

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕУГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ИМЕЮЩИХ В ОСНОВОМ СОСТОЯНИИ МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ СПИН

© 2009 В. О. Черановский, А. А. Кравченко

На основе приближенного вариационного расчета изучено спиновое упорядочение в основном состоянии модельного гейзенберговского ферримагнетика с магнитной подрешеткой типа нанотрубки, имеющей трехцентровую элементарную ячейку. Численные расчеты нижней части точного энергетического спектра малых решеточных кластеров показали, что одноосная спиновая анизотропия может приводить к квантовому фазовому переходу с макроскопическим скачком намагниченности трубки. Показано, что при низких температурах анизотропия может также разрушать плато промежуточной намагниченности, характерное для изотропной ферримагнитной модели.

**Ключевые слова:** нанотрубка, квантовый фазовый переход.

За последние десятилетия появился ряд новых интересных материалов с одномерными магнитными подрешетками типа спиновых цепочек и лестниц [1]. Такие магнетики представляют интерес как сильно коррелированные многоэлектронные системы, свойства которых в некоторых случаях можно изучать точными аналитическими методами. С другой стороны они обладают рядом необычных свойств, которые могут найти применение в современных нанотехнологиях. Например, магнитные характеристики некоторых квазиодномерных ферримагнетиков проявляют большую чувствительность к изменениям модельных параметров, определяемых химической структурой. Это свойство может быть использовано для создания магнитных хемосенсоров [2,3].

В настоящей работе изучается спиновое упорядочение в основном состоянии и низкотемпературная термодинамика модельного ферримагнетика - спиновой трубки, полученной свертыванием в цилиндр декорированной прямоугольной решетки, в узлах которой расположены локализованные спины  $s = 1/2$  (Рисунок 1). Такая трубка имеет трехцентровую элементарную ячейку и может рассматриваться как решетка, образованная  $L$  циклическими фрагментами полиаллильной цепочки, состоящими из  $n$  элементарных ячеек.

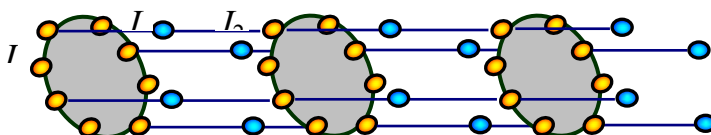


Рис. 1. Фрагмент “ферримагнитной” нанотрубки, образованный 12 элементарными ячейками ( $L = 3, n = 4$ ).

Эта трубка обладает альтернантной симметрией. Согласно теореме Либа-Маттиса-Овчинникова [4,5], основное состояние соответствующего изотропного гейзенберговского спинового гамильтониана должно отвечать полному спину, равному половине числа элементарных ячеек ( $S_0 = nL/2$ ). Кроме того, в основном состоянии спиновые плотности на соседних атомах (узлах решетки) должны иметь противоположные знаки (структура типа спиновой волны) [6,7]. Иными словами, спиновая трубка, показанная на Рис.1, является моделью “ферримагнитной” нанотрубки, диаметр которой определяется числом  $n$ , а длина - числом циклических фрагментов  $L$ .

Изотропный гейзенберговский спиновый гамильтониан трубки имеет вид

$$\mathbf{H} = \sum_{m=1}^L \left\{ J \left[ \mathbf{S}_{1,m} \mathbf{S}_{2n,m} + \sum_{i=1}^{2n-1} \mathbf{S}_{i,m} \mathbf{S}_{i+1,m} \right] + \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_{2n+i,m} \left( J_1 \mathbf{S}_{2i-1,m} + J_2 \mathbf{S}_{2i-1,m+1} \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_{k,l}$  - одноэлектронный спиновый оператор, определенный на  $k$ -ом узле  $l$ -го циклического фрагмента трубки,  $J, J_1$  - обменные интегралы, отвечающие взаимодействию спинов внутри циклического фрагмента,  $J_2$  описывает взаимодействие спинов соседних фрагментов (все обменные интегралы имеют положительные значения, что отвечает классическим представлениям о ковалентной связи, образованной парой электронов с противоположно направленными спинами).

