ij} (m_i m_j + m'_i m'_j) - \beta \sum_{i,j=1}^n J_{ij} m_i m'_j + \frac{\beta h}{2} \sum_{i=1}^n (m_i + m'_i)\right), \quad (1.15)$$

де  $\vec{m}$  — вектор квантових чисел  $S^z$  атомів, перша сума відповідає взаємодії спінів в елементарній комірці, друга — між коміркою у стані  $\vec{m}$  та сусідньою у стані  $\vec{m}'$ , третя — взаємодії спінів з магнітним полем.

Статистичну суму можна записати з використанням власних значень ТМ:

$$Z_L(\beta, h) = \sum_{i=1}^d \lambda_i^L = \lambda_1^L \left(1 + \sum_{i=2}^d \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1}\right)^d\right) \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \lambda_1^L, \quad (1.16)$$

де  $\lambda_1, \dots, \lambda_d$  впорядковані за спаданням. Завдяки (1.14) та (1.16) тільки  $\lambda_1$  достатньо, щоб отримати питому вільну енергію в термодинамічному ліміті  $f(\beta, h) = (1/\beta L) \ln Z \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \beta^{-1} \ln \lambda_1$ , звідки легко розрахувати питому теплоємність, намагніченість та магнітну сприйнятливість [116]. Розрахунок повного спектра  $T(\beta, h)$  дозволяє обчислити термодинамічні величини для будь-якого  $L$ . Для розрахунку кореляційних функцій  $\langle S_i^z S_{i+n}^z \rangle$  необхідні власні вектори ТМ. Втім, відомо, що кореляції спадають експоненційно, при  $L \gg 1$   $\langle S_i^z S_j^z \rangle \approx (\lambda_2/\lambda_1)^{|i-j|}$ . Для  $S = 1/2$  ланцюжка кореляційна довжина дорівнює  $\zeta = -1/\ln(\tanh(\beta))$  [117].

За допомогою методу ТМ можна довести відсутність фазового переходу в одновимірній моделі Ізінга. Екстраполяція положень максимуму  $C_v(T)$  для ланцюжків різної ширини дозволяє відтворити точний результат для критичної температури  $T_c$  двовимірної моделі Ізінга, отриманий Онзагером [102, 118]. Також за допомогою цього методу отримані термодинамічні величини та квантові фазові діаграми для фрустрованих та альтернантних ланцюжків, в тому числі при наявності одноіонної анізотропії [119, 116]. Відомі також узагальнення методу ТМ для одновимірних систем, в яких спіни всередині елементарної комірки взаємодіють згідно моделі Гейзенберга, а взаємодія між комірками задається моделлю Ізінга (наприклад, [120]).

## 1.4. Висновки до розділу 1

В цьому розділі проведено огляд наукової літератури, що стосується основних класів магнітних квазіодновимірних координаційних сполук (підрозділ 1.1) та перспективи їх використання як функціональних матеріалів (підрозділ 1.2). Коротко розглянуто переваги використання, основні властивості та деякі наближені методи розв'язання ефективних решіткових моделей Хабарда і Гейзенберга (підрозділ 1.3), що використовуються для теоретичного моделювання низькотемпературних магнітних властивостей цих сполук.

## РОЗДІЛ 2

### Нижні енергетичні рівні $U = \infty$ моделі Хабарда на фрагментах прямокутної решітки

Низькорозмірні магнетики та магнітні кластери на основі сполук перехідних металів привернули значну увагу завдяки їхній цікавій фізиці та можливому застосуванню в нанотехнологіях [20, 121]. Зазвичай магнітні властивості таких сполук описують за допомогою моделі Гейзенберга, що відповідає моделі Полінга-Веланда методу валентних зв'язків, яка обмежена до підпростору ковалентних станів [122]. Однак наявність рухомих електронів, що виникають внаслідок акцепторного допування, може значно змінити магнітні властивості цих матеріалів. Наприклад, у фазових діаграмах молекулярних магнетиків з'являється велика кількість високо- та низькоспінових основних станів. Можливість перемикання між цими станами є ключовою для потенційного використання цих матеріалів у молекулярній спінтроніці та магнітного зберігання даних високої щільності [123].

Теоретичне моделювання фазових діаграм вказаних допованих магнетиків є проблемою, яка потребує точного врахування ефектів електронної кореляції, подібно до теорії високотемпературної надпровідності [124]. Одним з найпростіших підходів до моделювання та вивчення магнітних властивостей рухомих електронів є модель Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням (*infinite repulsion Hubbard model*, IRHM). Вона описує рух електронів у просторі станів без двічі заповнених орбіталей. Ця модель відрізняється від моделі безспінових ферміонів тим, що існують ефективні спінові взаємодії, пов'язані з характером руху електронів між атомами. Якщо у даній системі неможливо реалізувати перестановки електронних спінів,

як наприклад у разі ланцюжка з відкритими кінцевими умовами, то енергетичні рівні не залежать від спінових змінних, і відбувається т. зв. “розділення спіну та заряду” [125], яке зберігається до другого порядку теорії збурень (ТЗ) відносно параметра  $U$ .

У наближенні нескінченно сильного відштовхування Нагаока [75] показав, що основний стан однозонної моделі Хабарда з однією діркою у напівзаповненій зоні має максимальне значення повного спіну. Це має місце для усіх решіток, що мають хоча б один цикл довжиною не більше 4 [126], і тому рух електронів генерує усі можливі перестановки електронних спінів.

Втім, існування повністю спін-поляризованого основного стану при наявності декількох дірок у напівзаповненій зоні — це складне питання, що сильно залежить від структури решітки та електронної концентрації. У роботах [78, 127, 79] було показано, що для IRHM на анізотропній прямокутній решітці шириною  $n$  атомів існує каскад концентраційних переходів зі зміною спіну основного стану між мінімальним та максимальним значеннями. Це відбувається внаслідок формування магнітних полярионів. Нещодавно [128] було проведено числові розрахунки, що підтверджують наявність основного стану з максимальним повним спіном для анізотропних прямокутних решіток шириною  $n$  при електронній густині  $0.8 \leq \rho \leq 1$ . У цьому контексті важливо отримати аналітичні результати щодо залежності спіну основного стану  $S_0$  та нижньої частини енергетичного спектра для таких систем при різних значеннях електронної густини  $\rho$ . Таке дослідження може бути корисним для створення нових наноструктурованих феромагнітних матеріалів.

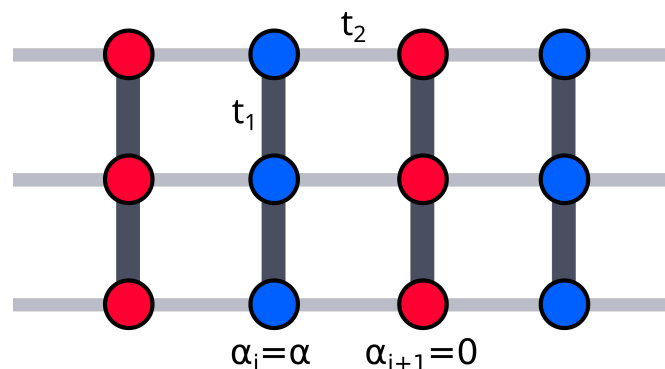
У подальшому будемо називати “феромагнітними” стани з максимальним значенням повного спіну  $S = S_{max} = \frac{N_e}{2}$ , а не з дальнім феромагнітним впорядкуванням магнітних моментів (яке неможливе для одновимірних систем [70]). Однак простір станів із  $S = S_{max}$  містить стани з таким порядком, і вони дійсно можуть мати найменшу енергію при певних умовах, наприклад при малих магнітних взаємодіях між

декількома копіями досліджуваних одномірних систем.

Цей розділ присвячено визначенню умов, за яких прямокутна решітка скінченної ширини  $n$ , що описується моделлю Хабарда з нескінченним відштовхуванням, має основний стан з максимальним спіном при малій взаємодії сусідніх елементарних комірок. В підрозділі 2.1 з використанням формалізму спінових перестановок отримано ефективний спіновий гамільтоніан для пари слабо взаємодіючих комірок такої решітки, що мають різну одноелектронну енергію та заповнення, що відповідає електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ . В підрозділі 2.2 з використанням числових розрахунків досліджено, як змінюється спін основного стану моделі Хабарда з нескінченним відштовхуванням та електронною густиною  $1 - (2n)^{-1}$  для циклічних фрагментів такої решітки при збільшенні взаємодії між елементарними комірками та збільшенні різниці одноелектронних енергій між сусідніми комірками. В підрозділі 2.3 досліджена стійкість “ферромагнітного” основного стану при наявності елементарної комірки, що має інше значення одноелектронної енергії. В підрозділі 2.4 отримано ефективний гамільтоніан та досліджено спін основного стану прямокутної решітки при однаковому електронному заповненні фрагментів.

## 2.1. Ефективний спіновий гамільтоніан

Розглянемо відрізок прямокутної решітки шириною  $n$ , що містить  $L$  елементарних комірок (приклад решітки з  $n = 3$  наведений на рис. 2.1),



**Рис. 2.1.** Фрагмент прямокутної решітки шириною  $n = 3$  та значеннями одноелектронної енергії  $\alpha_i$ , що чергуються.

що описується наступним гамільтоніаном IRHM:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{P}(\hat{H}_0 + t_2 \hat{H}_1) \hat{P}, \\ \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^L \sum_{\sigma} \left( \alpha_i \sum_{j=1}^n \hat{a}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{a}_{i,j,\sigma} + t_1 \sum_{j=1}^{n-1} (\hat{a}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{a}_{i,j+1,\sigma} + H.c.) \right), \\ \hat{H}_1 &= \sum_{i=1}^{L-1} \sum_{j=1}^n \sum_{\sigma} \left( \hat{a}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{a}_{i+1,j,\sigma} \right),\end{aligned}\quad (2.1)$$

де  $\hat{P}$  — проектор на підпростір без двічі зайнятих орбіталей,  $\alpha_i$  — одноелектронна (або орбітальна) енергія, що дорівнює 0 для парних комірок  $i$  та  $\alpha$  для непарних,  $t_1$  та  $t_2$  — матричні елементи оператора електронного переносу між сусідніми орбіталями у одній елементарній комірниці та між комітками відповідно.

Ненульова різниця одноелектронних енергій  $\alpha$  може мати місце в біметалічних комплексах перехідних металів з магнітною підрешіткою прямокутного типу, у яких сусідні елементарні комірки сформовано з різних іонів перехідних металів, таких як Cu та Ni, або при різній хімічній структурі лігандів у сусідніх комітках.

Модель Хабарда на решітці з парним числом атомів та довільним значенням  $U$  інваріантна відносно електрон-діркового перетворення для усіх електронів. Таке перетворення лише для електронів з заданою проекцією спіну  $\sigma$  залишає незмінним  $H_0$ , але змінює знак  $U$  [63]. Через це при проектуванні на підпростір без двократно заповнених орбіталей для точного енергетичного спектра гамільтоніана (2.1) виконується наступна рівність:

$$E(t_1, t_2) = E(-t_1, t_2) = E(t_1, -t_2) = E(-t_1, -t_2),$$

тому можна обмежити розгляд випадком  $t_1 < 0, t_2 \leq 0$ .

Для аналізу моделі Хабарда з  $U = \infty$  було використано формалізм спінових перестановок, що полягає в безпосередньому розгляді руху електронів між сусідніми сайтами решітки, обмеженого станами без двічі заповнених орбіталей [78], та в ряді випадків дозволяє спростити аналітичні та числові розрахунки. За його допомогою гамільтоніан (2.1)

можна переписати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + t_2 \hat{H}_2,$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^L \left( \alpha_i \sum_{j=1}^n \hat{b}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{b}_{i,j,\sigma} + t_1 \sum_{j=1}^{n-1} (\hat{b}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{b}_{i,j+1,\sigma} + H.c.) \right), \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^{L-1} \sum_{j=1}^n (\hat{b}_{i,j,\sigma}^\dagger \hat{b}_{i+1,j,\sigma} \hat{Q}_{m,n}^\dagger + H.c.).$$

Тут  $\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_i$  — відповідно оператори створення та знищення безспінового ферміона,  $\hat{Q}_{m,n}$  — оператор циклічної перестановки спінових змінних електронів  $m$  та  $n$ , які розташовані між атомами  $i$  та  $j$ , та який діє наступним чином:

$$\hat{Q}_{m,n} |\sigma_1, \dots, \sigma_m, \sigma_{m+1} \dots \sigma_n, \dots \sigma_N\rangle = |\sigma_1, \dots, \sigma_{m+1}, \sigma_{m+2} \dots \sigma_n, \sigma_m, \dots \sigma_N\rangle$$

Варто зазначити, що вираз (2.2) є точним записом початкового гамільтоніану (2.1). Спрощення аналітичних та числових розрахунків досягається за рахунок того, що циклічні перестановки можна записати у вигляді добутку транспозицій  $P_{i,j}$ , які в свою чергу можна переписати через добуток спінових операторів, використовуючи співвідношення Дірака  $P_{i,j} = 2S_i S_j + \frac{1}{2}$ . Це дозволяє використовувати метод діаграм галуження для розрахунку матричних елементів гамільтоніана (2.2) в базисі з визначеним повним спіном  $S$  та його проекцією  $S^z$  [78].

Якщо  $t_2 = 0$ , то решітка розпадається на  $L$  елементарних комірок - відрізків простого лінійного ланцюжка, енергія яких не залежить від спінових змінних. Для такого ланцюжка довжиною  $n$  з  $r$  електронами та заданими параметрами  $\alpha_i$  та  $t_1$  енергетичний спектр має простий вигляд [79]:

$$E_{\{m\}}(r, n) = n\alpha_i + 2t_1 \sum_{k=1}^r \cos\left(\frac{\pi m_k}{n+1}\right), \quad 1 \leq m_1 < m_2 \dots m_r \leq n. \quad (2.3)$$

Відповідні хвильові функції мають вигляд

$$\Psi_{\{m\}}(n, r, M) = \sum_{l=1}^D A_l^{\{m\}}(k_1, \dots, k_r) \prod_{i=1}^n a_{k_i, \sigma_i}^\dagger |0\rangle, \quad 1 \leq k_1 < k_2 \dots k_r \leq n,$$

$$M = \sum_{i=1}^r \sigma_i, \quad A_l^{\{m\}}(k_1, \dots, k_r) = \det[f(m_1, k_1) \dots f(m_r, k_r)],$$

$$f(m_i, k_j) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{\pi m_i k_j}{n+1}\right), \quad D = \frac{n!}{(n-r)!(r/2-M)!(r/2+M)!},$$

де мультиіндекс  $\{m\}$  пробігає усі впорядковані набори чисел  $m_i$ . Для  $t_1 < 0$  набір чисел  $m_i = i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) відповідає основному стану комірки.

Взаємодії між комірками знімають виродження за спіном. У випадку слабкої взаємодії ( $|t_2| \ll |t_1|$ ) можна використати теорію збурень по параметру  $t_2$ , що відповідає переміщенню електронів між елементарними комірками. Для нижніх енергетичних рівнів при  $\alpha = 0$  розподіл електронів між комірками може давати два типи заповнення пар сусідніх комірок. Першому типу відповідає пара комірок, у якій заповнення однієї комірки  $r$ , іншої —  $r + 1$ . Другий тип має однакоє заповнення —  $r$  або  $r + 1$ . Для першого типу пар взаємодія описується теорією збурень першого порядку, а другий тип має вклад лише починаючи з другого порядку. Відповідні ефективні низькоенергетичні гамільтоніани описані у роботах [78, 127, 79].

Випадок  $\alpha > 0$  більш складний, оскільки початковий розподіл електронів по коміркам залежить від відношення  $R = \alpha/t_1$ . Згідно з (2.3) для системи з двох ізольованих ланцюжків довжиною  $n$  загалом із  $N = 2r$  електронами однакоє заповнення відповідає нижньому енергетичному рівню, якщо

$$R < 4 \sin\left(\frac{\pi(2r+1)}{2(n+1)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{2(n+1)}\right). \quad (2.4)$$

Розглянемо більш простий випадок решітки з  $L$  комірок, що слабо взаємодіють, з повним числом електронів  $N_e = nL - L/2$ . У цьому разі електронна конфігурація “заморожена”: у кожній парній комірці знаходиться  $n$  електронів, а в кожній непарній —  $n - 1$ . На відміну від вищезгаданого випадку  $\alpha = 0$  комірки взаємодіють лише у другому порядку теорії збурень по  $t_2$ .



Розглянемо взаємодію фрагмента з  $n$  електронами з фрагментом із  $n - 1$  електронами у другому порядку теорії збурень, використовуючи формалізм циклічних спінових перестановок. Ефективний гамільтоніан, що описує цю взаємодію, має наступний вигляд:

$$\hat{H}(1, 2n - 1) = -t_2^2 \sum_{i,j=1}^n R_{i,j} \hat{Q}_{j,n+j-1}^\dagger \hat{Q}_{i,n+i-1} \quad (2.5)$$

$$R_{i,j} = \left( \frac{2}{n+1} \right)^2 \sin(\nu i) \sin(\nu j) \sum_{k=1}^n \frac{\sin(\nu k i) \sin(\nu k j)}{\alpha - 2t_1(\cos(\nu) - \cos(\nu k))}, \quad \nu = \frac{\pi}{n+1}$$

Для решітки шириною  $n = 2$  відповідний ефективний гамільтоніан має вигляд [127]

$$\hat{H}(1, 3) = J_1(\hat{Q}_{1,3} + \hat{Q}_{1,3}^\dagger) + J_2, \quad (2.6)$$

$$J_1 = \frac{t_1 t_2^2}{2\alpha(\alpha - 2t_1)}, \quad J_2 = -\frac{(\alpha - t_1) t_2^2}{\alpha(\alpha - 2t_1)}$$

Для  $n = 3$  отримаємо

$$\hat{H}(1, 5) = J_3 + (J_1(\hat{Q}_{1,3} \hat{Q}_{2,4}^\dagger + \hat{Q}_{2,4}^\dagger \hat{Q}_{3,5}) + J_4 \hat{Q}_{1,3}^\dagger \hat{Q}_{3,5} + H.c.) \quad (2.7)$$

$$J_3 = \sqrt{2} \frac{t_1 t_2^2}{u}, \quad J_4 = \frac{(t_1 t_2)^2}{uv}, \quad J_5 = -\frac{t_2^2}{\alpha} - 4J_3 - 2J_4,$$

$$u = 4\alpha(\alpha - 2t_2\sqrt{2}), \quad v = \alpha - t_1\sqrt{2}$$

В гамільтоніанах (2.6) та (2.7) усі параметри  $J_i$  від'ємні, тому за аналогією з теоремою Ліба для моделі Гейзенберга [1] за допомогою теореми Перрона-Фробеніуса можна довести, що основному стану вказаних гамільтоніанів відповідає максимальне значення повного спіну. Цей висновок узгоджується з розширеною теоремою Нагаоки [76] та може бути узагальнений на випадок системи, що містить пару сусідніх комірок з довільної ширини  $n$  при кількості електронів  $N_e = 2n - 1$ .

Якщо решітка складається з  $L$  комірок, що слабо взаємодіють, з  $N_e = nL - L/2$ , то повний гамільтоніан — це сума локальних гамільтоніанів взаємодії сусідніх комірок (2.5). Отже, при  $\alpha \gg |t_2|$  прямокутна решітка шириною  $n$  має основний стан з максимальним значенням повного спіну  $S_0 = L(2n - 1)/4$  [129].

Щоб знайти загальну формулу енергії основного стану досліджуваної прямокутної решітки, можна розглянути компонент

цього стану, що має максимальне значення проекції повного спіну  $S^z$ . Він інваріантний відносно будь-якої перестановки спінових змінних, що містяться у гамільтоніані (2.5). За допомогою простих алгебраїчних перетворень можна показати, що такого основного стану для гамільтоніана (2.2) дорівнює  $E_f = -t_2^2 \sum_{i,j=1}^n R_{i,j} = -t_2^2 \alpha$ . В результаті ми маємо наступну оцінку енергії основного стану  $E_0$  на кожному парі сусідніх комірок досліджуваної решітки:

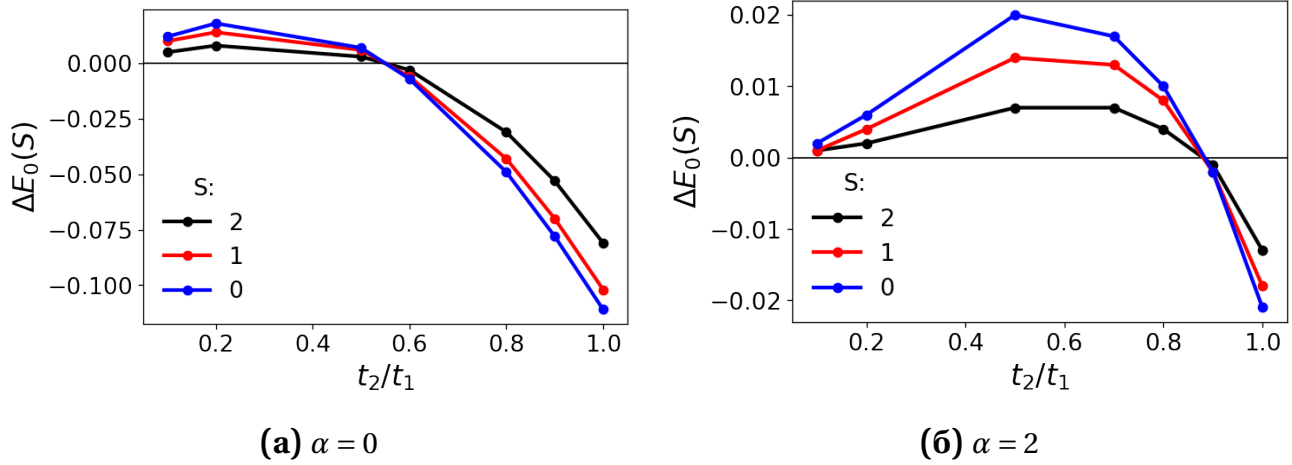
$$E_0 = \alpha + 2t_1 \cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right) - \frac{t_2^2}{\alpha} \quad (2.8)$$

при  $|t_1|, \alpha \gg |t_2|$  та електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ .

## 2.2. Вплив збільшення взаємодії між комірками

Розглянемо стабільність “ферромагнітного” основного стану решітки шириною 2 відносно збільшення взаємодії між елементарними комірками. Для цього за допомогою методу Девідсона [88] було проведено розрахунки нижньої частини енергетичного спектра скінченних решіткових фрагментів розміром до 7 елементарних комірок [130]. Було знайдено, що збільшення відношення  $r = t_2/t_1$  параметрів гамільтоніана приводить до зменшення спіну основного стану фрагмента. Наприклад, числові розрахунки свідчать, що для фрагмента з  $L = 4$  стрибкоподібна зміна спіну основного стану між максимальним ( $S = 3$ ) та мінімальним ( $S = 0$ ) значеннями відбувається при збільшенні  $r$  понад  $r_c = 0.554$  для  $\alpha = 0$  (на рис. 2.2а) і  $r_c = 0.882$  при  $\alpha = 2$  (рис. 2.2б).

Згідно з табл. 2.1, збільшення розмірів фрагмента до  $L = 7$  мало змінює значення критичного відношення  $r_c$ . Приближення найменших квадратів з використанням простої залежності  $r = a + b/L$  дає  $r = 0.597$  при  $\alpha = 0$  та  $r = 0.906$  при  $\alpha = 2$ . Отже, можна припустити що чергування значень одноелектронних енергій стабілізує “ферромагнітний” характер основного стану решітки. Варто зазначити, що незважаючи на те, що отримані дані не є абсолютно точними, відповідно до (2.6) збільшення параметра  $\alpha$  збільшує придатність відповідних результатів теорії



**Рис. 2.2.** Нижні енергетичні рівні  $\Delta E(S) = E_{min}(S) - E_{min}(3)$  решіткового кластера з  $L = 4, n = 2$  при  $\alpha = 0$  (а) та  $\alpha = 2$  (б).

збурень.

У реальних матеріалах при допущанні важко точно задати електронну концентрацію, тому варто дослідити нижні енергетичні рівні решітки, що описується гамільтоніаном (2.2) при густині електронів  $\rho < 1 - (2n)^{-1}$ . Для цього розглянемо решітку шириною 3 з густиною  $\rho = 1/2$ . Використовуючи (2.3), можна показати, що при  $\alpha = 0$  і  $t_2/t_1 \ll 1$  кожна пара сусідніх елементарних комірок містить або один, або два електрони. Взаємодія між сусідніми комірками з одним електроном у кожній визначається у другому порядку ТЗ по  $t_2$  і відповідає наступному ефективному гамільтоніану

$$H(1,2) = \frac{7\sqrt{2}t_2^2}{6|t_1|} (S_1 S_2 - \frac{1}{4}), \quad (2.9)$$

де  $S_1$  та  $S_2$  — оператори спіна електрона, який знаходиться відповідно

*Таблиця 2.1*

**Критичні значення відношення  $r = t_2/t_2$  для фрагментів з різними значеннями  $\alpha$  та  $L$ .**

$\alpha/L$	4	5	6	7
0	0.554	0.530	0.592	0.547
2	0.882	0.892	0.891	0.892

у першій або другій елементарній комірці. Цей гамільтоніан має синглетний основний стан.

Розгляд взаємодії пари комірок з нерівним електронним заповненням описується першим порядком теорії збурень по  $t_2$  і приводить до спіну основного стану  $S_0 = 3/2$ . Отже, в цій моделі існує конкуренція між двома типами взаємодії елементарних комірок. Вона приводить до створення магнітного полярону з “ферромагнітним” впорядкуванням спінів. При  $t_2/t_1 \ll 1$  цей полярон займає усі комірки решітки, результатом чого є “ферромагнітний” основний стан відповідного гамільтоніана.

Розглянемо решітку шириною 3 при  $\alpha - 2\sqrt{2}|t_1| \gg |t_2|$ . Згідно з (2.3) при  $t_2/t_1 \ll 1$  електронна конфігурація “заморожена”, причому парні комірки пусті, а в непарних знаходиться по три електрона. За допомогою формалізму спінових перестановок можна показати, що в такому разі взаємодія двох сусідніх комірок описується другим порядком ТЗ по  $t_2$  наступним ефективним гамільтоніаном

$$H_{eff,2} = J_1(Q_{1,2} + Q_{1,2}^\dagger) + J_2(Q_{1,3} + Q_{1,3}^\dagger) - J_3,$$

$$J_1 = \frac{\alpha t_2^2}{2(\alpha^2 - 8t_1^2)}, J_2 = \frac{J_1}{4} + A - B, J_3 = \frac{3J_1}{2} + 4A + 2B, \quad (2.10)$$

$$A = \frac{t_2^2}{2\alpha}, B = \frac{\alpha t_2^2}{2(\alpha^2 - 2t_1^2)}$$

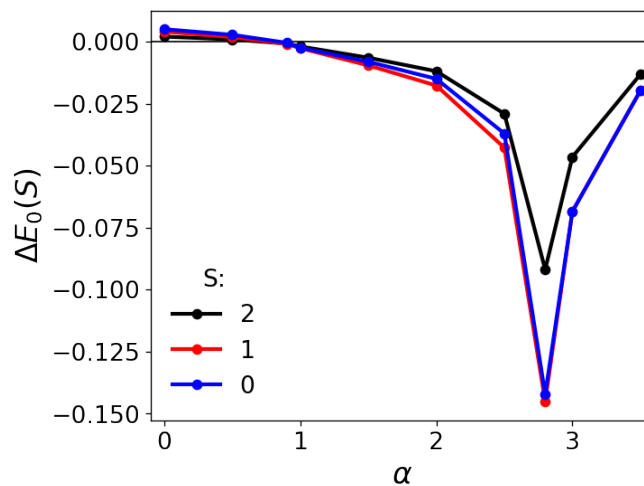
Основний стан гамільтоніана (2.10) має енергію  $E_0 = J_2 - J_1 - J_3$  і відповідає повному спіну  $S_0 = 1/2$ . Це означає, що основному стану решітки, яка складається з комірок, що слабо взаємодіють, при  $\alpha - 2\sqrt{2}|t_1| \gg |t_2|$  відповідає мінімальне значення повного спіну. Тому можна стверджувати, що збільшення значення параметра  $\alpha$  руйнує “ферромагнітний” основний стан для решітки шириною 3 при електронній концентрації  $\rho = 1/2$  на відміну від розглянутого раніше випадку  $\rho = 5/6$ .

Для перевірки придатності висновків, отриманих за допомогою ТЗ, за допомогою числових розрахунків було вивчено залежність нижньої частини енергетичного спектра від значення  $\alpha$  для скінченного

циклічного фрагмента решітки шириною  $n = 3$  з  $L = 2$ , що описується гамільтоніаном (2.2) при значеннях параметрів  $t_1 = -1.0$ ,  $t_2 = -0.1$ ,  $N_e = 6$  [130]. Відповідно до цих розрахунків (див. рис. 2.3), спін основного стану фрагмента має максимальне значення  $S_0 = 3$  при  $\alpha \leq 0.8$ . Збільшення  $\alpha$  приводить до осциляції значень  $S_0$ , а при  $\alpha \geq 2.95$  фрагмент має синглетний основний стан, що відповідає розрахункам за теорією збурень.

### 2.3. Вплив домішки на спін основного стану

Для вивчення стабільності “феромагнітного” основного стану розглянемо відрізок прямокутної решітки шириною 2 з повним числом електронів  $N_e = 3L/2$  ( $L$  — парне число) та наявністю домішки, тобто в якій одна комірка складається з атомів, що мають  $\bar{\alpha} > \alpha$ . При  $|t_1| \ll |t_2|$  стану з найменшою енергією відповідає електронна конфігурація з пустою допованою коміркою, якщо  $\Delta\alpha \equiv \bar{\alpha} - \alpha > 2|t_1|$ . Якщо ж  $\Delta\alpha < 2|t_1|$ , то в “допованій” комірці буде знаходитись один електрон. Можна показати, що сусідні комірки взаємодіють у другому порядку ТЗ по  $t_2$ , що приводить до ефективної антиферомагнітної взаємодії у випадку пустої комірки або феромагнітної у інших випадках. Це означає, що така решітка з електронною густиною  $\rho = 3/4$  має максимальне значення



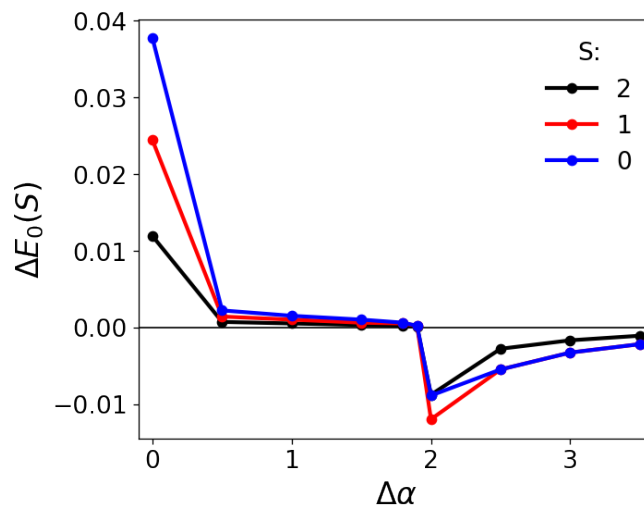
**Рис. 2.3.** Нижні енергетичні рівні  $\Delta E(S) = E_{min}(S) - E_{min}(3)$  фрагмента прямокутної решітки з  $L = 4$ ,  $n = 3$ .

повного спіну основного стану при  $|t_2| \ll \Delta\alpha < 2|t_1|$ .

Для перевірки цієї ідеї було проведено числові розрахунки нижньої частини енергетичного спектру для скінченного фрагменту з  $L = 4, N_e = 6, \alpha = |t_1| = 1, |t_2| = 0.1$  при різних значеннях  $\Delta\alpha$ . Отримані дані наведені на рис. 2.4 та добре узгоджуються з вищенаведеним аналізом.

Розглянемо тепер скінченний фрагмент решітки шириною  $n$  та значеннями одноелектронних енергій, що чергуються, і яка має одну “доповану” комірку та  $N_e = (2n - 1)L/2$  електронів. Відповідно до аналізу за допомогою ТЗ, такий фрагмент має “ферромагнітний” основний стан, якщо  $4|t_2|\cos(\pi/(n+1)) > |\Delta\alpha| \gg |t_2|$ . Це означає, що і в цьому випадку “ферромагнітний” основний стан стабільний відносно слабких змін одноелектронних енергій  $\alpha$ . Ця стабільність має місце внаслідок локального характеру взаємодій між елементарними комірками.

Однак при  $1 - (2n)^{-1} \leq \rho < 1$  основний стан відрізка анізотропної прямокутної решітки має поляронний характер, тому присутність домішкових комірок може зруйнувати ферромагнітне впорядкування. Відповідні числові розрахунки скінченної системи з  $n = 2, L = 4, N_e = 6, \Delta\alpha = |t_1| = 1, |t_2| = 0.1$  показують, що основний стан має  $S_0 = 0$  при  $\alpha = 0$  та  $S_0 = 3 \alpha = 1$ .



**Рис. 2.4.** Залежність енергетичних рівнів  $\Delta E(S) = E_{min}(S) - E_{min}(3)$  фрагмента прямокутної решітки шириною 2 з  $L = 4$  від різниці одноелектронних енергій  $\Delta\alpha$ .

Цікаво дослідити ефект донорного допування на величину  $S_0$  цієї моделі. Для цього розглянемо скінченний фрагмент решітки з парним числом елементарних комірок з  $\alpha \gg |t_2|$  та повним числом електронів  $N_e = (2n - 1)L/2 + 1$ . У цьому випадку існують три комірки з  $3n - 1$  електронами. Відповідно до [76],  $S_0$  такої системи електронів має бути максимальним. Крім того, у другому порядку ТЗ за  $|t_2|$  усі інші комірки взаємодіють при різному електронному заповненні, і тому також мають “ферромагнітний” характер, тому решітка в цілому має максимальне значення  $S_0$  при  $1 - (2n)^{-1} \leq \rho < 1$ .

Для вивчення донорного допування розглянемо фрагмент шириною 2 та з  $N_e = 3L/2 - 1$ . При  $|t_2| \rightarrow 0$  він має пару сусідніх комірок з двома електронами. В цій парі кожна комірка містить один електрон при  $\alpha < 2|t_2|$ , а в протилежному випадку — одну пусту комірку і одну двічі заповнену. Ефективні гамільтоніани у другому порядку ТЗ за  $|t_2|$  мають наступний вигляд:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = R_1 \hat{P}_{1,2} - R_2 \hat{I}, \quad (2.11)$$

де  $R_1 = R_2 = -2|t_1|/G$  при  $\alpha < 2|t_2|$  і  $R_1 = 4t_1^2/G, R_2 = 2\alpha^2/G - R_1$  при  $\alpha > 2|t_2|$ ,  $G = (\alpha^2 - 4t_1^2)/t_2^2$ ,  $\hat{P}_{1,2}$  — оператор перестановки двох електронних спінів.

У випадку  $\alpha = 2|t_1|$  комірки взаємодіють у першому порядку ТЗ, і відповідний ефективний гамільтоніан має вигляд

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{A} \\ \hat{A} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{A} = \frac{t_2}{2}(\hat{I} - \hat{P}_{1,2}). \quad (2.12)$$

Можна показати, що основний стан гамільтоніанів (2.11) та (2.12) має мінімальне значення повного спіну  $S$ . Тому результуюче значення  $S$  визначається конкуренцією “ферромагнітних” та “антиферромагнітних” взаємодій між сусідніми комірками. Схожий аналіз для випадку нескінченної решітки шириною 2 з електронною густиною  $\rho < 3/4$  показує, що “ферромагнітний” основний стан може бути зруйнований акцепторним допуванням.

## 2.4. Спін основного стану для однакового заповнення комірок

Розглянемо пару ланцюжків довжиною  $n$ , які є елементарними комірками прямокутної решітки відповідної ширини, кожна з  $r$  електронами і  $\alpha = 0$ . Ці комірки взаємодіють у другому порядку ТЗ по параметру  $|t_2|$ . Відповідний ефективний спіновий гамільтоніан можна записати у наступній формі[127]

$$\hat{H}(1,2) = \sum_{k,p=1}^r \sum_{l,q=1}^{r+1} J(k,l,p,q) \left( \hat{Q}_{k,l+r-1}^\dagger \hat{Q}_{p,q+r-1} + \hat{Q}_{l,k+r}^\dagger \hat{Q}_{q,p+r} \right) \quad (2.13)$$

де ефективні обмінні інтеграли  $J(k,l,p,q)$  виражені через розв'язки задачі на власні значення для IRHM на ланцюжку (2.3) та відповідають наступній умові:

$$\sum_{k,l=1}^r \sum_{p,q=1}^{r+1} J(k,l,p,q) = 0$$

Це означає, що феромагнітний стан анізотропної решітки з однаковим заповненням комірок у другому порядку теорії збурень по  $t_2$  має нульову енергію. З іншого боку, поправка до енергії основного стану системи невзаємодіючих комірок у другому порядку ТЗ не може бути позитивною. Тому невироджений основний стан решітки, яка містить  $N_e$  електронів та має однакове заповнення елементарних комірок, відповідає спіну основного стану  $S_0 < N_e/2$ , на відміну від випадку ізотропної решітки з електронною концентрацією  $\rho \geq 0.8$ , що розглядалися в [128].

