

**Рис. 3.** Структура обменных взаимодействий между ионами молекулярного нанокластера Mn<sub>12</sub>ас от внешнего магнитного поля. □ — Mn<sup>4+</sup> ( $S = 3/2$ ), ○ — Mn<sup>3+</sup> ( $S = 2$ ).

рованы антипараллельно, и в основном состоянии молекулярный кластер имеет суммарный спин  $S = 10$ . Схема обменных взаимодействий внутри кластера приведена на рис. 3. Спиновый гамильтониан молекулярного кластера Mn<sub>12</sub>ас имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\mu H \sum_{i=1}^{12} S_i^z + J_1(S_1S_9 + S_3S_{10} + S_5S_{11} + S_7S_{12}) + \\ & + J_2(S_2S_9 + S_2S_{10} + S_4S_{10} + S_4S_{11} + \\ & + S_6S_{11} + S_6S_{12} + S_8S_{12} + S_8S_9) + \\ & + J_3(S_9S_{10} + S_{10}S_{11} + S_{11}S_{12} + S_9S_{12} + \\ & + S_9S_{11} + S_{10}S_{12}) + J_4(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + \\ & + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_7 + S_7S_8 + S_1S_8). \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно данным работы [14], в основном состоянии молекулярный кластер Mn<sub>12</sub>ас имеет спин  $S_{\Sigma} = 10$ , что является результатом доминирующего антиферромагнитного взаимодействия  $J_1$  (см. рис. 3) между ионами Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. Эти данные согласуются с результатами расчетов, выполненных в приближении функционала локальной плотности [15]. На основе этих данных в работе [16] была разработана схема теории возмущений, позволяющая аналитически рассчитать положение пиков на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля для Mn<sub>12</sub>ас. При  $J_2 = J_3 = J_4 = 0$  переход во внешнем поле от ферромагнитного состояния к ферромагнитному происходит через три квантовых скачка, в каждом из которых спин изменяется на 4. Учет обменных взаимодействий  $J_2$ ,  $J_3$  и  $J_4$  приводит к расщеплению каждого из этих пиков на 4. Согласно экспериментальным данным [17], расщепление центрального пика очень мало. Из этого условия в [17] определены значения обменных констант  $J_1 = 122 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_2 = 60 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_3 = -11,2 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_4 = 30 \text{ см}^{-1}$ . Их значения близки к полученным в [14, 18], но лежат за пределами применимости теории возмущений. Выполненные нами численные расчеты показывают, что ни один из пред-

ложенных ранее наборов обменных констант не позволяет получить приемлемое согласие с экспериментальными данными и нужны дальнейшие теоретические исследования.

#### 4. Заключение

Выполненные в работе совместные теоретические и экспериментальные исследования перестройки спиновой структуры в сильных магнитных полях позволяют существенно уточнить представления о характере обменных взаимодействий в магнитных молекулярных кластерах.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости для нанокластера Mn<sub>6</sub>R<sub>6</sub> нельзя объяснить на основе двухспинового взаимодействия. Учет трехспинового взаимодействия дает удовлетворительное согласие между экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов.

Предложенный набор значений обменных параметров позволяет получить количественное согласие с экспериментальными данными по магнитной восприимчивости молекулярного кластера V<sub>15</sub>, но экспериментальных данных слишком мало для однозначного выбора констант обменного взаимодействия.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости для нанокластера Mn<sub>12</sub>ас согласуются с предсказаниями теории качественно, но не количественно. Нужны дальнейшие теоретические исследования.

#### Список литературы

1. Sessoli R et al. *Nature* **365** 141 (1993)
2. Thomas L et al. *Nature* **383** 145 (1996)
3. Wernsdorfer W, Sessoli R *Science* **284** 133 (1999)
4. Chudnovsky E M, Tejada J *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
5. Kahn O, Martinez C J *Science* **279** 44 (1998)
6. Tejada J et al. *Nanotechnology* **12** 181 (2001)
7. Caneschi A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 2795 (1988)
8. Kostyuchenko V V et al. (submitted to *Phys. Rev. B*)
9. Gagliano E R et al. *Phys. Rev. B* **34** 1677 (1986)
10. Dagotto E *Rev. Mod. Phys.* **66** 763 (1994)
11. Chiorescu I et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 3454 (2000)
12. Звездин А К и др. *ФТТ* **43** 177 (2001)
13. Платонов В В и др. *ФТТ* **44** 2010 (2002)
14. Sessoli R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115** 1804 (1993)
15. Boukhvalov D W et al., cond-mat/0110488
16. Звездин А К, Попов А И *ЖЭТФ* **109** 2115 (1996)
17. Platonov V V et al. (submitted to *Phys. Rev. B*)
18. Raghu C et al. *Phys. Rev. B* **64** 064419 (2001)

PACS numbers: 61.46.+w, 75.50.Xx

#### Субмиллиметровая спектроскопия электронных переходов и макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности в молекулярных нанокластерах

А.А. Мухин, А.С. Прохоров, Б.П. Горшунов,  
А.К. Звездин, В.Д. Травкин, М. Дрессель

Методом субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) в диапазоне частот 3–33  $\text{cm}^{-1}$  проведены комплексные исследования структуры низких энергетических уровней основного мультиплета

© А.А. Мухин, А.С. Прохоров, Б.П. Горшунов,  
А.К. Звездин, В.Д. Травкин, М. Дрессель 2002

$S = 10$  молекулярного нанокластера  $Mn_{12}ac$ , его взаимодействия с окружением и релаксации долгоживущих спиновых состояний. При низких температурах ( $T < 2$  К) обнаружена спектрально неоднородная релаксация спектров пропускания после инверсии внешнего магнитного поля, проявляющаяся в возникновении пика и провала в узких спектральных областях вблизи неоднородно уширенных переходов  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$ . Показано, что это явление обусловлено резонансным туннелированием намагниченности при совпадении энергетических уровней кластера с различным направлением спина. Дано количественное описание обнаруженных явлений с учетом временной эволюции заселенности спиновых состояний, неоднородного уширения электронных переходов и резонансного характера релаксации вследствие термоактивационного туннелирования намагниченности.