Точный спектр такой спиновой трубки в общем случае неизвестен. Можно показать только, что при нечетных  $n$  и  $L \rightarrow \infty$  этот спектр безщелевой [8]. Возможности численных расчетов точного спектра трубки ограничены малыми решеточными кластерами вследствие экспоненциального роста размеров базиса. Поэтому естественно рассмотреть приближенные способы описания.

Наиболее просто энергетический спектр гамильтониана (1) может быть изучен при слабом взаимодействии между циклическими полиаллильными фрагментами трубки ( $J, J_1 \gg J_2$ ). В первом порядке теории возмущений по  $J_2$  волновая функция основного состояния трубки при  $M = S_0 = Ln/2$  имеет вид прямого произведения функций основного состояния изолированных циклических фрагментов  $\phi_i(m)$ , отвечающих  $z$ -проекции полного спина фрагмента  $m = n/2$

$$\Psi_0(M) = \phi_1(n/2) \times \phi_2(n/2) \times \dots \times \phi_L(n/2) \quad (2)$$

Очевидно, что спиновые плотности на атомах трубки в этом приближении совпадают с аналогичными величинами для изолированных циклических полиаллильных фрагментов. Эта оценка может быть улучшена в рамках более высоких порядков теории возмущений, но это требует громоздких вычислений. Гораздо удобнее использовать альтернативный подход, развитый в работе [9]. В этом подходе вместо функции  $\phi(m)$  используются функция циклического фрагмента  $\tilde{\phi}(m)$ , минимизирующая полную энергию при сохранении факторизованного вида полной волновой функции трубки (2). Можно показать, что такой подход эквивалентен решению системы самосогласованных уравнений следующего вида:

$$\mathbf{H}_1 \tilde{\phi}(m) = \lambda(n) \tilde{\phi}(m)$$

$$\mathbf{H}_1 = J \left( \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_{2n} + \sum_{i=1}^{2n-1} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} \right) + J_1 \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_{2i-1} \mathbf{S}_{2n+i} + J_2 \sum_{i=1}^n (\rho_1 \mathbf{S}_{2n+i}^z + \rho_2 \mathbf{S}_{2i-1}^z) \quad (3)$$

$$\rho_1 = \langle \tilde{\phi} | \mathbf{S}_1^z | \tilde{\phi} \rangle, \quad \rho_2 = \langle \tilde{\phi} | \mathbf{S}_{2n+1}^z | \tilde{\phi} \rangle$$

Эта система легко решается методом итераций. В качестве начального приближения выбирается набор спиновых плотностей изолированного фрагмента трубки и находится основное состояние эффективного гамильтониана  $\mathbf{H}_1$ , например, методом Дэвидсона [10]. Для основного состояния вычисляется новый набор спиновых плотностей  $\rho_1, \rho_2$  и подставляется в эффективный гамильтониан. Процедура повторяется до тех пор, пока спиновые плотности не перестанут меняться. При этом энергия основного состояния бесконечной трубки в расчете на один спин определяется по формуле

$$E_0(n) = (\lambda_{\min}(n)/n - J_2 \rho_1 \rho_2) / 3. \quad (4)$$

Отметим, что вследствие вариационного характера предложенного подхода, он применим при любых значениях обменного интеграла  $J_2$ . Например, при  $J_1 = J_2 = J = 1$  и  $n = 2 - 4$

вычисления дают следующие оценки для энергии  $E_0(n)$  основного состояния бесконечных трубок в расчете на один спин и соответствующих спиновых плотностей  $\rho_1, \rho_2$ :

$$\begin{aligned} E_0(2) &= -0.4491, \quad \rho_1 = -0.3383, \quad \rho_2 = 0.4486; \\ E_0(3) &= -0.4442, \quad \rho_1 = -0.3567, \quad \rho_2 = 0.4472. \\ E_0(4) &= -0.4438, \quad \rho_1 = -0.3595, \quad \rho_2 = 0.4471 \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что вследствие симметрии трубки она имеет только три различные спиновые плотности на атомах, подчиняющиеся условию

$$\rho_3 = \langle \tilde{\phi} | \mathbf{S}_2^z | \tilde{\phi} \rangle = 1/2 - \rho_1 - \rho_2. \quad (6)$$

Таким образом, наш вариационный подход воспроизводит структуру основного состояния трубки типа спиновой волны.