За допомогою методу Девідсона було досліджено нижні енергетичні рівні гамільтоніана (2.2) для фрагментів решіток шириною  $n$ , що складаються з двох слабковзаємодіючих комірок, для значень параметрів  $t_1 = -1.0, t_2 = -0.1$ . Отримані дані приведені в табл. 2.2 і знаходяться у відповідності з результатами дослідження за допомогою ТЗ [79].

Розглянемо тепер взаємодію пари комірок при  $R \gg 1$ . Цю систему також можна розглядати як фрагмент решітки, що складається з



Таблиця 2.2

Найменші енергії двох ланцюжків довжиною  $n$ , які взаємодіють та містять  $2r$  електронів при заданому значенні повного спіну  $S$  (енергії основного стану виділені жирним шрифтом).

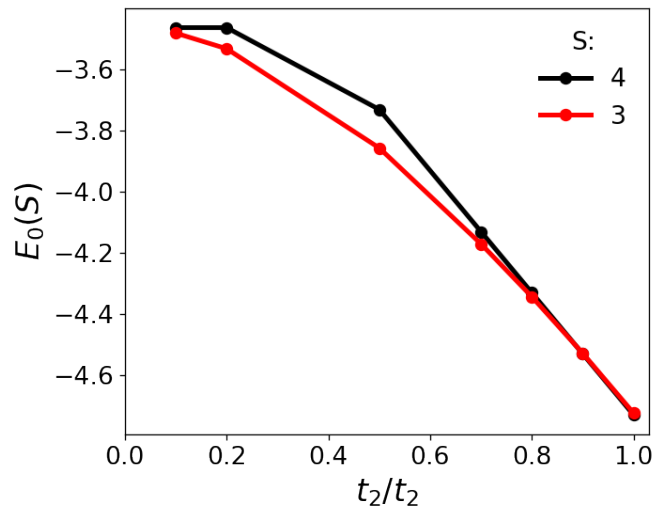
$r, n/S$	0	1	2	3	4	5	6
3,5	<b>-5.4826</b>	-5.4821	-5.4791	-5.4541	-	-	-
4,5	-3.4792	-3.4807	-3.4811	<b>-3.4817</b>	-3.4641	-	-
4,6	<b>-6.1172</b>	-6.1172	-6.1171	-6.1156	-6.0978	-	-
5,6	-3.6264	-3.6264	-3.6264	-3.6265	<b>-3.6268</b>	-3.6039	-
5,7	-6.5482	-6.5485	-6.5486	<b>-6.5487</b>	-6.5446	-6.5239	-
6,7	-3.7217	-3.7227	-3.7231	-3.7236	-3.7241	<b>-3.7246</b>	-3.6955

ланцюжків довжиною 2, які слабо взаємодіють між собою. Згідно з полярною гіпотезою, при  $\rho \geq 0.8$  основному стану такого фрагмента має відповідати максимальне значення повного спіну. Згідно з роботою [128], такий фрагмент повинен мати “ферромагнітний” основний стан при  $\rho \geq 0.8$  та  $R = 1$ .

Отже, для фрагмента прямокутної решітки з парним числом електронів можна припустити існування переходу зі стану з  $S = S_{max} - 1$  до “ферромагнітного” стану при збільшенні значення  $R$ . Для підтвердження цього висновку були проведені числові розрахунки нижньої частини енергетичного спектра гамільтоніана (2.2) для системи з 5 елементарних двоатомних комірок з 8 електронами (рис. 2.5).

## 2.5. Висновки до розділу 2

1. Було вивчено основний стан та нижню частину збуджень моделі Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням на прямокутній решітці скінченної ширини  $n$  та чергуванням значень одноелектронних енергій у сусідніх елементарних комірках. Для цього за допомогою теорії збурень по параметру руху електронів між комірками та формалізму спінових перестановок було отримано ефективні низькорозмірні гамільтоніани та показано, що при



**Рис. 2.5.** Нижні енергетичні рівні  $E_{min}(S)$  фрагмента прямокутної решітки з  $L = 5, n = 2, N_e = 8$ . Червоний колір відповідає  $S = 3$ , чорний —  $S = 4$ .

електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  їхньому основному стану відповідає максимальне значення повного спіну.

- Показано, що при електронній густині  $\rho = 1 - (2n)^{-1}$  для решіткових фрагментів шириною  $n$  з чергуванням одноелектронних енергій на сусідніх елементарних комірках, основний стан з максимальним значенням повного спіну є більш стійким до взаємодії між комірками порівняно з фрагментами, в яких усі одноелектронні енергії однакові. На прикладі решітки з  $n = 3$  та  $\rho = 1/2$  показано, що зменшення електронної густини може привести до руйнації “феромагнітного” основного стану при збільшенні різниці між одноелектронними енергіями  $\alpha$ .
- Показано, що чергування одноелектронних енергій  $\alpha_i$  приводить до більшої стабільності “феромагнітного” основного стану відносно слабких змін  $\alpha_i$  порівняно з випадком, коли усі  $\alpha_i$  однакові.
- Показано, що при слабкій взаємодії між елементарними комірками решітка шириною  $n = 2$  та парним числом електронів не може мати основний стан з максимальним значенням повного спіну.

5. Для решітки шириною 2 при електронній густині  $\rho > 0.8$  за допомогою числових розрахунків було знайдено можливість переходу між основними станами з максимальним повним спіном  $S_0 = S_{max}$  та з  $S_0 = S_{max} - 1$  при зменшенні взаємодії між комірками.

Основні результати цього розділу викладені в роботах [13, 15, 129, 130].

## РОЗДІЛ 3

### Магнітні полярони в $U = \infty$ моделі Хабарда на скінченних фрагментах прямокутної решітки

Розглянемо циклічний фрагмент прямокутної решітки шириною  $n$ , що складається з  $L$  елементарних комірок. Гамільтоніан відповідної моделі Хабарда з  $U = \infty$  можна записати у наступній формі

$$H' = \sum_{\sigma} \left[ t_1 \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^{n-1} a_{ij\sigma}^{\dagger} a_{i,j+1,\sigma} + t_2 \sum_{j=1}^n \left( a_{1,j,\sigma}^{\dagger} a_{L,j,\sigma} + \sum_{i=1}^{L-1} a_{ij\sigma}^{\dagger} a_{i+1,j\sigma} \right) + \text{H.c.} \right], \quad (3.1)$$

$$H = P_0 H' P_0,$$

де  $P_0$  — проектор на підпростір без двічі заповнених орбіталей,  $t_1$  та  $t_2$  — матричні елементи переносу електрона відповідно між атомами однієї елементарної комірки та сусідніх комірок. Так як магнітна підрешітка дводольна, то енергетичний спектр гамільтоніана (3.1) інваріантний відносно зміни знаків  $t_1$  та  $t_2$ . Тому обмежимо розгляд лише випадком  $t_1, t_2 \leq 0$ .

За допомогою методу циклічних спінових перестановок [127] гамільтоніан (3.1) можна записати у вигляді

$$H = \sum_{i < j}^L t_{ij} (b_i^{\dagger} b_j Q_{m,n} + \text{H.c.}), \quad (3.2)$$

де  $b_i^{\dagger}, b_i$  — оператори створення та знищення безспінового ферміона на атомі  $i$ ,  $Q_{m,n}$  — оператор циклічної перестановки спінових змінних електронів, які мають номери від  $m$  до  $n$  та розташовані між атомами  $i$  та  $j$ .

Відомо, що гамільтоніан 3.1 має основний стан з максимальним значенням повного спіну  $S_0$  при  $\rho \geq 0.8$  [128]. Крім того, при слабкій

взаємодії комірок має місце осциляція  $S_0$  при збільшенні  $\rho$  внаслідок утворення магнітних поляронів [78, 82, 127].

Розглянемо випадок, коли загальна кількість електронів дорівнює  $N = L + 1$ , а взаємодія між елементарними комірками слабка ( $\alpha = t_2/t_1 \ll 1$ ). При цьому нижнім рівням енергії відповідає електронна конфігурація з  $L - 1$  однократно заповнених комірок та однією подвійно заповненою коміркою. У цьому випадку за допомогою теорії збурень по  $\alpha$  було показано існування двох конкуруючих типів взаємодій [78, 82, 127]. Перший має “антиферромагнітний” характер (тобто повний спін має мінімальне значення) і має місце при  $n < 5$  і однаковому електронному заповненні сусідніх комірок. Другий відповідає взаємодії комірок з різним заповненням (один електрон в одній комірці, два у іншій) і його результатом є стан з максимальним повним спіном. Спінове впорядкування визначається конкуренцією цих двох типів взаємодій. Згідно з цю конкуренція приводить до формування області з ферромагнітним впорядкуванням навколо комірки з двома електронами, яку називають магнітним поляроном. Зменшення взаємодії між комірками збільшує розмір полярона до величини  $L$ , що відповідає максимальному значенню повного спіну основного стану. Цей результат був також отриманий за допомогою теорії збурень у роботі [131].

### 3.1. Результати чисельних розрахунків

Щоб перевірити придатність цих результатів для скінченних систем було проведено чисельні розрахунки нижньої частини енергетичного спектра циклічних фрагментів прямокутної решітки шириною 2, у яких елементарні комірки слабо взаємодіють. Для цього було використано трансляційну інваріантність гамільтоніана (3.2), що дозволило записати його наступній (“спіновій”) формі [132], що демонструє розділення спіну та заряду:

$$H = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=3}^L (Q_{i,i+1}) - \frac{1}{2} (e^{ik} Q_{1,N} (P_{1,2} + P_{2,3}) + \text{H.c.}), \quad (3.3)$$

де  $k = 2\pi\lambda/L$ ,  $\lambda = 0, 1 \dots L - 1$ .

Власні значення гамільтоніана 3.3 дуже просто знайти у підпросторі з  $S = S_{\max}$ , оскільки у ньому спінова частина хвильової функції інваріантна відносно дії операторів перестановок  $Q$ . Відповідна енергія дорівнює

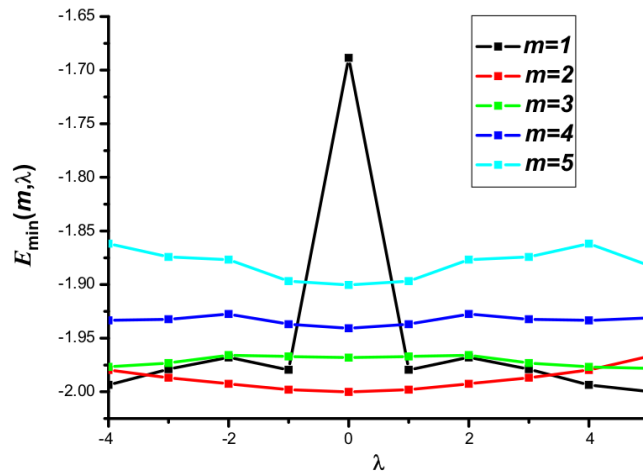
$$E_k(S_{\max}) = -2 \cos(k) \quad (3.4)$$

Енергію основного стану при інших значеннях повного спіну було знайдено за допомогою методу Девідсона. Згідно з цими розрахунками, спін основного стану решітки шириною 2 дорівнює

$$S_0 = \begin{cases} N/2, & \alpha < \alpha_c \\ N/2 - m, & \alpha > \alpha_c, \end{cases} \quad (3.5)$$

де  $m$  — ціле число,  $\alpha_c$  — певне критичне значення  $\alpha$ , що залежить від  $L$ .

На відміну від коротких фрагментів, розглянутих у роботі [132], було знайдено, що при  $L > 8$   $m > 1$  (рис. 3.1), тобто при відносно великих розмірах фрагмента має місце немонотонний характер зменшення повного спіну основного стану  $S_0$  при збільшенні взаємодії між елементарними комірками.



**Рис. 3.1.** Нижні енергетичні рівні циклічного фрагмента квадратної решітки шириною 2, що складається з  $L = 10$  елементарних комірок та містить  $N = L + 1$  електронів, при  $\alpha_c = t_2/t_1 = 0.0424$ . Число  $m$  задає повний спін  $S = 11/2 - m$ , номер  $\lambda$  незвідного представлення групи трансляцій ланцюжка  $C_L$  задає просторову симетрію хвильової функції.

У цьому відношенні важливо дослідити залежність спінової структури основного стану від параметра  $\alpha$ . Для цього було розраховано значення наступної кореляційної функції:

$$\rho_n = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^L a_i^\dagger a_i \mathbf{S}_{i+n+1} S_{i+n+2} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (3.6)$$

де оператор  $a_i^\dagger = b_{n+i+1}^\dagger b_{n+i+2}^\dagger$  створює пару електронів у елементарній комірці з номером  $i$ ,  $|\Psi_0\rangle$  — основний стан гамільтоніана 3.1 на  $L$  слабковзаємодіючих комірках з  $L + 1$  електронами. Ця величина описує впорядкування спінів пари електронів, які розташовані в сусідніх одиночно заповнених елементарних комірках, при умові що між цією парою комірок та двократно заповненою коміркою розташовано  $n - 1$  комірок.

Використання базису хвильових функцій, адаптованих до трансляційної та спінової симетрії

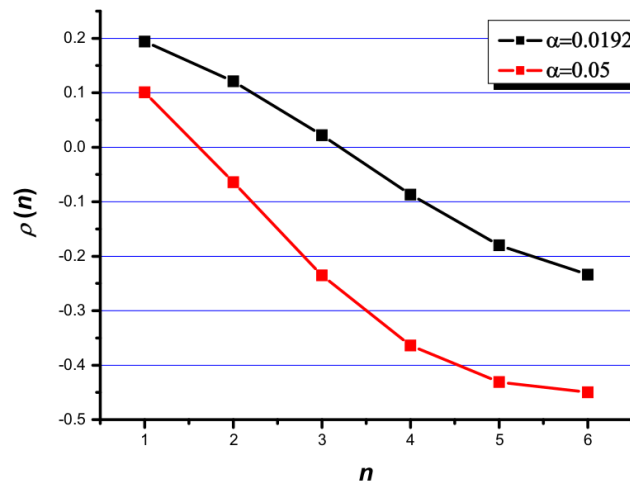
$$|\Psi_p(k, S)\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{j=0}^{L-1} Q_{1,N}^{-j} e^{ijk} a_{j+1}^\dagger |0\rangle |\Phi_p(S)\rangle$$

дозволяє переписати 3.6 у простому вигляді

$$\rho_n = \langle \Psi_0 | \mathbf{S}_{n+2} \mathbf{S}_{n+3} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.7)$$

де  $|\Psi_0\rangle$  — хвильова функція основного стану гамільтоніана 3.3.

Розглянемо результати розрахунків  $\rho_n$  для циклічного фрагменту з  $L = 14$ . Згідно з рис. 3.2, при  $\alpha = 0.0192$  маємо  $\rho_n > 0$ , якщо  $n < 4$ , тобто спіни поблизу комірки з парою електронів мають переважно паралельну орієнтацію. Цей “ферромагнітний” домен містить 10 електронів, а інші 5 електронів знаходяться в “антиферромагнітному” оточенні з переважно антипаралельною орієнтацією магнітних моментів у сусідніх комірках. Збільшення взаємодії між комірками до  $\alpha = 0.05$  зменшує розмір “ферромагнітного” домену до 6 електронів, що супроводжується зменшенням спіну основного стану.



**Рис. 3.2.** Значення кореляційної функції  $\rho_n$  для циклічного фрагмента, що складається з  $L = 14$  елементарних комірок.

### 3.2. Модифікована поляронна теорія

Отримані дані чисельних розрахунків якісно узгоджуються з гіпотезою про створення магнітного полярона, використаною в [132]. Однак її слід модифікувати для коректного опису залежності стрибка спіну основного стану  $\Delta S$  від кількості елементарних комірок  $L$  у випадку циклічних фрагментів.

Розглянемо полярон на циклічному відрізку прямокутної решітки шириною 2 при  $N = L + 1$ , який займає  $K$  елементарних комірок. Інші комірки створюють ефективне “антиферромагнітне” оточення. Незалежно від граничних умов енергію основного стану у поляронному наближенні можна записати у формі [78]

$$E_0(x) = 2t_1 \left[ 2 \cos\left(\frac{\pi}{x}\right) + (L + 1 - x)\alpha \ln 2 \right], \quad (3.8)$$

де  $x$  — розв’язок трансцендентного рівняння  $2 \sin\left(\frac{\pi}{x}\right) = \alpha \pi x^2 \ln 2$ , розмір полярона  $K = [x - 1]$ .

Зменшення  $\alpha$  приводить до збільшення розміру магнітного полярона. Існує критичне значення  $\alpha_c$ , при якому полярон займає усю решітку, і її основний стан стає “ферромагнітним”. Для великих лінійних фрагментів це значення дорівнює

$$\alpha_c = \frac{2\pi^2}{\ln 2} L^{-3}. \quad (3.9)$$



Нажаль, цей підхід не дозволяє описати перехід від “ферромагнітного” стану до стану з проміжним значенням повного спіну при  $\alpha = \alpha_c + \delta\alpha$ ,  $\delta\alpha \ll \alpha_c$ .

Альтернативний спосіб оцінки  $\alpha_c$  — прирівняти енергію “ферромагнітного” основного стану фрагменту до енергії полярона розміром  $P < L$ . Для лінійного фрагмента цей підхід дає наступне рівняння:

$$\alpha(L - P) \ln 2 = 2 \left[ \cos\left(\frac{\pi}{L+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{P+1}\right) \right], \quad (3.10)$$

яке відтворює оцінку 3.9 у припущенні, що руйнація полярона починається зі створення синглетного стану двох суміжних комірок з рівним електронним заповненням, тобто  $P = L - 2$ .

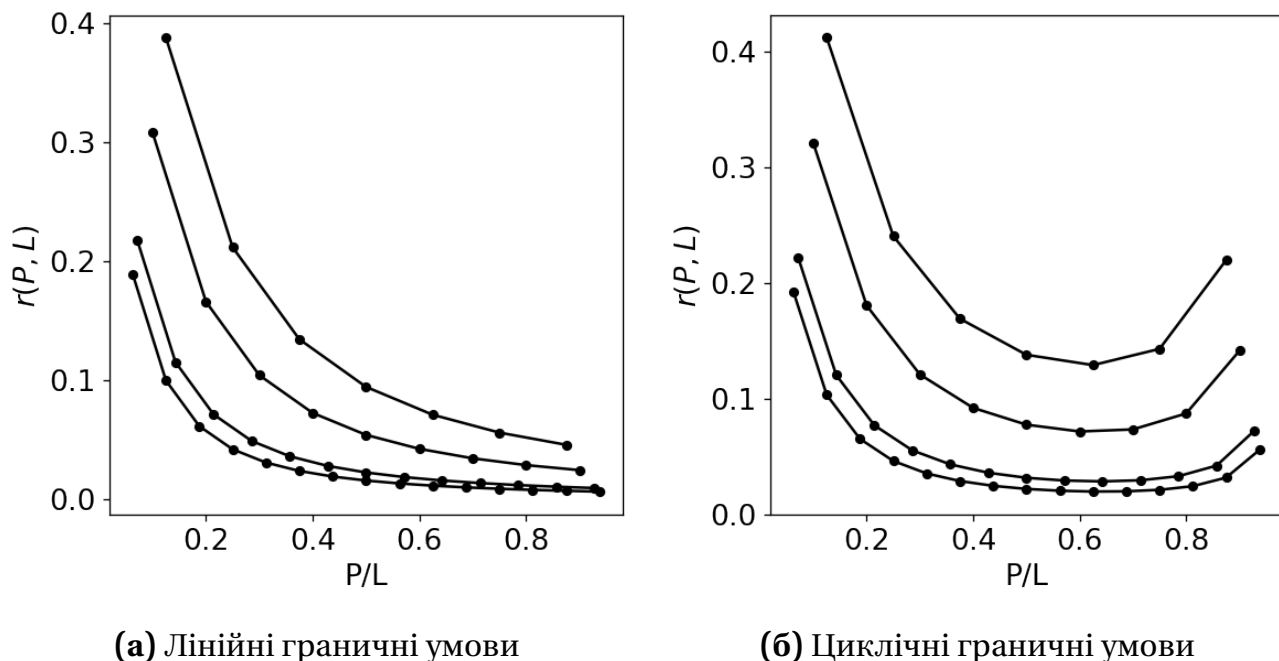
Для циклічного фрагмента квадратної решітки шириною 2 рівняння 3.10 має форму

$$\alpha(L - P) \ln 2 = 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{2(P+1)}\right). \quad (3.11)$$

При  $P = L - 2$  для великих циклічних фрагментів це рівняння дає оцінку  $\alpha_c = \frac{\pi^2}{2 \ln 2} L^{-2}$ , що значно відрізняється від оцінки за 3.10 для лінійного фрагмента.

Однак цілком можливо, що руйнування “ферромагнітного” стану одразу приводить до формування полярона меншого розміру  $P < L - 2$ . Тому для оцінки параметра  $\alpha_c$  слід розглянути усі його значення як функції від розміру полярона  $P \leq L - 2$  і взяти до уваги лише його мінімальне значення та відповідний розмір  $P$ . Це можна зробити для будь-яких скінченних значень  $L$ , використовуючи рівняння 3.11 та 3.10.

Розглянемо, наприклад, результати для  $L = 10$  (рис. 3.3). Відповідно до них, мінімальній енергії відповідає поларон розміром  $P = 8$ . Це означає, що спін основного стану змінюється на величину  $\Delta S = 1$ , що узгоджується з результатами чисельних розрахунків [78]. Розрахунки за формулою 3.10 для фрагментів більшого розміру не демонструють зміни поведінки  $\alpha(P)$  і також дають результат  $\Delta S = 1$ . Однак для циклічних фрагментів з  $L = 10 - 14$  маємо  $\Delta S = 2$ . Нажаль, для циклічного фрагмента з  $L = 16$  не вдалося повністю провести чисельні розрахунки



**Рис. 3.3.** Залежність параметра  $\alpha$  від розміру полярона для фрагментів з різними граничними умовами, що складаються з різної кількості слабковзаємодіючих комірок (згори вниз:  $L = 8, 10, 14, 16$ ).

нижньої частини енергетичного спектра внаслідок значного розміру матриці гамільтоніана у підпросторі з малими значеннями повного спіну системи та значного квазівиродження енергетичного спектра. Однак отримані попередні дані свідчать про  $\Delta S \geq 3$ , що не суперечить поляронному результату  $\Delta S = 3$ .

Для великих значень  $L$  розмір полярона можна розглядати як безперервну величину, і на пряму мінімізувати  $\alpha$  як функцію від неї. У випадку циклічного фрагмента це приводить до наступного трансцендентного рівняння:

$$\tan\left(\frac{\pi}{2(P^* + 1)}\right) = \frac{\pi(L - P^*)}{(P^* + 1)^2}, \quad (3.12)$$

де розмір полярона  $P = [P^*]$ .

У межі  $L, P^* \rightarrow \infty$   $\tan\left(\frac{\pi}{2(P^* + 1)}\right) \approx \frac{\pi}{2P^*}$ , а  $\frac{\pi(L - P^*)}{(P^* + 1)^2} \approx \frac{\pi(L - P^*)}{P^{*2}}$ , тому  $P = 2L/3$ . Це означає, що руйнування “ферромагнітного” впорядкування спінів для великих циклічних фрагментів приводить до стрибкоподібної зміни спіну основного стану, що дорівнює  $\Delta S = L/6$ .

Подібний розгляд для лінійних фрагментів дає наступне рівняння

$$\cos\left(\frac{\pi}{L+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{P^*+1}\right) = \frac{\pi(L-P^*)}{(P^*+1)^2} \sin\left(\frac{\pi}{P^*+1}\right), \quad (3.13)$$

яке не має фізичних рішень при  $L \rightarrow \infty$ .

Цей метод можна узагальнити на випадок відрізків прямокутної решітки шириною  $n$  при електронній густині  $\rho < 0.8$ . Нехай така решітка має  $N - 1$  комірок з  $r$  електронами у кожній та одну комірку з  $r + 1$  електронами. Згідно з [82, 127] найменша енергія взаємодії пари комірок з загальним числом електронів  $2r + 1$  дорівнює  $-|t_2|$ . Критичний розмір полярона можна отримати з 3.12, тому оцінка значення  $\alpha_c$  дорівнює

$$\alpha_c = \frac{4}{(L-P)\varepsilon(n,r)\ln 2} \sin^2\left(\frac{\pi}{2(P+1)}\right), \quad (3.14)$$

де  $\varepsilon(n,r)$  — енергія основного стану в розрахунку на елементарну комірку для анізотропної квадратної решітки шириною  $n$  з  $r$  електронами в комірниці, яка описується ефективним низькоенергетичним негейзенбергівським спіновим гамільтоніаном [82, 127].

Якщо решітка шириною 2 має  $s$  комірок з двома електронами, вони утворюють область з феромагнітним впорядкуванням спінів. Це дозволяє узагальнити вказаний поляронний підхід на випадок нескінченної решітки шириною 2 при електронній концентрації  $\rho > 1/2$ . Аналітичні та чисельні розрахунки для великих значень  $L$ , подібні до наведених вище, дозволяють показати, що при  $s > 2$  руйнування “феромагнітного” основного стану фрагмента при збільшенні взаємодії між комірками не супроводжується зміною повного спіну на  $\Delta S > 1$ . Отже зміна спіну основного стану  $\Delta S > 1$  — це ефект скінченного розміру фрагмента, і загальна поляронна картина, описана у [78] є справедливою для нескінченних решіток шириною 2.

### 3.3. Висновки до розділу 3

1. За допомогою чисельних розрахунків циклічних фрагментів прямокутної решітки шириною 2 показано, що при  $L > 8$  збільшення взаємодії між комірками приводить до зменшення спіну основного

стану  $\Delta S_0 > 1$  та зменшення розміру області з феромагнітним впорядкуванням електронних спінів.

2. За допомогою модифікації поляронної теорії було розраховано критичне значення параметра анізотропії  $\alpha_c$  та пояснено величину зміни спіну основного стану  $\Delta S_0$  для скінченних кластерів. Встановлено, що поява  $\Delta S_0 > 1$  при  $\rho > 1/2$  для решітки шириною 2 є ефектом скінченних розмірів фрагментів.

Основні результати цього розділу викладені в статті [133].

## РОЗДІЛ 4

### Застосовність $t$ - $J$ моделі для опису низькоенергетичних збуджень одновимірної двозонної моделі Хабарда з

$$U/t \gg 1$$

$t$ - $J$  модель — одна з простих моделей теорії сильно корельованих систем [69]:

$$\hat{H}_{t-J} = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \left[ \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - \frac{1}{4} \sum_{\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \right]. \quad (4.1)$$

Гамільтоніан (4.1) можна отримати з однозонної моделі Хабарда з  $U \rightarrow \infty$  у другому порядку теорії збурень по процесам переносу електронів, результатом яких є подвійне заповнення орбіталей, у наближенні малої концентрації дірок у напівзаповненій зоні [134]. Якщо кількість дірок співмірна з кількістю електронів, у ряду теорії збурень слід врахувати члени, що відповідають скорельованому переміщенню електронів [125, 135].

Оператор кінетичної енергії моделі Хабарда (1.2) можна розділити на оператори, що збільшують, зменшують, та не змінюють кількість двічі заповнених орбіталей [136]:

$$\hat{T} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} = \hat{T}_0 + \hat{T}_+ + \hat{T}_-, \quad (4.2)$$

$$\hat{T}_+ = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} (1 - \hat{n}_{j\bar{\sigma}}), \quad (4.3)$$

$$\hat{T}_- = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (1 - \hat{n}_{i\bar{\sigma}}) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{n}_{j\bar{\sigma}}, \quad (4.4)$$

$$\hat{T}_0 = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (\hat{n}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{n}_{j\bar{\sigma}} + (1 - \hat{n}_{i\bar{\sigma}}) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} (1 - \hat{n}_{j\bar{\sigma}})), \quad (4.5)$$

де  $\bar{\uparrow} = \downarrow, \bar{\downarrow} = \uparrow, T_\pm^\dagger = T_\mp$ . Використовуючи метод канонічного перетворення [136] чи інші методи [135], у другому порядку теорії збурення по

операторам (4.3) та (4.4) (де вихідний гамільтоніан — оператор потенційної енергії моделі Хабарда  $\hat{V} = \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$  та оператор  $\hat{T}_0$  (4.5)) отримаємо наступний вираз для ефективного гамільтоніана (4.6):

$$\hat{H}_{eff}^{(2)} = U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \hat{T}_0 + U^{-1} ([\hat{T}_+, \hat{T}_-] + [\hat{T}_0, \hat{T}_-] + [\hat{T}_+, \hat{T}_0]). \quad (4.6)$$

Для наполовину заповненої зони при  $U \rightarrow \infty$  середня кількість двічі заповнених орбіталей  $\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle = 0$ , тому  $\langle \hat{V} \rangle = 0$ . Крім того, в цьому базисі матричні елементи операторів  $\hat{T}_+ \hat{T}_-$ ,  $[\hat{T}_0, \hat{T}_-]$ , та  $[\hat{T}_+, \hat{T}_0]$  теж дорівнюють нулю. Це дозволяє отримати відомий результат — модель Хабарда для наполовину заповненої зони зводиться до антиферромагнітної  $s = 1/2$  моделі Гейзенберга:

$$\hat{H}_{eff}^{(2)} = \frac{1}{2U} \sum_{i,j} t_{ij}^2 (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 1).$$

Використання теорії збурень більш високих порядків для моделі Хабарда з наполовину заповненою зоною дозволяє отримати спінові гамільтоніани, що містять більш складні функції від операторів  $\mathbf{S}_i$  [137].

Втім, при електронному заповненні  $\rho < 1/2$  вклад вказаних операторів ненульовий, а ефективний гамільтоніан є сумою гамільтоніана  $t - J$  моделі та членів, що відповідають скорельованому переміщенню електронів. У загальному випадку вони мають наступний вигляд [138]:

$$\hat{H}_{corr} = U^{-1} \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} t_{jk} \left( \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \hat{c}_{i\sigma} - \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} + \text{H. c.} \right), \quad (4.7)$$

де Н.с. позначає ермітове спряження.

У випадку лінійного ізотропного ланцюжка ці члени ренормалізують параметр  $J$  відповідної  $t - J$  моделі [125], однак для більш складних решіток (наприклад, діамантового ланцюжка або квадратної решітки) така ренормалізація неможлива. Наприклад, врахування  $\hat{H}_{corr}$  приводить до зміни фазової діаграми немагнітних станів у двовимірному випадку [139]. Для одновимірного випадку врахування цього члена необхідне для коректного відтворення кореляційних функцій [138].

Однак є значний досвід успішного використання  $t - J$  моделі для вивчення властивостей сильнокорельованих систем, наприклад, у

контексті високотемпературної надпровідності [69, 81, 140, 141], і дослідники вважають, що ця модель адекватно відтворює значну частину фізичних властивостей допованих антиферромагнетиків навіть при середній концентрації дірок. Добре відомим прикладом є так звана модель Емері високотемпературно надпровідних оксидів міді [81, 140, 141, 82, 142] (у цьому випадку замість електронів ми маємо розглядати дірки у зонах міді та кисню).  $t$ - $J$  модель може також описувати делокалізовану електронну систему у певних донорно-акцепторних солях з переносом заряду.

Тому було б цікаво дослідити ефект членів скорельованого переміщення електронів, знехтувані у  $t - J$  моделі, на нижні стани двозонної одновимірної моделі Хабарда на прикладі скінченних одновимірних решіткових кластерів з періодичними граничними умовами (циклів).

В цьому розділі за допомогою чисельних методів (метод точної діагоналізації з використанням алгоритму Девідсона) та аналітичних методів досліджено ефекти скорельованого переміщення електронів на нижню частину енергетичного спектра для простої одновимірної моделі Хабарда, яка має два типи атомів в елементарній комірці, що чергуються уздовж ланцюжка. В підрозділі 4.1 розглянуто гамільтоніан цієї моделі та процеси скорельованого та нескорельованого переміщення електронів. В підрозділі 4.2 з використанням формалізму спінових перестановок в операторній теорії збурень отримано ефективний гамільтоніан. В підрозділі 4.3 досліджено вплив  $H_{corr}$  у випадку повного спіну системи  $S = S_{max} - 1$ , а в підрозділі 4.4 проведено чисельні розрахунки для загального значення спіну системи  $S$ .

#### **4.1. Двезонна одновимірна модель Хабарда з сильним електронним відштовхуванням**

Отже, розглянемо модель Хабарда, що описує одновимірний ланцюжок, який складається з  $N$  елементарних комірок з двома

типами атомів “а” та “b” (рис. 4.1). Відповідний гамільтоніан має вигляд

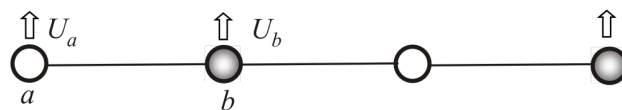
$$\begin{aligned} \hat{H} = & t_{ab} \sum_{ij\sigma} \left( (\hat{a}_{i,\sigma}^\dagger + \hat{a}_{i+1,\sigma}^\dagger) \hat{b}_{i,\sigma} + \text{H.c.} \right) + \Delta \sum_{i\sigma} \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger \hat{a}_{i,\sigma} + \\ & + U_a \sum_{i,\sigma} \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger \hat{a}_{i,\sigma} \hat{a}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{a}_{i,-\sigma} + U_b \sum_{i,\sigma} \hat{b}_{i,\sigma}^\dagger \hat{b}_{i,\sigma} \hat{b}_{i,-\sigma}^\dagger \hat{b}_{i,-\sigma}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

де  $t_{ab}$  — параметр перескоку, що описує процес переносу електрона між сусідніми атомами ланцюжка,  $\Delta$  — різниця між хімічним потенціалом електрона на атомах типу “а” та “b”,  $U_a$  та  $U_b$  — енергії кулонівського відштовхування між електронами на атомах типу “а” та “b” відповідно.

Подвійно зайняті орбіталі мають велику енергію і впливають на нижні енергетичні стани гамільтоніана (4.8) у другому порядку ТЗ по параметру  $t_{ab}$ . Є два типи процесів другого порядку ТЗ, яким відповідає перенос електрона вздовж ланцюжка. Перший тип процесу — це два послідовних перескоки електронів, що знаходяться на сусідніх атомах “а” та “b”, в одну сторону, як схематично зображено на рис. 4.2а. Цей процес незалежний від початкової спінової конфігурації електронів.

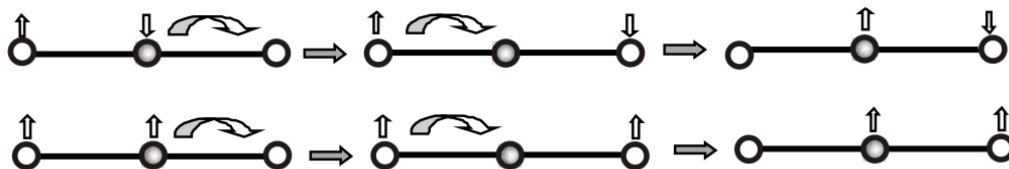
Для другого типу процесів (рис. 4.2б) рух електрона з атома типу “а” відбувається через проміжний стан із двократно заповненим атомом типу “b”. Такий рух заборонений для конфігурацій з паралельними спінами електронів. Цьому процесу відповідає скорельований перенос електрону типу “а” по ланцюжку.

Процес останнього типу відсутній у випадку  $U_a = 0, U_b = \infty$ , який вивчали у контексті руху дірок в одновимірній моделі Емері. З іншого боку, відповідний ефективний гамільтоніан моделі Емері — це по суті  $t - J$  модель для гамільтоніана (4.8). Тому цікаво вивчити ефект членів, що відповідають скорельованому переміщенню електронів, на нижню частину спектра цього гамільтоніана.

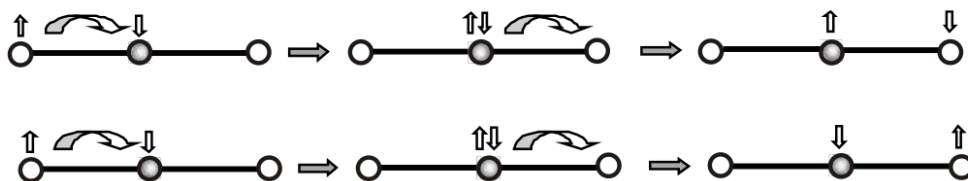


**Рис. 4.1.** Фрагмент ланцюжкової системи, що складається з двох елементарних комірок та описується гамільтоніаном (4.8).





(а) Процес нескорельованого переміщення електронів.



(б) Корельоване переміщення електронів.

Рис. 4.2. Процеси другого порядку теорії збурень.

## 4.2. Ефективний низькоенергетичний гамільтоніан

Розглянемо випадок, коли загальна кількість електронів дорівнює  $N + 1$ , а параметри моделі задовольняють умові  $U_b, \Delta \gg |t_{ab}|$ . У цьому випадку кожний атом типу “b” зайнятий одним електроном, і тільки один електрон знаходиться на атомі типу “a”. У ліміті  $t_{ab} \rightarrow 0$  основний стан ланцюжка вироджений відносно розташування електрона на атомі типу “a”.