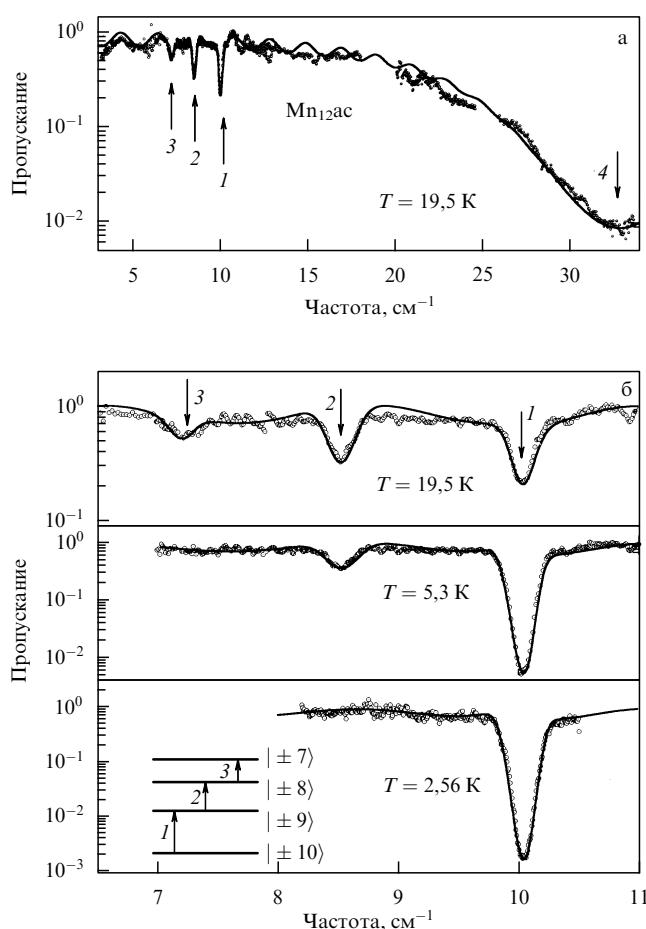
В последнее время молекулярная химия достигла значительных успехов в синтезе больших молекул, содержащих магнитные кластеры переходных металлов [1, 2], которые представляют собой уникальные объекты для исследования физических явлений на мезоскопическом уровне, занимающем промежуточное место между явлениями микроскопического и макроскопического масштабов. Новые материалы, создаваемые на основе макромолекул, имеют очень интересные свойства, такие как бистабильность в масштабе одной молекулы, макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности и др. [2–13]. Исследования магнетизма в этих соединениях открывают новые возможности наномолекулярной инженерии, в частности, для создания элементов магнитной памяти для новых информационных технологий на супермолекулах [14, 15]. Магнитные взаимодействия между кластерами являются очень слабыми, и поэтому такие кристаллы можно рассматривать как совокупность практически невзаимодействующих и идентичных магнитных подсистем.

Примером такого класса соединений, вызывающих наибольший интерес, являются кристаллы  $Mn_{12}O_1(CH_3COO)_16(H_2O)_42CH_3COOH_4H_2O$  (сокращенно  $Mn_{12}$  или  $Mn_{12}ac$ ). При низких температурах данные нанокластеры ведут себя как монодоменные частицы с эффективным магнитным моментом  $20\ \mu_B$ , соответствующим коллективному спину  $S = 10$  двенадцати обменно связанных ионов Mn. Благодаря сильной анизотропии, магнитные моменты замораживаются вдоль или против оси легкого намагничивания нанокластера параллельной оси симметрии 4-го порядка  $C_4$  при температурах ниже высоты энергетического барьера, разделяющего эти состояния. Магнитная анизотропия определяется кристаллическим полем, которое расщепляет основной мультиплет  $S = 10$  и дает практически квазидублетную структуру нижней части спектра с состояниями  $|\pm m\rangle$  за счет преобладания аксиального вклада  $DS_z^2$  с  $D < 0$  в гамильтониане кристаллического поля. Высота энергетического барьера  $\sim 65$  К между низкими состояниями  $|\pm 10\rangle$  определяет термоактивационную релаксацию намагниченности и суперпарамагнитное поведение нанокластеров с понижением температуры [9, 12, 16]. А при более низких температурах ( $T < 3$  К) наблюдается резонансное квантовое туннелирование при совпадении (сближении) в магнитном поле энергетических уровней с  $m = -S$  и  $m = S - n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), которое проявляется в виде характерных скачков на

кривых намагничивания и аномалиях в скорости релаксации намагниченности [2, 3, 12]. Особенностью  $Mn_{12}ac$  является то, что скорость туннелирования между нижними уровнями в отсутствие поперечного поля крайне мала из-за их очень слабого туннельного расщепления. Поэтому релаксация определяется в основном туннелированием между соответствующими термически заселенными возбужденными уровнями, которое по сути дела уменьшает барьер, закорачивая соответствующий путь релаксации. Это так называемый механизм термоактивационного квантового туннелирования (thermal activated tunneling), который, в принципе, характеризуется также законом Аррениуса. При более низких температурах, когда скорость термической релаксации становится сравнимой со скоростью туннелирования, этот режим туннелирования переходит в режим термостимулированного туннелирования (thermal assisted tunneling), в котором закон Аррениуса уже не выполняется, и затем его сменяет режим полного туннелирования между самыми нижними состояниями [8]. Недавние прецизионные магнитные исследования  $Mn_{12}ac$  выявили тонкую структуру туннельных резонансов, связанную с тем, что совпадение различных энергетических уровней происходит не одновременно, а при несколько отличающихся магнитных полях за счет влияния кристаллического поля более высокого порядка [17–19].

