

УДК 538.115

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКЛАСТЕРАХ

А. К. Звездин

Исследованы макроскопические квантовые эффекты в антиферромагнитных нанокристаллах, индуцированные магнитным полем, линейно зависящим от времени.

Квантовые свойства магнитных нанокластеров привлекают к себе большое внимание, так как их исследование расширяет существующие представления о переходе от квантового к классическому поведению. Кроме того, они представляют собой хорошие модельные системы для постановки экспериментов в области квантовой информатики. Особенно интересны с этой точки металлоорганические молекулы с большим числом d -ионов (Fe , Mn , Co и др.), такие как Mn_{12} , Fe_8 , Fe_{10} , Fe_6 . Характерным является наличие в них достаточно сильного антиферромагнитного взаимодействия между d -ионами. Некоторые из таких кластеров обладают магнитной структурой ферромагнитного типа (Mn_{12} , Fe_8), с большим спиновым моментом в основном состоянии ($S = 10$). Квантовая механика этих нанокластеров исследована к настоящему времени наиболее подробно. В последние годы были обнаружены и предсказаны новые явления, присущие таким объектам: молекулярная бистабильность [1], макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности и квантовый гистерезис [2 – 4], проявление фазы Берри [5] и квантовые особенности в магнитной восприимчивости [6].

Квантовое поведение нанокластеров с магнитной структурой антиферромагнитного типа (Fe_{10} , Fe_6) исследовано значительно менее подробно [7]. Изучение некоторых новых макроскопических квантовых явлений в антиферромагнитных нанокластерах является целью настоящей работы.

В работе рассматриваются кольцевые молекулярные магниты (Fe_{10} , Fe_6 , Fe_{18}), состоящие из $N = 2k$ d -ионов, связанных между собой антиферромагнитным обменным взаимодействием. Будем полагать, что молекула покоится в плоскости xy . Гамильтониан такой системы может быть представлен в виде

$$H = J \left(\sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_N \right) + \sum_{i=1}^N H_{cr}(S_i) + g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \mathbf{B}, \quad (1)$$

где $J > 0$ – константа обменного взаимодействия, $H_{cr}(S_i)$ – кристаллическое поле, действующее на i -й спин ($H_{cr} = K S_x^2$, где ось z направлена перпендикулярно к плоскости молекулы). Для ионов $Fe^{3+} S = 5/2$. В соответствии с опытными данными будем полагать, что $J \gg K$ (типично $J \sim 10 \text{ см}^{-1}$, $K \leq 1 \text{ см}^{-1}$).

Предположим, что магнитное поле имеет вид $\mathbf{B} = (0, B_y, B_z)$, где z -компонента поля в общем случае является функцией времени. В качестве степеней свободы, характеризующих макроскопическое квантовое поведение молекулы, естественно взять координаты двух магнитных подрешеток, для описания которых будем использовать когерентные квантовые состояния [8, 9]

$$|\theta_1, \varphi_1; \theta_2, \varphi_2\rangle, \quad (2)$$

где θ_i, φ_i – полярные и азимутальные углы спиновых магнитных моментов подрешеток. (Они отсчитываются соответственно от оси z и оси x .) Лагранжиан системы может быть представлен в виде

$$L = -\frac{M}{\gamma} \sum_{i=1}^2 \cos \theta_i \dot{\varphi}_i + B_z M \sum_{i=1}^2 \cos \theta_i + B_y M \sum_{i=1}^2 \sin \theta_i \sin \varphi_i - (1/2) K_i \sum_{i=1}^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \varphi_i - NJS^2 [\cos(\theta_1 + \theta_2) + \sin \theta_1 \sin \theta_2 (1 + \cos(\varphi_1 - \varphi_2))], \quad (3)$$