Занумеруємо спіни усіх  $N + 1$  електронів послідовно уздовж ланцюжка незалежно від типу атомів. У другому порядку ТЗ гамільтоніан (4.8) для цього ланцюжка з використанням техніки спінових перестановок [143] може бути записаний у наступній формі:

$$H = (J_1 + J_2) \left[ (P_{1,2} - 1)c_1^\dagger c_1 + \sum_{i=2}^N (P_{i-1,i} + P_{i,i+1} - 2)c_i^\dagger c_i \right] + \sum_{i=1}^{N-1} [(J_2 P_{i,i+1} - J_2 - J_3)c_{i+1}^\dagger c_i + H.c.], \quad (4.9)$$

де  $c_i^\dagger, c_i$  — оператори створення та знищення безспінового ферміона на атомі  $i$ ,  $P_{i,j}$  — оператор перестановки (транспозиції) спінових змінних двох електронів з номерами  $i$  та  $j$  відповідно,  $J_1 = t_{ab}^2 / (\Delta + U_a)$ ,  $J_2 = t_{ab}^2 / (U_b - \Delta)$ ,  $J_3 = t_{ab}^2 / \Delta$ .

У випадку періодичних граничних умов гамільтоніан містить додатковий член:

$$H_1 = (-1)^N [c_N^\dagger c_1 (J_2 Q_{1,N} - (J_2 + J_3) Q_{1,N+1} + H.c.) + (J_1 + J_2)(P_{1,N+1} - 1)c_1^\dagger c_1], \quad (4.10)$$

де  $Q_{1,N+1}$  — оператор циклічної перестановки усіх змінних  $\sigma_i$  спінової частини хвильової функції.

Періодичні граничні умови означають, що магнітна підрешітка та відповідний гамільтоніан мають трансляційну симетрію. Тому власні функції останнього можна класифікувати за допомогою характеристик незвідних представлень групи трансляцій (“квазіімпульсу”)  $k = 2\pi l/N$ , де  $l = 0, 1, \dots, N-1$ . Завдяки цьому для фіксованого значення  $k$  адаптовані до симетрії хвильові функції можна сконструювати за допомогою комбінації методу проєкційного оператора та техніки циклічних спінових перестановок [143, 127]:

$$\Psi_{m,k}(S, M) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{-ijk} Q_{1,N+1}^{-j} c_j^\dagger |0\rangle \Phi_m(S, M) \quad (4.11)$$

Після простих алгебраїчних маніпуляцій та унітарного перетворення  $c_j = (-1)^j c_j$ , що дозволяє уніфікувати вигляд ефективного гамільтоніана для парних та непарних  $N$ , гамільтоніан (4.9) у базисі функцій (4.11) можна записати у “спіновому” вигляді

$$H = H_{t-J} + H_{corr},$$

$$H_{t-J} = (J_1 + J_2) [P_{1,2} + P_{1,N+1} - 2] + J_3 [e^{ik} Q_{1,N+1} + H.c.], \quad (4.12)$$

$$H_{corr} = J_2 [e^{ik} (1 - P_{1,N+1}) + H.c.].$$

$H_{t-J}$  не враховує процесів скорельованого переносу та відповідає  $t - J$  моделі. Для  $J_2 = 0$  гамільтоніан (4.12) відповідає ефективному гамільтоніану моделі Емері з однією діркою у кисневій зоні, що була описана в [82, 142].

### 4.3. Аналітичні результати

Гамільтоніан (4.12) комутує з операторами повного спіну  $S^2$  та його  $z$ -проекції  $S^z$ . Це дозволяє класифікувати його власні функції за повним

спіном  $S$  та  $z$ -проекцією повного спіну  $M$ .

Задачі на власні значення для (4.12) при  $S = (N \pm 1)/2$  можна розв'язати аналітично. Зокрема, при максимальному значенні повного спіну  $S = (N+1)/2$  спінова частина хвильової функції інваріантна відносно перестановок, тому енергія основного стану дорівнює

$$E_k = -2J_3 \cos(k) \quad (4.13)$$

У випадку з одним перевернутим спіном ( $M = (N - 1)/2$ ) задачу на власні значення можна привести до системи рівнянь зі скінченними різницями. Якщо записати хвильову функцію у вигляді лінійної комбінації

$$\Psi = \sum_{j=1}^{N+1} A_j S_j^- |0\rangle, \quad (4.14)$$

де  $|0\rangle$  — стан з максимальною проекцією спіну, та зсунути шкалу енергій на константу  $2(J_1 + J_2)$ , то для коефіцієнтів  $A_j$  отримаємо наступну систему рівнянь:

$$A_j(\varepsilon - 2(J_1 + J_2)) - J_3(e^{ik} A_{j-1} + e^{-ik} A_{j+1}) = 0, \quad j \neq 1, 2, N+1, \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} [\varepsilon - 2J_2 \cos(k)] A_1 + [J_1 + J_2 + (J_2 + J_3)e^{-ik}] A_2 - [J_1 + J_2 + (J_2 + J_3)e^{ik}] A_{N+1} &= 0 \\ [\varepsilon - (J_1 + J_2)] A_1 + [J_1 + J_2 + (J_2 + J_3)e^{ik}] A_2 - J_3 e^{-ik} A_3 + J_2 e^{ik} A_{N+1} &= 0 \\ [J_1 + J_2 + (J_2 + J_3)e^{-ik}] A_1 + J_2 e^{-ik} A_2 - J_3 e^{ik} A_N + [\varepsilon - (J_1 + J_2)] A_{N-1} &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Якщо використати наступну підстановку для коефіцієнтів хвильової функції

$$A_j = e^{ijk}(C_1 \chi^j + C_2 \chi^{-j}), \quad j = 2, \dots, N+1,$$

то після алгебраїчних перетворень отримаємо рівняння для власних значень

$$\varepsilon = 2(J_1 + J_2) - J_3(\chi + \chi^{-1}), \quad (4.17)$$

де параметр  $\chi$  задовольняє трансцендентному рівнянню

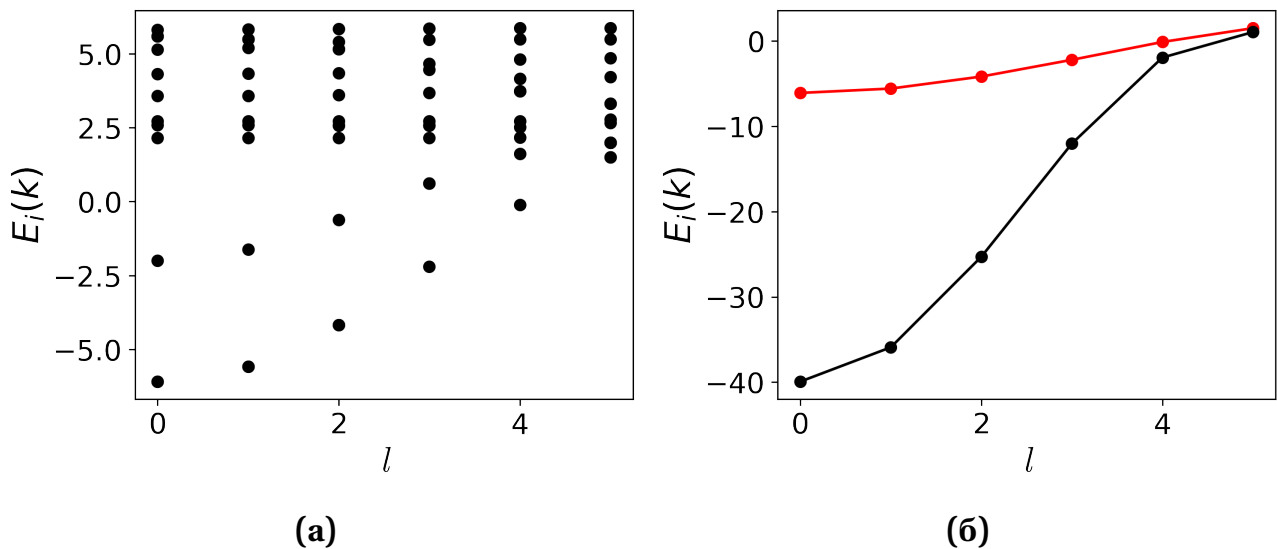
$$u \left[ ((\varepsilon_1 - 1 - \beta)(u(\varepsilon_1 - 1 - \beta) - 2|r|^2) + \beta(p - \beta u)) \sum_{m=0}^{N-2} \chi^{2m} + \right. \\ \left. + \alpha^2 u \sum_{m=0}^{N-4} \chi^{2(m+1)} - 2\alpha [u(\varepsilon_1 - 1 - \beta) - |r|^2] \sum_{m=0}^{N-3} \chi^{2m+1} + \alpha(2\beta\mu - p)\chi^{N-2} \right] = 0, \quad (4.18)$$

де  $\varepsilon_1 = \varepsilon/J_1$ ,  $u = \varepsilon_1 + 2\beta \cos(k)$ ,  $r = 1 + \beta + (\alpha + \beta)e^{ik}$ ,  $p = 2\text{Re}(r)$ ,  $\alpha = J_3/J_1$ ,  $\beta = J_2/J_1$ .

Значення  $\chi = e^{iq}$  відповідають незв'язаним станам у квазібезперервній зоні, а дійсні значення  $\chi$  при  $|\chi| < 1$  — локальним рівням 4.3а. Варто зазначити, що при  $J_3 = 0$  (випадок t-J моделі без скорельованого руху електронів) енергія вироджена за  $k$  і дорівнює  $\varepsilon(k) = 2(J_1 + J_2)$ . Значення  $\varepsilon(k)$  при різних значеннях  $J_2$  та  $J_1 = J_3 = 1$  наведені на рис. 4.3б.

#### 4.4. Результати чисельних розрахунків

За допомогою метода Девідсона було вивчено стани з найменшими енергіями гамільтоніана (4.12) при значеннях  $M \leq M_{\max} - 2$  для скінченних ґраткових кластерів з періодичними граничними умовами,

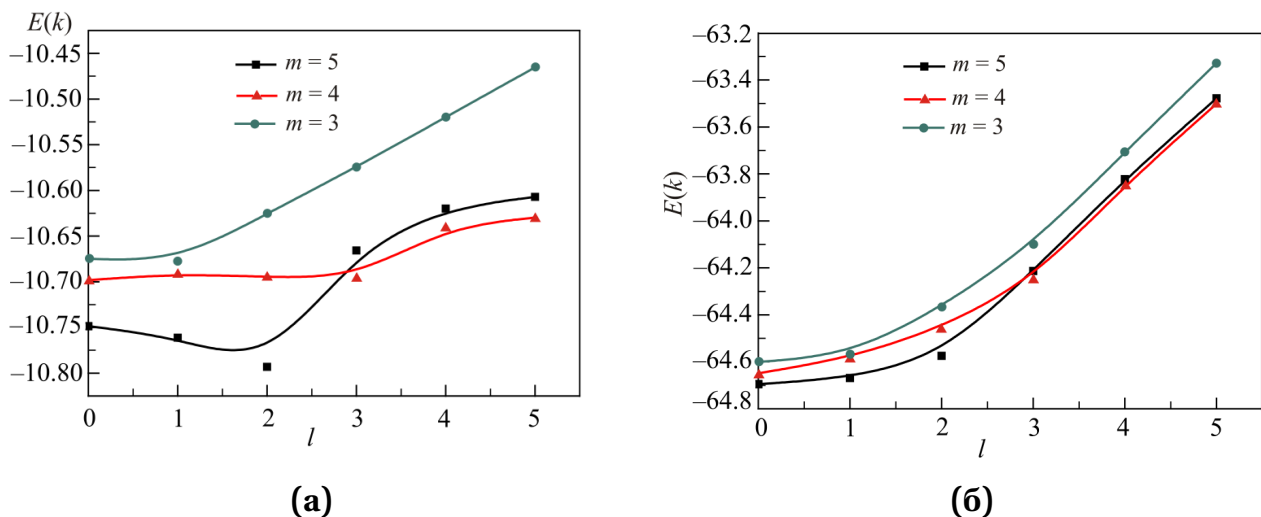


**Рис. 4.3.** Енергетичні рівні скінченних кластерів з  $S = S_{\max} - 1$ , розраховані згідно з 4.18. 4.3а — енергетичні рівні ланцюжка з  $N = 10$  та  $J_1 = J_2 = J_3 = 1$ . 4.3б — нижні енергетичні рівні ланцюжків з  $N = 10$  та  $J_1 = J_3 = 1$ ,  $J_2 = 1$  (червоний колір) і  $J_2 = 10$  (чорний).

що містять 4-10 елементарних комірок. Як і в роботі [142] було обрано  $U_a = 0$ , що відповідає умові  $J_1 = J_3$ . Розрахунки було окремо проведено для кожного підпростору з заданими значеннями повного спіну  $S$  та квазіімпульсу  $k$ . При цьому матричні елементи гамільтоніана розраховувалися за допомогою методу діаграм галуження [144]. На рис. 4.4а та 4.4б наведено графіки залежності найнижчих рівнів енергії для кожного підпростору з заданим значенням  $S = (N + 1)/2 - m$  від квазіімпульсу  $k$  для системи з  $N = 10$ .

Було знайдено, що основний стан двічі вироджений та відповідає  $S = 1/2$  та  $k = \pm\pi/5$ . Нижні збуджені стани з  $S = 3/2$  та  $S = 5/2$  також двічі вироджені. Збільшення значення  $J_2$  призводить до зміни симетрії сильно збуджених станів (рис. 4.4а, 4.4б). Для  $J_2 > 4.33J_1$  основний стан стає невиродженим та відповідає  $k = 0$ .

Основний стан кластера з  $N = 10$  елементарних комірок відповідає  $k = \pm\pi/2$  при  $J_1 = J_2 = 1$ . У цьому випадку перехід до невиродженого основного стану з  $k = 0$  відбувається при  $J_2 \approx 2.874J_1$ . Тому можливо, що цей ефект має місце тільки для енергії основного стану скінченних кластерів, так як при збільшенні  $N$  зони нижніх збуджень стають більш плоскими.



**Рис. 4.4.** Нижні енергетичні рівні циклічного кластера з  $N = 10$  для заданих значень повного спіну та просторової симетрії при  $J_1 = 1$ . Для 4.4а  $J_2 = 1$ , для 4.4б  $J_2 = 10$ . Тут  $k = \pi l/5 \geq 0$ ,  $E(-k) = E(k)$  і тому не наведені на малюнках.

Для вивчення магнітної структури основного стану даної моделі було розраховано значення наступного спін-спінового корелятора для основного стану  $\Psi_0$  гамільтоніана (4.9):

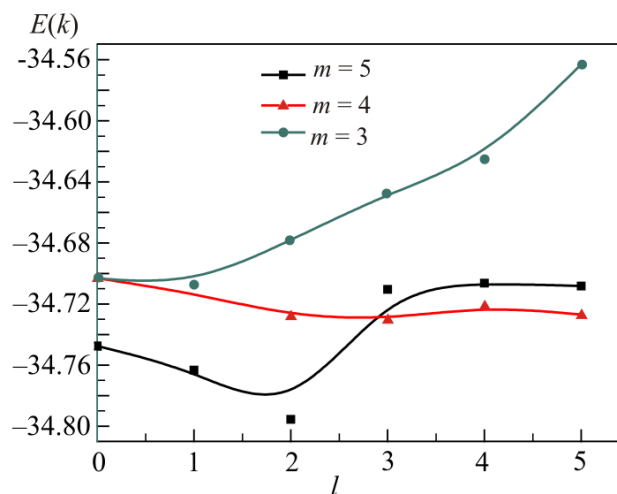
$$\rho = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_{i-1} \mathbf{S}_{i+1} c_i^\dagger c_i \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (4.19)$$

Ця величина описує упорядкування спінів електронів, які розташовані на орбіталях типу  $b$ , між якими знаходиться заповнена орбіталь типу  $a$ . За допомогою формалізму спінових перестановок корелятор (4.19) можна переписати у вигляді

$$\rho = \langle \Psi_0 | \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_{n+1} | \Psi_0 \rangle \quad (4.20)$$

Чисельні розрахунки для кластера з  $N = 10$  демонструють в основному ферромагнітний характер впорядкування електронів на орбіталях типу  $b$ , оскільки  $\rho \approx 0.2459$  для  $J_2 = J_1$ , та  $\rho \approx 0.2499$  при  $J_2 = 10J_1$ .

Якщо, подібно до  $t$ - $J$  моделі, відкинути вклад скорельованого переміщення електронів  $H_{corr}$  в модельному гамільтоніані (4.12), переходу до невивродженого основного стану взагалі не відбувається (рис. 4.5). Для випадку  $J_1 = J_2$  відповідний закон дисперсії має схожий вигляд.



**Рис. 4.5.** Нижні енергетичні рівні циклічного кластера з  $N = 10$  та  $J_1 = 1$ ,  $J_2 = 10$  без врахування скорельованого переміщення електронів

## 4.5. Висновки до розділу 4

Показано, що для скінченних одновимірних циклічних систем, що описуються двозонною моделлю Хабарда із сильним електронним відштовхуванням редуція до ефективної  $t$ - $J$  моделі та неврахування членів, які відповідають корельованому руху електронів, приводить до неправильного опису симетрії основного стану та нижніх збуджень.

Основні результати цього розділу викладені в статті [145].

## РОЗДІЛ 5

### Наближений опис термодинамічних властивостей одновимірних біметалічних феримагнетиків з одноіонною анізотропією

Магнітні властивості ряду квазіодновимірних феримагнетиків [146, 147, 148] добре описуються за допомогою одновимірної моделі Гейзенберга зі спінами атомів, що чергуються, вище певної температури, яка залежить від енергії зв'язку між ланцюжками. Ця модель була інтенсивно досліджена для різних комбінацій спінів атомів, наявності чи відсутності чергування обмінних параметрів та різних видів магнітної анізотропії за допомогою числових [149, 150, 151, 152, 119, 153] та наближених [154, 155, 156] методів. Однак вона не є точно розв'язною, тому незважаючи на значну кількість отриманих результатів, актуальним є визначення придатності наближених методів розрахунків її низькотемпературної термодинаміки та нижньої частини енергетичного спектра.

Цікавим є випадок великої одноіонної анізотропії. Для від'ємного значення параметра анізотропії  $D/J < 0$  теорія спінових хвиль дає доволі точні результати [109, 111, 110], однак при його збільшенні понад певне невелике критичне значення  $D_{cr} > 0$ , що залежить від значень атомних спінів, ТСХ стає незастосовною [111]. Для цього випадку є придатною термодинамічна теорія збурень за параметром  $J/D$  [157], хоча і є громіздкою. Однак неясно, чи можна використати модель Ізінга для наближеного опису таких систем. Визначення придатності цієї моделі для ланцюжків було б корисним і для наближеного опису інших одновимірних систем з більшими та складнішими елементарними комірками, для яких важче провести пряме порівняння з точними



числовими методами, такими як метод Монте-Карло та DMRG.

У цьому розділі досліджуються межі застосовності наближення моделі Ізінга для опису термодинамічних властивостей одновимірного гейзенбергівського ланцюжка з чергуванням двох спінів та при наявності одноелектронної анізотропії. Звісно, при переході до цієї моделі відкидається значна частина кореляційних ефектів, важливих для коректного опису термодинаміки одновимірних систем. Однак потрібно виявити межі придатності цього простого наближення, оскільки модель Ізінга дозволяє використовувати метод трансформатриці, чия розрахункова складність у даному випадку залежить лише від найменшого значення спіну і не залежить від розміру системи.

У підрозділі 5.1 розглянуто вихідний гамільтоніан Гейзенберга та результати розрахунків термодинамічних властивостей для скінченних кластерів. У підрозділі 5.2 зроблено оцінки придатності моделі Ізінга для опису такого ланцюжка.

## 5.1. Одновимірні феримагнетики в моделі Гейзенберга

Розглянемо гамільтоніан, що описує магнітні властивості біметалічних полімерних комплексів перехідних металів [148, 147, 146], який враховує антиферромагнітну обмінну взаємодію між магнітними іонами та одноіонну магнітну анізотропію:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^L \mathbf{s}_{2,i} \cdot (J_1 \mathbf{s}_{1,i} + J_2 \mathbf{s}_{1,i+1}) - \mu_B H (g_1 \hat{S}_{1,i}^z + g_2 \hat{S}_{2,i}^z) + D_1 (\hat{S}_{1,i}^z)^2 + D_2 (\hat{S}_{2,i}^z)^2, \quad (5.1)$$

де  $J_1 > 0$  та  $J_1 \geq J_2 > 0$  — параметри ефективної обмінної взаємодії сусідніх магнітних іонів відповідно всередині елементарної комірки та між ними (випадок  $J_1 \neq J_2$  відповідає решітці, димерізованій внаслідок ефекту Пайерлса),  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $H$  — напруженість зовнішнього магнітного поля,  $D_i$  — параметр одноіонної анізотропії для магнітного іона з номером  $i$ . Для атомів з  $S = 1/2$  його значення не впливає на характер енергетичного спектра, оскільки внесок оператора  $(S^z)^2$  в енергію постійний і дорівнює  $1/4$ . Абсолютна величина параметра  $D$  тим більша, чим більший спін магнітного атома та номер періоду, до

якого він належить. Крім того, вона сильно залежить від оточення магнітних іонів, і може бути змінена при модифікації немагнітних лігандів, принаймні у випадку одномолекулярних магнетиків [158].

В подальшому будемо вважати, що для атомів з  $S_i = 1/2$   $D_i = 0$ , атоми з різними значеннями  $S$  мають однакове значення фактору Ланде  $g_i = 2$ ,  $J_1 = J_2$ ,  $S_2 \geq S_1$ , та будемо позначати  $h = \mu_B H$ .

Відомо, що при  $h = 0, D_i = 0$  згідно з теоремою Ліба-Матіса спін основного стану гамільтоніана (5.1) дорівнює  $|S_1 - S_2|L/2$  [1, 159]. Основний стан має вигляд спінової хвилі [57] з чергуванням електронної густини на сусідніх атомах. В цій системі елементарні збудження мають дві гілки: перша не має енергетичної щілини і відповідає зменшенню повного спіну, друга відповідає його збільшенню та має щілину [151]. Також існують збудження без зміни повного спіну.

При  $D_i < 0$  основний стан двічі вироджений та має значення  $z$ -проекції спіну  $M = \pm L|S_1 - S_2|$ . Відповідні основні стани  $|\Psi_{0,l}\rangle$  ( $l = 1, 2$ ) мають дальній феримагнітний порядок, тобто  $\langle \Psi_{0,l} | S_i^x S_j^x | \Psi_{0,l} \rangle \geq 0$ ,  $\langle \Psi_{0,l} | S_i^z S_j^z | \Psi_{0,l} \rangle \geq 0$ . При  $D_i > 0$  система має невироджений синглетний основний стан [160].

Будемо розглядати три набори атомних спінів:  $(S_1, S_2) = (1, 1/2), (3/2, 1)$  та  $(2, 3/2)$ . Цей вибір визначається наявністю проміжного плато намагніченості  $m = 1/2$  при  $D = 0$ , яке може бути досліджене експериментально при малих полях. Системи, які мають цілий спін елементарної комірки, мають подібно до ланцюжка з  $S = 1$  щілину у спектрі і тому не мають плато у малих полях, хоча і можуть мати інші проміжні плато.

Для подальшого порівняння з результатами наближених розрахунків було отримано вихідні дані про термодинамічні властивості скінченних решіткових кластерів, що описуються гамільтоніаном (5.1). Було розраховано залежності магнітної сприйнятливості у нульовому магнітному полі  $\chi$  від температури та намагніченості  $m = \sum_i \langle S_i^z \rangle / L$  від параметра магнітного поля  $h$ .

Для систем, матриця гамільтоніана яких у підпросторі з заданим значенням  $M$  мала розмір  $\lesssim 4000$ , було розраховано повний енергетичний спектр. При  $D \neq 0$  гамільтоніан (5.1) не комутує з оператором повного спіну, але комутує з оператором  $z$ -проекції повного спіну  $S^z = \sum_i S_i^z$ , власні значення якого  $M$  є добрими квантовими числами. Тому матричні елементи гамільтоніана було розраховано у базисі власних функцій  $S^z$  за допомогою стандартних формул для матричних елементів операторів  $S_i^+ S_j^-$  та  $S_i^z S_j^z$ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^L m_{2,i} (J_1 m_{1,i} + J_2 m_{1,i+1}) + D_1 m_{1,i}^2 + D_2 m_{2,i}^2 - \mu_B H (m_{1,i} + m_{2,i}), \\ \langle \Psi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^L J_1 \langle \Psi | S_{1,i}^+ S_{2,i}^- + \text{H.c.} | \Phi \rangle + J_2 \langle \Psi | S_{2,i}^+ S_{1,i+1}^- + \text{H.c.} | \Phi \rangle, \\ \langle \Psi | S_i^+ S_j^- | \Phi \rangle &= ((S_i - m + 1)(S_i + m)(S_j - m + 1)(S_j + m))^{1/2} \prod_{k \neq i,j} \langle m_k | m'_k \rangle, \end{aligned}$$

де  $|\Psi\rangle = |m_{1,1}, m_{2,1}, \dots, m_{2,L}\rangle$ ,  $|\Phi\rangle = |m'_{1,1}, m'_{2,1}, \dots, m'_{2,L}\rangle$ .

Розрахунки було перевірено на простих системах, що складаються з двох елементарних комірок, для яких легко отримати аналітичне рішення, та з використанням літературних даних [109, 154]. У результаті розрахунків було отримано енергетичний спектр (табл. 5.1), що відповідає точним результатам щодо спіну основного стану [159, 160]. Для  $S_1 = 2, S_2 = 3/2$  було розраховано лише нижню частину спектра за допомогою методу Ланцоша.

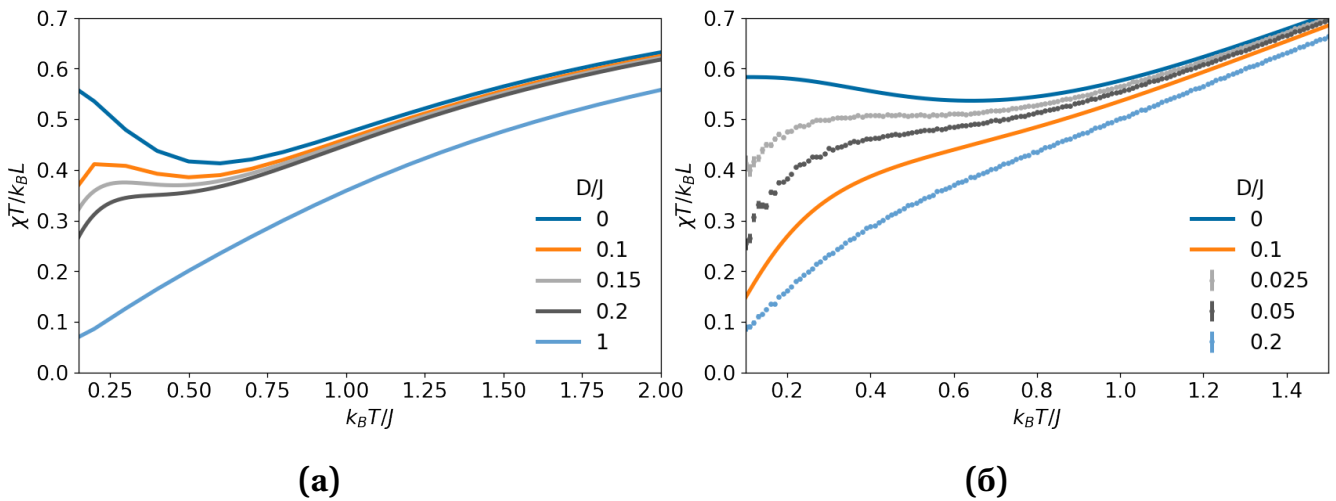
Для систем з більшою розмірністю матриці гамільтоніана було використано *Stochastic Series Expansion* метод Монте-Карло (SSE QMC) [161, 162]. Точність результатів для цього методу залежить від кількості кроків термалізації  $N_t$  та вимірювань  $N_m$ . Для розрахунків було обрано значення  $N_t = 1,2 \cdot 10^5, N_m = 10N_t$ . Термодинамічні властивості, отримані за допомогою методу SSE QMC з цими значеннями параметрів, та з повного енергетичного спектра скінченних кластерів, майже співпадають до температур  $k_B T / J_1 \approx 0.1 \dots 0.2$ . У подальшому будемо наводити лише результати для пари ланцюжків з  $(S_1, S_2) = (1, 1/2), (3/2, 1)$ , дані для  $(2, 3/2)$  наведені в Додатку А.

Таблиця 5.1

Нижні енергетичні рівні моделі Гейзенберга для ланцюжка, що складається з  $L = 5$  елементарних комірок при різних значеннях одноіонної анізотропії  $D$  та спінів  $(S_1, S_2)$  ( $J_2 = J_1$ ).

$S_1 = 1, S_2 = 1/2, D_1 = D, D_2 = 0$				
$D/S^z$	1/2	3/2	5/2	7/2
0	<b>-7.273</b>	<b>-7.273</b>	<b>-7.273</b>	-5.507
0.1	<b>-7.011</b>	-6.960	-6.861	-5.110
1.0	<b>-5.090</b>	-4.623	-3.628	-1.935
$S_1 = 3/2, S_2 = 1, D_1 = D_2 = D$				
$D/S^z$	1/2	3/2	5/2	7/2
0.0	<b>-19.334</b>	<b>-19.334</b>	<b>-19.334</b>	-17.675
0.1	<b>-18.591</b>	-18.458	-18.180	-16.639
1.0	<b>-13.235</b>	-12.663	-11.514	-9.781
$S_1 = 2, S_2 = 3/2, D_1 = D_2 = D$				
$D/S^z$	1/2	3/2	5/2	7/2
0.0	<b>-36.325</b>	<b>-36.325</b>	<b>-36.325</b>	-34.728
0.1	<b>-35.176</b>	-34.944	-34.434	-33.083
1.0	<b>-27.581</b>	-26.995	-25.821	-24.059

Розглянемо залежність  $\chi T$  від температури  $T$  для ланцюжків з різними значеннями спінів при зміні параметра магнітної анізотропії  $D$ . Згідно з експериментальними даними для квазіодновимірних феримагнетиків [148, 147, 146], при малих значеннях параметра  $D$  залежність  $\chi T$  від  $T$  є нелінійною, з широким мінімумом. Результати розрахунків в рамках моделі Гейзенберга (рис. 5.1), узгоджуються з цими даними. Також вони якісно відповідають результатам розрахунків за допомогою модифікованої теорії спінових хвиль [163, 164, 154], що відносить мінімум на залежності  $\chi T$  до переходу від низькотемпературної області, у якій домінують безщілинні “феромагнітні” збудження (які відповідають зменшенню повного спіну),



**Рис. 5.1.** Температурна залежність  $\chi T$  в нульовому магнітному полі для циклічних фрагментів з  $L = 5$  та величинами спінів  $(S_1, S_2) = (1, 1/2)$  (а) і  $(3/2, 1)$  (б) при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$ .

до області, у якій головну роль відіграють щілинні “антиферромагнітні” збудження.

Збільшення параметра анізотропії  $D$  приводить до зникнення мінімуму на залежності  $\chi T$  від температури вже при невеликих значеннях  $D$ . Для системи з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$   $D_{cr}/J_1 \in [0.15, 0.2]$ , для  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$   $D_{cr}/J_1 < 0.05$ . Тому для тих полімерних комплексів перехідних металів, які мають великі органічні ліганди та відповідно невелике значення обмінного параметра  $J$  (порядку параметра анізотропії  $D$ ), слід очікувати монотонного збільшення  $\chi T$  з ростом температури.

Цей перехід можна пояснити руйнуванням нижньої частини спектра, характерної для спінових хвиль. За допомогою лінійної ТСХ квадрат енергії магнона з  $k = 0$  при наявності одноелектронної анізотропії та  $J_1 = J_2 = 1$  можна записати у наступному вигляді:

$$\omega_{\pm}^2 = 2(a \pm c\sqrt{b}),$$

$$a = S_1^2(D_1^2 + 1) - 2S_1S_2(1 + D_1 + D_2) + S_2^2(D_2^2 + 1),$$

$$b = S_1^2(D_1 - 1)^2 + S_2^2(D_2 - 1)^2 + 2S_1S_2(D_1D_2 - D_1 - D_2 - 1),$$

$$c = (S_1(D_1 + 1) - S_2(D_2 + 1)).$$
(5.2)

При збільшенні  $D_1$  та  $D_2$  ТСХ стає незастосовною (як в лінійному наближенні, так і з врахуванням взаємодій у першому порядку ТЗ [111]), оскільки величина  $\omega_{\pm}^2$  стає комплексною, що відбувається при умові  $b < 0$ . Для досліджуваних систем отримаємо наступні оцінки для критичного значення  $D$ :

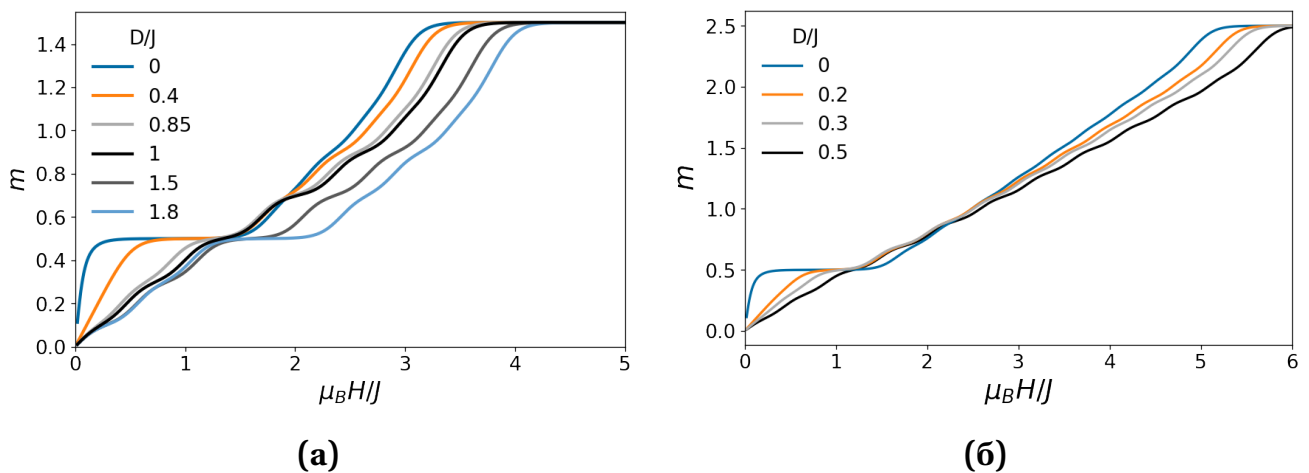
$$S_1 = 1, S_2 = 1/2, D_2 = 0: D_{cr} = \frac{3}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.086,$$

$$S_1 = 3/2, S_2 = 1, D_1 = D_2: D_{cr} = 1 - \frac{2\sqrt{6}}{5} \approx 0.02,$$

$$S_1 = 2, S_2 = 3/2, D_1 = D_2: D_{cr} = 1 - \frac{4\sqrt{3}}{7} \approx 0.01.$$

Отже, для систем з  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  та  $S_1 = 2, S_2 = 3/2$  (рис. А.1) перебудова нижньої частини спектра та відповідне зникнення мінімуму  $\chi T$  можуть бути описані з використанням лінійної теорії спінових хвиль. Для системи з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  квантові флуктуації, невраховані в ЛТСХ, збільшують величину  $D_{cr}$ .

Характерною ознакою одновимірних феримагнетиків є наявність проміжного плато в залежності питомої намагніченості від напруженості магнітного поля [150, 151]. Розрахунки демонструють існування цього плато при проміжних значеннях одноелектронної анізотропії, збільшення  $D$  приводить до руйнування плато (рис. 5.2).



**Рис. 5.2.** Залежність намагніченості від параметра магнітного поля  $\mu_B H / J_1$  при  $k_B T / J_1 = 0.1$  для циклічного ланцюжка з  $L = 5$  та  $(S_1, S_2) = (1, 1/2)$  (а) і  $(3/2, 1)$  при температурі  $k_B T / J_1 = 0.1$ .

Для випадку  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  ширина плато  $m = 1/2$  стає порівняною з малими стрибками намагніченості (які існують для скінченної решітки) при  $0.85 < D_{cr} \leq 1$ . При  $D \approx 1.5$  плато з'являється знову. Цей результат узгоджується з даними роботи [151], згідно з якими у термодинамічному ліміті  $D_{cr} \approx 1.114 \pm 0.001$ . При  $S_1 = 3/2, S_2 = 1/2$  плато руйнується при меншій одноіонній анізотропії  $0.3 < D_{cr} \leq 0.5$ .