Таким образом, особенности спектра и кристаллического поля нанокластера играют важную роль в формировании его магнитных свойств и процессов термоактивационного квантового туннелирования. В этой связи применение спектроскопических методов для изучения нанокластеров представляет особый интерес. Среди них следует отметить электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в сильном магнитном поле (20–25 Тл) [20, 21], неупругое рассеяние нейтронов [22] и использованный недавно нами сравнительно новый метод квазиоптической субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии [23], с помощью которых наблюдалась переходы между различными уровнями в  $Mn_{12}ac$  в равновесном состоянии и были определены основные параметры кристаллического поля. Последний метод позволил также детально исследовать интенсивность и форму линий переходов и установить, что в  $Mn_{12}ac$  и  $Fe_8$  она является гауссовой [24]. Весьма интересным было бы использование спектроскопических методов и для исследования релаксационных процессов. В данном сообщении представлены результаты исследований методом субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии [25, 26] нанокластеров  $Mn_{12}ac$  как в равновесных, так и в неравновесных долгоживущих состояниях, которые впервые позволили спектроскопически наблюдать релаксационные явления, определяемые резонансным туннелированием намагниченности [27].

Нами исследовались поликристаллические образцы  $Mn_{12}ac$ , синтезированные по аналогии с [28] и спрессованные в плоскопараллельные таблетки толщиной  $\sim 1$  мм и диаметром  $\sim 10$  мм. Спектры пропускания измерялись с помощью квазиоптического субмиллиметрового ЛОВ-спектрометра [25, 26] в диапазоне частот  $v = 3–33\text{ cm}^{-1}$  при температурах 1,9–300 К и магнитных полях  $H$  до нескольких тесла. На рисунке 1 приведены примеры полученных спектров пропускания при  $H = 0$ . С понижением температуры в спектрах пропускания возникает ряд линий поглощения (1, 2, 3) при  $v \leqslant 10\text{ cm}^{-1}$ ,



**Рис. 1.** Спектры пропускания плоскопараллельной таблетки ( $d = 1,23$  мм) магнитных нанокластеров Mn<sub>12</sub>ac при  $H = 0$ : (а) в широком диапазоне частот и (б) вблизи электронных переходов в основном мультиплете, расщепленном кристаллическим полем. На вставке — схема низколежащих состояний; отмечены наблюдаемые переходы. Точки — эксперимент, линии — расчет для гауссовой (моды 1, 2, 3) и лоренцевой (мода 4) форм линий (см. текст).

частоты которых остаются практически постоянными, а интенсивности с понижением температуры вначале возрастают для всех мод, а затем для мод 2, 3 уменьшаются и практически исчезают, и в спектрах пропускания при низких температурах остается только самая высокочастотная линия 1 на частоте  $\sim 10$  см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые линии идентифицированы нами как переходы между уровнями основного мультиплета нанокластера  $S = 10$ , расщепленного в кристаллическом поле тетрагональной симметрии, гамильтониан которого есть [20–23]

$$H_{\text{cf}} = D_2 S_z^2 + D_4 S_z^4 + B_4^4 \frac{S_+^4 + S_-^4}{2},$$

где основной вклад определяется аксиальной частью. Высокочастотная линия 1, сохраняющаяся вплоть до самых низких температур, представляет собой переход между основным  $|\pm 10\rangle$  и возбужденным  $|\pm 9\rangle$  дублетами, линия 2 — переход между возбужденными  $|\pm 9\rangle$  и  $|\pm 8\rangle$  дублетами и т.д. (см. вставку на рис. 1б). Частоты наблюдаемых переходов позволяют сразу определить параметры аксиальной части кристаллического поля:  $D_2 = -0,389$  см<sup>-1</sup>;  $D_4 = -7,65 \times 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> [23].

Для более детального определения характеристик переходов (ширины линий, интенсивностей) было проведено моделирование спектров пропускания на основе формул Френеля для пропускания плоскопараллельного слоя [29, 25, 26] с учетом частотной дисперсии магнитной проницаемости

$$\mu^*(v) = \mu'(v) + i\mu''(v)$$

в области переходов, определяемых либо лоренцевой

$$\mu^*(v) = 1 + \sum_{k=1}^3 \frac{\Delta\mu_k v_k^2}{v_k^2 - v^2 + iv\Delta\nu_k}, \quad (1)$$

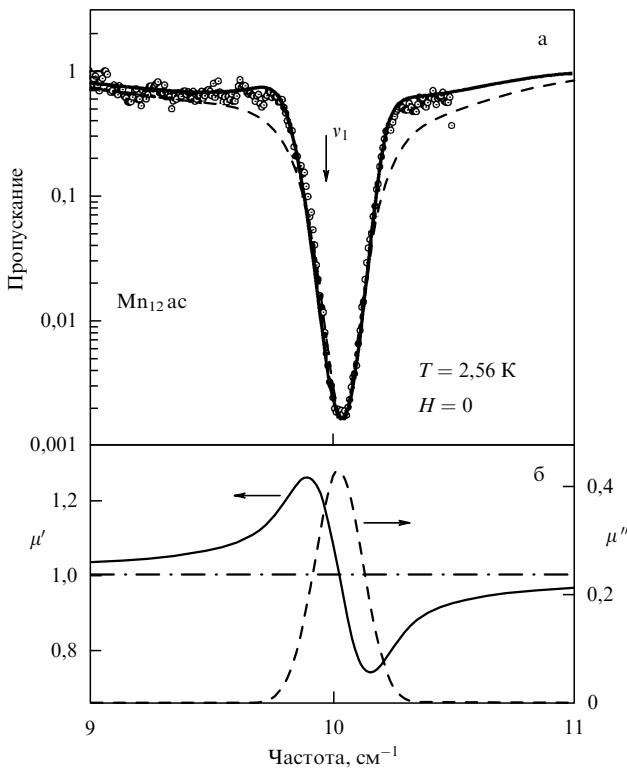
либо гауссовой

$$\begin{aligned} \mu''(v) = v \left( \frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \sum_{k=1}^3 \Delta\mu_k & \left\{ \exp \left[ -\frac{(v - v_k)^2}{2\sigma_k^2} \right] + \right. \\ & \left. + \exp \left[ -\frac{(v + v_k)^2}{2\sigma_k^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\mu'(v) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{v_1 \mu''(v_1)}{v_1^2 - v^2} dv_1 \quad (2b)$$