где $M = \frac{1}{2} g\mu_B S N$, $\gamma = g\mu_B / \hbar$, $K_i = NKS^2$. Его можно вывести из (1), используя стандартную технику когерентных квантовых состояний и интегрирования по траекториям (см., например, [10]). Все слагаемые в (3) имеют вполне очевидный физический смысл. Первое, его называют член Весса–Зумино, – кинетическая энергия, второе и третье – энергия Зеемана, четвертое – энергия магнитной анизотропии, пятое – обменная энергия. Поэтому Лагранжиан (3) можно было бы сконструировать без вывода, основываясь на принципе соответствия и физических соображениях. Отметим, что обязательный в ферромагнетиках вклад в кинетическую энергию $(M/\gamma)\dot{\varphi}$ в антиферромагнетике отсутствует (он ”скомпенсирован”). Предположение о подрешеточной структуре молекулы сделано здесь для наглядности формулировки Лагранжиана (3). Фактически, это предположение не является необходимым. Для обоснования (3), по-видимому, достаточно использовать $SU(2)$ симметрию и калибровочную инвариантность, связанные с

Гейзенберговским Гамильтонианом (1) (см. обсуждение подобного вопроса, например, в [20]).

Далее удобно перейти к новым переменным

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad \varphi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 - \pi}{2} \quad (4)$$

и

$$\epsilon_1 = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}, \quad \epsilon_2 = \frac{\varphi_1 - \varphi_2 + \pi}{2}. \quad (5)$$

Тогда статистическая сумма системы может быть представлена в виде континуального интеграла в евклидовом пространстве ($\tau = it$):

$$Z = \int D\epsilon_1 D\epsilon_2 \int D\theta D\varphi e^{-\int_0^{\hbar\beta} d\tau L(\theta, \varphi, \epsilon_1, \epsilon_2)} \quad (6)$$

Проводя интегрирование¹ по ϵ_1 и ϵ_2 в (6), можно получить следующий эффективный Лагранжиан, зависящий только от одной переменной $\varphi(\tau)$:

$$L = \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(\frac{\dot{\varphi}}{\gamma} - B_z \right)^2 + \frac{\chi_{\perp} B_y^2}{2} \cos^2 \varphi \quad (7)$$

и полный магнитный момент молекулы

$$M_z = \begin{cases} \chi_{\perp} \left(B_z - \frac{\dot{\varphi}}{\gamma} \right), & B_z \leq B_c, \\ 2M, & B_z \geq B_c, \end{cases} \quad (8)$$

где

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4J}, \quad B_c = \frac{4JS}{g\mu_B}. \quad (9)$$

Лагранжиану (7) можно поставить в соответствие следующее классическое уравнение движения для переменной φ :

$$\frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \ddot{\varphi} + \frac{\alpha M}{\gamma} \dot{\varphi} + \frac{\chi_{\perp} B_y^2}{2} \sin 2\varphi - \frac{\chi_{\perp} \dot{B}_z}{2\gamma} = 0. \quad (10)$$

¹Фактически, процедура интегрирования по ϵ_1 и ϵ_2 сводится к нахождению экстремума действия относительно ϵ_1 и ϵ_2 , подстановке найденных экстремальных значений в (6) и вычислению многомерных гауссовских интегралов (в тех случаях, когда это необходимо) по отклонениям $\delta\epsilon_1$ и $\delta\epsilon_2$.

Здесь введен (феноменологически) диссипативный член $\frac{\alpha M \dot{\varphi}}{\gamma}$, который соответствует учету затухания в уравнениях Ландау–Лифшица, где α – безразмерная константа Гильберта. Уравнение (10) совпадает по форме с уравнением, описывающим динамику магнитных моментов в макроскопическом антиферромагнетике [11, 12]. Связь этого уравнения с квантовым поведением молекулы можно, следуя работе [9], пояснить следующим образом (для $\alpha = 0$). Переменная $\varphi(t)$ характеризует квантовое когерентное состояние $|\varphi(t)\rangle$. Другими словами, является его "индексом". Тогда, решая классическое уравнение для индекса $\varphi(t)$ и подставляя его в соответствующее когерентное состояние $|\varphi(t)\rangle$, получаем полное квантовомеханическое описание системы в терминах когерентных квантовых состояний.