## 5.2. Одновимірні феримагнетики в моделі Ізінга

Гамільтоніан моделі Ізінга можна отримати заміною  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rightarrow S_i^z S_j^z$  в (5.1). Статистичну суму для такої системи можна записати за допомогою власних значень  $\lambda_i$  трансфер-матриці  $T_{\sigma, \sigma'}$  з наступними елементами:

$$T_{\sigma\sigma'} = e^{\beta h(\sigma+\sigma')/2} e^{-\beta D_1(\sigma^2+\sigma'^2)} \sum_{S=-S_1}^{S_1} e^{-\beta S(J_1\sigma+J_2\sigma')} e^{-2\beta hS} e^{-\beta D_2 S^2}, \quad (5.3)$$

де  $\sigma, \sigma' = -S_2, -S_2 + 1, \dots, S_2, \beta = 1/k_B T$ .

У випадку  $S_2 = 1/2, J_2 = J_1 = J$  для недіагональних елементів  $J_1\sigma + J_2\sigma' = 0$ . Тому вирази для  $T_{\sigma, \sigma'}$  значно спрощуються. Наприклад, для  $S_1 = 1$  отримаємо

$$\begin{aligned} T_{\uparrow\uparrow} &= e^{\beta h} (1 + 2e^{-\beta D} \cosh(2\beta(J+h))), \\ T_{\downarrow\downarrow} &= e^{-\beta h} (1 + 2e^{-\beta D} \cosh(2\beta(J-h))), \\ T_{\uparrow\downarrow} &= T_{\downarrow\uparrow} = 1 + 2e^{-\beta D} \cosh(2\beta h), \end{aligned} \quad (5.4)$$

і розрахунки для нескінченного ланцюжка можна провести аналітично. Для значень спіну  $S_2 > 1/2$  та у випадку  $J_1 \neq J_2$  власні значення трансфер-матриці та їх похідні було розраховано чисельно.

Розв'язавши квадратне рівняння, отримаємо для власних значень  $T$  (5.4) наступний вираз:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= a \pm \sqrt{b^2 + c^2}, \\ a &= e^{-\beta(J+D)} \cosh(3\beta h) + (1 + e^{\beta(J-D)}) \cosh(\beta h), \\ b &= e^{-\beta(J+D)} \sinh(3\beta h) + (1 + e^{\beta(J-D)}) \sinh(\beta h), \\ c &= 2e^{-\beta D} \cosh(2\beta h) + 1. \end{aligned}$$

Питому намагніченість  $m$  та магнітну сприйнятливність  $\chi$  можна розрахувати з похідних питомої вільної енергії  $f(T, h) = -(k_B T/L) \ln(\lambda_1^L + \lambda_2^L)$

за параметром магнітного поля  $h$ , використовуючи стандартні формули

$$m = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial h} = -\frac{1}{2\beta} \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial h},$$

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} = -\frac{1}{2\beta} \frac{\partial^2 \ln \lambda_1}{\partial h^2}.$$

При  $h = 0$  та малих температурах ( $\beta \rightarrow \infty$ )  $b = 0, c \rightarrow 1$ , тому  $\lambda_{1,2} \rightarrow e^{\beta(J-D)} \pm 1$ . Тобто при низькій температурі та  $D < J$   $\lambda_2/\lambda_1 = r \rightarrow 1$ ,  $f(T, 0) \approx -2k_B T \ln \lambda_1$ , і можна припустити, що у виразах для термодинамічних величин має використовуватися додатковий множник.

Розглянемо залежність  $m$  та  $\chi$  від кількості комірок  $L$ . Використовуючи вираз для  $f(T, h)$  та наведені визначення, отримаємо

$$m = m_\infty - \frac{T r' r^{L-1}}{2(1+r^L)} = m_\infty + c_1, \quad (5.5)$$

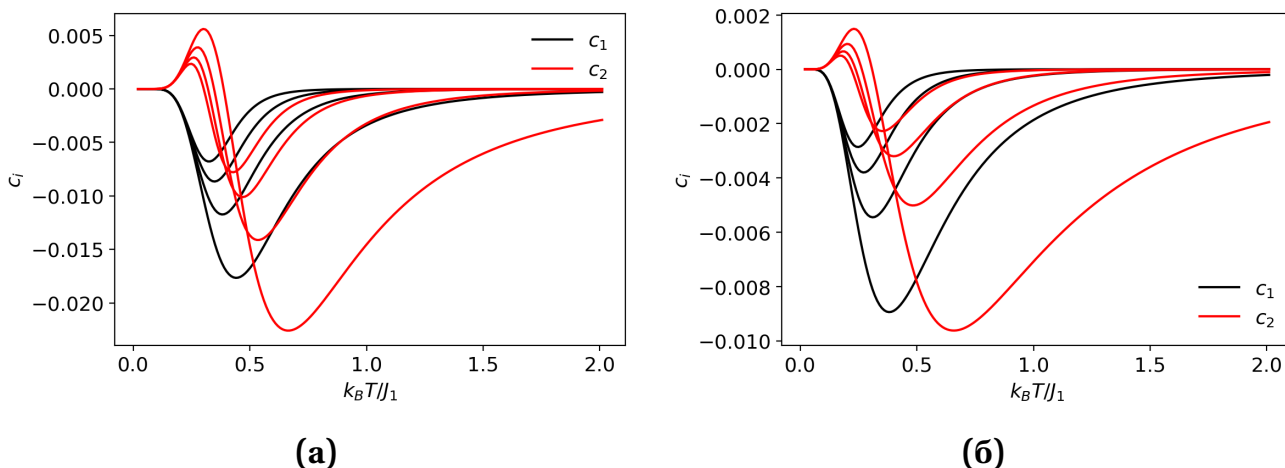
$$\chi = \chi_\infty - \frac{T}{2} \left( \frac{r'' r^{L-1} + (L-1)r'^2 r^{L-2}}{1+r^L} - L \left( \frac{r' r^{L-1}}{1+r^L} \right)^2 \right) = \chi_\infty + c_2, \quad (5.6)$$

де  $r' = \partial r / \partial \beta, r'' = \partial^2 r / \partial \beta^2$ .

Розраховані значення  $c_1, c_2$  для  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  є малими за абсолютною величиною. Згідно з рис. 5.3 при  $L = 5$  різниця зі значеннями для нескінченної системи для  $m$  та  $\chi$  становить не більше 0.02 при  $D = 0$  і не більше 0.01 при  $D = 0.5$ , а відповідні значення  $\chi$  та  $m$  при температурах, що відповідають цим максимумам, на порядок більші. Отже, при  $L \rightarrow \infty$  термодинаміка цієї системи визначається лише величиною найбільшого власного значення ТМ  $\lambda_1$ . Також  $m$  та  $\chi$  для скінченних кластерів з  $L = 5$  є близькими до випадку  $L \rightarrow \infty$ , і останні можна напряму порівнювати з даними для скінченних кластерів, отриманих точною діагоналізацією (5.1).

Розглянемо залежність питомої намагніченості  $m$  від параметра магнітного поля  $h$  (рис. 5.4). Порівняно з моделлю Гейзенберга модель Ізінга значно завищує стійкість проміжного плато намагніченості відносно збільшення параметра одноіонної анізотропії  $D$ . Для ланцюжка з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  плато  $m = 1/2$  руйнується тільки в точці  $D/J = 1$ , при подальшому збільшенні  $D$  плато знову з'являється. Для

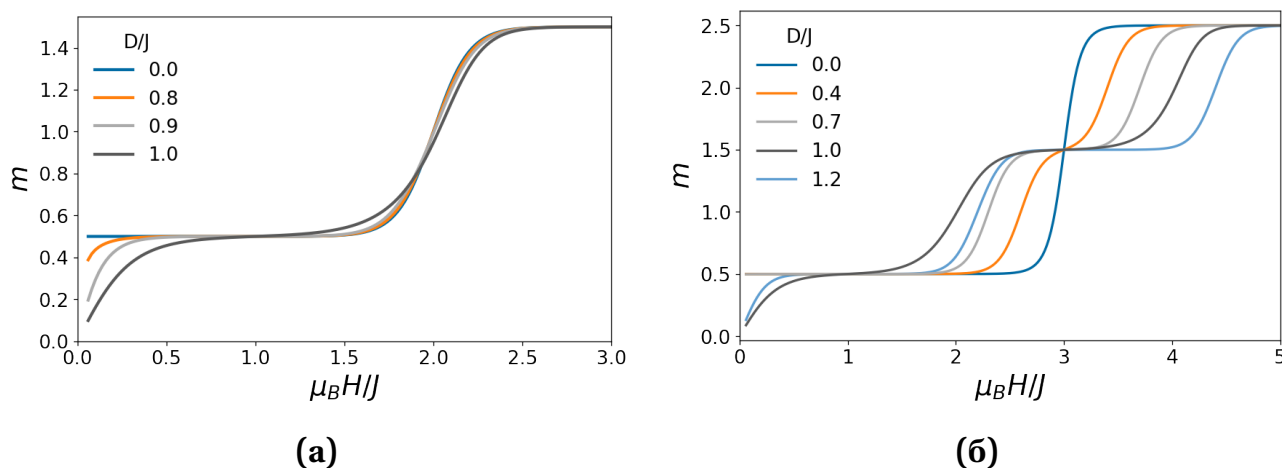




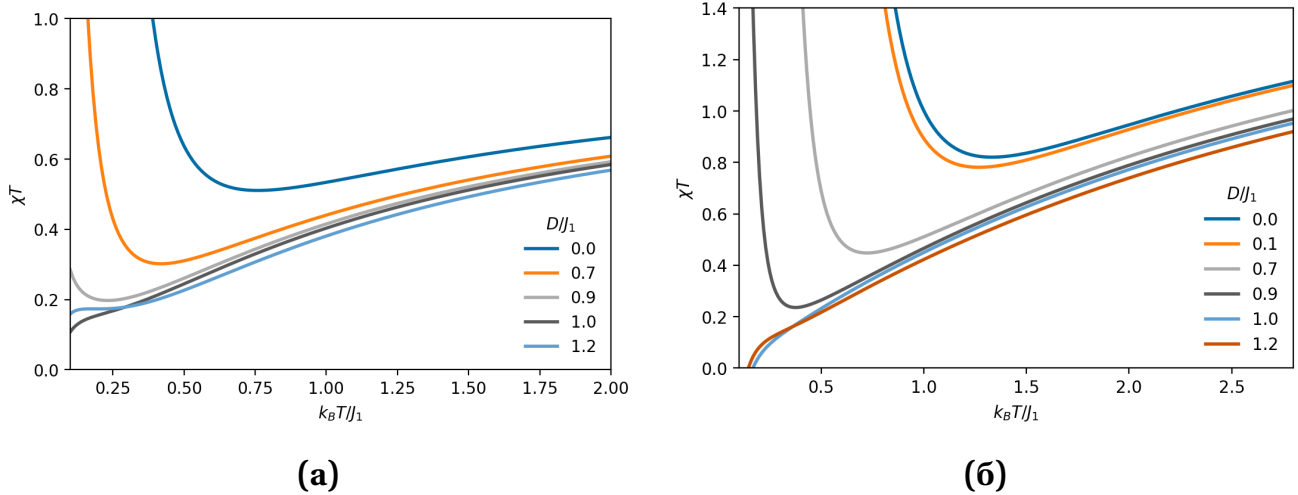
**Рис. 5.3.** Залежність коефіцієнтів  $c_1(L) = m(L) - m_\infty$ ,  $c_2(L) = \chi(L) - \chi_\infty$  для системи з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  від кількості комірок  $L$  та температури  $k_B T / J_1$  при  $D = 0$  (а) та  $D = 0.5$  (б).  $L = 3, 4, 5$ , більше значення  $L$  відповідає меншим пікам  $c_i(T)$ .

системи з  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  (рис. 5.4б) крім того з'являється додаткове плато  $m = 3/2$ , яке відсутнє в моделі Гейзенберга.

Температурна залежність  $\chi T$  в рамках моделі Ізінга (рис. 5.5) відтворює відповідну залежність для моделі Гейзенберга для малих значеннях  $D$  лише при температурі  $k_B T / J \geq 0.5 \dots 1.0$ . Збільшення  $D$



**Рис. 5.4.** Залежність намагніченості від величини магнітного поля  $H$  при  $kT/J = 0.1$  для нескінченних циклічних ланцюжків, що описуються моделлю Ізінга, з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  (а) та  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  (б) при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$ .



**Рис. 5.5.** Температурна залежність  $\chi T$  в нульовому магнітному полі для нескінченних циклічних ланцюжків, що описуються моделлю Ізінга, з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  (а) та  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  (б) при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$ .

приводить до збільшення різниці між значеннями  $\chi T$ , оскільки для моделі Ізінга залежність  $\chi T$  зберігає мінімум до великих значень одноіонної анізотропії. Крім того, якщо в моделі Гейзенберга мінімум зникає при малому значенні  $D_{cr}$ , що зменшується при збільшенні спінів  $S_i$ , то в моделі Ізінга він завжди зникає тільки при  $D/J_1 \approx 1$ . Поблизу цього значення  $D$  залежності  $\chi T$  для обох моделей схожі.

Точка  $D = J_1$  відповідає зміні характеру основного стану моделі Ізінга. При  $D = 0$  це двократно вироджений стан з антиферомагнітним впорядкуванням, а при  $D = J$  це експоненційно вироджений парамагнітний стан [151], у якому атоми з  $m = 1/2$  розділені синглетними атомами. Крім залежності  $\chi T$  про таку зміну основного стану свідчить і граничний перехід відношення власних значень ТМ  $\lambda_2/\lambda_1$  при  $T \rightarrow \infty$  (рис. А.3), яке пов'язане з кореляційною довжиною  $\zeta = 1/\ln(\lambda_2/\lambda_1)$ .  $r = 1$  відповідає впорядкований неслівський стан ( $\zeta \rightarrow \infty$ ),  $r = 0$  — парамагнетик з  $\zeta \rightarrow 0$ .

### 5.3. Висновки до розділу 5

1. Для розглянутих феримагнітних ланцюжків з чергуванням атомних спінів збільшення одноінної анізотропії  $D$  приводить до зникнення мінімуму на залежності  $\chi T$  та до руйнування плато проміжної намагніченості. За допомогою лінійної теорії спінових хвиль можна визначити критичне значення  $D_{cr}$ , що відповідає цьому переходу. Однак для ланцюжка з найменшими значеннями спінів  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  значення  $D_{cr}$  більше за передбачення ЛТСХ.
2. Модель Ізінга відтворює питому магнітну сприйнятливність лише при малих значеннях одноінної анізотропії  $D$  (при температурах  $k_B T / J_1 \gtrsim 0.5$ ) та при  $D \approx J$ .
3. Мінімум залежності  $\chi T$  від температури для моделі Ізінга зникає лише при значенні  $D_{cr} = J$ , яке, на відміну від моделі Гейзенберга, не залежить від спінів атомів.
4. Модель Ізінга переоцінює стійкість плато проміжної намагніченості відносно збільшення одноінної анізотропії, і для ланцюжка з  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  відтворює цю залежність лише при малих значеннях  $D$ .

Результати цього розділу опубліковані в роботах [17, 18, 19, 165].

## РОЗДІЛ 6

### Пошук ізоенергетичних низькорозмірних магнетиків за допомогою теорії спінових хвиль

Знання умов, за яких гейзенбергівські магнетики мають близькі енергетичні спектри, разом з можливістю контролю значень мікроскопічних параметрів відкриває перспективи синтезу непровідних полімерних комплексів перехідних металів із наперед заданими низькотемпературними магнітними та іншими властивостями. Крім того, знання таких нетривіальних умов було б корисним для дослідження фазових діаграм та пошуку (мета)стабільних ізомерів таких комплексів з використанням чисельно точних методів.

Згідно з попередніми розрахунками для невеликих систем [166], кількість систем з повністю ізоспектральними гамільтоніанами Гейзенберга є малою. З цієї причини, а також через високу складність розрахунку повного енергетичного спектра моделі Гейзенберга, цікаво було б оцінити кількість систем, що є наближено ізоспектральними, з використанням наближених методів розв'язання моделі Гейзенберга.

Магнетики з однаковими чи близькими енергетичними спектрами є цікавими також і з точки зору інтерпретації експериментальних даних, оскільки їх важко розрізнити лише за допомогою вимірювань статичних властивостей, таких як теплоємність, намагніченість чи магнітна сприйнятливість [166]. Такі вимірювання використовують для визначення величин обмінних інтегралів, коли дані рентгеноструктурних досліджень та/або моделювання відсутні або є недостатніми. Так, у випадку магнітної підсистеми сполуки  $[\text{Fe}_{18}(\text{pdH})_{12}\text{Ac}_6(\text{NO}_3)_6]$ , що має 3 іони  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) в елементарній комірці, при аналізі експериментальних даних були отримані декілька

наборів обмінних інтегралів, які відтворюють енергії нижніх збуджень в наближенні ЛСХ (лінійних спінових хвиль) [167]. Втім, варто зазначити, що для випадку спінів магнітних іонів з  $S = 1/2$  та різними  $g$  факторами за допомогою вимірювання намагніченості у змінному магнітному полі можна розрізнити будь-яку пару магнетиків [168].

Для ізотропних двовимірних гейзенбергівських антиферомагнетиків за допомогою нелінійної сигма-моделі було показано [169, 170], що їхні низькотемпературні термодинамічні властивості не залежать від деталей їх будови, а лише від значень декількох феноменологічних параметрів — питомої намагніченості в основному стані  $m_0$ , спінової жорсткості  $\rho_s$  та швидкості спінових хвиль  $c = \rho_s/m_0$ . З іншої сторони відомо, що модифікована теорія спінових хвиль добре описує ці параметри та в цілому нижню частину енергетичного спектра та низькотемпературну термодинаміку низькорозмірних антиферо- та феримагнетиків. Збільшення спіну та розмірності решітки покращує придатність цього методу, тому для ряду магнетиків навіть лінійне наближення теорії спінових хвиль дає доволі точні результати [109, 104].

Це мотивує застосувати ЛТСХ для пошуку низькорозмірних магнетиків, що мають у цьому наближенні однакові енергетичні спектри чи їх частини. Якщо наближення ЛТСХ є достатньо точним, магнетики у рамках вихідної моделі Гейзенберга також будуть мати близькі енергії основного та нижніх збуджених станів. У подальшому будемо називати такі магнетики (наближено) ізоенергетичними.

Гамільтоніан у лінійному наближенні спінових хвиль для антиферо- та феримагнетиків без фрустрації взаємодій має досить просту структуру. Це дозволяє дослідити зв'язок між параметрами моделі Гейзенберга (величинами спінів атомів  $S_i$  та обмінних параметрів  $J_{ij}$ ), нижньою частиною її енергетичного спектра та вказаними феноменологічними параметрами. У цьому розділі розглянуто цей зв'язок та досліджено умови, за яких магнетики різної будови (а саме одно- та двовимірні фери- і антиферомагнетики, а також скінченні антиферомагнітні кластери) мають близькі нижні частини

енергетичного спектра.

У підрозділі 6.1 показано, що для скінченних антиферромагнітних кластерів, матриці обмінних інтегралів яких відповідають регулярним графам, енергетичний спектр в лінійному наближенні ТСХ визначається власними значеннями матриці обмінних інтегралів. Також в цьому підрозділі (пункт 6.1.1) в рамках теорії збурень першого порядку враховано вплив взаємодії магнонів на енергію основного стану та показано, що для спеціального класу скінченних кластерів (т.зв. дводольного подвійного покриття сильно регулярних графів з однаковими параметрами) ця взаємодія не може приводити до значних змін в енергії основного стану. Ці передбачення було перевірено з використанням методів SSE QMC та точної діагоналізації для вихідної моделі Гейзенберга.

У підрозділі 6.2 для одно- та двовимірних систем з невеликою елементарною коміркою, що містять два або три магнітні іони, розраховано інваріанти спектру ЛСХ поблизу певного значення квазіімпульсу  $\vec{k}_0$ , знайдені приклади систем з однаковими спектрами ЛСХ поблизу цього значення  $\vec{k}_0$ , та за допомогою методу точної діагоналізації досліджено, чи має місце близькість енергетичних спектрів для вихідної моделі Гейзенберга з цими параметрами.

## **6.1. Скінченні антиферромагнітні кластери з однаковим спектром лінійних спінових хвиль**

Спектр ЛТСХ можна розрахувати, розв'язавши рівняння (1.13). В загальному випадку (для великого скінченного кластера або багатьох іонів в елементарній комірці періодичного магнетика) це можна зробити тільки чисельно, навіть якщо відомі власні значення матриці  $B$ , оскільки зазвичай  $[D, B] \neq 0$ . Тому розглянемо простий випадок, коли для компонент динамічної матриці в рівнянні (1.10) виконується рівність  $[D, B] = 0$ . Для дводольних магнетиків це може статися, якщо матриця  $D$

пропорційна одиничній матриці, що відповідає наступній умові (6.1):

$$\sum_j J_{ij} S_i \equiv d_s = \text{const.} \quad (6.1)$$

Якщо усі спінові числа  $S_i$  магнітних іонів однакові, то  $B = SJ$  і умову (6.1) можна записати як  $\sum_j J_{ij} = d = \text{const.}$

Матриця обмінних параметрів  $J$  непрямым чином залежить від взаємного розташування магнітних іонів. Її можна розглядати як матрицю суміжності математичного графа, в якому вершини відповідають магнітним іонам, а ребрам відповідають обмінні параметри  $J_{ij}$ . В подальшому для скорочення будемо вживати терміни “матриця суміжності зваженого графа”, “магнітна підрешітка” та “решітка” як взаємозамінні.

Якщо виконується умова  $\sum_j J_{ij} = d = \text{const}$ , то відповідний граф називають регулярним. В цьому спеціальному випадку енергії магнонів визначаються власними значеннями  $\lambda_j$  матриці  $J$ :

$$\omega_j = S \sqrt{d_s^2 - \lambda_j^2}. \quad (6.2)$$

Таким чином, якщо пара  $d$ -регулярних решіток має однаковий спектр матриці суміжності (такі решітки називають ізоспектральними), то вони мають однакову дисперсію лінійних спінових хвиль. Очевидно, зміна спінового числа  $S$  в (6.2) приводить лише до домноження  $\omega_j$  на константу. Класична енергія неслівського стану пропорційна  $\langle S|J|S \rangle$ , для  $d$ -регулярних решіток з однаковими значеннями спінів залежить лише від кількості ребер (зв'язків) і тому є однаковою для ізоспектральних решіток. Тому в наближенні ЛСХ гейзенбергівські антиферо- та феримагнетики з ізоспектральними регулярними решітками мають однаковий енергетичний спектр за будь-якого значення  $S$ .

В спектральній теорії графів розроблено велику кількість методів, що дозволяють сконструювати решітки, ізоспектральні даній, та відповідно відома велика кількість ізоспектральних регулярних графів [171, 172]. Значна частина з них не є дводольною (тобто відповідає фрустрованим антиферомагнетикам), і тому для них ЛТСХ, що виходить

з неєлівського стану, не є застосовною, а для обчислення спектра спінових хвиль потрібно знайти вихідний класичний основний стан.

Однак з матриці суміжності фрустрованого графа  $J(G)$  можна отримати матрицю суміжності дводольного графа за допомогою тензорного добутку на матрицю суміжності довільного дводольного графа  $H$ . Власні значення  $J(G) \otimes J(H)$  є добутками власних значень  $J(G)$  та  $J(H)$ , тому для ізоспектральних  $J(G_1)$  та  $J(G_2)$  матриці  $J(G_1) \otimes J(H)$  та  $J(G_2) \otimes J(H)$  теж є ізоспектральними. Для того, щоб такі графи були регулярними, граф  $H$  теж має бути регулярним.

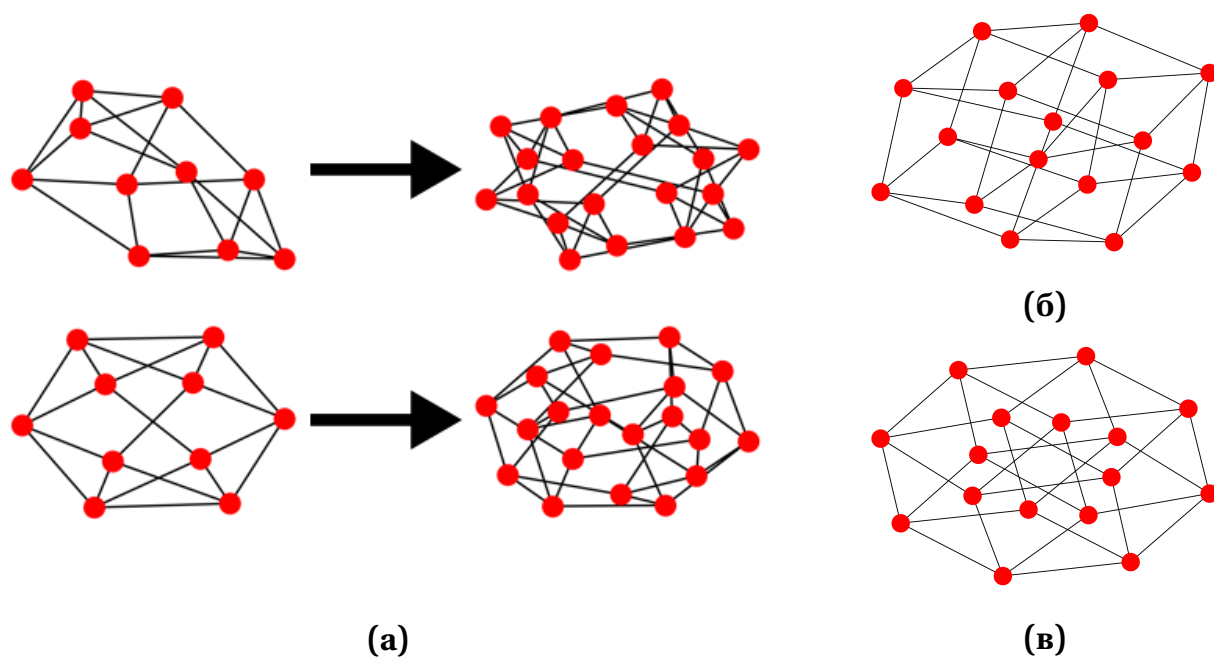
Окремим випадком такої операції є побудова т.зв. *bipartite double cover* (BDC) за допомогою тензорного добутку  $J(G)$  з матрицею  $J(K_2)$ , що є матрицею суміжності графа, який складається з двох вершин, поєднаних одним ребром.  $J(K_2)$  має власні значення  $+1$  та  $-1$ . Ця операція приводить до перетворення усіх циклів у цикли парної довжини і утворення двох підрешіток рівного розміру, тому BDC решіток з однаковими значеннями спінових чисел  $S_i$  усіх атомів є антиферомагнетиками.

Для перевірки придатності передбачень ЛТСХ щодо однакового енергетичного спектра було проведено чисельні розрахунки енергій основного стану та нижніх збуджень моделі Гейзенберга для декількох пар невеликих ізоспектральних регулярних графів зі значеннями спінів атомів  $S_i = 1/2$  та  $S_i = 1$  у підпросторах з  $M = 0, 1$ . Оскільки деякі малі регулярні ізоспектральні графи є фрустрованими (містять цикли непарної довжини), то розрахунки проводили для їх BDC.

Перша пара — це BDC фрустрованих решіток з 10 атомами [171] (BDC мають 20 атомів, див. рис. 6.1а). Другу пару складають дводольні решітки з 16 атомами [173] — т.зв. граф Гоффмана (позначимо його як  $HG$ , рис. 6.1б) та граф тессеракта  $Q_4$  (рис. 6.1в). Усі вказані BDC були перевірені на ізоморфність за допомогою програми `shortg` з пакету `nauty` [174].

Наведені в табл. 6.1 результати розрахунків нижньої частини енергетичного спектра цих систем зі значенням спіну  $S_i = 1/2$  свідчать про значну близькість енергій основного та перших збуджених станів.





**Рис. 6.1.** Ізоспектральні 4-регулярні графи: (а)  $(G_1, G_2)$  (зліва від стрілок) та їх BDC (справа від стрілок), (б) граф Гофмана  $HG$  та (в) граф тессеракта  $Q_4$ .

Так, відносна різниця  $\delta E_i$  становить менше відсотка. Для збуджених станів з більшою енергією різниця  $\Delta E_i$  зростає.

4-регулярні решітки, для яких були проведені розрахунки, скоріше за все, не можуть відповідати реальним комплексним низькорозмірним сполукам, оскільки при спробі розташувати вершини цих решіток у тривимірному просторі їх ребра або перетинаються, або знаходяться дуже близько. Це навряд чи може відповідати реалістичній обмінній взаємодії як за прямим, так і за непрямим механізмом. Вибір цих кластерів зумовлений виключно малим розміром, який дозволяє знайти енергію основного та перших збуджених станів методом Ланцоша.

Втім, кількість регулярних ізоспектральних решіток з меншою валентністю досить велика. Наприклад, відомо багато ізоспектральних 3-регулярних графів більшого розміру. Найменші з них мають 14 вершин [175], але їхні BDC мають 28 вершин і для них точна діагоналізація при значеннях спінів  $S_i = 1$  є проблематичною без використання симетрій решітки. Для однієї з таких пар решіток (BDC графів  $L_1$  та

Таблиця 6.1

Порівняння нижніх енергетичних рівнів моделі Гейзенберга з  $S = 1/2$  для пар ізоспектральних 4-регулярних решіток  $(G_1, G_2)$  та  $(HG, Q_4)$  у підпросторах з  $M = 0, 1$ .

$i$	$E_i(G_1 \times K_2)$	$E_i(G_2 \times K_2)$	$ \Delta E_i $	$ \delta E_i , \%$
$M = 0$				
0	-13.815237	-13.822704	0.007467	0.05405
1	-13.351356	-13.353333	0.001977	0.01481
2	-12.427844	-12.422669	0.005175	0.04164
$M = 1$				
0	-13.351356	-13.353333	0.001977	0.01481
1	-12.427844	-12.422669	0.005175	0.04164
2	-11.804291	-11.784944	0.019348	0.16390
$i$	$E_i(HG)$	$E_i(Q_4)$	$ \Delta E_i $	$ \delta E_i , \%$
$M = 0$				
0	-11.217583	-11.228483	0.010900	0.09717
1	-10.651817	-10.649885	0.001932	0.01814
2	-9.5207238	-9.5176879	0.003036	0.03189
$M = 1$				
0	-10.651817	-10.649885	0.001932	0.01814
1	-9.5207238	-9.5176879	0.003036	0.03189
2	-8.8564347	-8.8864424	0.030008	0.33882

$L'_1$  з роботи [175]) зі спіновими числами атомів  $S_i = 1/2$  та  $S_i = 1$  були проведені розрахунки середнього значення енергії при низькій температурі ( $k_B T/J = 0.01$ ) методом SSE QMC. Згідно з ними, для випадку  $S_i = 1/2$  середнє значення енергії для  $L_1$  становить  $\langle E \rangle(L_1)/J = -15.7763 \pm 0.0005$ , а для  $L'_1$  становить  $\langle E \rangle(L'_1)/J = -15.7633 \pm 0.0005$ , тобто абсолютна різниця становить  $0.013J$ , або  $0.082\%$ . Для випадку  $S_i = 1$  середні значення енергії становлять  $(-52.244 \pm 0.001)J$  та  $(-52.240 \pm 0.001)J$  відповідно, абсолютна різниця  $0.004J$ , відносна різниця  $0.08\%$ .

Таким чином, можна обґрунтовано припустити, що існують регулярні дводольні ізоспектральні решітки більшого розміру, які можуть відповідати реальним магнітним сполукам перехідних металів або алотропам вуглецю з протяжною  $\pi$ -електронною системою.

Розглянемо передбачення ЛТСХ для регулярних ізоспектральних решіток щодо намагніченості та кореляційних функцій в основному стані. Для розрахунку спостережуваних величин необхідно знайти коефіцієнти перетворення, що діагоналізує квадратичний бозонний гамільтоніан. Але регулярні решітки мають власні значення  $\lambda_{\max} = d$ , а для дводольних решіток спектр матриці суміжності симетричний відносно нуля, тому такі решітки мусять мати два збудження з нульовою енергією (нульові моди). Втім, діагоналізація квадратичного бозонного гамільтоніана, описана в підрозділі 1.3.3 та статтях [112, 113, 176, 114], можлива лише для додатно визначеної матриці  $\mathcal{D}$ . Згідно з [113], для додатно напіввизначеної матриці  $\mathcal{D}$  не завжди можливо знайти коефіцієнти перетворення, яке б зберігало комутаційні співвідношення.

Тому в подальшому при знаходженні такого перетворення для регулярних решіток введемо додаткову малу негативну одноіонну анізотропію. В наближенні ЛСХ для дводольних антиферо- та феримагнетиків додатковий член в гамільтоніані має наступний вигляд:

$$\hat{H}_D = D_{at} \sum_{i=1}^n (\hat{S}_i^z)^2 = -D_{at} \left( S^2 - 2S \sum_{i=1}^n \hat{n}_i + \sum_{i=1}^n \hat{n}_i^2 \right), \quad (6.3)$$

де тільки другий доданок дає вклад в лінійне наближення. Тут  $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$  — оператор кількості спінових хвиль на іоні  $i$ ,  $D_{at} < 0$  — параметр одноіонної анізотропії. При врахуванні одноіонної анізотропії для регулярних решіток діагональна матриця  $D$  має вигляд  $S(d - 2D_{at})I$  (де  $I$  — одинична матриця), тобто в усіх подальших розрахунках можна замінити валентність  $d$  на  $d - 2D_{at}$ . Варто також зазначити, що включення зовнішнього просторово гомогенного магнітного поля порушує придатність виразу (6.2), бо  $[D, B] = 2hB \neq 0$  (тут  $h = g\mu_B H$  — параметр магнітного поля).

Якщо відомі власні значення  $\lambda_k$  матриці  $B$ ,  $D \propto I$ , і велика динамічна матриця  $\mathcal{D}$  є позитивно визначеною, то коефіцієнти перетворення, що переводить гамільтоніан в діагональний вигляд, можна записати

наступним чином [113]:

$$T = \begin{pmatrix} T_1 & T_2 \\ T_2 & T_1 \end{pmatrix}, \quad (6.4)$$

де стовпці матриць  $T_1$  та  $T_2$  пропорційні власним векторам  $\vec{v}_k$  матриці  $B$ :

$$T_{1,ki} = C_k v_{k,i}, \quad T_{2,ki} = -C_k \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\lambda_k} v_{k,i}, \quad (6.5)$$

де  $C_k = \lambda_k(2\omega_k(d - \omega_k))^{-1/2}$  — коефіцієнт нормування,  $\tilde{d} = Sd$  або  $S(d - 2D_{at})$  при включенні одноіонної анізотропії,  $d$  — валентність вершин регулярного графа,  $\omega_k = \sqrt{\tilde{d}^2 - \lambda_k^2}$  — енергія ЛСХ магнона,  $\lambda_k, \vec{v}_k$  — власне значення та власний вектор матриці  $B = SJ$ .