формами линий. Здесь  $v_k$  есть резонансные частоты линий,  $\Delta\nu_k$  ( $\sigma_k$ ) — лоренцевы (гауссовые) ширины линий и  $\Delta\mu_k$  — вклады мод в статическую магнитную проницаемость, определяющие интенсивность линий. Выражение (2б) определяет действительную часть магнитной восприимчивости через минимум с помощью соотношения Крамерса–Кронига. Результаты описания спектров пропускания в области перехода  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$  на основе данных альтернативных моделей (1) и (2) (рис. 2а) наглядно демонстрируют, что форма линии наблюдаемых электронных переходов является гауссовой. Это указывает, что ширина линии определяется случайными (гауссовыми) распределениями внутрикристаллических взаимодействий, в частности, внутренних магнитодипольных и сверхтонких полей, а также небольшим разбросом кристаллического поля, связанным со случайными локальными напряжениями в кристаллите. Величина гауссовой ширины линии (дисперсии) составляет для моды 1  $\sigma_1 \approx 0,1$  см<sup>-1</sup> (0,107 Тл), а полная ширина, соответствующая полувысоте линии, —  $\Delta\nu_1 = 2(2\ln 2)^{1/2}\sigma_1 \approx 2,35\sigma_1 \approx 0,235$  см<sup>-1</sup> (0,252 Тл). Ширины остальных переходов между возбужденными состояниями составляют примерно ту же самую или немного меньшую величину. Такие же гауссовые формы линий переходов наблюдались и в нанокластерах Fe<sub>8</sub> [24]. Детальные исследования различных вкладов в неоднородное уширение переходов (распределение дипольных полей, g-фактора, кристаллического поля) были проведены недавно методом ЭПР для Mn<sub>12</sub>ac и Fe<sub>8</sub> в работе [30]. Они, в частности, выявили важную роль распределения кристаллического поля, обусловленного локальными напряжениями. Отметим, что обсуждаемые механизмы уширения линий электронных переходов могут также оказаться существенными и в процессах связанных с резонансным туннелированием намагниченности в нанокластерах.

Рассчитанные на основе найденных параметров кристаллического поля температурные зависимости величин вкладов мод  $\Delta\mu_k(T)$  хорошо согласуются с соответст-

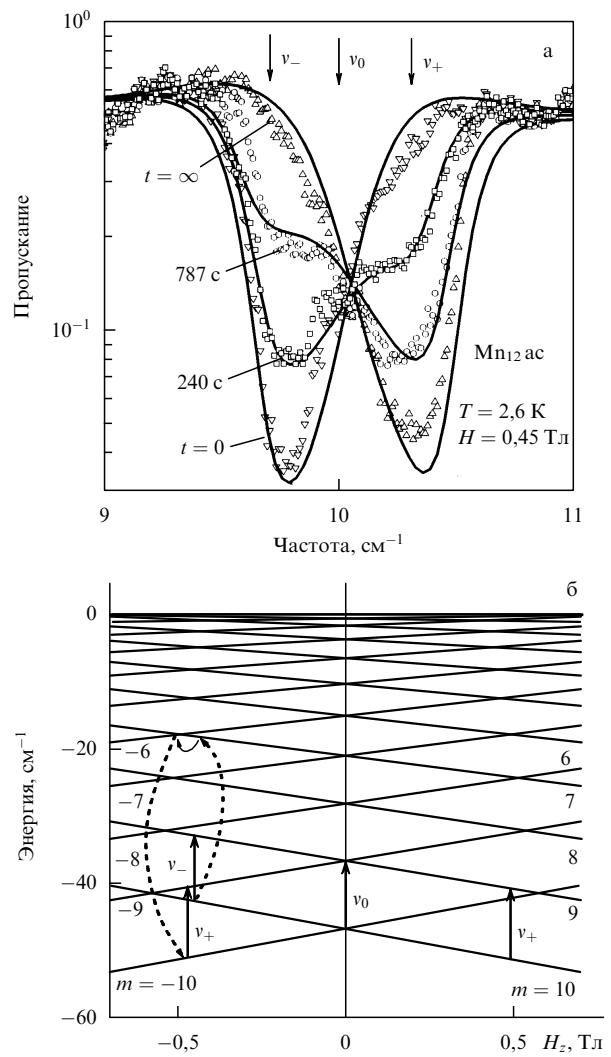


**Рис. 2.** Спектр пропускания Mn<sub>12</sub>ас вблизи переходов  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$  при  $H = 0$ , иллюстрирующий (а) описание линии поглощения гауссовой (сплошная кривая) и лоренцевой (штриховая кривая) формами линии и (б) соответствующую дисперсию комплексной магнитной проницаемости для гауссовой формы линии.

вующими вкладами, найденными путем непосредственного моделирования спектров пропускания, что является независимой проверкой правильности полученных результатов, учитывая отсутствие дополнительных подгночных параметров (более подробно см. [23]). Отметим, что отсутствие каких-либо дополнительных линий выше  $10\text{ cm}^{-1}$  на суммарных частотах  $v_i + v_j$ , которые могли бы соответствовать запрещенным переходам с  $|\Delta m| > 1$ , также подтверждает приведенную выше структуру квантовых состояний Mn<sub>12</sub>ас. Интересным фактом является наблюдаемая нами в высокочастотной части спектров пропускания ( $v \geq 33\text{ cm}^{-1}$ ) широкая полоса поглощения, которая может быть связана с переходами на возбужденные мультиплеты с  $S \neq 10$ . Подобные переходы наблюдались в Mn<sub>12</sub>ас с помощью неупругого рассеяния нейтронов на частотах  $\sim 40$  и  $70\text{ cm}^{-1}$  [22]. В связи с тем, что при  $q = 0$  такие переходы запрещены по спину, возникает вопрос о механизмах их разрешения, который требует дальнейших исследований.