Рассмотрим теперь, как ведут себя спиновые плотности  $\rho_1, \rho_2$  при  $J_1 = J_2 \gg J$ . В этом предельном случае трубка представляет собой набор из  $n$  слабо взаимодействующих спиновых цепочек и  $n$  одноэлектронных спинов. Вследствие безщелевого характера точного спектра бесконечных однородных цепочек ненулевые спиновые плотности на атомах цепочек, появляющиеся из-за влияния дополнительных спинов, трудно оценить с помощью теории возмущений. Мы провели численные расчеты спиновых плотностей по формулам (3) при малых  $J$ . Оценки для  $\rho_1, \rho_2$  оказались близкими по модулю и мало зависящими от диаметра трубки. Типичный случай зависимости спиновой плотности  $\rho_2$  от параметра  $J$  приведен на Рис.2.

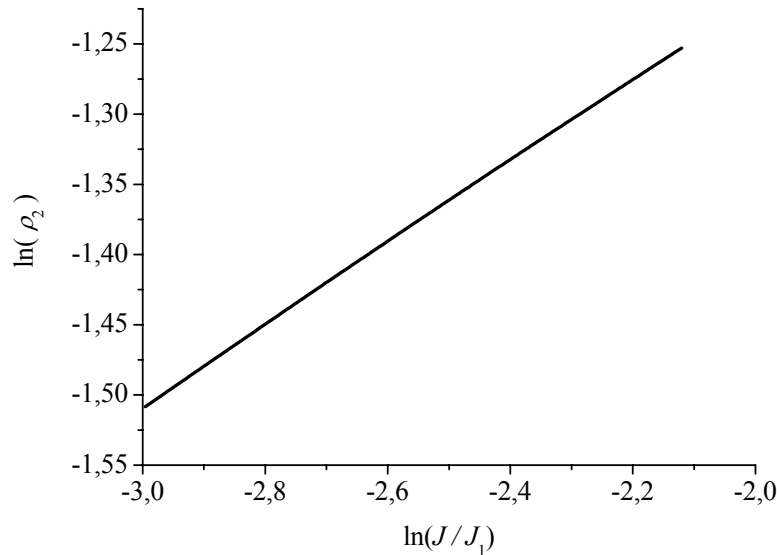


Рис. 2. Зависимость  $\rho_2(J/J_1)$  для бесконечной трубки при  $n = 2$ .

Для  $n = 2$ ,  $J_1 = 1$  и  $0.05 \leq J \leq 0.12$  результаты расчетов хорошо аппроксимируются формулами

$$\rho_1 \sim -(0.509 \pm 0.03) J^{(0.279 \pm 0.002)}, \quad \rho_2 \sim (0.531 \pm 0.02) J^{(0.292 \pm 0.001)}, \quad (7)$$

При  $J_1 = J_2 \gg J$  распределение спиновых плотностей на атомах трубок также может быть получено в рамках другого приближенного вариационного метода - приближения Хартри-Фока в методе спинового гамильтониана. Можно показать, что эти оценки не зависят от  $n$  и совпадают с аналогичными оценками для полиаллильной цепочки [11], у которой взаимодействие боковых спинов с основной цепочкой описывается параметром  $\lambda = 2J$ . Однако самосо согласо-

ванное приближение Хартри-Фока переоценивает эффекты спиновой поляризации, приводя к ненулевым значениям  $\rho_1, \rho_2$  при  $J = 0$ .

Выбор факторизованной волновой функции (2) для трубки эквивалентен пренебрежению квантовыми флуктуациями, перемешивающими состояния циклических фрагментов с различными значениями полного спина. Таким образом, предложенный выше вариационный подход эффективно вводит одноосную спиновую анизотропию для взаимодействий между циклическими фрагментами. Такая анизотропия может наблюдаться в реальных материалах из-за влияния кристаллического окружения. Как показано в [4], спиновая анизотропия может сильно влиять на магнитные характеристики квазиодномерных ферромагнетиков, приводя к квантовым фазовым переходам. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние одноосной спиновой анизотропии на упорядочение спинов в основном состоянии конечных фрагментов трубок при нулевой температуре. В случае одноосной анизотропии сохраняется только z-проекция полного спина  $M$  является хорошим квантовым числом. Для того чтобы перейти от гамильтониана (1) к его анизотропному аналогу достаточно переписать в нем все скалярные произведения спиновых операторов следующим образом:

$$\mathbf{S}_{i,m} \mathbf{S}_{j,l} \rightarrow \mathbf{S}_{i,m}^x \mathbf{S}_{j,l}^x + \mathbf{S}_{i,m}^y \mathbf{S}_{j,l}^y + \alpha \mathbf{S}_{i,m}^z \mathbf{S}_{j,l}^z \quad (8)$$