Використовуючи (6.4), для середнього значення намагніченості одного іона отримаємо

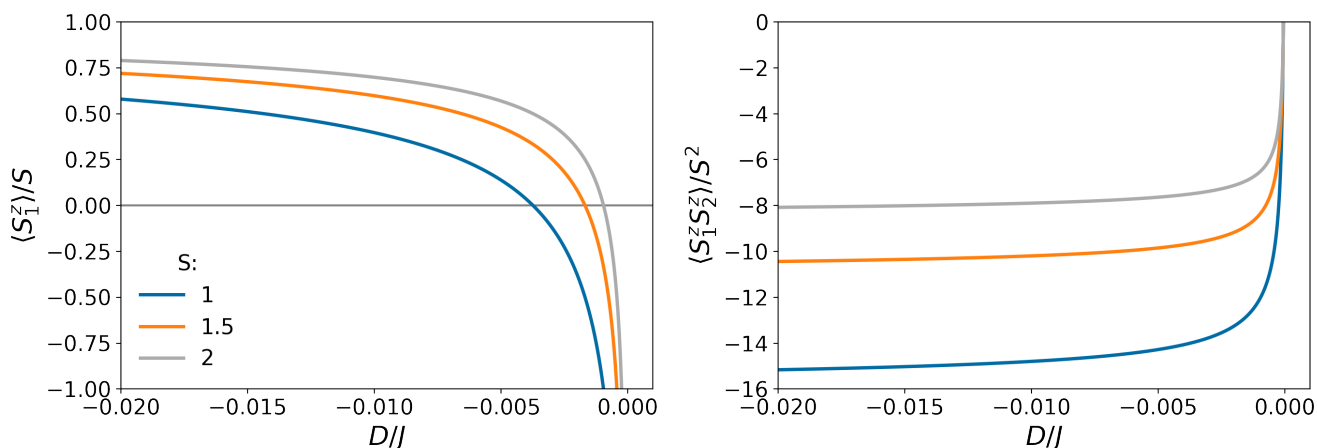
$$\begin{aligned} \langle S_i^z \rangle &= S - \langle n_i \rangle = S - \sum_{k=1}^n \langle 0 | (T_{1,k} \alpha_k^\dagger + T_{2,k} \alpha_k) (T_{1,k} \alpha_k + T_{2,k} \alpha_k^\dagger) | 0 \rangle \\ &= S - \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n T_{1,kj} T_{1,kj} = S - \sum_{k=1}^n \frac{\tilde{d} - \omega_k}{2\omega_k}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

В лінійному наближенні кореляційні функції для іонів на різних підрешітках становлять

$$\langle S_{i \in A}^z S_{j \in B}^z \rangle = -S^2 + \frac{S}{2} \sum_{k=1}^n \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} (v_{i,k}^2 + v_{j,k}^2), \quad (6.7)$$

$$\langle S_{i \in A}^+ S_{j \in B}^- \rangle = -S \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_k}{\omega_k} v_{i,k} v_{j,k}. \quad (6.8)$$

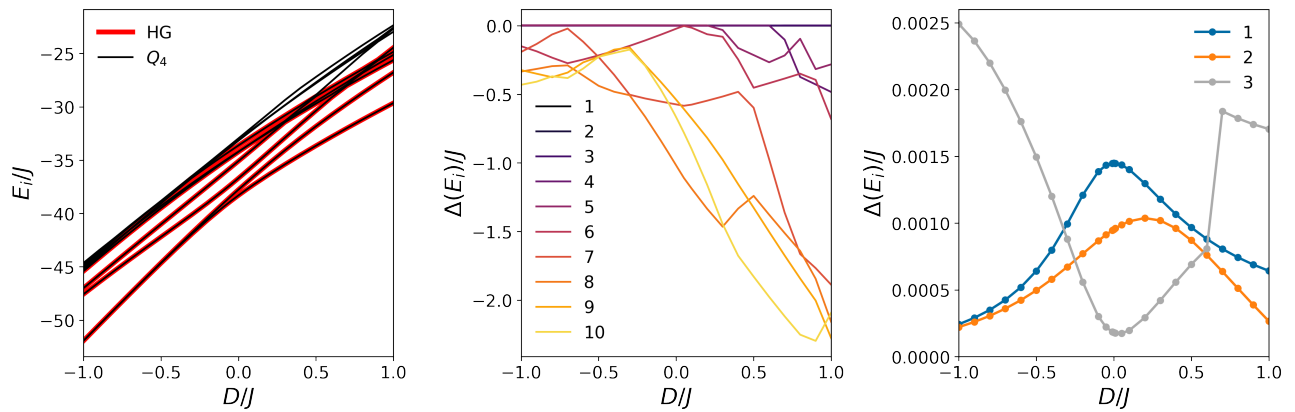
Таким чином, для регулярних решіток в рамках ЛТСХ намагніченість та кореляційні функції розходяться при  $D \rightarrow 0$  — як  $1/\sqrt{D}$ . Очевидно, негативна одноіонна анізотропія може приводити до фізичних значень кореляційних функцій та намагніченості лише при  $(d/(d - 2D))^2 < 1$ , тобто при  $D < 0$  та при  $D > d$ . Розрахунки свідчать, що значення намагніченості та кореляційних функцій для решіток  $HG$  та  $Q_4$  для різних значень  $D$  є однаковими в наближенні ЛТСХ. Залежність  $\langle S_i^z \rangle$  та  $\langle S_i^z S_j^z \rangle$  від значення параметра одноіонної анізотропії з різними спінами атомів зображені на рис. 6.2. Залежності при  $D > 4$  мають аналогічний вигляд,  $\langle S_{i \in A}^+ S_{j \in B}^- \rangle = 0$  при  $D < 0, D > d$ .



**Рис. 6.2.** Залежність середніх значень намагніченості  $\langle S_1^z \rangle$  (зліва) та діагональної кореляційної функції  $\langle S_1^z S_2^z \rangle$  (справа) від одноіонної анізотропії  $D$ , розраховані в рамках ЛТСХ для графа Гоффмана з різними значеннями атомних спінів.

Щоб дослідити, чи впливає одноіонна анізотропія на близькість енергетичних спектрів та середніх величин, були проведені розрахунки нижньої частини енергетичного спектра, намагніченості та кореляційних функцій для найменшої пари дводольних решіток  $Q_4$  та  $HG$  (рис. 6.1 (б, в)) зі спіновими числами іонів  $S = 1$  у підпросторах  $M = 0, 1$ .

Було виявлено, що енергії основного стану цих систем є дуже близькими (але не однаковими) в усьому досліджуваному інтервалі значень  $D$  (див. рис. 6.3). Так, при  $D = -0.1$   $E_0(HG) = -39.415889$ ,  $E_0(Q_4) = -39.417275$ . Різниця енергій основного стану не перевищує  $1.5 \cdot 10^{-3}$ . Цікаво, що не тільки наявність негативної, але і позитивної одноіонної анізотропії зменшує різницю між енергіями основного стану  $E_0$ , чого ЛТСХ не може передбачити. Енергії першого та другого збуджених станів також є дуже близькими і також зближуються для двох досліджуваних систем при збільшенні  $|D|$  (рис. 6.3, справа). В цілому, для рівнів з більшою енергією спостерігається збільшення різниці між  $Q_4$  та  $HG$  при збільшенні  $D$ . Значні величини  $\Delta E$  (рис. 6.3, центр) мають місце через те, що при  $D \gtrsim -1/4$  енергетичні рівні  $E_i(HG)$ ,  $i = 8 - 10$  є виродженими на відміну від рівнів  $Q_4$ . Хоча це може свідчити про чисельну нестабільність



**Рис. 6.3.** Зліва: залежність нижніх енергетичних рівнів  $E_i$  ( $i = 1 \dots 10$ ) для гейзенберґівських антиферромагнетиків з  $S = 1$ , що мають ізоспектральні 4-регулярні решітки тесеракта  $Q_4$  (чорний) та графа Гоффмана  $HG$  (червоний), від параметра одноіонної анізотропії  $D$ . Центр: залежність різниці між енергіями нижніх рівнів  $\Delta E_i = E_i(HG) - E_i(Q_4)$  від  $D$ . Справа: залежність  $\Delta E_i$  від  $D$  для основного стану ( $i = 1$ ) та двох нижніх збуджень.

методу Ланцоша та потребує додаткових розрахунків, це не впливає на коректність висновків щодо основного стану та нижніх збуджень.

Розрахунки значення  $\langle (S_i^z)^2 \rangle$  у вказаному діапазоні  $D$  показують, що ці значення є чисельно близькими. Так, при  $D/J = -1$  для  $Q_4$   $\langle (S_i^z)^2 \rangle = 0.929209$  для усіх іонів  $i$ , а для графа Гоффмана  $HG$   $\langle (S_i^z)^2 \rangle = 0.9292403$ . Збільшення  $D$  не приводить до суттєвої різниці значень  $\langle (S_i^z)^2 \rangle$ , яка для усіх випадків не перевищує  $\sim 10^{-4}$ . Втім, значення намагніченості в першому збудженому стані  $M_{1,i} = \langle \Psi_1(M=1) | S_i^z | \Psi_1(M=1) \rangle$  та її розподіл по іонах відрізняються для цих систем. Так, для  $Q_4$  для усіх значень  $D/J$  значення  $M_{1,i}$  є однаковими для усіх іонів, а для  $HG$  при  $D/J < 0$  дві групи іонів мають різні значення  $M_{1,i}$ .

### 6.1.1. Врахування взаємодії спінових хвиль

Отримані результати щодо близькості енергетичних спектрів стосуються наближення ЛСХ. Однак відомо, що принаймні для одновимірних систем взаємодії між спіновими хвилями є великими, і поправки першого порядку за ТЗ приводять до значної зміни магнетонної дисперсії [104]. Тому варто дослідити, як впливає взаємодія спінових

хвиль на енергетичний спектр систем, що мають ізоспектральні регулярні решітки, хоча б у першому порядку теорії збурень.

Для цього розглянемо вираз оператора взаємодії спінових хвиль у наближенні Дайсона-Малєєва:

$$V_{DM} = \sum_{j>i} J_{ij} \left[ n_i n_j + \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{S_j}{S_i}} n_i a_i a_j + \sqrt{\frac{S_j}{S_i}} a_i^\dagger a_j^\dagger n_j \right) \right]. \quad (6.9)$$

Розв'язавши рівняння (1.13) та отримавши матрицю канонічного перетворення (6.4), можна записати  $V$  в новому базисі та провести нормальне впорядкування його членів. Після цього перетворення оператор (6.9) має наступний вигляд:

$$V_{DM} = V_{diag} + V_{marg} + V_q + E_0^{(1)},$$

де перший член містить тільки оператори  $\beta_i^\dagger \beta_i$ , а відповідні коефіцієнти є першими поправками до  $\omega_i$ . Другий член  $V_{marg}$  містить квадратичні оператори виду  $\beta_i \beta_j$  та  $\beta_i^\dagger \beta_j^\dagger$ , що не зберігають число спінових хвиль. Третій член  $V_q$  містить нормально впорядковані добутки чотирьох операторів виду  $\alpha_i^\dagger \alpha_j^\dagger \alpha_p \alpha_q$ , які не дають вклад в енергію основного стану в першому порядку ТЗ, яку можна записати як  $E_0^{(1)} = \sum_i \omega_i^{(1)} = \langle 0 | V_{DM} | 0 \rangle$ .

Для розглянутого спеціального випадку  $d$ -регулярної решітки з однаковими значеннями спінів  $S_i = S$  енергії та хвильові функції СХ у лінійному наближенні залежать лише від  $S$  та власних значень і векторів матриці  $J$ . Використовуючи ортогональність власних векторів  $J$ , отримаємо наступний вираз для поправки до енергії основного стану за теорією збурень першого порядку:

$$\begin{aligned} E_{0,DM}^{(1)} &= \sum_{k,l=1}^n \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} \langle v_k \circ v_k | J | v_l \circ v_l \rangle \\ &- \sum_{k,l=1}^n \left( \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l(\tilde{d} - \omega_l)} + \frac{\lambda_k \lambda_l}{\omega_k \omega_l} \right) \langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle \\ &+ \sum_{k,l=1}^n \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} (\lambda_k + 2\lambda_l) \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle. \end{aligned} \quad (6.10)$$

де знак  $\circ$  позначає поелементний добуток векторів ( $(\vec{v} \circ \vec{u})_i = v_i u_i$ ). Варто зазначити, що вираз (6.10) не залежить від спіну  $S$ , оскільки він містить

лише відношення  $\lambda_k/\omega_k$ ,  $\lambda_k/(\tilde{d}-\omega_k)$ ,  $(\tilde{d}-\omega_k)/\omega_k$ , в яких  $\lambda_k, \omega_k, \tilde{d} \propto S$ . Тому в подальшому нехай  $S_i = 1$ , а  $\lambda_k$  є власними значеннями  $J$ , крім  $\tilde{d} = d - 2D$ , для певного  $D \rightarrow 0-$ , як і в підрозділі 6.1.

Оскільки для дводольних графів власні значення  $J$  є симетричними відносно нуля, то  $\omega_k = \omega_{n-k+1}$ , а компоненти відповідних власних векторів можуть відрізнитися тільки знаком, і тому вираз (6.10) можна додатково спростити:

$$E_{0,DM}^{(1)} = - \sum_{k,l=1}^n \left( \frac{\tilde{d}-\omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l(\tilde{d}-\omega_l)} + \frac{\lambda_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} \right) \langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle + \sum_{k,l=1}^n 2 \frac{\tilde{d}-\omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle. \quad (6.11)$$

Доданки у виразі (6.11) є добутками функцій, що залежать від власних значень  $\lambda_k$  матриці  $J$ , та функцій, що залежать від власних векторів  $\vec{v}_k$ . Очевидно, що тільки ізоспектральності матриць  $J$  недостатньо для того, щоб  $E_0^{(1)}$  двох систем були однакові. Втім, це досягається, якщо наприклад має місце рівність виразів  $\langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle$  та  $\langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle$  для усіх  $k, l$ . Перший з них можна переписати, використовуючи власні значення  $J$ :

$$\langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle = \sum_{q=1}^n \lambda_q \langle v_k \circ v_l | v_q \rangle^2. \quad (6.12)$$

Розглянемо спеціальний випадок, коли матриця  $J$  має сильно вироджені власні значення. Наприклад, матриці суміжності сильно регулярних графів (англ. *strongly regular graph*, SRG)  $\text{SRG}(n, d, \mu, \nu)$  мають лише 3 різних власних значення [171]. Крім того, їхні власні вектори задовольняють так званим умовам Крейна:

$$E_i \circ E_j = \sum_{l=1}^3 q_l^{ij} E_l, \quad (6.13)$$

де  $q_l^{ij} \geq 0$  — коефіцієнт Крейна, що залежить лише від параметрів  $n, d, \mu, \nu$ ,  $E_l = \sum_{v: J|v\rangle = \lambda_l |v\rangle} |v\rangle \langle v|$  — проектор на підпростір з заданим власним значенням матриці суміжності  $\lambda_l$ . Для СРГ ці проектори мають особливо



простий вигляд [177]:

$$E_1 = \frac{1}{d} \mathcal{J}, \quad (6.14)$$

$$E_2 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_3} \left( J - \lambda_2 I - \frac{d - \lambda_2}{n} \mathcal{J} \right), \quad E_3 = \frac{1}{\lambda_3 - \lambda_2} \left( J - \lambda_3 I - \frac{d - \lambda_3}{n} \mathcal{J} \right), \quad (6.15)$$

де  $\mathcal{J}_{ij} = 1$  — матриця, в якій усі елементи дорівнюють 1.

Сильно регулярні граfi не є дводольними, тому для них можна застосувати ТСХ лише після знаходження класичного основного стану. Замість цього розглянемо вираз (6.10) для їх BDC. Оскільки власні вектори відповідної матриці  $J$  є тензорними добутками власних векторів матриць  $J(SRG)$  та  $J(K_2)$  ( $v_{kl,ij} = v_{ki}(K_2)v_{lj}(SRG)$ ), то вирази в (6.11) факторизуються та спрощуються. Більше того, можна показати, що їх можна записати як функції лише від  $n, r, \lambda, \nu$  та параметрів Крейна  $q_k^{ij}$ :

$$E_{0,DM}^{(1)} = -2 \sum_{k,l} \left( \sum_r \lambda_r M_r q_r^{kl} \right) \left( \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l(\tilde{d} - \omega_l)} + \frac{\lambda_k \lambda_l}{\omega_k \omega_l} \right) + \sum_{k,l} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} \sum_r M_r q_r^{kl}, \quad (6.16)$$

де індекси  $k, l$  відповідають різним власним значенням СРГ. Вивід виразів (6.10) та (6.16), наведений в Додатку Б, використовує властивості тензорного добутку матриць, спеціальні властивості власних значень і векторів  $J(SRG(\dots))$ , особливості спектра  $J(K_2)$ . Отже, якщо  $H_1$  та  $H_2$  — два сильно регулярних графа з однаковими параметрами  $n, \lambda, \mu, d$ , то їх BDC мають однакові значення  $E_0^{(1)}$ .

Втім, навіть малі СРГ мають досить великий розмір, що утруднює перевірку цього результату. Для  $n \leq 15$  для кожного допустимого набору параметрів  $d, \lambda, \mu$  є лише один СРГ. Перше сімейство СРГ з двох графів має  $n = 16$ , однак згідно з розрахунками за допомогою програми `shortg` з пакету `nauty` [174] їх BDC є ізоморфними. Решітки наступного сімейства СРГ мають великий розмір  $n = 25$  (відповідно BDC мають 50 атомів), що унеможлиблює розрахунок їх повного спектра для малих значень проекції намагніченості  $M$ . Тому для їх BDC було проведено розрахунок середнього значення енергії  $\langle E \rangle(T)$  при низьких температурах з використанням методу SSE Монте-Карло (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

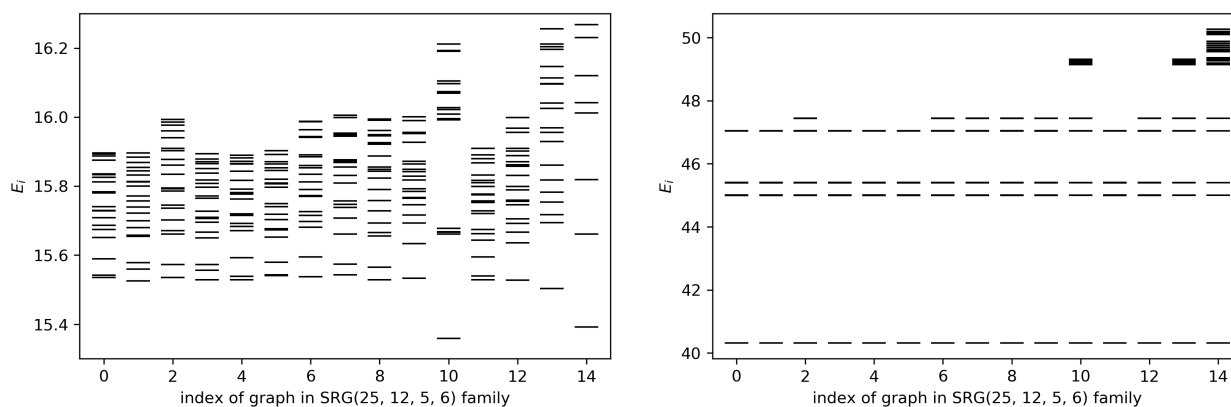
Середнє значення енергії при температурі  $k_B T/J = 0.01$  BDC сімейства  $CPG(25, 12, 5, 6)$ . В усіх випадках похибка розрахунку методом SSE QMC становить  $0.002J$ .

№	$\langle E \rangle / J$	№	$\langle E \rangle / J$	№	$\langle E \rangle / J$
1	-84.457	6	-84.459	11	-84.454
2	-84.457	7	-84.456	12	-84.453
3	-84.453	8	-84.451	13	-84.453
4	-84.454	9	-84.456	14	-84.457
5	-84.457	10	-84.452	15	-84.450

Також було розраховано нижню частину енергетичного спектра  $S = 1/2$  моделі Гейзенберга в секторі з високим значенням  $M = M_{\max} - 3$  (рис. 6.4). Крім того, що решітки є завеликими для прямого розрахунку енергій в підпросторі з  $M = 0$ , такий вибір  $M$  обумовлений і тим, що для цих систем енергії в підпросторі  $M = M_{\max} - 1$  пропорційні власним значенням  $J$ . Енергії в підпросторі з  $M = M_{\max} - 2$  також не розраховували, оскільки відомо, що енергії  $S = 1/2$  XY моделі на сильно регулярних графах з однаковими параметрами однакові [178].

Отримані результати свідчать про те, що значення енергій основного стану  $E_0$ , а також енергій основного і першого збудженого станів у підпросторі  $M_{\max} - 3$  є дуже близькими для досліджених систем, що в цілому підтверджує висновок, зроблений з використанням ТСХ. Можна припустити, що і при більш точному врахуванні взаємодії спінових хвиль можна отримати вираз для енергії основного стану, що майже повністю залежить від параметрів сильно регулярного графа.

Зв'язок властивостей решітки з властивостями відповідних моделей взаємодіючих бозонів чи ферміонів, особливо для решіток з цікавими комбінаторними властивостями, є предметом фундаментального інтересу. Так, було активно досліджене питання можливості за допомогою спостереження за еволюцією системи взаємодіючих або вільних бозонів розрізняти пари довільних графів. Наприклад, було



**Рис. 6.4.** Зліва: нижні енергетичні рівні  $S = 1/2$  моделі Гейзенберга для  $\text{SRG}(25, 12, 5, 6)$  у підпросторі з  $M = M_{\max} - 3 = 19/2$ . Справа: нижні енергетичні рівні  $S = 1/2$  моделі Гейзенберга для BDC цих решіток у підпросторі з  $M = M_{\max} - 3 = 22$ .

показано, що збільшення кількості невзаємодіючих бозонів збільшує кількість графів, які вдається розрізнити, але для фіксованої кількості бозонів завжди існує пара графів, які таким способом розрізнити неможливо [179]. Такі пари існують і для моделі Бозе-Хабарда з фіксованою кількістю бозонів [180], якщо алгебри Бозе-Меснера відповідних графів є ізоморфними (тобто параметри Крейна для них є однаковими). Порівняно з цим висновком, отриманий в цьому підрозділі результат відрізняється моделлю взаємодіючих бозонів та стосується не динаміки системи, а енергії основного стану гейзенбергівських антиферромагнетиків в наближенні спінових хвиль.

## 6.2. Інваріанти дисперсії спінових хвиль для магнетиків з періодичною решіткою

Розглянемо умови, за яких альтернантні антиферо- та феримагнетики з періодичною решіткою мають задані значення щільності у спектрі  $\Delta_0 = E_0(k = 0, M = M_0 + 1) - E_0(k = 0, M = M_0)$  та  $\Delta_{\pm, \pi} = E_0(k = \pi, M = M_0 \pm 1) - E_0(k = \pi, M = M_0)$ , швидкості спінових хвиль  $c_0 = \partial^2 \omega_j / \partial k^2 |_{k \rightarrow 0}$  та  $\mathcal{O}(k^2)$  коефіцієнта дисперсії ЛСХ поблизу границі зони Брюллієна  $c_{\pi, j} = \partial^2 \omega_j / \partial k^2 |_{k \rightarrow \pi}$ . Згідно з теоремою Ліба-Матіса [1] для таких

систем намагніченість в основному стані дорівнює  $L|\sum_{i=1}^{n_A} S_i - \sum_{j=1}^{n_B} S_{i+n_A}|$ , де  $n_A, n_B$  — кількість атомів в елементарній комірці,  $L$  — кількість елементарних комірок, тому умови збереження  $m_0$  є тривіальними.

Варто зазначити, що порівняно з системами, які мають регулярні решітки та  $S = const$ , у загальному випадку одночасне зменшення  $J_{ij}$  в  $x$  разів і збільшення  $S_i$  в  $x$  разів змінює спектр ЛСХ. Тому для визначення параметрів, які відповідають однаковому спектра ЛСХ, слід розраховувати енергію спінових хвиль, розраховуючи власні значення несиметричної матриці  $H_+$  чи  $H_-$  (1.13).

Для систем, які мають два атоми в елементарній комірці, енергії магнонів  $\omega_j(\vec{k})$  та відповідні власні стани є аналітичними функціями величин спінів  $S_i$  та обмінних інтегралів  $J_{ij}$ . Тому для цих систем можна явно знайти вирази для  $c_i, \Delta_i$  та отримати умови, при яких заміна  $S_i, J_{ij}$  залишає їх незмінними.

Для магнетиків, що мають більше трьох атомів в елементарній комірці, аналітичний розрахунок  $\omega_j(\vec{k})$  у загальному випадку є неможливим, оскільки корені характеристичного полінома для матриці розмірності більше 3 можна розрахувати тільки чисельно.

Втім, якщо розглядати тільки зміни обмінних чи інших параметрів, при яких  $\omega_j(\vec{k})$  не змінюються, а не вирази для енергій магнонів  $\omega_j(\vec{k})$ , то для систем з елементарною коміркою будь-якого розміру можна точно розрахувати коефіцієнти характеристичного поліному матриці  $H_1(\vec{k})$ , які знаходяться у взаємно однозначній відповідності з  $\omega_j$ . Коефіцієнт  $C_r$  характеристичного поліному матриці  $H_+$  при  $\omega^{2r} = \mu^r$  дорівнює [181]

$$C_r = (-1)^r \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_r \leq n} \mu_{i_1} \mu_{i_2} \dots \mu_{i_r}, \quad (6.17)$$

де  $n$  — кількість атомів у елементарній комірці.

Також існує бієкція між величинами  $\mu_j$  та слідами ступенів матриці  $H_+$  [182]

$$\tau_p = \text{Tr } H_1^p = \sum_{j=1}^n \mu_j^p. \quad (6.18)$$

$C_r$  та  $\tau_p$  можна розкласти у ряд Тейлора поблизу певного значення  $\vec{k}_0$ :

$$C_r(\vec{k}) \approx C_r^{(0)} + \sum_{l,l'=1}^d C_r^{(l,l')} (k_l - k_{l,0})(k_{l'} - k_{l',0}), \quad (6.19)$$

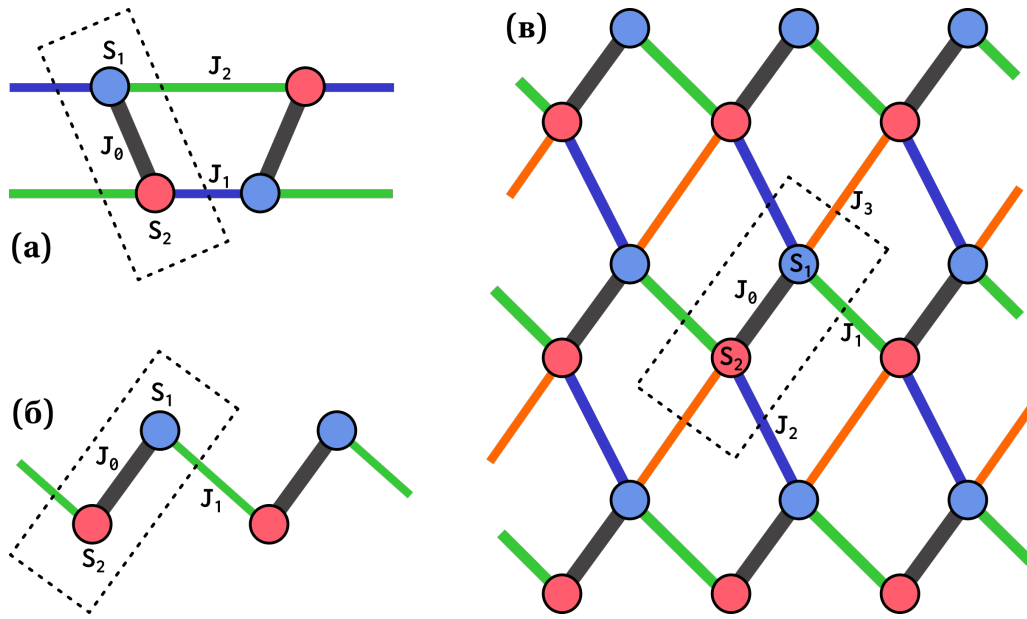
$$\tau_p(\vec{k}) \approx \tau_p^{(0)} + \sum_{l,l'=1}^d \tau_p^{(l,l')} (k_l - k_{l,0})(k_{l'} - k_{l',0}), \quad (6.20)$$

де  $d$  — розмірність решітки. Коефіцієнти цього ряду — це поліноми від параметрів гамільтоніана, пов'язані зі значеннями  $\omega_j(\vec{k}_0)$  та їх другими похідними. Якщо два магнетики мають однакові значення коефіцієнтів  $\tau_p^{(i)}$  або  $C_r^{(i)}$  до певного порядку по  $k$ , то й дисперсія ЛСХ до цього порядку буде однаковою, тобто ці коефіцієнти є інваріантами дисперсії ЛСХ.

Варто зазначити, що цей підхід не є принципово новим, оскільки дослідження коефіцієнтів характеристичного поліному використовували для отримання умов ізоспектральності малих ( $n < 5$ ) антиферромагнітних спін- $S$  кластерів [166]. Також розрахунок  $Tr H^m$  гамільтоніана моделі Гейзенберга проводили для дослідження коефіцієнтів високотемпературних рядів термодинамічних властивостей.

Обчислення цих коефіцієнтів має складність  $\mathcal{O}(n^3)$ , тобто не має розрахункової переваги над повною діагоналізацією відповідної матриці, крім можливості отримання аналітичних результатів. Тому часто в чисельних розрахунках ці коефіцієнти отримують після діагоналізації з використанням формули (6.17) (хоча цей алгоритм є нестабільним порівняно з описаним у роботах [183, 181]). Також слід вказати, що для низькотемпературних термодинамічних властивостей найбільше значення мають нижні гілки збуджень, але  $\tau_p, C_r$  містять інформацію про усі  $\omega_j$ . Через це розрахунок заміни параметрів системи, що не змінює лише певне значення  $\omega_i(\vec{k}_0)$ , має значно ускладнюватися зі збільшенням розміру елементарної комірки.

Розглянемо розрахунок коефіцієнтів  $C_r^{(i)}$  та умови близькості енергетичних спектрів ЛСХ на прикладах одно- та двовимірних систем з двома атомами в елементарній комірці (рис. 6.5).



**Рис. 6.5.** Решітки з двома магнітними іонами в елементарній комірці: (а) прямокутна решітка шириною 2 (решітка типу сходів), (б) димеризований ланцюжок з альтернованими спінами, та (в) деформована прямокутна решітка. Спінові числа іонів позначено як  $S_1$  та  $S_2$ , параметр обміну між іонами всередині елементарної комірки як  $J_0$ , параметри  $J_1, J_2, J_3$  відповідають обмінній взаємодії іонів, що знаходяться в сусідніх елементарних комірках.

### 6.2.1. Решітка типу сходів

Для дводольної одновимірної системи з двома атомами у елементарній комірці (т.зв. решітка-сходи) з точністю до знаку отримаємо наступні коефіцієнти характеристичного поліному поблизу точок  $k = 0$  та  $k = \pi$ :

$$C_{0,1}^{(0)} = (S_1 - S_2)^2 (J_0 + J_1 + J_2)^2, \quad C_{0,1}^{(2)} = 2S_1 S_2 (J_0 (J_1 + J_2) + 4J_1 J_2), \quad (6.21)$$

$$C_{0,1}^{(4)} = \frac{1}{6} S_1 S_2 (J_0 (J_1 + J_2) + 16J_1 J_2), \quad C_{0,2}^{(4)} = (C_{0,1}^{(2)}/2)^2,$$

$$C_{\pi,1}^{(0)} = C_0^{(0)} - 8S_1 S_2 J_0 (J_1 + J_2), \quad C_{\pi,1}^{(2)} = 2S_1 S_2 (-4J_1 J_2 + J_0 (J_1 + J_2)),$$

$$C_{\pi,1}^{(4)} = \frac{1}{6} S_1 S_2 (-16J_1 J_2 + J_0 (J_1 + J_2)), \quad C_{\pi,2}^{(0)} = (4S_1 S_2 J_0 (J_1 + J_2))^2, \quad (6.22)$$

$$C_{\pi,2}^{(2)} = \sqrt{C_{\pi,2}^{(0)} C_{\pi,1}^{(2)}}, \quad C_{\pi,2}^{(4)} = \frac{1}{3} (48(S_1 S_2 J_1 J_2)^2 - \frac{56}{2} J_1 J_2 \sqrt{C_{\pi,2}^{(0)}} + \frac{5}{4} C_{\pi,2}^{(0)}).$$

Поблизу  $k = 0$   $\omega_j(k)$  має квадратичну залежність, тому значення

щілини у спектрі та швидкості спінових хвиль пов'язані з 6.21 наступним чином:

$$C_1 \approx \Delta_0^2 + (c_1^2 + 2\Delta_0 c_2)k^4, \quad C_2 \approx (c_1 \Delta_0)^2 k^4 \quad (6.23)$$

$$\tau_1 = C_2, \quad \tau_2 \approx \Delta_0^4 + 4\Delta_0^3 c_2 k^2 + 6\Delta_0^2 c_2^2 k^4 \quad (6.24)$$

З (6.21) та (6.23) для щілини у спектрі отримаємо простий вираз

$$\Delta_0 = (J_0 + J_1 + J_2)\Delta S \quad (6.25)$$

Розглянемо умови, за яких два магнетики мають однакові  $\Delta_0$  та  $c_0$ . У загальному випадку умови існування таких рішень описані в [166], однак у даному разі вирази для  $c_{i,j}$  достатньо прості і ці умови можна знайти, напряму розглядаючи систему рівнянь (6.21). У подальшому будемо позначати штрихом величини, що відносяться до другого магнетика та будемо розглядати насамперед випадок  $J_0 = J'_0 = 1$ .

У випадку  $\Delta S' = 0$  в спектрі ЛСХ дві гілки збуджень співпадають, щілина у спектрі відсутня  $\Delta_0 = \Delta'_0 = 0$ , і має виконуватися рівність  $C_{0,1}^{(2)} = C_{0,1}^{(2)'}$ , яку можна записати у наступному вигляді:

$$J_2 = \frac{C_{0,1}^{(2)'}/2S_1^2 - J_1}{1 + 4J_1} \quad (6.26)$$

Якщо  $\Delta S \neq 0$ , то для цього необхідно, щоб  $J_0 + J_1 + J_2 = 0$ , що не може відповідати моделі виключно з антиферомагнітною взаємодією.

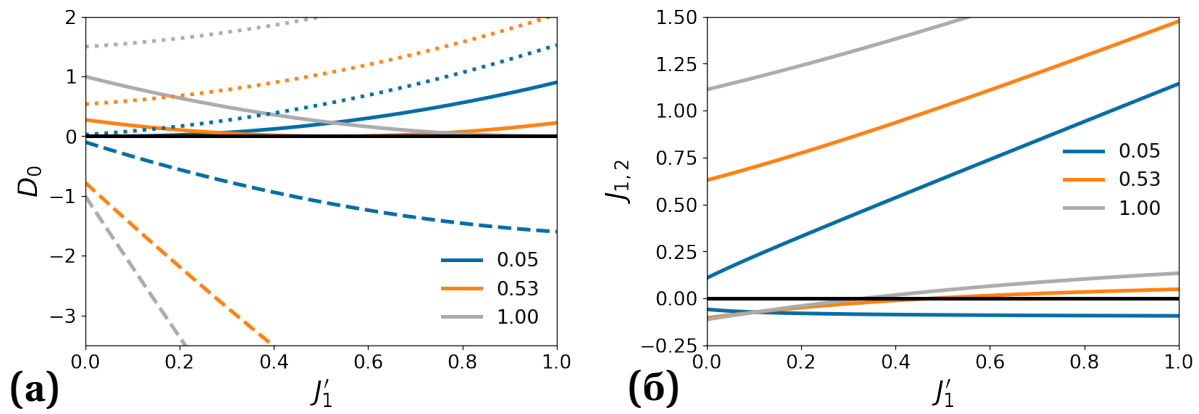
У випадку  $S_1 \neq S_2$  та  $\Delta S = \Delta S'$  знайти  $J_{1,2}$  можна, розв'язавши квадратне рівняння:

$$J_1^2 - (J'_1 + J'_2)J_1 - \frac{1}{4} \left( J'_1 + J'_2 - \frac{S'_1 S'_2}{S_1 S_2} (4J'_1 J'_2 + J'_1 + J'_2) \right) = 0 \quad (6.27)$$

за умови  $J_1 + J_2 = J'_1 + J'_2$ . Розв'язки рівняння (6.27) існують при невід'ємному значенні детермінанта

$$D_0 = (J'_1 + J'_2)(1 + J'_1 + J'_2 - S'_1 S'_2 / S_1 S_2) - 4J'_1 J'_2 \frac{S'_1 S'_2}{S_1 S_2} \geq 0.$$

Залежність детермінанта  $D_0$  від  $J'_1$  при фіксованих значеннях  $J'_2$  та різних величинах  $S_i$  зображені на рис. 6.6 (а). Можна зробити висновок, що при



**Рис. 6.6.** (а): значення детермінанта  $D_0$ , що визначає існування дійсних розв'язків рівняння (6.27), для значень спіну  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  (суцільна лінія),  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  (штрихова лінія) та  $S_1 = 3/2, S_2 = 2$  (пунктирна лінія) Спін вихідної системи  $S'_1 = 3/2, S'_2 = 1$ . (б): залежність значень обмінних параметрів  $J_1, J_2$  системи з  $S_1 = 2, S_2 = 3/2$ , яка має такі ж  $\Delta_0, c_0$ , як і феримагнетик з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$ , від її обмінного параметра  $J'_1$  для декількох вибраних значень  $J'_2$ .

$J_0 = J'_0 = 1$  не можна підібрати феримагнетик з меншими значеннями спінів і такими ж  $\Delta_0, c_0$ . Обмінні параметри  $J_{1,2}$  є позитивними, якщо виконується нерівність

$$(J'_1 + J'_2) \left( 1 - \frac{S'_1 S'_2}{S_1 S_2} \right) \leq 4 J'_1 J'_2 \frac{S'_1 S'_2}{S_1 S_2}.$$

З (6.27) випливає, що для даних  $S_1 \neq S_2$  існує лише один феримагнетик із заданими значеннями  $\Delta_0, c_0$  при  $J_0 = 1$ . Якщо зняти це обмеження, то для  $S_1 = S'_1, S_2 = S'_2$  отримаємо наступне квадратне рівняння та умову існування його дійсних рішень:

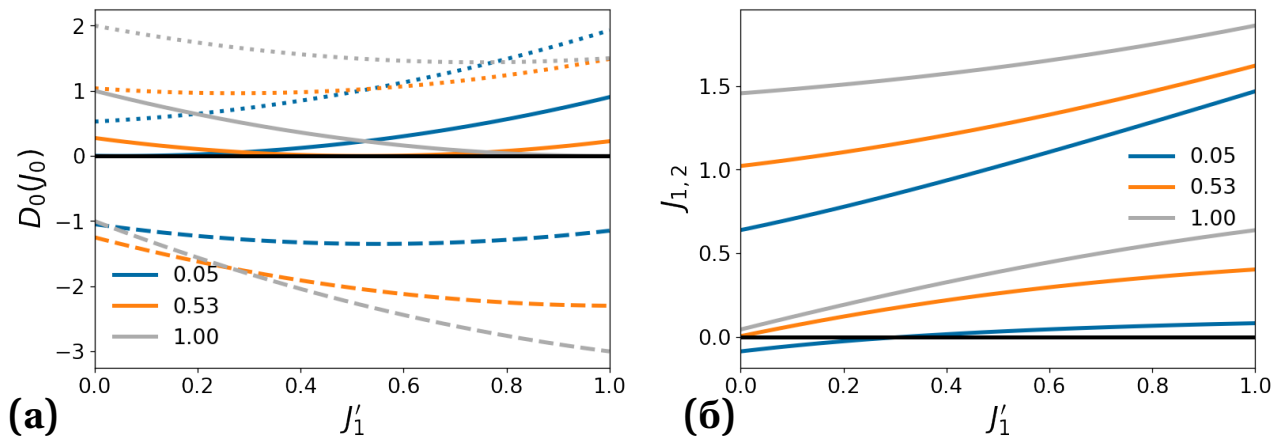
$$J_1^2 - (J'_1 + J'_2 + 1 - J_0) J_1 + \frac{1}{4} (1 - J_0) (J'_1 + J'_2) + J'_1 J'_2 - \frac{1}{4} J_0 (1 - J_0) = 0, \quad (6.28)$$

$$D_0(J) = (J'_1 - J'_2)^2 - (J_0 - 1)(1 + J'_1 + J'_2) \geq 0,$$

де  $J'_0 = 1$ . Згідно з рис. 6.7, позитивні розв'язки 6.28 існують для  $J_0 \geq J'_0$  та не дуже малих  $J'_{1,2}$ .