Обратимся теперь к спектроскопическим свойствам Mn<sub>12</sub>ас в неравновесных долгоживущих состояниях и соответствующим релаксационным явлениям. Такие состояния в наших экспериментах создавались путем охлаждения образца до температур 3–1,8 К в постоянном магнитном поле, перпендикулярном направлению распространения излучения, а затем быстрого ( $\leq 1$  мин) инвертирования направления поля на противоположное. Абсолютная величина поля при этом не изменялась. На рисунке 3а приведены примеры эволюции во времени спектров пропускания при температуре  $T = 2,6$  К для поля 0,45 Тл. В исходном равновесном состоянии поле,

расщепляя основной  $|\pm 10\rangle$  и возбужденный  $|\pm 9\rangle$ ; дублеты, приводят к неоднородному уширению линии в поликристаллическом образце и смещению частоты перехода вправо от исходной линии  $v_0(H = 0) \approx 10\text{ cm}^{-1}$  до величины  $v_+ \sim 10,3\text{ cm}^{-1}$ . При последующей инверсии поля, как видно из рис. 3а, происходит смещение резонансной частоты в противоположную сторону от исходной линии  $v_0$  до величины  $v_- \sim 9,8\text{ cm}^{-1}$ . Этот спектр соответствует начальному моменту времени  $t = 0^+$ , начиная с которого спектры начинают релаксировать и интенсивность линии  $v_-$  уменьшается, а линии  $v_+$  увеличивается. По истечении некоторого времени линия  $v_-$  полностью исчезает, а исходная линия  $v_+$  восстанавливается. Поскольку время записи спектров ( $\sim 30$  с)



**Рис. 3.** (а) Эволюция спектров пропускания плоскопараллельной таблетки ( $d = 1,39$  мм) Mn<sub>12</sub>ас при инверсии магнитного поля, перпендикулярному направлению излучения, от значения  $+0,45$  Тл до  $-0,45$  Тл. Точки — эксперимент, линии — расчет с эффективным временем релаксации  $\tau = 600$  с. Стрелками показаны положения линий поглощения при  $H = 0$  и  $\pm 0,45$  Тл. (б) Схема энергетических уровней Mn<sub>12</sub>ас в магнитном поле, параллельном легкой оси,  $H \parallel C_4$ . Вертикальными стрелками отмечены переходы  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$  до и после инверсии поля. Круглые стрелки иллюстрируют один из возможных релаксационных путей перехода Mn<sub>12</sub>ас из метастабильного состояния в основное, включающий термоактивационные переходы на возбужденные состояния и туннелирование между совпадающими уровнями.

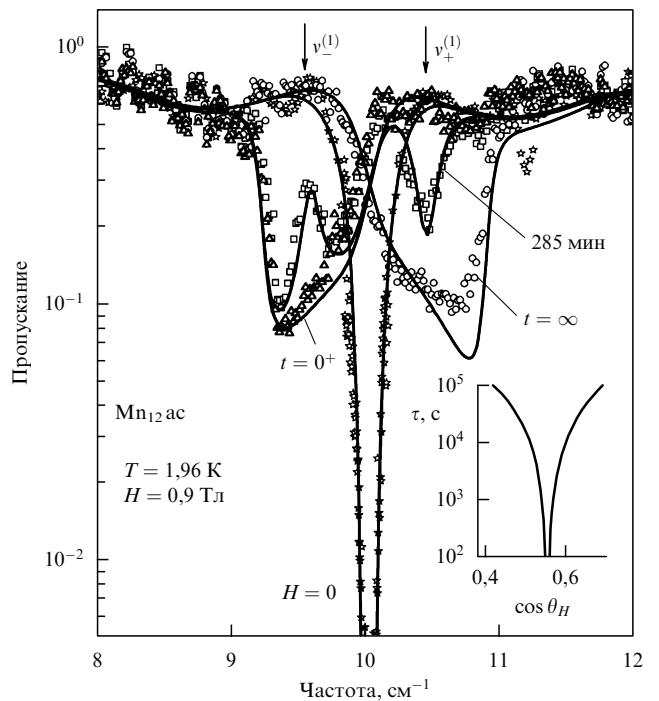
мало по сравнению с их общим временем релаксации ( $\sim 1000$  с), то можно пренебречь изменениями спектров в процессе измерения и рассматривать этот процесс как мгновенный.

Наблюдаемое поведение спектров интерпретируется следующим образом. В кристаллическом и внешнем магнитном полях квантовые состояния  $Mn_{12}ac$  определяются гамильтонианом

$$H_{\text{eff}} = D_2 S_z^2 + D_4 S_z^4 + B_4^4 \frac{S_+^4 + S_-^4}{2} - g\mu_B \mathbf{SH}. \quad (3)$$

Соответствующий энергетический спектр (рис. 3б) при  $H \ll H_A \approx 8$  Тл определяется в основном компонентой поля  $H_z$ , совпадающей с легкой осью  $C_4$ :  $E_m \approx D_2 m^2 + D_4 m^4 - g\mu_B m H_z$ , где  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm 10$ . При достаточно низких температурах и  $H_z > 0$  ( $H_z < 0$ ) заселенным является только одно состояние  $|+10\rangle$  ( $-10\rangle$ ). Поэтому должен иметь место один переход  $|+10\rangle \rightarrow |+9\rangle$  на частоте  $v_+ = v_0 + g\mu_B H_z > v_0$  ( $H_z > 0$ ), который и наблюдается в спектрах пропускания в равновесном состоянии (рис. 3а). После инвертирования поля ( $H_z < 0$ ) происходит перестройка спектра, и частота перехода  $|+10\rangle \rightarrow |+9\rangle$  уменьшается до значения  $v_- = v_0 - g\mu_B |H_z| < v_0$ . Это соответствует наблюдаемому на рис. 3а смещению частоты линии с  $\sim 10,3$  до  $\sim 9,8$  см $^{-1}$ . Поскольку после инверсии поля состояние  $|+10\rangle$  становится метастабильным, оно релаксирует к новому основному состоянию  $-10\rangle$ . С ростом заселенности последнего в спектрах пропускания появляется новая мода, соответствующая переходу  $-10\rangle \rightarrow -9\rangle$  с частотой  $v_+ = v_0 + g\mu_B |H_z| > v_0$  ( $H_z < 0$ ), а интенсивность низкочастотной моды  $v_-$  уменьшается (рис. 3а). По истечении некоторого времени восстанавливается исходный спектр с одной линией  $v_+ > v_0$ , которая теперь соответствует переходу  $-10\rangle \rightarrow -9\rangle$  и основному состоянию с противоположной ориентацией намагниченности. Приведенная выше картина, строго говоря, соответствует поведению монокристаллического образца (или одного кристаллита) в поле. В поликристаллическом образце необходимо провести соответствующее усреднение по всем направлениям кристаллитов, которое, однако, не меняет качественной стороны рассмотренной картины.