Мы изучали зависимость квантового числа  $M$ , отвечающего основному состоянию трубки, от параметра анизотропии  $\alpha$ . Методом Дэвидсона были проведены численные расчеты нижних энергетических уровней фрагментов трубок, состоящих из двух циклических ячеек ( $n = 2, 3$ ) при разных  $M$  и  $\alpha$ . Матричные элементы гамильтониана трубки строились в пространстве спиновых конфигураций – собственных функций  $z$  проекции полного спина.

Как видно из расчетных данных, представленных на Рис.3, при переходе параметра анизотропии  $\alpha$  через критическое значение  $\alpha = 1$ , отвечающее изотропному случаю, спиновый момент фрагментов трубки меняется скачком от нулевого значения до значения  $M = n$ . Для бесконечной трубки можно ожидать квантовый фазовый переход по параметру  $\alpha$ , сопровождающийся макроскопическим скачком намагниченности.

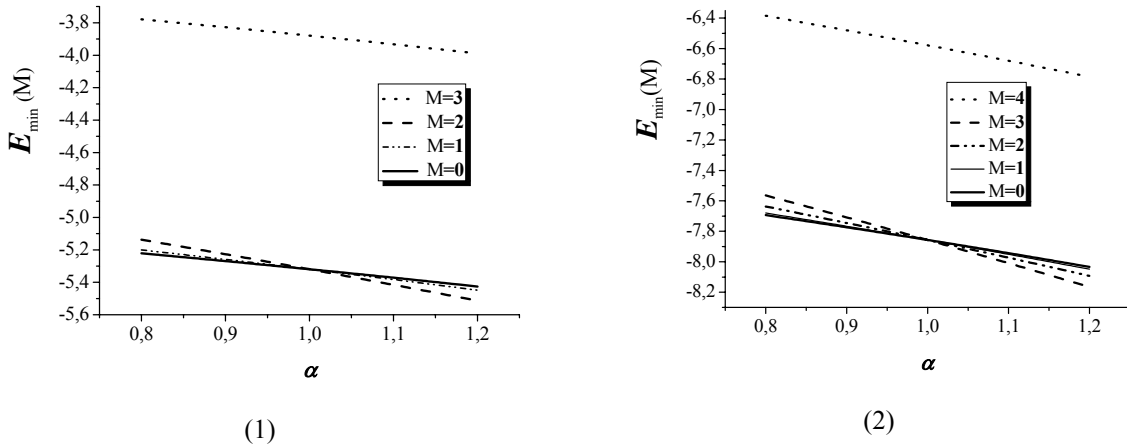
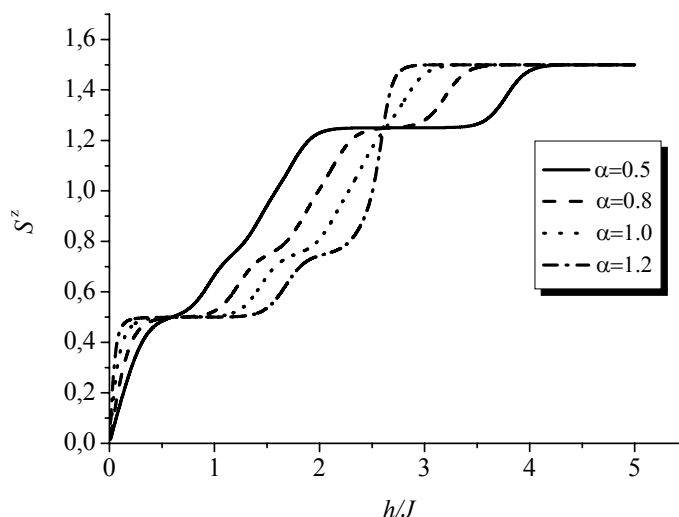


Рис. 3. Зависимость  $z$ -проекции полного спина  $M$  фрагментов трубок (1) -  $n = 2, L = 2$  и (2) -  $n = 3, L = 2$  от параметра анизотропии  $\alpha$ .