Для описания термодинамических и неравновесных свойств молекулы при конечной температуре можно использовать ее статистическую сумму в следующем виде (см., например, [13]):

$$Z = \int d\varphi_0 \int_{\varphi(0)}^{\varphi(\hbar\beta)} D\varphi(t) e^{-\frac{S_{eff}[\varphi(\tau)]}{\hbar}}, \quad (11)$$

где эффективное действие S_{eff} есть

$$S_{eff}[\varphi(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau L(\varphi, \dot{\varphi}, \tau) + \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \alpha(\tau - \tau') [\varphi(\tau) - \varphi(\tau')]^2, \quad (12)$$

$$\alpha(\tau) = \frac{\alpha M}{2\pi\gamma} \frac{(\pi/\hbar\beta)^2}{\sin^2(\pi\tau/\hbar\beta)}. \quad (13)$$

Формулировка проблемы в терминах континуального интеграла в эвклидовом пространстве (11 – 13) позволяет исследовать не только уравнение состояния и неравновесные свойства антиферромагнитных молекул, но и макроскопические квантовые эффекты – туннелирование, когерентность и разрушение ее под влиянием диссипации и т.д., а также кроссовер от макроскопического квантового туннелирования к термоактивированному поведению [13].

Ниже мы ограничимся чисто квантовыми свойствами (при $T = 0\text{ K}$). Если пренебречь затуханием и положить $\mathbf{B} = 0$, то гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{M}_z^2}{2\chi_{\perp}} - \frac{\chi_{\perp} B_y^2}{4} (\cos 2\varphi + 1), \quad (14)$$

где $M_z = -\frac{g\mu_B}{i} \frac{d}{d\varphi}$. Здесь использовано уравнение (7), а также тот факт, что магнитный момент молекулы и угловая переменная φ являются сопряженными величинами: $[M_z, \varphi] = ig\mu_B$. Уравнение (14) изоморфно уравнению для частицы, движущейся в периодическом потенциале, поэтому можно использовать известные результаты для этой модели ([14], см. также [13]).

Собственными состояниями гамильтониана (14) являются функции Блоха

$$\Psi_{sn}(\varphi + \pi) = e^{i\pi m} \Psi_{sm}(\varphi), \quad (15)$$

где $m = -\frac{M_z}{g\mu_B}$ – произвольное вещественное число. По аналогии с термином "зарядовые состояния", которые используются для описания подобных состояний в теории эффекта Джозефсона [13], состояния (15) можно назвать магнитными.

Уравнение Шредингера для гамильтониана (14) сводится к уравнению Матье, из теории которого следует, что энергетический спектр гамильтониана (14) представляет собой систему полос $E_s(m)$, определенных в соответствующих зонах Бриллюэна. При $\frac{\chi_{\perp} B_y^2}{2} \ll J$ зонная структура соответствует пределу "почти свободных электронов". В этом пределе энергетические полосы определяются приблизительно параболой

$$E_n(m) \approx \frac{m^2 (g\mu_B)^2}{2\chi_{\perp}} \quad (16)$$

с запрещенными зонами на границах зон Бриллюэна: $m_B = s$ ($s = 1, 2, \dots, S_{max}$), где S_{max} – максимальный спин молекулы. Запрещенная зона между $s-1$ и s -полосами равна

$$\Delta E_s \approx \frac{g^2 \mu_B^2}{2\chi_{\perp}} \left(\frac{\chi_{\perp}^2 B_y^2}{2g^2 \mu_B^2} \right)^s s^{1-s}. \quad (17)$$

В частности, $\Delta E_1 = \chi_{\perp} B_y^2 / 4$.

Если $B_z \neq 0$, то гамильтониан системы принимает вид

$$H = \frac{(M_z - \chi_{\perp} B_z)^2}{2\chi_{\perp}} - \frac{\chi_{\perp} B_y^2}{4} \cos 2\varphi. \quad (18)$$

Здесь $\chi_{\perp} B_z$ можно рассматривать как классическое калибровочное поле. Волновые функции гамильтониана (18) могут быть получены из (15) при помощи очевидного калибровочного преобразования.