Обратимся теперь к результатам для более низких температур (1,96 К) и больших полей (0,9 Тл), которые демонстрируют новые особенности релаксации спектров (рис. 4). Видно, что в этом случае релаксация после инверсии магнитного поля происходит "неоднородно" по спектру и сильно зависит от частоты. На фоне общего замедления (практически отсутствия) релаксации наблюдаются две области, локализованные при  $v_-^{(1)} = 9,57(2)$  см $^{-1}$  и  $v_+^{(1)} = 10,47(2)$  см $^{-1}$ , вблизи которых только и происходит относительно быстрая релаксация пропускания. Причем на частоте  $v_-^{(1)}$  образуется пик пропускания, а на частоте  $v_+^{(1)}$  — минимум. Причину этого явления мы связываем с резонансным квантовым туннелированием в тех кристаллитах в поликристаллическом образце  $Mn_{12}ac$ , ориентация которых относительно внешнего поля заданной величины соответствует первому совпадению уровней. Как известно [3], оно происходит приблизительно при  $H_z^{(1)} \approx 0,45$  Тл, что соответствует частотам  $v_{\pm}^{(1)} = v_0 \pm g\mu_B H_z^{(1)}$ , которые хорошо согласуются с наблюдаемыми положениями провала и



**Рис. 4.** Эволюция спектров пропускания  $Mn_{12}ac$  при  $T = 1,96$  К и инверсии магнитного поля от значения  $+0,9$  Тл до  $-0,9$  Тл. Отмеченные стрелками пик  $v_-^{(1)}$  и провал  $v_+^{(1)}$  пропускания обусловлены резонансным туннелированием для той части кластеров  $Mn_{12}ac$ , в которых происходит совпадение энергетических уровней состояний с различными направлениями спина. Точки — эксперимент, линии — расчет с эффективным временем релаксации  $\tau$ , резонансным образом зависящим от ориентации  $\theta_H$  легкой оси кристаллита относительно внешнего поля в поликристаллическом образце. Зависимость  $\tau(\theta_H)$  показана на вставке; центральная узкая линия соответствует  $H = 0$ .

пика пропускания. Кроме того, учитывая, что поле

$$H_z^{(1)} = - \frac{D_2 + D_4 [m^2 + (m-1)^2]}{g\mu_B}$$

и соответствующие частоты  $v_{\pm}^{(1)}$  зависят от номера совпадающих уровней квантовых состояний  $|m\rangle$  и  $| -m+1\rangle$  ( $m = 1, 2, \dots, 9, 10$ ) за счет небольшого вклада аксиальной анизотропии 4-го порядка  $D_4$ , можно конкретизировать возбужденные состояния кластера, через которые происходит основной процесс термоактивационного туннелирования при заданных температуре и поле. Отметим, что наблюдаемые эффекты, связанные с образованием в спектрах пропускания туннельного провала (пика), имеют некоторую аналогию со спектральным "выжиганием" провала (дыры) в диэлектриках (см., например, [31]) и в нашем случае обусловлены образованием "дыры" в угловом распределении намагниченности, положение которой определяется условием совпадения уровней для части кристаллитов в поликристаллическом образце.

Для количественного анализа наблюдаемых релаксационных явлений мы вычислили эффективную магнитную проницаемость поликристаллического образца с учетом а) неравновесной и зависящей от времени заселенности квантовых состояний кластера и б) неоднородного уширения переходов  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$  в магнитном поле. Рассмотрим вначале магнитную проницаемость  $\mu(v, t)$  одного кристаллита в неравновесном состоянии,

которое будем характеризовать нормированными заселенностями  $\rho_m(t)$  состояний  $|m\rangle$ , т.е. диагональными элементами соответствующей матрицы плотности, удовлетворяющими условию

$$\sum \rho_m(t) = 1.$$

Обобщая равновесную магнитную проницаемость, использованную выше, можно представить интересующие нас поперечные компоненты магнитной проницаемости с учетом состояний  $m = \pm 10, \pm 9$  в виде

$$\begin{aligned} \mu_{xx}(t) &= \mu_{yy}(t) = \mu_{\perp}(t) = \\ &= 1 + \Delta\mu^+(t)R^+(v) + \Delta\mu^-(t)R^-(v) \equiv \\ &\equiv 1 + \Delta\mu_0 \left[ \frac{v_0}{v_+}(\rho_{10} - \rho_9)R^+(v) + \frac{v_0}{v_-}(\rho_{-10} - \rho_{-9})R^-(v) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta\mu^{\pm}(t)$  — зависящий от времени вклад переходов в статическую проницаемость, который при  $H = 0$  и  $T = 0$  равен

$$\begin{aligned} \Delta\mu_0 &= 4\pi\chi_{\perp}^0 = 8\pi\rho Ng^2\mu_B^2 \frac{|\langle 10|S_{x,y}|9\rangle|^2}{v_0}, \\ R_{\pm}(v) &= \frac{v_{\pm}^2}{v_{\pm}^2 - v^2 + iv\Gamma_{\pm}} \end{aligned}$$

— величина, определяющая форму линии, которая здесь для простоты полагается лоренцевой ( $v_{\pm} = E_{\pm 9} - E_{\pm 10} = v_0 \pm g\mu_B H_z$  — резонансные частоты переходов  $|\pm 10\rangle \rightarrow |\pm 9\rangle$  в поле,  $N$  — число молекул в одном грамме,  $\rho$  — плотность образца). В равновесном состоянии

$$\rho_m(t \rightarrow \infty) \equiv \rho_m^{\infty} = \frac{\exp(-\beta E_m)}{Z},$$

где  $Z = \sum \exp(-\beta E_m)$ ,  $\beta = 1/k_B T$ .