Розглянемо умови, за яких однаковими є  $\Delta_0$  та  $\Delta_{\pm, \pi}$ . При  $\Delta S \neq 0$  з (6.21) і (6.22) отримаємо, що навіть для  $J_0 = J'_0 = 1$  для заданої комбінації спінів





**Рис. 6.7.** (а): залежність детермінанта  $D_0(J_0)$  (6.28) від обмінного параметра  $J'_1$  для ряду значень  $J'_2$  та значень параметра  $J_0 = 1$  (суцільна лінія),  $J_0 = 2$  (штрихова лінія) та  $J_0 = 1/2$  (пунктирна лінія). (б): залежність значень обмінних параметрів  $J_1, J_2$  системи з  $J_0 = 1/2$ , яка має такі ж  $\Delta_0, c_0$ , як і феримагнетик з тими ж значеннями атомних спінів та  $J'_0 = 1$ , від параметра  $J'_1$  для декількох значень  $J'_2$ .

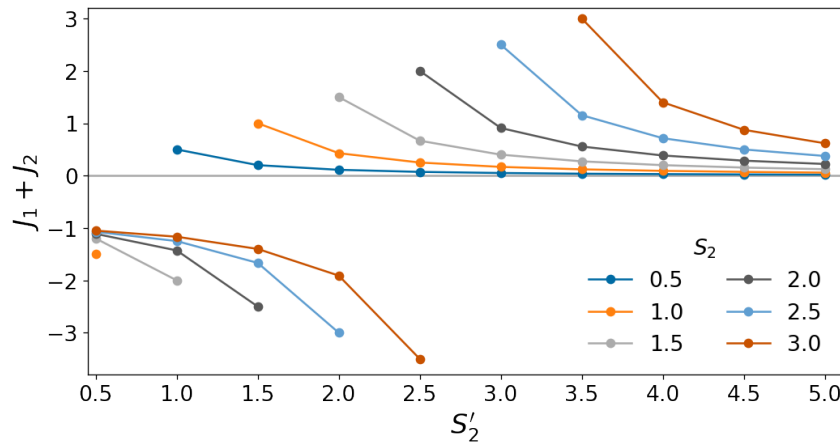
існує однопараметричне сімейство таких систем:

$$J_1 + J_2 = \frac{K}{1 - K}, K = \frac{S'_1 S'_2}{S_1 S_2} \neq 1, \quad (6.29)$$

$$\text{або } J_1 + J_2 = J'_1 + J'_2, \text{ якщо } K = 1.$$

Залежність  $J_1 + J_2$  для  $\Delta S = \Delta S' = 1/2$ , зображена на рис. 6.8, показує, що для  $S_1 S_2 < S'_1 S'_2$  сума обмінних параметрів є від'ємною і не може відповідати системі виключно з антиферомагнітними взаємодіями. Подальше збільшення спіну системи спочатку приводить до стрибкоподібного збільшення, а потім до зменшення суми обмінних параметрів між елементарними комірками до нуля. Ліміт  $J_1 + J_2 = 0$  відповідає або різному знаку обмінних параметрів, або ізольованим коміркам ( $J_1 = J_2 = 0$ ).

Згідно з (6.21) і (6.22), для двох магнетиків за умови  $\Delta S = \Delta S'$  одночасна рівність коефіцієнтів  $C_{i,0}$  та  $C_{i,\pi}$  у нульовому та другому порядках за  $k$  при  $J_0 = J'_0 = 1$  досягається лише при  $S_1 = S'_1, S_2 = S'_2, J_1 = J'_1, J_2 = J'_2$ . Тобто значення  $\omega_i$  у цих двох точках (та похідні в них) однозначно обумовлюють значення спінів та обмінних параметрів. Тому не існує феримагнетиків

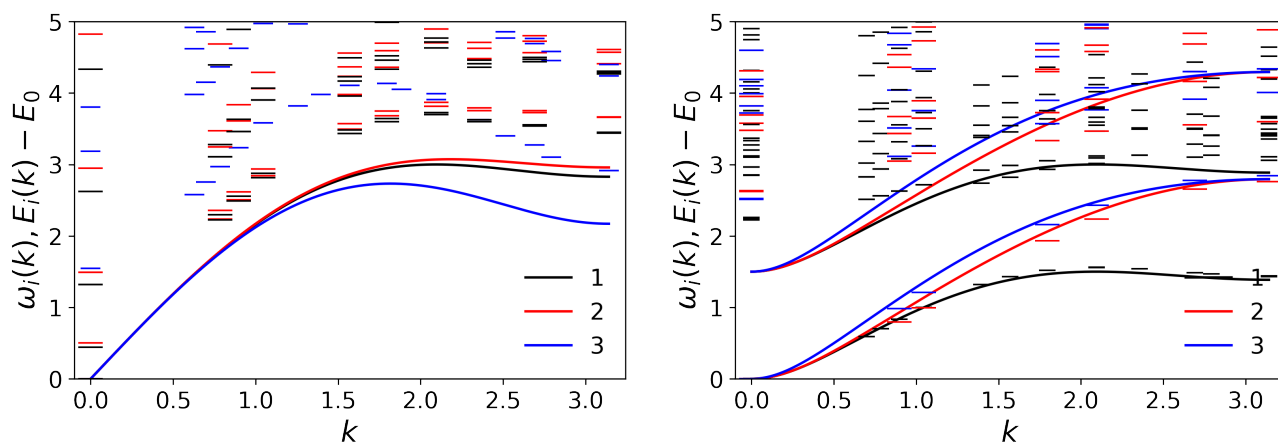


**Рис. 6.8.** Залежність значень суми обмінних параметрів  $J_1 + J_2$  квазіодновимірного феримагнетика на решітці типу сходів від значень  $S_2$  спіну вихідної системи та спіну  $S'_2$  системи, що порівнюється, при  $S_1 - S_2 = S'_1 - S'_2 = 1/2$ .

на решітці-сходах з однаковим значенням  $J_0$ , що б мали однаковий спектр ЛСХ як поблизу  $k = 0$ , так і поблизу  $k = \pi$ . Більш того, окремий розгляд умови одночасної рівності  $\Delta_{\pm, \pi}$  та  $c_{i, \pi}$  повторює цей результат, у тому числі при  $\Delta S = 0$ .

Щоб оцінити адекватність отриманих результатів, для циклічних фрагментів решітки-сходи розміром  $L \leq 10$ , для яких спектр ЛСХ має бути близьким при  $k \rightarrow 0$ , методом Ланцоша було розраховано нижню частину енергетичного спектра у підпросторі з  $M = S_0, S_0 \pm 1$ . Оскільки енергії класичного основного стану для систем з різними значеннями  $J_{ij}$  та  $S_i$  відрізняються, для порівняння використовували різницю енергій  $E_i(k) - E_0$ .

Розглянемо результати розрахунків для системи без щілини у спектрі ( $S_1 = S_2 = J_1 = J_2 = 1$ ). Використовуючи (6.26), були знайдені два приклади з різними значенням спінів. Другий антиферромагнетик має  $S_1 = S_2 = 1, J_1 = 3/5, J_2 = 27/17 \approx 1.588$ , а третій —  $S_1 = S_2 = 1/2, J_1 = (5 + \sqrt{2})/2 \approx 1.504$  та  $J_2 = (477 - 97\sqrt{2})/226 \approx 3.207$  ( $J_0 = 1$  в усіх випадках). Згідно з рис. 6.9а, для маємо добру відповідність між нижніми частинами спектрів вихідного магнетика та другого. Однак квантові флуктуації сильно впливають на  $\rho_s$  для  $S = 1/2$ , і тому спектр скінченних кластерів



**(а)** 1:  $S_1 = S_2 = 1, J_1 = J_2 = 1$ . 2:  $S_1 = S_2 = 1, J_1 = 0.6, J_2 \approx 1.588$ . 3:  $S_1 = S_2 = 1/2, J_1 = 1.504, J_2 = 3.207$ . **(б)** 1:  $S_1 = 1, S_2 = 1/2, J_1 = J_2 = 1$ . 2:  $S_1 = 3/2, S_2 = 1, J_1 = 2, J_2 = 0$ . 3:  $S_1 = 3/2, S_2 = 1, J_1 = 1.9, J_2 = 0.1$ .

**Рис. 6.9.** Енергії збуджених станів  $E_i(k) - E_0$  для одновимірних антиферромагнетиків (а) та феримагнетиків (б) з періодичними граничними умовами, розраховані в наближенні лінійних спінових хвиль (лінії) та за допомогою чисельних розрахунків нижньої частини спектра скінченних фрагментів (штрихи).  $J_0 = 1$  для усіх систем.

третього антиферромагнетика не є близьким до спектра вихідного. Варто зазначити, що для скінченних кластерів існує щілина у спектрі, що відповідає збудженню зі зменшенням повного спіну. Її наявність є ефектом скінченного розміру фрагментів, оскільки у ліміті  $L \rightarrow \infty$  така щілина може існувати лише для систем з цілим спіном елементарної комірки.

Для феримагнетика (рис. 6.9б) ТЛСХ має незадовільну точність для величини  $\Delta_0$  та для верхньої гілки збуджень в цілому. Так, для феримагнетика з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2, J_0 = J_1 = J_2 = 1$  взаємодія СХ змінює її значення більше ніж на 45%, а для системи з  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  — більше ніж на 65%, тобто відхилення від значення  $\Delta_0^{\text{LSW}}$  сильно залежить від величин атомних спінів. Також було розраховано нижню частину енергетичного спектра феримагнетика з обмінними параметрами, які відрізняються від другого магнетика на невелику величину  $\delta J = 0.1$  та згідно з ЛТСХ відповідають тому ж значенню  $\Delta_0^{\text{LSW}}$  (6.9б, номер 3). При такій зміні

параметрів щілина у спектрі змінюється на величину порядку  $\delta J$ , тобто є чутливою до невеликих змін  $J_i$ . Порівняно з цим нижня гілка збуджень  $\omega_i(k)$  для усіх значень  $k$  та відповідно величина  $\rho_s$  добре описуються ЛТСХ.

Аналогічний результат отримаємо для одновимірних феримагнетиків з трьома магнітними іонами в елементарній комірці. Наприклад, у випадку поліалільного ланцюжка (див. рис. 6.10 (а)) отримаємо наступні інваріанти спектра ЛСХ при  $k \rightarrow 0$ :

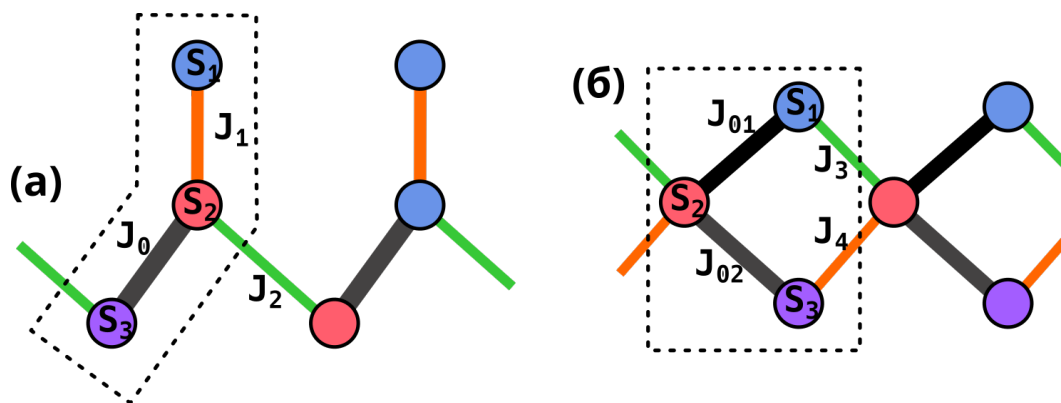
$$\begin{aligned} C_{0,1}^{(0)} &= S_2^2(S_1 - S_2 + S_3)^2 J_1^2 (J_2 + J_0)^2, \\ C_{0,2}^{(0)} &= (S_1 - S_2)^2 J_1^2 + (S_2 - S_3)^2 (J_0 + J_2)^2 + 2S_1 S_3 J_1 (J_0 + J_2), \\ C_{0,1}^{(2)} &= 2J_1 J_2 J_0 S_2^2 S_3 (S_1 (J_0 + J_2) + (S_2 - S_1) J_1), \quad C_{0,2}^{(2)} = 2S_1 S_3 J_2, \end{aligned} \quad (6.30)$$

а для ромбічного ланцюжка (англ. *necklace ladder*, рис. 6.10 (б)):

$$\begin{aligned} C_{0,1}^{(0)} &= (J_3 + J_{01})^2 (J_4 + J_{02})^2 S_2^2 (S_1 - S_2 + S_3)^2, \\ C_{0,2}^{(0)} &= -2(J_3 + J_{01})^2 S_1 S_2 + (J_3 + J_{01})^2 S_2^2 + (J_4 + J_{02})^2 S_2^2 + \\ &\quad -2(J_4 + J_{02})^2 S_2 S_3 + ((J_3 + J_{01}) S_1 + (J_4 + J_{02}) S_3)^2, \\ C_{0,1}^{(2)} / (2S_2^2) &= J_{01} J_{02} J_4 S_3 (J_4 S_1 + J_{02} S_1 + J_{01} (S_2 - S_1)) + \\ &\quad + J_3^2 (J_4 J_{01} S_1 + J_{01} J_{02} S_1 + J_4 J_{02} (-S_1 + S_2)) S_3 + \\ &\quad + J_3 (J_{01} J_{02} S_1 (J_{02} (S_2 - S_3) + J_{01} S_3) + J_4^2 S_1 (J_{01} (S_2 - S_3) + J_{02} S_3) + \\ &\quad + J_4 (J_{01}^2 S_1 S_3 + J_{02}^2 S_1 S_3 + 2J_{01} J_{02} (S_1 S_2 - 2S_1 S_3 + S_2 S_3))), \\ C_{0,2}^{(2)} &= 2S_2 (J_{01} J_3 S_1 + J_{02} J_4 S_3). \end{aligned} \quad (6.31)$$

Існує велика кількість наборів обмінних параметрів  $J_i$  та значень спінових чисел іонів  $S_i$ , за яких спектр ЛСХ цих феримагнетиків при  $k = 0$  є однаковим. Наприклад,  $S = 1/2$  поліалільний ланцюжок з  $J_0 = J_1 = 1, J_2 = 2/3$  та  $S = 1/2$  ромбічний ланцюжок з  $J_{01} = 1, J_{02} = 1/3, J_3 = J_4 = 2/3$  мають однаковий спектр ЛСХ в точці  $k = 0$ .  $S = 1/2$  поліалільний ланцюжок з тими ж параметрами та  $S = 1/2$  ромбічний ланцюжок з  $J_{01} = 1, J_{02} = 1/3, J_3 = (\sqrt{19} - 1)/9 \approx 0.3732111, J_4 = (7 - \sqrt{19})/3 \approx 0.8804$  мають однакові значення усіх наведених інваріантів (6.30), (6.31).

Числові розрахунки нижньої частини енергетичного спектра з використанням пакету ALPS [162] дають наступні значення щілини



**Рис. 6.10.** Будова магнетиків з трьома атомами в елементарній комірці: поліалільного (а) та ромбічного (б) ланцюжків.

в спектрі  $\Delta_0 = E_0(S + 1, k = 0) - E_0(S_0, k = 0)$  для феримагнетиків з наведеними вище обмінними параметрами, спіновими числами  $S_i = 1/2$ , кількістю елементарних комірок  $L = 6$  та періодичними граничними умовами: 1.41074 для поліалільного ланцюжка, 0.99999 для першого ромбічного ланцюжка та 1.00947 для другого ромбічного ланцюжка. Отже, у випадку феримагнетиків з трьома іонами в елементарній комірці вплив взаємодій спінових хвиль також сильно змінює значення щілини у спектрі, і передбачення ЛТСХ не дозволяють знайти магнетики з суттєво різною будовою та близькими  $\Delta_0$ .

Втім,  $\Delta_0$  наведених ромбічних ланцюжків з різними обмінними параметрами є дуже близькими (абсолютна різниця  $\approx 0.0095$ ). Однак в загальному випадку це не так, і ЛТСХ не завжди дозволяє знайти обмінні параметри ромбічних ланцюжків з чисельно близькими  $\Delta_0$ . Використовуючи (6.31), можна показати, що  $S = 1/2$  ромбічні ланцюжки з  $J_{01} = 1, J_{02} = 1/3, J_4 = (4 - J_3)/(3(1 + J_3))$  мають в точці  $k = 0$  такий же спектр ЛСХ, як і ромбічний ланцюжок з  $J_{01} = 1, J_{02} = 1/3, J_3 = J_4 = 2/3$ . Наприклад, для  $J_3 = 1/2, J_4 = 7/9$  спінова щілина становить  $\Delta_0 = 0.98023$ , а для  $J_3 = 4/5, J_{02} = 16/27$   $\Delta_0 = 1.05584$ . Втім, для ромбічного ланцюжка з  $J_{01} = J_{02} = 1, J_3 = J_4 = 2/3$  зміна  $J_{02}$  та  $J_3 = J_4$  сильніше впливає на  $\Delta_0$ . Наприклад, вже для  $J_3 = 0.64167, J_{02} = 1.05038$   $\Delta_0 = 0.96249$  а для  $J_3 = 0.69167, J_{02} = 0.950369$   $\Delta_0 = 1.03749$ .

Отже, ЛТСХ дозволяє знайти обмінні параметри одновимірних антиферомагнетиків з  $S = 1$  та двома атомами в елементарній комірці,

що мають близькі значення швидкості спінових хвиль. ЛТСХ не дозволяє передбачити однакову величину енергетичної щілини для одновимірних феримагнетиків на решітці типу сходів. Результати, отримані для ромбічних ланцюжків, демонструють значну чутливість щілини в спектрі від типу заміни обмінних параметрів, що залишає  $\Delta_0^{\text{LSWT}}$  незмінною.

### 6.2.2. Врахування взаємодії спінових хвиль для решітки типу сходів

Для спеціального вибору обмінних параметрів решітки-сходи, що відповідає двом поєднаним альтернованим ланцюжкам з обмінним параметром всередині ланцюжків  $J = 1$  та  $J_p \leq J$  між ними, вирази для щілини у спектрі  $\Delta_0$  та спінової жорсткості  $\rho_s$  (яка пов'язана зі швидкістю спінових хвиль як  $c_0 = \rho_s/M_0$ ) були отримані у другому порядку ТЗ в роботі[104]:

$$\frac{\rho_s}{2S_1S_2} = 1 - \frac{1}{S_2} \left( c_1 \frac{r_s + 1}{r_s} + \frac{c_2}{\sqrt{r_s}} \right), \quad (6.32)$$

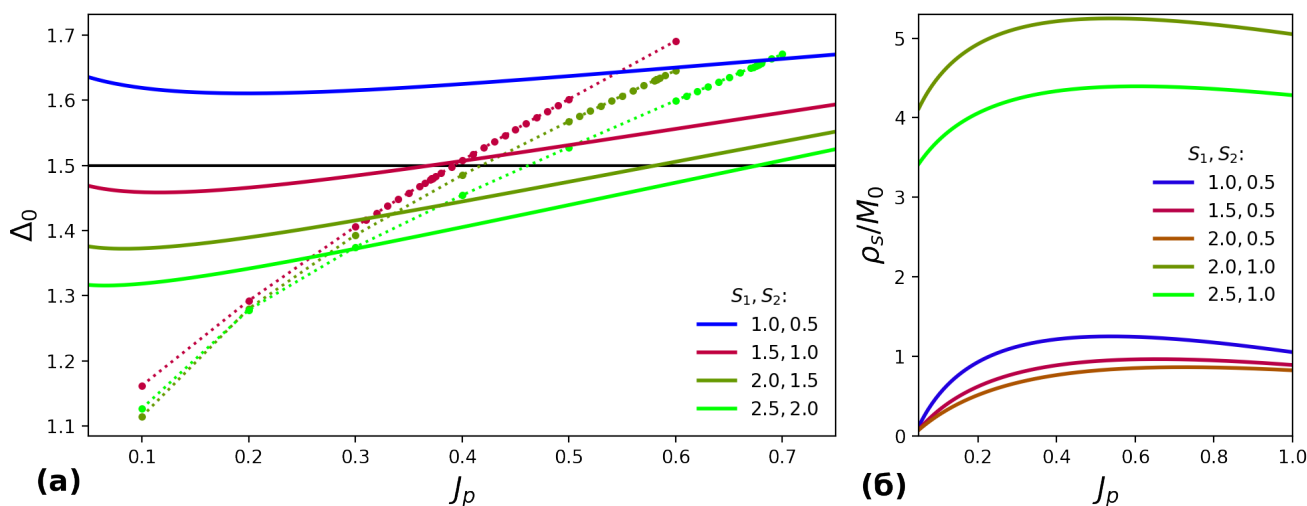
$$\Delta_0 = 2\gamma_0(S_1 - S_2) \left( 1 - \frac{2c_2 + c_3J_p}{2S_2\gamma_0\sqrt{r_s}} \right), \quad (6.33)$$

де

$$c_1 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2N} \sum_k \frac{1}{\varepsilon_k}, \quad c_2 = -\frac{1}{2N} \sum_k \cos(k) \frac{\eta_k}{\varepsilon_k}, \quad c_3 = \frac{1}{2N} \sum_k \frac{\eta_k}{\varepsilon_k},$$

$$\varepsilon_k = \sqrt{1 - \eta_k^2}, \quad \eta_k = \frac{2\sqrt{r_s} \gamma_k}{r_s + 1 \gamma_0}, \quad \gamma_k = J_p/2 + \cos(k), \quad r_s = S_1/S_2.$$

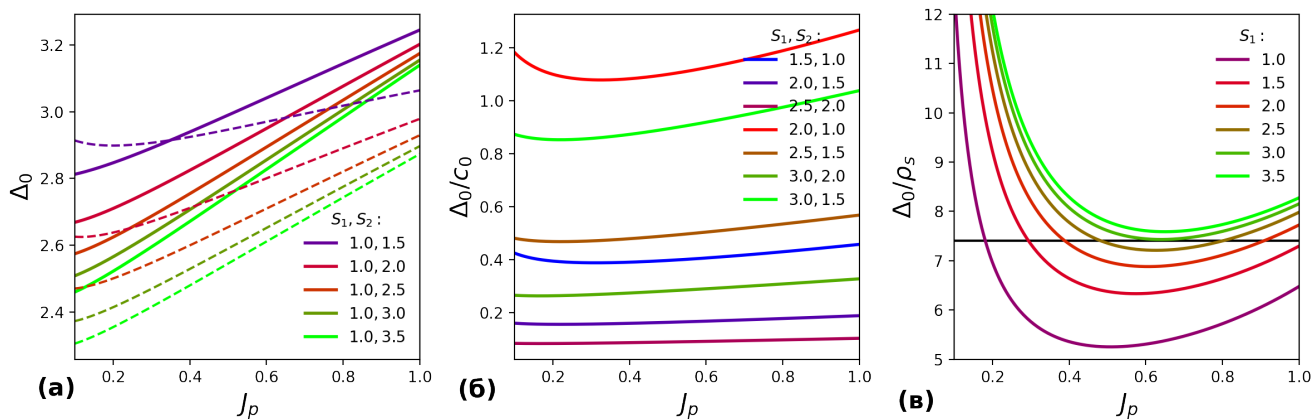
Розраховані за допомогою (6.33) та (6.32) значення  $\Delta_0$  та  $\rho_s$  для різних  $S_1, S_2$  та  $J_p$  при  $J = 1$  зображено на рис. 6.11. Врахування взаємодії спінових хвиль сильно змінює значення щілини у спектрі  $\Delta_0$  і меншою мірою  $\rho_s$  при  $S_2 > 1/2$ . При фіксованому значенні  $J = 1$  близьким значенням  $S_1S_2$  відповідають близькі значення  $\rho_s$ , а близьким значенням  $\Delta S$  — близькі значення щілини у спектрі. Тому в цьому випадку не існує одночасної заміни  $S_1, S_2$  та  $J_p$ , що не залишає незмінними  $\Delta_0$  та  $\rho_s$ , але існують системи або з однаковими  $\Delta_0$ , або  $\rho_s$ .



**Рис. 6.11.** Значення щілини в спектрі  $\Delta_0$  (а) та швидкості спінових хвиль  $\rho_s$  (б) для феримагнетика на решітці типу сходів з різними значеннями атомних спінів  $S_{1,2}$  та параметра обміну між ланцюжками  $J_p$ . Результати розрахунків за допомогою ТСХ позначені лініями, точки позначають результати розрахунків скінченним методом DMRG ( $L = 50$ ).

Якщо також врахувати можливість заміни  $J$ , то можна отримати однакові значення  $\Delta_0$  для систем з різними  $\Delta S$  (рис. 6.12 (а)). Крім того, існують заміни спінових чисел  $S_i$  та  $J_p$ , що приводять до домноження  $\Delta_0$  та  $\rho_s$  на певну однакову константу (див. рис. 6.12 (в)), але відношення  $\Delta_0/c_0$  (рис. 6.12 (б)) різні для феримагнетиків з різними значеннями  $S_{1,2}$  для будь-яких значень  $J, J_p$ .

За допомогою скінченної версії методу DMRG пакету програм ALPS [162] було проведено розрахунки  $\Delta_0$  для ряду систем з відкритими граничними умовами та різною кількістю елементарних комірок  $L = 44 \dots 62$ , що згідно з (6.33) мають однакове значення  $\Delta_0$ . Екстраполяція значення спінової щілини на  $L = \infty$  за формулою  $\Delta_{0,n} = \Delta_{0,\infty} + a/n$  тільки частково підтверджує висновок про можливість контролю  $\Delta_0$  в решітці типу сходів. Результати екстраполяції, наведені у табл. 6.3, демонструють зменшення точності передбачень ЛТСХ з поправками за ТЗ зі збільшенням спінових чисел  $S_i$ . Результати розрахунків залежності  $\Delta_0(J_p, J = 1)$  для трьох наборів спінових чисел  $S_1, S_2 = 3/2, 1; 2, 3/2; 5/2, 2$  та для великої фіксованої кількості елементарних комірок  $L = 50$ , наведені



**Рис. 6.12.** (а) значення спінової щілини  $\Delta_0$ , що відповідають системам з різними значеннями параметрів  $J, S_1, S_2$ .  $J = 1$  (суцільні лінії) та  $J = 1.8$  (штрихові лінії). (б) залежність відношення щілини до швидкості СХ  $\Delta_0/c_0$  для феримагнетиків з  $J = 1$  та різними значеннями  $S_1, S_2, J_p$ . (в) залежність відношення щілини до спінової жорсткості  $\Delta_0/\rho_s$  для феримагнетиків з  $J = 1, S_2 = 1/2$  та різними значеннями  $S_1, J_p$ . Чорна лінія відповідає  $\Delta_0/\rho_s = 7.4$ .

на рис. 6.11 (а), показують, що хоча передбачення ТСХ щодо близькості  $\Delta_0(J_p)$  для цих магнетиків є коректним, величина  $\partial\Delta_0(J_p)/\partial J_p$  та конкретні значення  $J_p$ , за яких досягається рівність  $\Delta_0$ , значно відрізняються.

Таблиця 6.3

**Значення спінової щілини у спектрі  $\Delta_0 = E_0(M_0 + 1) - E_0(M_0)$  згідно з розрахунками методом DMRG для феримагнітних систем, які згідно з ТСХ мають однакову щілину в спектрі  $\Delta_0 = 1.5$ .**

$S_1$	$S_2$	$J_p$	$\Delta_{0,\infty}^{\text{DMRG}}$	$R^2$	$\delta\Delta_0, \%$
3/2	1	0.3716	1.5016	0.9800	0.11
2	3/2	0.5822	1.5656	0.9442	4.37
5/2	2	0.6775	1.5876	0.9831	5.84



### 6.2.3. Одновимірний біметалічний феримагнетик з негативною одноіонною анізотропією

Згідно з (6.21) для лінійного ланцюжка з чергуванням спінів та обмінних параметрів (тобто при  $J_2 = 0$ ) отримаємо наступну умову близькості спектрів ЛСХ при  $k \rightarrow 0$ :

$$\begin{cases} \Delta S(J_0 + J_1) = \Delta S'(J'_0 + J'_1), \\ S_1 S_2 J_0 J_1 = S'_1 S'_2 J'_0 J'_1, \end{cases} \quad (6.34)$$

єдиним розв'язком якої при фіксованому  $J_0 = J'_0 = 1 \in J_1 = J'_1$ .

Відомо, що для одновимірних ланцюжків квантові ефекти є особливо сильними. Однак нижня частина спектра феримагнітних ланцюжків з великою негативною одноіонною анізотропією добре описуються вже в лінійному наближенні ТСХ [111, 156]. Тому варто розглянути інваріанти спектра ЛСХ таких феримагнетиків.

Аналогічно до (6.21) отримаємо наступні коефіцієнти характеристичного поліному матриці  $H_1(k)$  при  $k \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} C_{0,1}^{(0)} &= (D_1 S_1^2 + D_2 S_2^2)(J_0 + J_1) - D_1 D_2 S_1 S_2)^2, \quad C_{0,1}^{(2)} = J_0 J_1 S_1 S_2 \sqrt{C_{0,1}^{(2)}}, \\ C_{0,2}^{(0)} &= D_1 S_1^2 + D_2 S_2^2 + (J_0 + J_1)(\Delta S)^2 - 2(J_0 + J_1)(D_1 + D_2), \quad C_{0,2}^{(2)} = 2J_0 J_1 S_1 S_2. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Для спеціального випадку  $S_2 = 1/2, D_2 = 0, S_1 = S, D_1 = D$  отримаємо

$$\begin{aligned} C_{0,1}^{(0)} &= (DS^2(1 + J_1))^2, \quad C_{0,1}^{(2)} = DS^3 J_1(1 + J_1), \\ C_{0,2}^{(0)} &= J_1^2(S^2 - S - \frac{1}{4}) + J_1(2S^2 + S(D + 2) - 1/2), \quad C_{0,2}^{(2)} = J_1 S, \end{aligned} \quad (6.36)$$

звідки випливає, що для такого феримагнетика не існує одночасної заміни  $D, S$  та  $J_1$ , що не змінює спектр ЛСХ у другому порядку за  $k$ .

Для перевірки адекватності (6.35) та можливості заміни  $J_1$  та  $D_i$ , що не змінює нижню частину спектра, методом Ланцоша було розраховано нижні енергетичні рівні у підпросторі з  $M = M_0, M_0 \pm 1$  для трьох пар систем розміром  $L = 6, 7$  та зі значеннями спінів  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$ . У першій парі  $D_1 = D_2 = -1, D'_1 = (23 - 13\sqrt{6})/18 \approx -0.491, D'_2 = (9/2 - 13/\sqrt{6})/2 \approx -0.404$ . У другій парі  $D_1 = D_2 = -1, D'_1 = (43 - \sqrt{6081})/36 \approx -0.874, D'_2 = (57 - \sqrt{6081})/24 \approx$

$-0.972$ . У третій парі  $D_1 = D_2 = -2$ ,  $D_1 = (57 - \sqrt{11481})/24 \approx -1.782$ ,  $D_2 = (43 - \sqrt{11481})/36 \approx -2.089$ . Для усіх пар  $J_0 = J'_0 = 1$ ,  $J_1 = 1/2$ ,  $J'_1 = 2/3$ .

Результати розрахунків представлені на рис. 6.13 та свідчать про придатність (6.35) до побудови систем з близькими властивостями при невеликих ( $J \lesssim D$ ) значеннях одноіонної анізотропії. Для випадку  $D = -1/2$  при  $k \rightarrow 0$  є близькими як гілки збуджень феромагнітного типу (які при  $D \neq 0$  є щілинними), так і антиферомагнітного. При  $D \approx J$  лише щілини збуджень зі збільшенням повного спіну (антиферомагнітного типу)  $\Delta_0$  мають близьке значення, а для “феромагнітних” збуджень спостерігаються значні відмінності. Це пов'язано з тим, що збільшення  $D$  збільшує щілину між основним станом і іншими станами, що приводить до відносного посилення взаємодій СХ, і величина відповідних поправок стає порівняною з енергією ЛСХ. Збільшення  $D > J$  приводить до подальшого збільшення щілини, і усі нижні збуджені стани стають бездисперсійними, що приводить до остаточної втрати придатності (6.35).

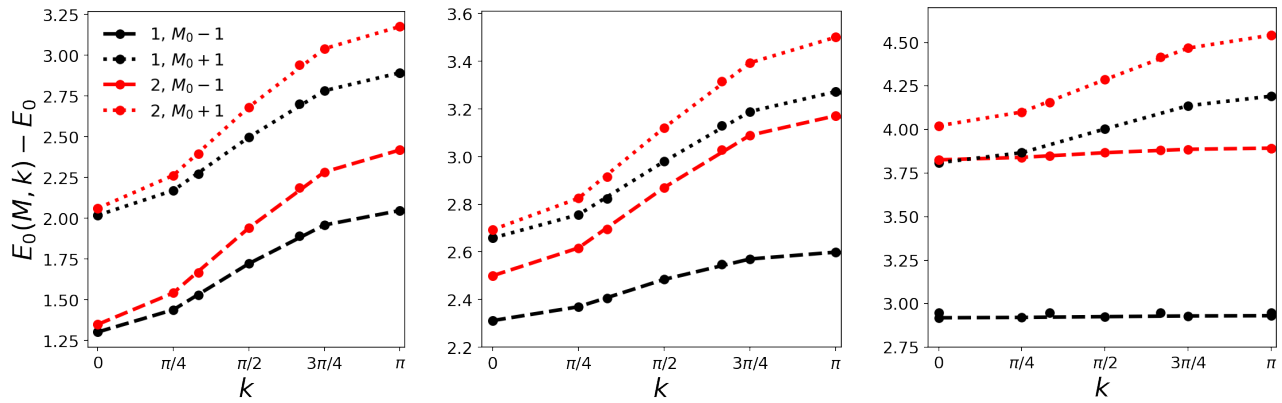
#### 6.2.4. Двовимірні магнетики з двома іонами в елементарній комірни

Аналогічні обчислення коефіцієнтів характеристичного поліному для двовимірної системи з двома атомами у магнітній комірни дають наступні результати (6.37):

$$\begin{aligned} C_{0,1}^{(0)} &= (S_1 - S_2)^2 (J_0 + J_1 + J_2 + J_3)^2, & C_{0,12}^{(2)} &= 4S_1 S_2 (J_0 J_3 - J_1 J_2), \\ C_{0,11}^{(2)} &= -2S_1 S_2 (J_1 + J_0)(J_2 + J_3), & C_{0,22}^{(2)} &= -2S_1 S_2 (J_2 + J_0)(J_1 + J_3) \end{aligned} \quad (6.37)$$

Значення спінових чисел іонів, обмінних параметрів та дисперсії ЛСХ для двовимірних антиферомагнетиків, що мають однакові значення (6.37), наведені на рис. 6.14 (а, системи 1 та 2), феримагнетиків — на рис. 6.15 (а, системи 1 та 2).