Рассмотрим поведение намагниченности молекулы под действием переменного магнитного поля $B_z(t)$, которое изменяется адиабатически медленно, т.е.

$$\left| \frac{\chi_{\perp} \dot{B}_z}{g\mu_B} \right| \ll \frac{\chi_{\perp} B_y^2}{2\hbar}. \quad (19)$$

Последнее условие является условием адиабатичности. В этом случае молекула остается в состоянии с определенным s и все наблюдаемые величины, например, намагниченность (8), где

$$\dot{\varphi} = \hbar^{-1} \frac{\partial E_s(m)}{\partial m}, \quad (20)$$

будут осциллирующими функциями времени с частотой

$$f_{Bloch} = \frac{\chi_{\perp} \dot{B}_z}{g\mu_B} = \frac{g\mu_B \dot{B}_z N}{4J}. \quad (21)$$

Эти осцилляции являются аналогом осцилляций, которые испытываются электронами в периодическом кристалле или сверхрешетке под действием постоянного электрического поля [15] (блоховские осцилляции). Этот макроскопический квантовый эффект представляет собой, по существу, явление макроскопической квантовой когерентности, индуцированное в данном случае нарастающим во времени полем.

Если внешнее поле является суммой

$$B = B_0 + at + b \sin 2\pi ft, \quad (22)$$

то можно ожидать возникновения резонанса, когда

$$f = f_{Bloch} \quad (23)$$

и на частотах $r f_{Bloch}$, где r – рациональное число. Постоянное поле смещения B_0 играет здесь роль химического потенциала, оно сдвигает рабочую точку в нужное положение на зависимости $E(m)$, чтобы обеспечить оптимальные условия наблюдения обсуждаемых макроскопических квантовых эффектов.

Приведем некоторые численные оценки. Для Fe_6 и Fe_{10} $J = 20.9$ и 9.6 см^{-1} , соответственно [16 – 18]. Магнитная анизотропия – типа "легкая плоскость". Константы одноионной анизотропии: $K = -0.3 \text{ см}^{-1}/\text{ион}$ (Fe_6) и $K = -0.1 \text{ см}^{-1}/\text{ион}$ (Fe_{10}). Оценки по формулам (19 – 21) дают для Fe_{10} : $B_c = 97 \text{ T}$, $\omega_E = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ рад/с}$, $f_{Bl} \approx 10^5 \text{ Гц}$ при $\dot{B}_z = 10^6 \text{ T/с}$.

Рассмотрим кратко роль диссипации. Из уравнения (10) следует, что время релаксации возмущений угла φ равно $\tau = (\alpha\omega_E)^{-1}$. Для наблюдения блоховских осцилляций

необходимо, чтобы $f_{Bloch} > \tau^{-1}$, что ограничивает величину \dot{B}_z снизу. Для оценки времени релаксации воспользуемся экспериментальными данными работы [19] для антиферромагнетика MnF_2 , обменная константа, поле B_c , а следовательно, и ω_E в котором близки к таковым для обсуждаемых молекул. В работе [19] измерялась ширина линии антиферромагнитного резонанса ΔH , которая связана с константой Гильберта α и временем релаксации соотношением $\gamma\Delta H = \alpha\omega_E = 1/\tau$, т.е. $\tau = (\gamma\Delta H)^{-1}$. Согласно [19], температурная зависимость $\Delta H(T)$ в интервале 5–40 K ведет себя как среднее между T^3 и T^4 , с тенденцией к T^4 (и даже T^5) при приближении к $T = 5$ K. При $T = 5$ K $\Delta H \sim 0.1$ Э, следовательно, $\tau \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$ с. Если принять температуру измерения обсуждаемых квантовых свойств антиферромагнитных молекул $T \leq 0.5$ K, что является типичным для современных экспериментов в области квантовой мезоскопии, то можно ожидать $\tau > 10^{-3}$ с при $T = 0.5$ K.

С другой стороны, на величину \dot{B}_z сверху налагается условие адиабатичности (19). Таким образом, должно выполняться неравенство

$$\frac{4J}{Ng\mu_B\tau} \ll \dot{B}_z \ll \frac{\gamma B_y^2}{2}. \quad (24)$$

Принимая $B_y = 0.1$ T, получим следующие граничные значения области допустимых значений для \dot{B}_z : $3 \cdot 10^3$ T/c и $0.9 \cdot 10^9$ T/c.