В общем случае зависимость от времени величин  $\rho_m(t)$  определяется кинетическими уравнениями для всех 21 состояний мультиплета, которые анализировались для Mn<sub>12</sub>ас в работах [32–34]. Для интересующей нас наиболее медленной части релаксационных процессов их можно свести к одному простому уравнению для разности заселенностей основного состояния  $\Delta\rho = \rho_{10} - \rho_{-10}$  с эффективным временем релаксации  $\tau$ :

$$\frac{d\Delta\rho}{dt} = -\frac{\Delta\rho - \Delta\rho^{\infty}}{\tau}, \quad (5)$$

где

$$\Delta\rho^{\infty} \equiv \rho_{10}^{\infty} - \rho_{-10}^{\infty} = \frac{\exp(-\beta E_{10}) - \exp(-\beta E_{-10})}{Z}$$

представляет собой равновесную разность заселенностей для инвертированного магнитного поля ( $\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$ ). Решение этого уравнения для начального условия  $\Delta\rho(0) \equiv \Delta\rho^0 = -\Delta\rho^{\infty}$ , соответствующего неравновесному состоянию, получаемому после быстрой инверсии поля, дает

$$\Delta\rho(t) = \Delta\rho^{\infty} \left[ 1 - 2 \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right]$$

и определяет требуемые разности заселенностей в (4):

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\pm}(t) &\equiv \rho_{\pm 10}(t) - \rho_{\pm 9}(t) = \Delta\rho_{\pm}^{\infty} + \\ &+ (\Delta\rho_{\pm}^0 - \Delta\rho_{\pm}^{\infty}) \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\pm}^0 &= \left\{ 1 \mp \Delta\rho^{\infty} [1 + \exp(-\beta v_{\mp})] \right\} \times \\ &\times \frac{1 - \exp(-\beta v_{\pm})}{2 + \exp(-\beta v_{+}) + \exp(-\beta v_{-})}, \\ \Delta\rho_{\pm}^{\infty} &\equiv \rho_{\pm 10}^{\infty} - \rho_{\pm 9}^{\infty} = \frac{\exp(-\beta E_{\pm 10}) - \exp(-\beta E_{\pm 9})}{Z}. \end{aligned}$$

Все величины в (6) относятся к инвертированному полю. При получении этих результатов предполагалось, что состояния  $|\pm 10\rangle$  и  $|\pm 9\rangle$  находятся в равновесии друг с другом:  $\rho_{\pm 9} = \rho_{\pm 10} \exp(-\beta v_{\pm})$ . Для достаточно низких  $T$ , когда  $\rho_{\pm 9}$  пренебрежимо мало, выражение (6) упрощается:

$$\Delta\rho_{\pm}(t) \approx \rho_{\pm 10}(t) \approx \rho_{\pm}^{\infty} + (\rho_{\mp}^{\infty} - \rho_{\pm}^{\infty}) \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right).$$

Для приложения этих результатов к поликристаллическому образцу, усредняя магнитную проницаемость для отдельных кристаллитов (4) по различным направлениям их легкой оси  $\theta_H$  относительно поля, окончательно имеем

$$\mu_{\perp}^{\text{eff}}(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \mu_{\perp}(v, t, \theta_H) (1 + \cos^2 \theta_H) \sin \theta_H d\theta_H. \quad (7)$$

Полученная эффективная проницаемость использовалась далее для моделирования спектров пропускания. Прежде всего отметим, что  $\mu_{\perp}^{\text{eff}}(v, t)$  позволяет описать наблюдаемое неоднородное уширение переходов и изменение формы линии в магнитном поле в исходных и конечных стационарных (равновесных) состояниях, соответствующих  $t = 0^-$  и  $t = \infty$ , а также перестройку спектра непосредственно в начальный момент ( $t = 0^+$ ) после инверсии поля (рис. 3 и 4), причем с использованием тех же значений частоты, ширины и вклада, которые получены для  $H = 0$  ( $v_0 = 10,02 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma = 0,182 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\mu_0 = 0,01065$  при  $T = 2,6 \text{ К}$ ). Для учета небольшой асимметрии спектров относительно  $v_0$ , наблюданной при инверсии поля, мы учли небольшую добавку к внешнему полю от внутренних дипольных полей  $\lambda M \approx 0,04-0,05 \text{ Тл}$ , где  $M$  — намагниченность Mn<sub>12</sub>ас.

Рассмотрим теперь эволюцию спектров в нестационарных состояниях, которые существенным образом определяются временем релаксации  $\tau = \tau(\theta_H, H, T)$ . При  $T = 2,6 \text{ К}$  и небольшом внешнем поле релаксация спектров, в принципе, описывается временем релаксации  $\tau$ , не зависящим от  $\theta_H$  (рис. 3а) и в этом случае заселенности  $\rho_m$  зависят экспоненциально от времени. Однако при  $\tau = \text{const}$  происходит заметное отклонение зависимости  $\rho_m(t)$  от экспоненциальной с увеличением поля, связанное с проявлением распределения времен релаксации в поликристаллическом образце, т.е. зависимостью от  $\theta_H$ . Эти эффекты проявляются еще сильнее при  $T = 1,96 \text{ К}$  в поле  $H = 0,9 \text{ Тл}$ , когда фактически мы имеем дело с резонансной зависимостью времени релаксации от  $\theta_H$  вследствие резонансного туннелирования. Рассмотрим этот вопрос более подробно, опираясь на недавние теоретические исследования термоактивацион-