Пряма перевірка того, наскільки близькими є енергетичні спектри відповідних гейзенберґівських магнетиків, є утрудненою через значний розмір двовимірних кластерів. Так, двовимірні системи з кількістю



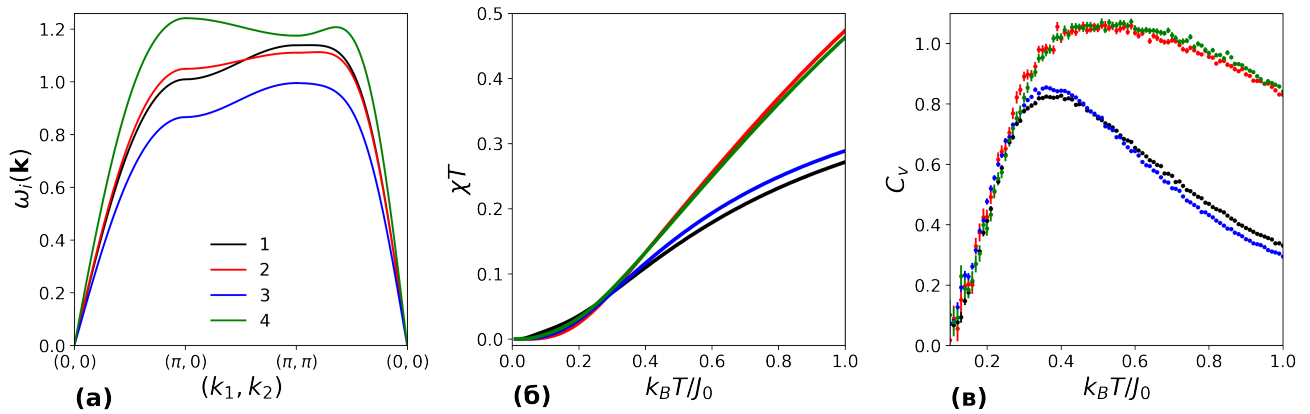
(а) 1:  $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -1/2$ , (б) 1:  $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -1$ , (в) 1:  $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -2$ ,  
 2:  $J_1 = 2/3, D_1 \approx -0.491, D_2 = -0.404$ . 2:  $J_1 = 2/3, D_1 \approx -0.874, D_2 = -0.972$ . 2:  $J_1 = 2/3, D_1 \approx -1.782, D_2 = -2.089$ .

**Рис. 6.13.** Нижні збудження з проекцією повного спіну  $M = M_0 \pm 1$  для циклічних фрагментів ланцюжків з альтернованими спінами  $S_1 = 3/2, S_2 = 1$  та різними значеннями негативної одноіонної анізотропії, які мають однакові коефіцієнти (6.35). Значення одноіонної анізотропії  $D$  зліва направо зменшуються. Результати розрахунків для ланцюжків з кількістю елементарних комірок  $L = 8$  позначені штриховою лінією для  $M = M_0 - 1$  та пунктирною лінією для  $M = M_0 + 1$ .

комірок  $L = 5$  мають 50 атомів, тому для застосування методу точної діагоналізації недостатньо наявних розрахункових можливостей.

Через це було проведено розрахунки низькотемпературних термодинамічних властивостей (теплоємності при постійному об'ємі  $C_v$  та магнітної сприйнятливості  $\chi$  за відсутності зовнішнього магнітного поля) двовимірних спінових систем, що мають однакові інваріанти спектра ЛСХ при  $\vec{k} = 0$ , за допомогою методу SSE QMC (з використанням програми `loop` пакету ALPS 2.3 [162]). Розрахунки були проведені для скінченних кластерів з  $L = 5$  та періодичними граничними умовами.

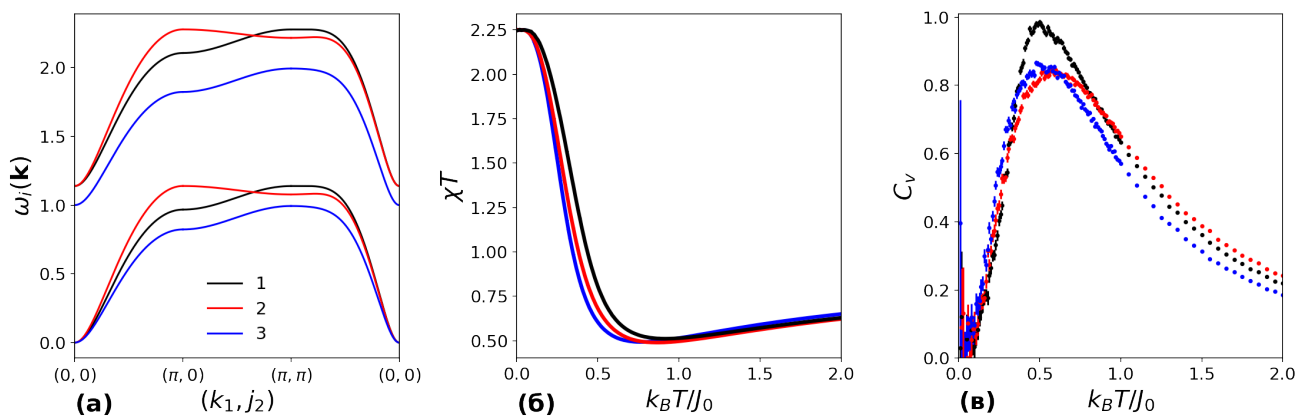
Згідно з модифікованою теорією спінових хвиль [184], при низьких температурах магнітна сприйнятливість для квадратної решітки дорівнює  $\chi \approx (S - c_1)/(12J_0(S + c_2)) + T/(24\pi J_0^2(S + c_2))$ , де  $c_1 \approx 0.197$ ,  $c_2 \approx 0.08$ , і низькотемпературні термодинамічні властивості визначаються в тому числі значенням  $S$ . Однак система рівнянь



**Рис. 6.14.** (а) Спектри ЛСХ для двовимірних антиферромагнетиків. Для системи 1  $S_1 = S_2 = 1/2, J_1 = 1/2, J_2 = 2/3, J_3 = 1/9$ , для системи 2  $S_1 = S_2 = 1, J_1 = 0.152, J_2 = 0.130, J_3 = 0.091$ , для системи 3  $S_1 = S_2 = 1/2, J_1 = 0.4, J_2 = 0.5, J_3 = 0.1$ , для системи 4  $S_1 = S_2 = 1, J_1 = 0.2, J_2 = 0.1, J_3 = 0.15$ .  $J_0 = 1$  для усіх випадків. (б) температурна залежність добутку  $\chi T$  магнітної сприйнятливості та температури та (в) питомої теплоємності  $C_v/2L^2$  для вказаних антиферромагнетиків.

(6.37) має лише один розв'язок при фіксованому значенні  $S$ . Згідно ЛТСХ, антиферромагнетики 1 ( $S_1 = S_2 = 1/2$ ) та 2 ( $S_1 = S_2 = 1$ ) (див. рис. 6.14 для обмінних параметрів) мають близькі спектри ЛСХ при  $\vec{k} = 0$ . Для того, щоб визначити, який вплив інваріанти ЛСХ мають на низькотемпературну термодинаміку, розрахунки були проведені також і для систем 3 та 4 (див. рис. 6.14), що мають близькі обмінні параметри до систем 1 і 2, але відмінні інваріанти (6.37) та дисперсію ЛСХ. Результати свідчать, що низькотемпературні залежності  $C_v$  та  $\chi T$  є близькими для систем з однаковим спіном, а не з однаковими інваріантами (6.37).

На відміну від попереднього випадку, для феримагнетиків рівняння (6.37) мають декілька розв'язків при фіксованих  $S_1, S_2$ . Тому аналогічні розрахунки були проведені і для пари двовимірних феримагнетиків 1 і 2 з  $S_1 = 1, S_2 = 1/2$  (див. рис. 6.15), що мають однакові коефіцієнти  $C_{0,i}^{(0,2)}$ . Також для перевірки були розраховані низькотемпературні термодинамічні властивості феримагнетика 3, що має інші значення параметрів дисперсії ЛСХ (6.37) та відповідно відмінне значення



**Рис. 6.15.** (а) Спектри ЛСХ для двовимірних феримагнетиків. Для системи 1  $S_1 = 1, S_2 = 1/2, J_1 = 1/2, J_2 = 2/3, J_3 = 1/9$ , для системи 2  $S_1 = 1, S_2 = 1/2, J_1 = 0.766, J_2 = 1.087, J_3 = 0.051$ , для системи 3  $S_1 = 1, S_2 = 1/2, J_1 = 0.4, J_2 = 0.5, J_3 = 0.1$ . В усіх випадках  $J_0 = 1$ . (б) температурна залежність добутку  $\chi T$  магнітної сприйнятливості та температури та (в) питомої теплоємності  $C_v/2L^2$  для вказаних феримагнетиків.

енергетичної щільності антиферомагнітних збуджень  $\Delta$  (див. рис. 6.15 (а), 3). Для феримагнетиків  $\Delta$  визначає значення температури мінімуму  $T_{min}$  в залежності  $\chi T$ , і для системи 2 положення цього мінімуму знаходиться ближче до системи 1 ( $k_B T/J_0 = 0.76$  для феримагнетика 1,  $0.86$  для феримагнетика 2), ніж для системи 3 ( $k_B T_{min}/J_0 = 0.92$ ), що має досить близькі значення обмінних параметрів. Натомість низькотемпературні ( $k_B T/J_0 \leq 0.3$ ) залежності  $C_v$  для усіх досліджуваних феримагнетиків є близькими, положення максимумів  $C_v$  є близькими для систем 2 та 3, а ЛТСХ не дає змоги пояснити близькість  $C_v$  для систем 1 і 2 при більших температурах  $k_B T/J_0 > 0.7$ .

Отже, інваріанти спектра ЛТСХ в  $\vec{k} = 0$  (6.37) не визначають значну частину низькоенергетичного спектра для двовимірних антиферомагнетиків. Для двовимірних феримагнетиків необхідні подальші дослідження, оскільки результати розрахунків для однієї пари систем не дають змоги зробити однозначний висновок.

### 6.3. Висновки до розділу 6

1. Енергетичний спектр лінійних спінових хвиль для скінченних антиферромагнітних кластерів, які мають регулярні решітки та  $S = \text{const}$ , визначається спектром матриці обмінних параметрів  $J$ . Показано, що такі кластери з ізоспектральними  $J$  мають близькі нижні частини енергетичного спектра і в рамках моделі Гейзенберга.
2. Антиферромагнетики з регулярними решітками та  $S = \text{const}$ , які є *bipartite double covers* сильно регулярних графів одного сімейства, мають близькі значення першої поправки до енергії основного стану  $E_0^{(1)}$ .
3. У наближенні лінійних спінових хвиль не існує нетривіальної заміни спінів магнітних атомів та величин обмінних інтегралів, що б одночасно зберігала дисперсію ЛСХ при  $k \rightarrow 0$  та  $k \rightarrow \pi$  для антиферо- та феримагнетиків на решітці-сходи. Для лінійних ланцюжків з одноіонною анізотропією та  $S_2 = 1/2$  не існує нетривіальної заміни  $S_1, D_1, J_1$ , що б зберігала спектр ЛСХ поблизу  $k \rightarrow 0$ .
4. Знайдено приклади низькорозмірних решіток зі близькими параметрами енергій збуджень з  $k \approx 0$ . Близькість спектрів очікувано досягається у випадках застосовності ЛТСХ. За відсутності одноіонної анізотропії придатність розрахованих інваріантів до знаходження систем з близькою нижньою частиною спектра тим більша, чим більші значення спінів та обмінних інтегралів. За наявності невеликої від'ємної одноіонної анізотропії  $D < 0$  магнетики з однаковими інваріантами спектра ЛСХ демонструють чисельно близькі параметри нижньої частини спектра, але при  $|D| \gtrsim J$  отримані за допомогою ЛТСХ результати є некоректними.

Результати цього розділу опубліковані в роботах [10, 11, 12, 14].

## ВИСНОВКИ

У цій роботі за допомогою модельних квантовохімічних гамільтоніанів досліджено магнітні властивості квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів та перевірено застосовність деяких підходів для наближеного опису цих властивостей для систем зі складною елементарною коміркою.

1. Показано, що повздовжнє чергування орбітальних енергій для одновимірних фрагментів прямокутної решітки скінченної ширини стабілізує основний стан з максимальним повним спіном для моделі Хабарда з  $U = \infty$  при рівні допування акцепторними домішками, що відповідає електронній концентрації  $\rho = 1 - 1/2n$ . Отриманий результат відкриває шлях для подальшого синтезу нового класу одновимірних феромагнетиків.

Використаний формалізм спінових перестановок в рамках операторної теорії збурень дозволяє значно спростити числові та аналітичні розрахунки. У подальшому доцільно застосувати цей підхід до інших одновимірних систем з більш складними елементарними комірками.

2. Розроблено модифіковану поляронну теорію, що описує спін основного стану скінченних фрагментів квадратної решітки. За її допомогою показано можливість стрибкоподібного зменшення спіну основного стану при збільшенні взаємодії між елементарними комірками для циклічних фрагментів. Така поведінка принципово відрізняється від монотонного зменшення спіну основного стану для лінійних фрагментів. Цей факт може знайти застосування для цілеспрямованого синтезу функціональних комплексних сполук, що містять магнітні скінченні кластери циклічної будови, які можуть

реагувати на зовнішні чинники розмиканням циклу або зміною сили взаємодії між комірками та змінювати спін основного стану.

3. Показано, що для одновимірної двозонної моделі Хабарда з сильним відштовхуванням повне врахування скорельованого переміщення електронів необхідне для правильного опису симетрії основного та нижніх збуджених станів скінченних циклічних фрагментів. Тому використання  $t - J$  моделі для адекватного наближеного опису нижньої частини енергетичного спектра та низькотемпературних магнітних властивостей моделі Хабарда з сильним відштовхуванням для одновимірних систем зі складною елементарною коміркою можливе лише за малого впливу скорельованого переміщення електронів.
4. Виявлено, що модель Ізінга відтворює термодинамічні властивості одновимірних біметалічних феримагнетиків лише при екстремально малих та великих значеннях одноінної анізотропії  $D$ . Так, вона не відтворює зникнення мінімуму температурної залежності  $\chi T$  при малих значеннях  $D$  та переоцінює стійкість проміжного плато намагніченості відносно збільшення  $D$ . З практичної точки зору це означає, що комплекси d-металів з об'ємними лігандами, в яких обмінна взаємодія є відносно слабкою ( $D \sim J$ ), та комплекси f-металів, які мають велике значення  $D \gtrsim J$  та сильно анізотропну обмінну взаємодію, що добре описується моделлю Ізінга, мають однакову монотонну температурну залежність  $\chi T$  при низьких температурах.
5. З використанням лінійної теорії спінових хвиль знайдено критерій, коли скінченні антиферромагнітні кластери спеціальної будови, що описуються моделлю Гейзенберга, мають однакову енергію основного та нижніх збуджених станів. Для спеціального випадку дводольних решіток, утворених з сильно регулярних графів з однаковими параметрами, показано, що взаємодія спінових хвиль



в першому порядку теорії збурень дає однакові поправки до енергії основного стану. Ці системи є цікавим екстремальним випадком та наочним застосуванням спектральної теорії графів до моделі Гейзенберга. Цей результат є корисним для дослідження відносної стабільності ізомерів антиферромагнітних комплексів перехідних металів з магнітною підрешіткою кластерної будови.

Також з використанням лінійної теорії спінових хвиль розроблено метод, який дозволяє систематично знаходити низькорозмірні антиферо- і феримагнетики з близькими параметрами нижньої частини енергетичного спектра, такими як швидкість антиферромагнітних спінових хвиль та щілина в спектрі. Отримані результати демонструють, що контроль магнітних взаємодій та оточення магнітних іонів в перспективі може бути використаний для синтезу квазінуль- та одновимірних комплексних сполук з визначеною структурою нижньої частини енергетичного спектра, яка визначає низькотемпературні термодинамічні та магнітні властивості.

## Список використаних джерел

- (1) Lieb, E.; Mattis, D. Ordering Energy Levels of Interacting Spin Systems. *J. Math. Phys.* **1962**, 3, 749–751.
- (2) Mermin, N. D.; Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133–1136.
- (3) Haldane, F. D. M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153–1156.
- (4) Lieb, E.; Schultz, T.; Mattis, D. Two soluble models of an antiferromagnetic chain. *Ann. Phys. (N. Y.)* **1961**, 16, 407–466.
- (5) Majumdar, C. K. Antiferromagnetic model with known ground state. *J. Phys. Condens. Matter* **1970**, 3, 911.
- (6) Affleck, I.; Kennedy, T.; Lieb, E. H.; Tasaki, H. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 799–802.
- (7) Takahashi, M., *Thermodynamics of One-Dimensional Solvable Models*; Cambridge University Press: 1999.
- (8) Chen, X.; Gu, Z.-C.; Wen, X.-G. Classification of gapped symmetric phases in one-dimensional spin systems. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 035107.
- (9) Chen, X.; Gu, Z.-C.; Wen, X.-G. Complete classification of one-dimensional gapped quantum phases in interacting spin systems. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 235128.
- (10) Tokarev, V. V. Quantum magnets with equal spin-wave ground state energies, *VIII International Conference for Professionals & Young*

- Scientists "Low Temperature Physics"*, Kharkiv, May 29–June 2, 2017, ed. by Vatazhuk, O., Kharkiv, **2017**, p 88.
- (11) Tokarev, V. V. Invariant transformations for spin wave models of ferrimagnets, *6th International Conference on Superconductivity and Magnetism*, Antalya, Turkey, Apr. 28–May 4, 2018, **2018**, p 552.
- (12) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Численный алгоритм приближения спиновых волн для низкоразмерных магнетиков со сложным законом дисперсии, *XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії*, Харків, 11—13 трав. 2016, за ред. Чебанов, В. А., Харків, **2016**, с. 59.
- (13) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Ground state spin of Hubbard ladder models with infinite electron repulsion, *16th Czech and Slovak Conference on Magnetism*, Košice, Slovakia, June 13–17, 2016, ed. by Sovák, P.; Škorvánek, I.; Orendáč, M.; Marcin, J.; Reiffers, M., Bratislava, **2016**, p 214.
- (14) Токарев, В. В. Энергетический спектр обобщенной лестницы-ожерелье, *VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"*, Харків, 20—22 квіт. 2015, за ред. Леонова, Н. О., **2015**, с. 183—184.
- (15) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V. Quantum phase transitions in Hubbard ladder model with infinite electron repulsion, *XII International Conference "Physical phenomena in solids"*, Kharkiv, Dec. 1–4, 2015, **2015**, p 126.
- (16) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V. The energy spectrum and magnetic properties of spin models for quasi-one-dimensional bimetallic magnets, *5th International Symposium "Methods and Applications of Computational chemistry"*, Kharkiv, July 1–5, 2013, **2013**, p 38.

- (17) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Энергетический спектр и термодинамика спиновых моделей квазиодномерных ферримагнетиков на основе комплексов переходных металлов, *Международная научно-практическая конференция “Актуальные проблемы физико-химического материаловедения”*, Макеевка, 30 сент.—4 окт. 2013, **2013**, с. 129.
- (18) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и магнитные свойства квазиодномерных ферримагнетиков на основе двуйдерных комплексов переходных металлов, *V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання”*, Харків, 22—25 квіт. 2013, за ред. Леонова, Н. О.; Дерека, Б. А., **2013**, с. 281—282.
- (19) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Термодинамика спиновых моделей квазиодномерных двуйдерных комплексов переходных металлов, *Третья Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”*, Великий Новгород, Россия, 27—31 мая 2013, **2013**, с. 212—213.
- (20) Mikeska, H.-J.; Kolezhuk, A. K., One-dimensional magnetism *Quantum Magnetism*, Schollwöck, U., Richter, J., Farnell, D. J. J., Bishop, R. F., Eds., Berlin, Heidelberg, **2004**, pp 1–83.
- (21) Renard, J.-P.; Regnault, L.-P.; Verdaguer, M., Haldane Quantum Spin Chains *Magnetism: Molecules to Materials*, **2003**; Chapter 2, pp 49–93.
- (22) Heeger, A. J.; Garito, A. F., The Electronic Properties of TTF-TCNQ *Low-Dimensional Cooperative Phenomena: The Possibility of High-Temperature Superconductivity*, Keller, H. J., Ed., Boston, MA, **1975**, pp 89–123.
- (23) Enoki, T.; Miyazaki, A. Magnetic TTF-Based Charge-Transfer Complexes. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5449–5478.
- (24) Ichikawa, S.; Mori, H. High Conductivity of the New Supramoleclar Copper Complex with Oxidized Pyrazinoselenathiafulvalene (=pyra-

- STF) as the Ligand, [CuICl<sub>1.5</sub>(pyra-STF)<sub>0.5+</sub>]. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4643–4645.
- (25) Bednorz, J. G.; Müller, K. A. Possible highT<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1986**, *64*, 189–193.
- (26) Wu, M. K.; Ashburn, J. R.; Torng, C. J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. J.; Wang, Y. Q.; Chu, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908–910.
- (27) Müller, K.-H., Magnetic Properties of Low-Dimensional Cuprates *High-T<sub>c</sub> Superconductors and Related Materials: Material Science, Fundamental Properties, and Some Future Electronic Applications*, Drechsler, S.-L., Mishonov, T., Eds., Dordrecht, **2001**, pp 51–80.
- (28) Rosner, H.; Eschrig, H.; Hayn, R.; Drechsler, S.-L.; Málek, J. Electronic structure and magnetic properties of the linear chain cuprates Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> and Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 3402–3412.
- (29) De Graaf, C.; de P. R. Moreira, I.; Illas, F.; Iglesias, Ò.; Labarta, A. Magnetic structure of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> : From ab initio calculations to macroscopic simulations. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 014448.
- (30) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>COOH · 4 H<sub>2</sub>O. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- (31) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (32) Neese, F.; Pantazis, D. A. What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229–238.
- (33) Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets. *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099.

- (34) Clérac, R.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Coulon, C. Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a MnIII–NiII Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837–12844.
- (35) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Mizushima, K.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M.; Wernsdorfer, W.; Coulon, C. [Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni(pao)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>](A)<sub>2</sub> with L = Pyridine, 4-Picoline, 4-tert-Butylpyridine, N-Methylimidazole and A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>: A Family of Single-Chain Magnets. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8203–8213.
- (36) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- (37) Farrell, A. R.; Coome, J. A.; Probert, M. R.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Lemée-Cailleau, M.-H.; Parsons, S.; Murrie, M. Ultra-low temperature structure determination of a Mn<sub>12</sub> single-molecule magnet and the interplay between lattice solvent and structural disorder. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3423–3429.
- (38) Vaz, M. G. F.; Cassaro, R. A. A.; Akpınar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M.; Novak, M. A. A Cobalt Pyrenylnitronylnitroxide Single-Chain Magnet with High Coercivity and Record Blocking Temperature. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5460–5467.
- (39) Glauber, R. J. Time-Dependent Statistics of the Ising Model. *J Math. Phys.* **1963**, *4*, 294–307.
- (40) Shatruk, M.; Gómez-Coca, S.; Dunbar, K. R., Molecular Magnetism *Molecular Magnetic Materials*, **2016**; Chapter 2, pp 29–51.
- (41) Miyasaka, H.; Julve, M.; Yamashita, M.; Clérac, R. Slow Dynamics of the Magnetization in One-Dimensional Coordination Polymers: Single-Chain Magnets. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3420–3437.

- (42) Kajiwara, T.; Nakano, M.; Kaneko, Y.; Takaishi, S.; Ito, T.; Yamashita, M.; Igashira-Kamiyama, A.; Nojiri, H.; Ono, Y.; Kojima, N. A Single-Chain Magnet Formed by a Twisted Arrangement of Ions with Easy-Plane Magnetic Anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10150–10151.
- (43) Pedersen, K. S.; Vindigni, A.; Sessoli, R.; Coulon, C.; Clérac, R., Single-Chain Magnets *Molecular Magnetic Materials*, **2016**; Chapter 6, pp 131–159.
- (44) Zhang, W.-X.; Ishikawa, R.; Breedlove, B.; Yamashita, M. Single-chain magnets: beyond the Glauber model. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3772–3798.
- (45) Coulon, C.; Pianet, V.; Urdampilleta, M.; Clérac, R., Single-Chain Magnets and Related Systems *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Gao, S., Ed., Berlin, Heidelberg, **2015**, pp 143–184.
- (46) Hohenberg, P. C.; Halperin, B. I. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.* **1977**, *49*, 435–479.
- (47) Coulon, C.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Colin, T.; Miyasaka, H. Realization of a Magnet Using an Antiferromagnetic Phase of Single-Chain Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 167204.
- (48) Bogani, L.; Vindigni, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. Single chain magnets: where to from here? *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4750–4758.
- (49) Dhers, S.; Feltham, H. L.; Brooker, S. A toolbox of building blocks, linkers and crystallisation methods used to generate single-chain magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *296*, 24–44.
- (50) Baniodeh, A.; Magnani, N.; Lan, Y.; Buth, G.; Anson, C. E.; Richter, J.; Affronte, M.; Schnack, J.; Powell, A. K. High spin cycles: topping the spin record for a single molecule verging on quantum criticality. *npj Quant. Mater.* **2018**, *3*, 10.
- (51) Wang, Y.-Q.; Sun, W.-W.; Wang, Z.-D.; Jia, Q.-X.; Gao, E.-Q.; Song, Y. Solvent-modulated slow magnetic relaxation in a two-dimensional compound composed of cobalt(ii) single-chain magnets. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6386–6388.

- (52) Quesada, M.; de la Peña-O'Shea, V. A.; Aromí, G.; Geremia, S.; Massera, C.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Reedijk, J. A Molecule-Based Nanoporous Material Showing Tuneable Spin-Crossover Behavior near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1397–1402.
- (53) Zhang, Y.-J.; Liu, T.; Kanegawa, S.; Sato, O. Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation from Achiral Antiferromagnetic Hexanuclears to a Chiral Ferrimagnetic Double Zigzag Chain. *J Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7942–7943.
- (54) Zhang, X.-M.; Hao, Z.-M.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Dehydration-Induced Conversion from a Single-Chain Magnet into a Metamagnet in a Homometallic Nanoporous Metal–Organic Framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3456–3459.
- (55) Liu, T.; Zheng, H.; Kang, S.; Shiota, Y.; Hayami, S.; Mito, M.; Sato, O.; Yoshizawa, K.; Kanegawa, S.; Duan, C. A light-induced spin crossover actuated single-chain magnet. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2826.
- (56) Hoshino, N.; Iijima, F.; Newton, G. N.; Yoshida, N.; Shiga, T.; Nojiri, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Oshio, H. Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 921 EP -.
- (57) Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J.; Kravchenko, A. A. Magnetic properties of model non-carbon nanotubes with macroscopic value of ground state spin. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 1636–1642.
- (58) Choi, S.; Yao, N. Y.; Lukin, M. D. Dynamical Engineering of Interactions in Qudit Ensembles. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 183603.
- (59) Kamenev, D. I.; Berman, G. P.; Kassman, R. B.; Tsifrinovich, V. I. Modeling full adder in Ising spin quantum computer with 1000 qubits using quantum maps. *Int. J. Quant. Inf.* **2004**, *02*, 323–340.
- (60) Tchougréeff, A. L.; Soudackov, A. V.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Becker, K.-D.; Dronskowski, R. Effective hamiltonian crystal field: Present status and applications to iron compounds. *Int. J. Quantum Chem.* **2016**, *116*, 282–294.



- (61) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320.
- (62) Georges, A. Strongly Correlated Electron Materials: Dynamical Mean-Field Theory and Electronic Structure. *AIP Conf. Proc.* **2004**, *715*, 3–74.
- (63) H. L. Essler, F.; Frahm, H.; Göhmann, F.; Klümper, A.; Korepin, V., *The One-Dimensional Hubbard Model*, 2010.
- (64) Izyumov, Y. A. Hubbard model of strong correlations. *Usp. Fiz. Nauk* **1995**, *165*, 403–427.
- (65) Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. R. Soc. A* **1963**, *276*, 238–257.
- (66) Gutzwiller, M. C. Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *10*, 159–162.
- (67) Pople, J. A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 1375–1385.
- (68) Mielke, A. The Hubbard Model and its Properties. *Modeling and Simulation* **2015**, *5*, 1–26.
- (69) Izyumov, Y. A. Magnetism and superconductivity in strongly correlated systems. *Phys.-Uspekhi* **1991**, *34*, 935.
- (70) Hohenberg, P. C. Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions. *Phys. Rev.* **1967**, *158*, 383–386.
- (71) Koma, T.; Tasaki, H. Decay of superconducting and magnetic correlations in one- and two-dimensional Hubbard models. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3248–3251.
- (72) Tasaki, H. From Nagaoka's Ferromagnetism to Flat-Band Ferromagnetism and Beyond: An Introduction to Ferromagnetism in the Hubbard Model. *Prog. Theor. Phys.* **1998**, *99*, 489–548.
- (73) Mielke, A.; Tasaki, H. Ferromagnetism in the Hubbard model. *Commun. Math. Phys.* **1993**, *158*, 341–371.

- (74) Thouless, D. J. Exchange in solid  $^3\text{He}$  and the Heisenberg Hamiltonian. *Proc. Phys. Soc.* **1965**, *86*, 893–904.
- (75) Nagaoka, Y. Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled  $s$  Band. *Phys. Rev.* **1966**, *147*, 392–405.
- (76) Tasaki, H. Extension of Nagaoka's theorem on the large-  $U$  Hubbard model. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 9192–9193.
- (77) Tasaki, H. Stability of ferromagnetism in Hubbard models with nearly flat bands. *J. Stat. Phys.* **1996**, *84*, 535–653.
- (78) Krivnov, V.; Ovchinnikov, A.; Cheranovskii, V. Magnetic properties of the hubbard model with strong interaction. *Synth. Met.* **1991**, *43*, 3263–3266.
- (79) Cheranovskii, V., Chapter 21 Spin permutation technique in the theory of strongly correlated electron systems *Theoretical and Computational Chemistry*, **2002**, pp 699–727.
- (80) Pauncz, R., Spin-Paired Spin Eigenfunctions *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*, Boston, MA, **1979**, pp 77–89.
- (81) Emery, V. J. Theory of high- $T_c$  superconductivity in oxides. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2794–2797.
- (82) Krivnov, V. Y.; Ovchinnikov, A. A.; Cheranovskii, V. O., Application of the Method of Cyclic Permutations to the Calculation of Many-Electron Systems. Polaron States in Emery Model *Electron-Electron Correlation Effects in Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Ovchinnikov, A. A., Ukrainskii, I. I., Eds., Berlin, Heidelberg, **1991**, pp 86–92.
- (83) Bałanda, M.; Pełka, R., Magnetism *Molecular Magnetic Materials*, **2016**; Chapter 1, pp 1–28.
- (84) Weihe, H.; Güdel, H. U. Quantitative Interpretation of the Goodenough–Kanamori Rules: A Critical Analysis. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3632–3639.

- (85) Korotin, D. M.; Mazurenko, V. V.; Anisimov, V. I.; Streltsov, S. V. Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 224405.
- (86) Affleck, I. Quantum spin chains and the Haldane gap. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 3047–3072.
- (87) Schnalle, R.; Schnack, J. Numerically exact and approximate determination of energy eigenvalues for antiferromagnetic molecules using irreducible tensor operators and general point-group symmetries. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 104419.
- (88) Davidson, E. R. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87–94.
- (89) Saad, Y., *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*; Society for Industrial and Applied Mathematics: 2011.
- (90) Francis, J. G. F. The QR Transformation A Unitary Analogue to the LR Transformation—Part 1. *Comput. J.* **1961**, *4*, 265–271.
- (91) Heitmann, T.; Schnack, J. Combined use of translational and spin-rotational invariance for spin systems. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 134405.
- (92) White, S. R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2863–2866.
- (93) Schollwöck, U. The density-matrix renormalization group. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 259–315.
- (94) E, A. F.; Matthias, T., Quantum Monte Carlo Methods *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, **2007**.
- (95) Troyer, M.; Wiese, U.-J. Computational Complexity and Fundamental Limitations to Fermionic Quantum Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 170201.

- (96) Wessel, S.; Normand, B.; Mila, F.; Honecker, A. Efficient Quantum Monte Carlo simulations of highly frustrated magnets: the frustrated spin-1/2 ladder. *SciPost Phys.* **2017**, *3*, 005.
- (97) Schollwöck, U. The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states. *Ann. Phys. (N. Y.)* **2011**, *326*, 96–192.
- (98) Verstraete, F.; Murg, V.; Cirac, J. Matrix product states, projected entangled pair states, and variational renormalization group methods for quantum spin systems. *Adv. Phys.* **2008**, *57*, 143–224.
- (99) Iwahara, N.; Chibotaru, L. F. Exchange interaction between  $J$  multiplets. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 174438.
- (100) Barahona, F. On the computational complexity of Ising spin glass models. *J. Phys. A* **1982**, *15*, 3241–3253.
- (101) Istrail, S. *Proceedings of the Thirty-second Annual ACM Symposium on Theory of Computing*, Portland, Oregon, USA, **2000**, pp 87–96.
- (102) Onsager, L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. *Phys. Rev.* **1944**, *65*, 117–149.
- (103) Karandashev, Y. M.; Malsagov, M. Y. Polynomial algorithm for exact calculation of partition function for binary spin model on planar graphs. *Optical Memory and Neural Networks* **2017**, *26*, 87–95.
- (104) Ivanov, N. B.; Sen, D., Spin wave analysis of heisenberg magnets in restricted geometries *Quantum Magnetism*, Schollwöck, U., Richter, J., Farnell, D. J. J., Bishop, R. F., Eds., Berlin, Heidelberg, **2004**, pp 195–226.
- (105) Auerbach, A.; Arovas, D. P., Schwinger Bosons Approaches to Quantum Antiferromagnetism *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*, Lacroix, C., Mendels, P., Mila, F., Eds., Berlin, Heidelberg, **2011**, pp 365–377.
- (106) Dyson, F. J. General Theory of Spin-Wave Interactions. *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1217–1230.

- (107) Zittartz, J. On the spin wave problem in the Heisenberg model of Ferromagnetism. *Zeitschrift für Physik* **1965**, *184*, 506–520.
- (108) Takahashi, M. Modified spin-wave theory of a square-lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2494–2501.
- (109) Ivanov, N. B. Spin-wave series for quantum one-dimensional ferrimagnets. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R14024–R14027.
- (110) Owerre, S.; Paranjape, M. Haldane-like antiferromagnetic spin chain in the large anisotropy limit. *Physics Letters A* **2014**, *378*, 3066–3069.
- (111) Solano-Carrillo, E.; Franco, R.; Silva-Valencia, J. Interacting spin-wave dispersion relations of ferrimagnetic Heisenberg chains with crystal-field anisotropy. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2061–2064.
- (112) Wallace, D. C. Spin Waves in Complex Lattices. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 1614–1618.
- (113) Colpa, J. H. P. Diagonalization of the quadratic boson hamiltonian. *Physica A* **1978**, *93*, 327–353.
- (114) Toth, S.; Lake, B. Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures. *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27*, 166002.
- (115) Kramers, H. A.; Wannier, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I. *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 252–262.
- (116) Strecka, J.; Jascur, M. A brief account of the Ising and Ising-like models: Mean-field, effective-field and exact results. *Acta Phys. Slovaca* **2015**, *65*, 235–367.
- (117) Salinas, S. R. A., The Ising Model *Introduction to Statistical Physics*, New York, NY, **2001**, pp 257–276.
- (118) Mejdani, R.; Gashi, A.; Ciftja, O.; Lambros, A. Ladder Ising spin configurations II. magnetic properties. *Phys. Status Solidi B* **1996**, *197*, 153–164.

- (119) Aydiner, E. Magnetic Properties of One-Dimensional Ferrimagnetic Mixed (1,3/2) Spin Chain with Single-Ion Anisotropy. *Chin. Phys. Lett.* **2004**, *21*, 2289–2291.
- (120) Ananikian, N.; Strečka, J.; Hovhannisyan, V. Magnetization plateaus of an exactly solvable spin-1 Ising–Heisenberg diamond chain. *Solid State Commun.* **2014**, *194*, 48–53.
- (121) Strečka, J.; Jaščur, M. On the Ising–Heisenberg model with the doubly decorated network structure I. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-276*, 987–988.
- (122) Pauling, L.; Wheland, G. W. The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362–374.
- (123) Ray, R.; Kumar, S. Switchable Multiple Spin States in the Kondo description of Doped Molecular Magnets. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 42255.
- (124) Plekhanov, E.; Becca, F.; Sorella, S. *d*-wave pairing in lightly doped Mott insulators. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 064511.
- (125) Klein, D. J.; Seitz, W. A. Partially filled linear Hubbard model near the atomic limit. *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 3217–3227.
- (126) Fazekas, P., *Lecture notes on electron correlation and magnetism*; Mod. Condensed Matter Phys. World Scientific: Singapore, 1999.
- (127) Cheranovskii, V. O.; Esenturk, O.; Pamuk, H. O. Magnetic properties of multiband  $U = \infty$  Hubbard model on anisotropic triangular and rectangular lattice strips. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 12260–12266.
- (128) Liu, L.; Yao, H.; Berg, E.; White, S. R.; Kivelson, S. A. Phases of the Infinite  $U$  Hubbard Model on Square Lattices. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 126406.
- (129) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E.; Klein, D. J. Ground-State Spin of Hubbard Ladder Model with Infinite Electron Repulsion. *Acta Physica Polonica A* **2017**, *131*, 916–918.