Конечно, для антиферромагнитных нанокластеров правомерность использования приведенной выше оценки для величины α не очевидна. Более того, не очевидна правомерность использования диссипативного вклада в уравнении (10) в виде линейного по $\dot{\varphi}$ слагаемого (или в виде (13) – механизм "вязкого трения"). Однако, не вызывает сомнения, что при понижении температуры в область $T < 1$ K и "дискретизации" энергетического спектра антиферромагнетика за счет уменьшения числа спинов в системе, число каналов, по которым происходит диссипация энергии и разрушение когерентности процесса, должно уменьшаться. Это означает, что приведенная выше оценка времени релаксации является оценкой снизу, т.е. в действительности условия наблюдения рассмотренных макроскопических квантовых эффектов могут быть менее строгими.

Таким образом, в работе показано, что внешнее магнитное поле, линейно зависящее от времени, индуцирует новые, весьма неожиданные макроскопические квантовые эффекты в поведении антиферромагнитных нанокластеров: осцилляции намагниченности, аналогичные блоховским для электрона в кристалле, и соответствующие резонансы в переменном магнитном поле. Эти эффекты относятся к эффектам типа макроскопиче-

ской квантовой когерентности. Показана аналогия в квантовом поведении антиферромагнитных нанокластеров и перехода Джозефсона с достаточно малой емкостью.

Работа поддержана РФФИ (проект 99-02-17830), МНТП (97 - 1071), ФЦП "Интеграция" (К - 0573).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., and Novak H. A. *Nature*, **365**, 14 (1993).
- [2] Barbara B., Thomas L., Lionti F., et al. A. Sulpice, *JMMM*, **200**, 167 (1999); Barbara B. and Gunther L. *Physics World*, **12** (3), 35 (1999).
- [3] Friedman J., Sarachick M. P., Tejada J., Maciejewski J., and Ziolo R. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3820 (1996); Thomas L., Lionti F., Ballou R., et al. *Nature*, **383**, 145 (1996).
- [4] Dobrovitskii V. V. and Zvezdin A. K. *Europhys. Lett.*, **38**(5), 377 (1997); Gunter L., *ibid* **39**, 1 (1997).
- [5] Gard A. *Europhys. Lett.*, **22** (3), 205 (1993); Wernsdorfer W. and Sessoli R. *Science*, **284**, 133 (1999).
- [6] Zvezdin A. K., Dobrovitskii V. V., Harmon B. N., and Katsnelson M. I. *Phys. Rev. B*, **58**, N 22, 14733 (1998).
- [7] Chiolerio A. and Loss D. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 169 (1998).
- [8] Perelomov A. *Generalized Coherent States and Their Applications*, Springer, 1986.
- [9] Klauder J. R. in *Path Integrals, Proceedings of the NATO Advanced Summer Institute*, Ed. by G. J. Papadopoulos and J. T. Devreese (Plenum, New York, 1978).
- [10] Fradkin E. *Field Theories of Condensed Matter Systems* (Addison-Wesley, Redwood City, 1991).
- [11] Звездин А. К. *Письма в ЖЭТФ*, **29**, 605 (1979).
- [12] Звездин А. К., Мухин А. А. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 12, 10 (1981).
- [13] Schon G. and Zaikin A. D. *Physics Reports* 198, Nos. 5-6, 237 (1990).
- [14] Аверин Д. В., Зорин А. Б., Лихарев К. К. *ЖЭТФ*, **88**, 692 (1985).
- [15] Wannier G. H. *Phys. Rev.*, **117**, 432 (1960).
- [16] Caneschi A., Cornia A., Fabretti A., et al. *Chem. En. J.*, **2**, 1379 (1996).

- [17] Taft K. L., Delfs C. D., Papaefthymion G. C., et al. J. Am. Chem. Soc., **116**, 823 (1994).
- [18] Cornia A., Jansen A. G. M., and Affronte M. Phys. Rev. B., **60**(17), 12177 (1999).
- [19] Kothaus J. R. and Jaccarino V. Phys. Lett., **42A**(5), 361 (1973).
- [20] Chandra P., Coleman P., and Larkin A. I. J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 7933 (1990).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 28 сентября 1999 г.