Анализ на основе теории возмущений [12] показал, что при слабом взаимодействии между фрагментами возбуждения с уменьшением полного спина не имеют щели в термодинамическом пределе ( $L \rightarrow \infty$ ), а возбуждения, приводящие к увеличению полного спина, имеют щель. Наличие щелевых возбуждений, которые увеличивают полный спин трубки, приводит к появлению промежуточного плато в полевой зависимости намагниченности трубок при любых  $L$ . На примере точного расчета статистической суммы для фрагмента трубки ( $n = 2, L = 2$ ) рассмотрим влияние спиновой анизотропии на такое плато намагниченности.



**Рис. 4.** Полевая зависимость спинового момента в расчете на одно элементарное звено при  $J_1 = J_2 = J = 1$ ,  $k_B T = 0.1J$ .

Легко видеть, что при уменьшении  $\alpha$  плато намагниченности, отвечающее  $S^z = 0.5$ , быстро уменьшается и исчезает при  $\alpha \sim 0.5$ . В то же время появляется новое плато при  $S^z = 1.25$ . Можно показать, что появление нового плато связано с перестройкой спектра, приводящей к увеличению щели между ферромагнитным состоянием и нижним состоянием с одним повернутым спином.

#### Литература

1. Mikeska H.J., Kolezhuk A.K. Lect. Notes Phys. 2004, V.645, P.1-83.
2. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V. Phys.Rev. B 1997 V.55, No.18, P.12480-12487.
3. Черановский В.О., Езерская Е.В. ФНТ, 2008, Т.34, №3, С.287-292.
4. Lieb E.H. and Mattis D.C., J. Math. Phys. 1962, V.3, No4, P.749-751.
5. Ovchinnikov A.A. Theor.Chim.Acta 1978, V.47, No.4, P.297-304.
6. Овчинников А.А., Черановский В.О. Теор. Экперим. Химия 1980, Т.16, №2 С.147-153.
7. Klein D.J., Alexander S.A., Studies in Phys. and Theor. Chem. 1987 V.51, P.404.
8. Черановский В.О. Теор. Экперим. Химия 1988, Т.24, №2, С.204-208.
9. Cheranovskii V.O., Schmalz T.G., Klein D.J. J. Chem. Phys. 1994, V.101, No7, P.5841-5846.
10. Davidson E.R. Journ. Comput.Phys. 1975, V.17, No.1, P.87-94.
11. Овчинников А.А., Черановский В.О. ФТТ, 1987, Т.29, №10, С.3100-3107.
12. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Kravchenko A.A. 3-rd International Symposium "Methods and Applications of Computational Chemistry". Odesa-Kharkiv 2009. Book of Abstracts P.33.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2009 г.*

В. О. Черановский, А. А. Кравченко. Магнітні властивості неуглецевих нанотрубок, що мають в основному стані макроскопічний спин.

За допомогою наближеного варіаційного розрахунку вивчено спінове упорядкування в основному стані модельного гейзенберґівського ферімагнетика з магнітною підрешіткою типу нанотрубки, що має трьохцентрову елементарну комірку. Чисельні розрахунки нижньої частини точного енергетичного спектра малих решіткових кластерів показали, що одновісна спінова анізотропія може приводити до квантового фазового переходу з макроскопічним стрибком намагніченості трубки. Показано, що при низьких

температурах анізотропія може також руйнувати плато проміжної намагніченості, характерне для ізотропної ферімагнітної моделі.

**Ключові слова:** нанотрубка, квантовий фазовий перехід.

V. O. Cheranovskii, A. A. Kravchenko. Magnetic properties of non carbone nanotubes with macroscopic ground state spin.

The ground state spin ordering of Heisenberg ferrimagnet having magnetic sublattice of nanotube type with three site unit cell was studied by means of approximate variational calculations. On the base of exact energy spectra of the small lattice clusters it was shown that uni-axis spin anisotropy may lead to quantum phase transition with the macroscopic jump of tube magnetization. It was also shown that the anisotropy can destroy intermediate magnetization plateau which is typical for isotropic ferrimagnetic model.

**Key words:** nanotube, quantum phase transition.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).