- (130) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Lowest energy states of Hubbard ladder model with infinite electron repulsion. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, *1116*, 112–116.
- (131) Kohno, M. Aspects of the ground state of the  $U = \infty$  Hubbard ladder. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15015–15024.
- (132) Cheranovskii, V.; Ezerskaya, E. Magnetic properties of the Hubbard model with infinite repulsion on rectangular anisotropic lattice. *Low Temp. Phys.* **1992**, *18*, 872–875.
- (133) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Finite Size Effects in Anisotropic  $U = \infty$  Hubbard Ladder Rings. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2018**, *31*, 1369–1373.
- (134) Spalek, J. t-J Model Then and Now: a Personal Perspective from the Pioneering Times. *Acta Phys. Pol. A* **2007**, *111*, 409.
- (135) Chernyshev, A. L.; Galanakis, D.; Phillips, P.; Rozhkov, A. V.; Tremblay, A.-M. S. Higher order corrections to effective low-energy theories for strongly correlated electron systems. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235111.
- (136) MacDonald, A. H.; Girvin, S. M.; Yoshioka, D.  $\frac{t}{U}$  expansion for the Hubbard model. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 9753–9756.
- (137) Takahashi, M. Half-filled Hubbard model at low temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1977**, *10*, 1289–7301.
- (138) Ammon, B.; Troyer, M.; Tsunetsugu, H. Effect of the three-site hopping term on the t-J model. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 629–636.
- (139) Ercolessi, E.; Pieri, P.; Roncaglia, M. Phase separation and three-site hopping in the two-dimensional t-J model. *Phys. Lett. A* **1997**, *233*, 451–456.
- (140) Glazman, L. I.; Ioselevich, A. S. Nonmagnetic spin polaron in a generalized Hubbard model for  $\text{CuO}_2$  planes. *J. Exp. Theor. Phys.* **1988**, *47*, 464–467.

- (141) Long, M. W. Inexact solutions for a single hole in a 'high  $T_c$ ' model: total spin singlets? *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 9421.
- (142) Кривнов, В. Я.; Черановский, В. О. Поляронные состояния в модели Эмери. *Физика твердого тела* **1992**, *34*, 3101—3106.
- (143) Cheranovskii, V. O. The application of cyclic spin permutations to the theory of strongly correlated electron systems. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *41*, 695–708.
- (144) Cheranovskii, V. O. Matrix elements of the spin Hamiltonian. *Theor. Exp. Chem.* **1984**, *20*, 438–441.
- (145) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Klein, D. J.; Ezerskaya, E. V. Validity of  $t$ - $J$  approximation for extended Hubbard model with strong repulsion. *Low Temperature Physics* **2017**, *43*, 1294–1297.
- (146) Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. Magnetism of manganese(II)copper(II) and nickel(II)copper(II) ordered bimetallic chains. Crystal structure of  $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pba = 1,3-propylenebis(oxamato)). *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138–143.
- (147) Sen, R.; Bhattacharya, A.; Mal, D.; Bhattacharjee, A.; Gütlich, P.; Mukherjee, A. K.; Solzi, M.; Pernechele, C.; Koner, S. A cyano-bridged bimetallic ferrimagnet: Synthesis, X-ray structure and magnetic study. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2762–2768.
- (148) Wang, P.-C.; Meng, F.-L.; Liu, C.; Zou, K.-Y.; Li, Z.-X. A novel  $\alpha$ -Po interpenetrating network with pseudo-double-wall pcu lattices based on the homoleptic nickel(II) node. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *17*, 95–98.
- (149) Nakano, H.; Hagiwara, M.; Chihara, T.; Takahashi, M. Bond Alternating  $S=1$  Spin Chain with Single-Ion Anisotropy – Susceptibilities of the Compounds,  $\{\text{Ni}_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\{\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\mu\text{-ox})(\mu\text{-N}_3)\}_n (\text{ClO}_4)_n$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 2997–3000.



- (150) Yamamoto, S.; Sakai, T. Multiplateau magnetization curves of one-dimensional Heisenberg ferrimagnets. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 3795–3800.
- (151) Sakai, T.; Okamoto, K. Quantum magnetization plateaux of an anisotropic ferrimagnetic spin chain. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 214403.
- (152) Sakai, T.; Tonegawa, T.; Okamoto, K. Quantum magnetization plateau of an anisotropic mixed spin chain. *J. Phys. Conf. Ser.* **2006**, *51*, 163–166.
- (153) Solano-Carrillo, E.; Franco, R.; Silva-Valencia, J. Magnetic properties of a ferrimagnetic mixed (1,3/2) spin chain with inhomogeneous crystal-field anisotropy. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 1917–1922.
- (154) Ivanov, N. B. Spin models of quasi-1D quantum ferrimagnets with competing interactions. *Cond. Mat. Phys.* **2009**, *12*, 435–447.
- (155) Li, Y.; Chen, B. Bond operator theory of Heisenberg ferrimagnetic spin chain. *Phys. Lett. A* **2015**, *379*, 407–411.
- (156) Chen, Y.-G.; Li, Y.-X.; Tian, L.-J.; Chen, B. Dyson-Maleev theory of an XXZ ferrimagnetic spin chain with single-ion anisotropy. *Chinese Physics B* **2018**, *27* 127501, 127501.
- (157) Papanicolaou, N.; Spathis, P. N. Strong-coupling theory for the thermodynamics of spin-1 planar magnetic chains. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 16001–16011.
- (158) Vaidya, S.; Tewary, S.; Singh, S. K.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. What Controls the Sign and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Cobalt(II) Single-Ion Magnets? *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9564–9578.
- (159) Klein, D. J. Ground-state features for Heisenberg models. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3098–3100.
- (160) Tian, G.-S.; Lin, H.-Q. Phase transition and ferrimagnetic long-range order in the mixed-spin Heisenberg model with single-ion anisotropy. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* 104412, 104412.

- (161) Sandvik, A. W. Stochastic series expansion method with operator-loop update. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, R14157–R14160.
- (162) Bauer, B. et al. The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems. *J. Stat. Mech.: Theory Exp.* **2011**, 2011, P05001.
- (163) Yamamoto, S.; Fukui, T. Thermodynamic properties of Heisenberg ferrimagnetic spin chains: Ferromagnetic-antiferromagnetic crossover. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, R14008–R14011.
- (164) Yamamoto, S.; Hori, H. Low-temperature thermodynamics of one-dimensional alternating-spin Heisenberg ferromagnets. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 054423.
- (165) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и термодинамика одномерных спиновых моделей ферримагнетиков на основе комплексов переходных металлов. *Вісник Харківського національного університету. Серія хімія* **2013**, 1085, 18—24.
- (166) Schmidt, H.-J.; Luban, M. Continuous families of isospectral Heisenberg spin systems and the limits of inference from measurements. *J. Phys. A* **2001**, 34, 2839–2858.
- (167) Ummethum, J.; Nehr Korn, J.; Mukherjee, S.; Ivanov, N. B.; Stuibler, S.; Strässle, T.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Mutka, H.; Christou, G.; Waldmann, O.; Schnack, J. Discrete antiferromagnetic spin-wave excitations in the giant ferric wheel Fe<sub>18</sub>. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 104403.
- (168) Albertini, F.; D'Alessandro, D. Model identification for spin networks. *Linear Algebra Its Appl.* **2005**, 394, 237–256.
- (169) Chakravarty, S.; Halperin, B. I.; Nelson, D. R. Two-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnet at low temperatures. *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 2344–2371.

- (170) Hasenfratz, P.; Niedermayer, F. Finite size and temperature effects in the AF Heisenberg model. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1993**, *92*, 91–112.
- (171) Cvetković, D. M.; Doob, M.; Sachs, H., *Spectra of Graphs: Theory and Application*; Academic Press: New York, 1980.
- (172) Van Dam, E. R.; Haemers, W. H. Which graphs are determined by their spectrum? *Linear Algebra Its Appl.* **2003**, *373*, 241–272.
- (173) Van Dam, E. R.; Haemers, W. H. Spectral Characterizations of Some Distance-Regular Graphs. *J. Algebr. Comb.* **2002**, *15*, 189–202.
- (174) McKay, B. D.; Piperno, A. Practical graph isomorphism, {II}. *J. Symb. Comput.* **2014**, *60*, 94–112.
- (175) Ramezani, F.; Tayfeh-Rezaie, B. Spectral Characterization of Some Cubic Graphs. *Graphs Combin.* **2011**, *28*, 1–8.
- (176) Petit, S. Numerical simulations and magnetism. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2011**, *12*, 105–121.
- (177) Brouwer, A. E.; Haemers, W. H., *Spectra of Graphs*; Springer-Verlag New York: New York, 2012.
- (178) Audenaert, K.; Godsil, C.; Royle, G.; Rudolph, T. Symmetric squares of graphs. *J. Comb. Theory B* **2007**, *97*, 74–90.
- (179) Rudinger, K.; Gamble, J. K.; Wellons, M.; Bach, E.; Friesen, M.; Joynt, R.; Coppersmith, S. N. Noninteracting multiparticle quantum random walks applied to the graph isomorphism problem for strongly regular graphs. *Phys. Rev. A* **2012**, *86*, 022334.
- (180) Smith, J. k-Boson Quantum Walks Do Not Distinguish Arbitrary Graphs. *arXiv e-prints* **2010**, arXiv:1004.0206.
- (181) Rehman, R.; Ipsen, I. C. F. La Budde's Method for Computing Characteristic Polynomials. *arXiv e-prints* **2011**, arXiv:1104.3769.
- (182) Lewin, M. On the coefficients of the characteristic polynomial of a matrix. *Discrete Math.* **1994**, *125*, 255–262.

- (183) Rombouts, S.; Heyde, K. An Accurate and Efficient Algorithm for the Computation of the Characteristic Polynomial of a General Square Matrix. *J. Comput. Phys.* **1998**, *140*, 453–458.
- (184) Takahashi, M. 2D antiferromagnets by modified spin-wave theory. *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 845–846.

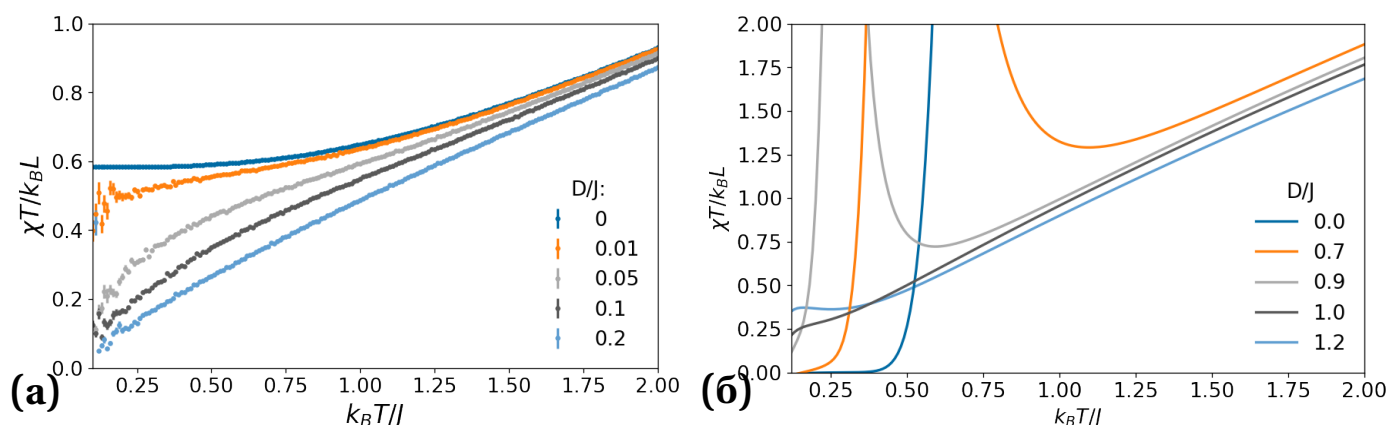
## ДОДАТОК А

### Термодинамічні властивості альтернованих спінових ланцюжків

#### А.1. Низькотемпературні властивості ланцюжка з альтернованими спінами 2, 3/2

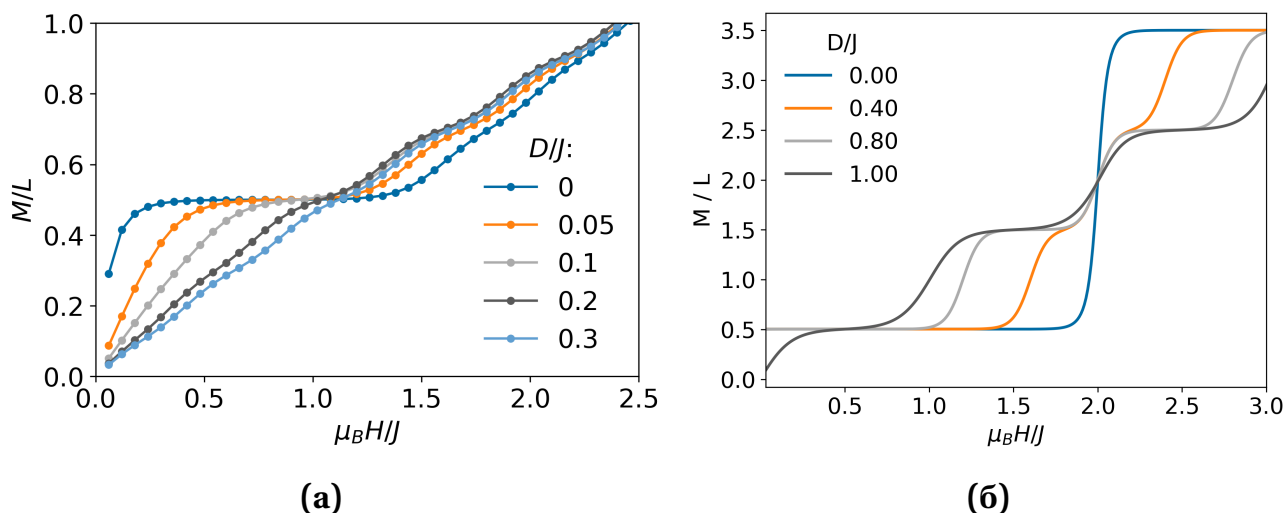
Згідно із розрахунками методом SSE QMC, для ланцюжка зі спінами атомів  $(S_1, S_2) = (2, 3/2)$  мінімум залежності  $\chi T$  зникає при дуже малих значеннях  $D$  (рис. А.1 (а)). Критичне значення знаходиться у проміжку  $0.01 < D_{\text{cr}} \leq 0.05$ , що якісно узгоджується з оцінками ЛТСХ (рівняння (5.2)), згідно з якими  $D_{\text{cr}}^{\text{LSWT}} \approx 0.01$ .

Згідно з розрахунками методом трансфер-матриці, модель Ізінга і для цього набору атомних спінів некоректно описує зникнення мінімуму залежності  $\chi T$  при збільшенні параметра одноіонної анізотропії  $D$ , що відбувається лише при  $D \approx J$  (рис. А.1 (б)).



**Рис. А.1.** Температурна залежність  $\chi T$  в нульовому магнітному полі для циклічних фрагментів ланцюжка зі значеннями спінів  $(S_1, S_2) = (2, 3/2)$  для моделі (а) Гейзенберга ( $L = 5$ ) та (б) Ізінга ( $L \rightarrow \infty$ ) при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$ .

Різниця між моделями щодо стійкості проміжного плато намагніченості порівняно з попередньо розглянутими випадками є більш вираженою: при  $k_B T/J = 0.1$  для моделі Гейзенберга плато зникає при  $D/J = 0.1$ , для моделі Ізінга — тільки при  $D/J = 1$  (рис. А.2).



**Рис. А.2.** Залежність питомої намагніченості  $m = M/L$  від магнітного поля  $\mu_B H/J$  для циклічних фрагментів ланцюжка зі значеннями спінів  $(S_1, S_2) = (2, 3/2)$  для моделі Гейзенберга (а) ( $L = 5$ , ) та Ізінга ( $L \rightarrow \infty$ ) при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$ . Температура становить  $k_B T/J = 0.1$  Для моделі Гейзенберга розрахунок проведено методом SSE QMC, абсолютна похибка  $|\Delta m| \leq 10^{-3}$  і тому не показана на рисунку.

## А.2. Одновимірна модель Ізінга з двома атомами в елементарній комірці при $D \approx J$

Розрахунок власних значень трансфер-матриці при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії  $D$  та параметра обміну між елементарними комірками  $J_2$  дозволяє знайти їх критичні значення, при яких відбувається перехід до парамагнітного стану (рис. А.3).

Ці результати можна пояснити, розглянувши енергії основного стану одновимірної моделі Ізінга при малих та великих значеннях  $D$ . В основному стані цієї моделі спіни мають періодично розташовані проекції  $m_1 = S_1$  та  $m_2 = -S_2$ . Тому, якщо  $D$  є дуже малим, то питома енергія основного стану дорівнює

$$\varepsilon_0(S_1, S_2) = E(S_1, S_2)/L = -(J_1 + J_2)S_1S_2 + D(S_1^2 + S_2^2).$$

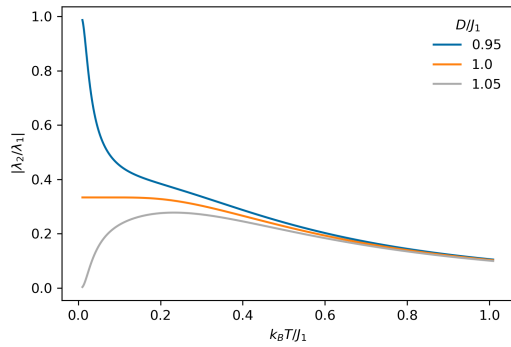
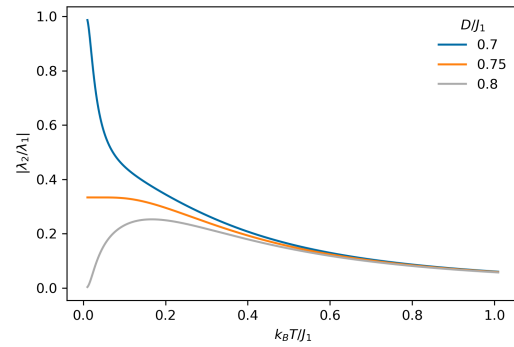
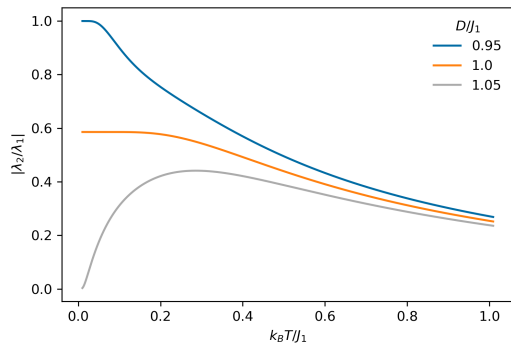
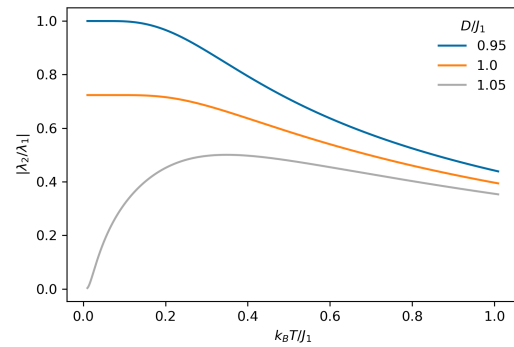
Якщо  $D$  є великим, то проекції  $m_i$  мають бути мінімізованими:

$$\varepsilon_0(0, 0) = 0, \quad \varepsilon_0(1/2, 0) = D/4, \quad \varepsilon_0(1/2, 1/2) = -(J_1 + J_2)/4 + D/2.$$

Таким чином, критичне значення можна записати як

$$D_{\text{cr}} = (J_1 + J_2) \frac{S_1 S_2 + c_1}{S_1^2 + S_2^2 - c_2},$$

де коефіцієнти  $c_1 = 0, 0, 1/4$ , та  $c_2 = 1/4, 0, 1/2$  для  $\varepsilon_0(0, 0), \varepsilon_0(1/2, 0)$  та  $\varepsilon_0(1/2, 1/2)$  відповідно. При  $J_2 = J_1$  значення  $D_{\text{cr}} = J_1$  для систем з  $(S_1, S_2) = (1, 1/2), (1, 3/2), (1, 2)$ . При  $J_2/J_1 = 1/2, S_1 = 1, S_2 = 1/2$  маємо  $D_{\text{cr}}/J_1 = 3/4$ , що співпадає з результатом чисельного розрахунку (рис. А.3).

(a)  $J_2/J_1 = 1, S_1 = 1, S_2 = 1/2$ (b)  $J_2/J_1 = 1/2, S_1 = 1, S_2 = 1/2$ (g)  $J_2/J_1 = 1, S_1 = 3/2, S_2 = 1$ (r)  $J_2/J_1 = 1, S_1 = 2, S_2 = 3/2$ 

**Рис. А.3.** Температурна залежність відношення власних значень трансфер-матриці  $\lambda_2/\lambda_1$  для ланцюжків з різними значеннями спінів, параметра одноіонної анізотропії  $D$  та обмінного параметра  $J_2$ . При певному значенні  $D > D_{cr}$  друге власне значення трансфер-матриці  $\lambda_2 \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , що приводить до зникаючого корелятора  $\langle S_i^z S_{i+n}^z \rangle \rightarrow 0$  та відповідно неупорядкованому стану.



## ДОДАТОК Б

### Розрахунок поправки до енергії основного стану моделі Гейзенберга на регулярних графах

#### Б.1. Виведення $E_0^{(1)}$ для регулярних графів

Згідно з ТЗ першого порядку поправка до енергії невиродженого основного стану для оператора 6.9 запишеться як  $E_0^{(1)} = \langle 0|V|0\rangle$ . Обчислити це середнє значення досить просто, якщо після канонічного перетворення провести нормальне впорядкування добутків операторів створення та знищення магنونів. Для спрощення запису позначимо матриці коефіцієнтів канонічного перетворення (6.4)  $T_1$  як  $V$ , а  $T_2$  як  $U$ .

Наприклад, для оператора  $n_i n_j$  отримаємо наступний вираз після канонічного перетворення  $a_i = \sum_k V_{ik} \alpha_k + U_{ik} \alpha_k^\dagger$ , опустивши члени, які не зберігають кількість спінових хвиль та не дають вклад в  $\langle 0|V|0\rangle$ :

$$n_i n_j = \sum_{klpq} \alpha_k \alpha_l^\dagger \alpha_p \alpha_q^\dagger U_{ik}^* U_{il} U_{jp}^* V_{jq} + \alpha_k \alpha_l \alpha_p^\dagger \alpha_q^\dagger U_{ik}^* V_{il} V_{jp}^* U_{jq},$$

який після нормального впорядкування запишеться як

$$n_i n_j = \sum_{klpq} \left( \alpha_l^\dagger \alpha_q^\dagger \alpha_k \alpha_p + \delta_{pq} \delta_{lk} + \delta_{pq} \alpha_l^\dagger \alpha_k + \delta_{lk} \alpha_q^\dagger \alpha_p + \delta_{kq} \alpha_l^\dagger \alpha_p \right) U_{ik}^* U_{il} U_{jp}^* V_{jq} + \\ + \left( \alpha_p^\dagger \alpha_q^\dagger \alpha_k \alpha_l + \delta_{kq} \delta_{lp} + \delta_{lp} \alpha_q^\dagger \alpha_k + \delta_{kp} \alpha_q^\dagger \alpha_l + \delta_{ql} \alpha_p^\dagger \alpha_k + \delta_{kq} \alpha_p^\dagger \alpha_l \right) U_{ik}^* V_{il} V_{jp}^* U_{jq}$$

Усі нормально впорядковані оператори в цьому виразі мають нульове середнє значення в основному стані, тому вклад оператора  $n_i n_j$  в енергію основного стану дорівнює

$$\langle 0|n_i n_j|0\rangle = \sum_k U_{ik}^2 \sum_l U_{jl}^* V_{jl} + \sum_k U_{ik}^* U_{jk} \sum_l V_{jl} V_{jl}^* + \sum_k U_{ik}^* V_{jk}^* \sum_l V_{il} U_{jl}$$

Якщо провести такий розрахунок для усіх операторів в (6.9), підставити вирази коефіцієнтів канонічного перетворення для регулярних решіток (6.5), отримаємо вираз (6.10).

## Б.2. Спрощення $E_0^{(1)}$ для *bipartite double covers* сильно регулярних графів

Розглянемо вираз (6.11) для  $E_0^{(1)}$  у випадку, коли  $J(G) = J(SRG(n, d, \mu, \nu)) \otimes J(K_2)$ , та покажемо, як властивості тензорного добутку матриць, невелика кількість власних значень та спеціальні властивості власних векторів  $J(SRG(\dots))$  дозволяють факторизувати залежність від  $J(SRG(\dots))$  та значно його спростити.

1. BDC графа має таку ж валентність вершин, як і вихідний граф:  $d(K_2 \times SRG(\dots)) = d(SRG(\dots))$ . Власні значення матриці суміжності тензорного добутку графів є добутками власних значень матриць суміжності вихідних графів  $\lambda_{k,k'} = \lambda_k \lambda_{k'}$ . Тому для та власних значень BDC графа виконується рівність  $\lambda_{kk'} = (-1)^{1+k'} \lambda_k$ , де  $k' = 1, 2$ , а енергії ЛСХ  $\omega_{k,k'}$  визначаються власними значеннями  $J(SRG(\dots))$ , лише їх кількість збільшується вдвічі.
2. Розглянемо член  $\langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle$  в сумі (6.11). Завдяки властивості власних векторів тензорного добутку матриць він факторизується:

$$\begin{aligned} \langle v_{kk'} \circ v_{ll'} | v_{kk'} \circ v_{ll'} \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1,2} v_{kk',ij}^2 v_{ll',ij}^2 \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1,2} v_{k,i}^2 v_{l,i}^2 v_{k',j}^2 v_{l',j}^2 \\ &= \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle \langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{k'} \circ v_{l'} \rangle. \end{aligned}$$

Розглянемо вираз  $\langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{k'} \circ v_{l'} \rangle$  для власних векторів  $J(K_2)$ . Ці вектори можна записати наступним чином:

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Множина цих векторів замкнута відносно поелементного множення:

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 \circ \vec{v}_1 &= \vec{v}_2 \circ \vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{v}_1, \\ \vec{v}_1 \circ \vec{v}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{v}_2. \end{aligned}$$

Тому  $\langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{k'} \circ v_{l'} \rangle$  спрощується:

$$\langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{k'} \circ v_{l'} \rangle = \langle v_{k'} \circ v_{k'} | v_{k'} \circ v_{k'} \rangle = \frac{1}{2} \langle v_{k'} | v_{l'} \rangle = \frac{1}{2} \delta_{k'l'}$$

Якщо скласти усі члени  $\langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle$ , що відповідають однаковим власним значенням  $\lambda_k, \lambda_l$ , то отримаємо

$$\sum_{k,l} \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle = \text{Tr}(E_k \circ E_l) = \sum_r q_r^{kl} \text{Tr} E_r = \sum_r q_r^{kl} M_r,$$

де  $k$  нумерує усі власні вектори, що відповідають власному значенню  $\lambda_k$  (для  $l$  аналогічно),  $E_k$  — проектор на підпростір власних векторів для власного значення  $\lambda_k$ ,  $q_r^{kl}$  — коефіцієнт Крейна, індекс  $r$  нумерує усі різні власні значення  $J(SRG(n, d, \lambda, \mu))$ ,  $M_r$  — кратність виродження власного значення  $\lambda_r$ .

3. Розглянемо вираз  $\langle v_k \circ v_l | v_r \rangle^2$  в (6.12). З використанням властивості власних векторів тензорного добутку та замкненості власних векторів  $J(K_2)$  відносно поелементного множення, отримаємо:

$$\langle v_{kk'} \circ v_{ll'} | v_{rr'} \rangle^2 = \langle v_k \circ v_l | v_r \rangle^2 \langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{r'} \rangle^2$$

Розглянемо останній множник в цьому виразі. Якщо  $k' = l'$ , то

$$\langle v_{k'} \circ v_{k'} | v_{r'} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle v_1 | v_{r'} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{r',1}$$

Якщо  $k' \neq l'$ , то

$$\langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{r'} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle v_2 | v_{r'} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{r',2}$$

Таким чином, цей множник не дорівнює нулю лише в 4 випадках:  $k', l', r' = 1, 1, 1; 2, 2, 1; 2, 1, 2$  та  $1, 2, 2$ .

4. Використаємо отриманий в попередньому пункті результат, щоб спростити перший доданок, що містить  $\langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle$ . Позначивши

власні значення BDC великими літерами, отримаємо

$$\begin{aligned}
& \sum_{K,L} \frac{\tilde{d} - \omega_K}{\omega_K} \frac{\lambda_L^2}{\omega_L(\tilde{d} - \omega_L)} \langle v_K \circ v_L | J | v_K \circ v_L \rangle \\
&= \sum_{K,L,R} \frac{\tilde{d} - \omega_K}{\omega_K} \frac{\lambda_L^2}{\omega_L(\tilde{d} - \omega_L)} \lambda_R \langle v_R \circ v_L | v_R \rangle^2 \\
&= \sum_{k,l,r} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l(\tilde{d} - \omega_l)} \lambda_r \langle v_k \circ v_l | v_r \rangle^2 \sum_{k',l',r'=1,2} (-1)^{r'+1} \langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{r'} \rangle^2 \\
&= 0,
\end{aligned}$$

через антисиметричність суми по  $r'$ .

5. Спростимо другий доданок, що містить  $\langle v_k \circ v_l | J | v_k \circ v_l \rangle$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{K,L,R} \frac{\lambda_K}{\omega_K} \frac{\lambda_L}{\omega_L} \lambda_R \langle v_R \circ v_L | v_R \rangle^2 \\
&= \sum_{k,l,r} \frac{\lambda_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} \lambda_r \langle v_r \circ v_l | v_r \rangle^2 \sum_{k',l',r'} (-1)^{(k'+l'+r'+3)} \langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{r'} \rangle^2 \\
&= 2 \sum_{k,l,r} \frac{\lambda_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} \lambda_r M_k M_l M_r q_r^{kl}
\end{aligned}$$

В останньому виразі сума проводиться по усіх різних власних значеннях  $J(SRG(\dots))$ .

6. Для доданку, що містить  $\langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle$ , отримаємо

$$\begin{aligned}
\sum_{K,L} \frac{\tilde{d} - \omega_K}{\omega_K} \frac{\lambda_L^2}{\omega_L} \langle v_K \circ v_L | v_K \circ v_L \rangle &= \sum_{k,l} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle \sum_{k',l'} \langle v_{k'} \circ v_{l'} | v_{k'} \circ v_{l'} \rangle \\
&= \sum_{k,l} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} \langle v_k \circ v_l | v_k \circ v_l \rangle \sum_{k',l'} \frac{1}{2} \delta_{k',l'} \\
&= \sum_{k,l} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} M_k M_l \sum_r q_r^{kl} M_r,
\end{aligned}$$

де в останньому виразі сума також проводиться по усім різним власним значенням  $J(SRG(\dots))$ .

Отже, для BDC СРГ отримаємо наступний вираз для поправки до енергії за ТЗ першого порядку

$$E_{0,DM}^{(1)} = -2 \sum_{k,l} \frac{\lambda_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l}{\omega_l} \sum_r \lambda_r M_r q_r^{kl} + 2 \sum_{k,l} \frac{\tilde{d} - \omega_k}{\omega_k} \frac{\lambda_l^2}{\omega_l} M_k M_l \sum_r M_r q_r^{kl},$$

що залежить лише від власних значень та параметрів Крейна, які в свою чергу є функціями виключно від параметрів  $n, d, \lambda, \mu$  сильно регулярного графа.

Таким чином, розрахунки як за допомогою ЛТСХ, так і при врахуванні взаємодії спінових хвиль згідно з ТЗ першого порядку приводять до однакової енергії основного стану *bipartite double covers* сильно регулярних графів. Важливо зазначити, що отримані вирази є коректними лише при наявності негативної одноіонної анізотропії  $D/J < 0$ , а теорія збурень є застосовною лише за умов, коли функції  $\omega_k^{-1}$  є малими (тобто  $D/J \ll 0$ ). Втім, чисельні розрахунки, наведені в підрозділі 6.1.1, свідчать про близькість енергетичних спектрів BDC СРГ при  $D = 0$  та навіть при  $D > 0$ .

## ДОДАТОК В

### Список публікацій здобувача за темою дисертації

#### *Наукові праці в наукових фахових виданнях України*

- (1) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и термодинамика одномерных спиновых моделей ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов. *Вісник Харківського національного університету. Серія хімія* **2013**, 1085, 18—24. *Здобувач провів чисельні розрахунки магнітних властивостей моделі Гайзенберга для скінченних кластерів, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

#### *Наукові праці в зарубіжних наукових фахових виданнях*

- (2) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Lowest energy states of Hubbard ladder model with infinite electron repulsion. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, 1116, 112–116. (Scopus, Web of Science). *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків, участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків, написання і оформлення статті.*
- (3) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Klein, D. J.; Ezerskaya, E. V. Validity of t-J approximation for extended Hubbard model with strong repulsion. *Low Temperature Physics* **2017**, 43, 1294–1297. (Scopus, Web of Science). *Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків для випадку  $S=S_{\max}-1$ , участь в обговоренні результатів, підготовка статті до друку.*

- (4) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Finite Size Effects in Anisotropic  $U = \infty$  Hubbard Ladder Rings. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2018**, *31*, 1369–1373. (Scopus, Web of Science). *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків; участь в обговоренні результатів та оформлення статті.*

*Наукові праці апробаційного характеру за темою дисертації*

- (5) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E.; Klein, D. J. Ground-State Spin of Hubbard Ladder Model with Infinite Electron Repulsion. *Acta Physica Polonica A* **2017**, *131*, 916–918. *Здобувач провів чисельну перевірку аналітичних розрахунків, брав участь в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*
- (6) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Численный алгоритм приближения спиновых волн для низкоразмерных магнетиков со сложным законом дисперсии, *XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії*, Харків, 11—13 трав. 2016, за ред. Чебанов, В. А., Харків, **2016**, с. 59. *Здобувачем проведені чисельні розрахунки дисперсії лінійних спинових хвиль та енергії основного стану з врахуванням взаємодії спинових хвиль; участь у формулюванні висновків; підготовка повідомлення.*
- (7) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V.; Klein, D. J. Ground state spin of Hubbard ladder models with infinite electron repulsion, *16th Czech and Slovak Conference on Magnetism*, Košice, Slovakia, June 13–17, 2016, ed. by Sovák, P.; Škorvánek, I.; Orendáč, M.; Marcin, J.; Reiffers, M., Bratislava, **2016**, p 214. *Особистий внесок здобувача: чисельна перевірка аналітичних розрахунків для малих кластерів, участь у підготовці доповіді.*

- (8) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Ezerskaya, E. V. Quantum phase transitions in Hubbard ladder model with infinite electron repulsion, *XII International Conference "Physical phenomena in solids"*, Kharkiv, Dec. 1–4, 2015, **2015**, p 126. *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків, участь у підготовці постера*
- (9) Токарев, В. В. Энергетический спектр обобщенной лестницы-ожерелье, *VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"*, Харків, 20—22 квіт. 2015, за ред. Леонова, Н. О., **2015**, с. 183—184. *Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків нижньої частини спектру та магнітних властивостей; формулювання висновків; підготовка повідомлення.*
- (10) Tokarev, V. V.; Cheranovskii, V. O.; Eserskaya, E. V. The energy spectrum and magnetic properties of spin models for quasi-one-dimensional bimetallic magnets, *5th International Symposium "Methods and Applications of Computational chemistry"*, Kharkiv, July 1–5, 2013, **2013**, p 38. *Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків; участь у обговоренні результатів, формулюванні висновків; підготовка повідомлення.*
- (11) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Энергетический спектр и термодинамика спиновых моделей квазиодномерных ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов, *Международная научно-практическая конференция "Актуальные проблемы физико-химического материаловедения"*, Макеевка, 30 сент.—4 окт. 2013, **2013**, с. 129. *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків нижньої частини енергетичного спектра скінченних кластерів; участь у обговоренні результатів та формулюванні висновків.*
- (12) Токарев, В. В.; Черановский, В. О. Энергетический спектр и магнитные свойства квазиодномерных ферромагнетиков на основе дядерных комплексов переходных металлов, *V*



- Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання", Харків, 22—25 квіт. 2013, за ред. Леонова, Н. О.; Дерєка, Б. А., 2013, с. 281—282. Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків термодинамічних властивостей скінченних кластерів, підготовка доповіді.*
- (13) Токарев, В. В.; Черановский, В. О.; Езерская, Е. В. Термодинамика спиновых моделей квазиодномерных двуядерных комплексов переходных металлов, *Третья Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика"*, Великий Новгород, Россия, 27—31 мая 2013, **2013**, с. 212—213. *Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків нижньої частини енергетичного спектру скінченних кластерів, участь у обговоренні практичного значення роботи і формулюванні висновків.*
- (14) Tokarev, V. V. Quantum magnets with equal spin-wave ground state energies, *VIII International Conference for Professionals & Young Scientists "Low Temperature Physics"*, Kharkiv, May 29–June 2, 2017, ed. by Vatazhuk, O., Kharkiv, **2017**, p 88. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості енергій основних станів антиферромагнітних кластерів; обговорення результатів; формулювання висновків; підготовка постера.*
- (15) Tokarev, V. V. Invariant transformations for spin wave models of ferrimagnets, *6th International Conference on Superconductivity and Magnetism*, Antalya, Turkey, Apr. 28–May 4, 2018, **2018**, p 552. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості параметрів нижньої частини енергетичного спектру для одно- та двовимірних феримагнетиків; формулювання висновків; підготовка постера.*