ных релаксационных процессов в Mn<sub>12</sub>ас, выполненных с учетом спин-фононного взаимодействия и резонансного туннелирования через возбужденные состояния [32–34]. В общем случае релаксация в такой многоуровневой системе определяется совокупностью всевозможных релаксационных путей по всем возбужденным состояниям и требует численного анализа. Ограничивааясь резонансным поведением  $\tau(\theta_H, H, T)$  вблизи первого совпадения (ближения) уровней  $m$  и  $m' = -m + 1$ , мы воспользуемся простой моделью [33, 34], в рамках которой время релаксации определяется суммой

$$\tau \approx \tau_{S,m} + \tau_{mm'} + \tau_{m',-S},$$

где

$$\tau_{S,m} \approx \tau_{m',-S} \approx \frac{\exp(\beta E_{m+1})}{Z_S} \frac{1}{W_{mm}}, \quad n = m \pm 1, \quad m = \pm 2$$

— времена релаксации для переходов  $S \rightarrow m$  и  $m' \rightarrow -S$ , соответственно,  $W_{mn}$  — вероятность перехода  $n \rightarrow m$ , определяемая спин-фононным взаимодействием,

$$Z_S = \exp(\beta E_S) + \exp(\beta E_{-S}).$$

Величина

$$\tau_{mm'} = \frac{\exp(\beta E_m)}{Z_S} \frac{1}{\Gamma_{mm'}}$$

представляет собой время релаксации туннельного перехода  $m \rightarrow m'$ , где

$$\Gamma_{mm'} = \frac{E_{mm'}^2 (W_m + W_{m'})}{4(E_m - E_{m'})^2 + \hbar^2 (W_m + W_{m'})^2}$$

— скорость перехода между состояниями  $m$  и  $m'$ ,  $E_{mm'}$  — туннельное расщепление уровней  $m$  и  $m'$ ,

$$W_m = \sum_n W_{nm}$$

— ширина уровня  $E_m$ , определяемая спин-фононным взаимодействием, а уровни  $E_m$  определены выше. Полагая  $W_m + W_{m'} \approx 2W_{mm+1} = 2W_{ph}$  и рассматривая величины  $W_{ph}$  и  $E_{mm'} \equiv E_T$  как варьируемые параметры, мы провели моделирование спектров пропускания с учетом резонансного поведения  $\tau(\theta_H)$  (вставка на рис. 4), что позволило описать их наблюдаемую эволюцию при  $T = 1,96$  К (см. рис. 4) и оценить величины  $E_T \approx 0,0025$  см<sup>-1</sup> и  $W_{ph} \approx 5 \times 10^8$  с<sup>-1</sup>. При этом наблюдаемые положения провала и пика  $v_{\pm}^{(1)}$  локализуют возбужденные состояния, через которые осуществляется туннелирование, на значениях  $m = 7$  и  $m' = -6$  (или  $m = 6$  и  $m' = -7$ ) или, по крайней мере, близких к ним значениях с учетом погрешности определения  $v_{\pm}^{(1)}$ . Строго говоря, следовало бы одновременно учитывать несколько релаксационных путей, которые дают, соответственно, несколько близколежащих резонансов  $\tau(\theta_H)$ . Это подтверждают проведенные нами расчеты  $\tau(\theta_H)$  на основе численного решения кинетических уравнений для всех 21 состояний основного мультиплета Mn<sub>12</sub>ас, которые показывают также, что с ростом  $m$  резонансные провалы в  $\tau(\theta_H)$  сильно сужаются и падают по амплитуде. Они имеют лоренцеву форму и эффективную ширину  $\Gamma_{eff} \sim \max[E_{mm'}, \hbar(W_m + W_{m'})]$ , т.е. определяемую либо туннельным расщеплением, либо шириной переходов за счет спин-решеточного взаимодействия. Однако в условиях неоднородного уширения уровней, характеризуемого дисперсией  $\sigma$ , форма резонансов

может стать гауссовой при  $\sigma \gg \Gamma_{eff}$  и соответствующем усреднении. Действительно, ширина линии переходов  $m \rightarrow n$ , обусловленная спин-решеточным взаимодействием  $\Gamma_{mn}^{ph} = \hbar(W_m + W_n)$  и определяющая скорость туннелирования  $\Gamma_{mm'}$ , составляет  $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>, что существенно меньше реальной ширины, связанной с неоднородным уширением. Поэтому при  $E_{mm'} > \hbar(W_m + W_{m'})$  ширина и форма резонансов в  $\tau(\theta_H)$  будет лоренцевой при  $E_{mm'} > \sigma$  и гауссовой в обратном случае. Однако в поликристаллическом образце отмеченная тонкая резонансная структура в  $\tau(\theta_H)$ , по-видимому, сильно размазывается, и ее проявление в релаксации спектров пропускания может быть сильно подавленным. Эти вопросы будут рассмотрены в отдельной публикации.

Таким образом, на основе одного метода — субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии — проведены исследования как структуры нижних энергетических уровней нанокластера Mn<sub>12</sub>ас и его взаимодействия с окружением (частоты, ширины и форма линий электронных переходов), так и релаксации долгоживущих спиновых состояний внутри основного мультиплета кластера. При низких температурах ( $T < 2$  К) обнаружена спектрально неоднородная релаксация, проявляющаяся в образовании туннельного провала в одной части спектра пропускания и соответственно возникновении пика в другой. Показано, что обнаруженный эффект обусловлен резонансным туннелированием намагниченности для той части кластеров Mn<sub>12</sub>ас, в которых происходит совпадение энергетических уровней состояний с противоположным направлением спина. Предложена теоретическая модель, позволяющая количественно описать обнаруженные явления с учетом временной эволюции заселенности спиновых состояний, неоднородного уширения электронных переходов и резонансного характера релаксации вследствие туннелирования намагниченности.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 02-02-16597), Программы РАН "Квантовая макрофизика" и Deutsche Forschungsgemeinschaft.

## Список литературы

1. Sessoli R et al. *Nature* **365** 141 (1993)
2. Gatteschi D et al. *Science* **265** 1054 (1994)
3. Thomas L et al. *Nature* **383** 145 (1996)
4. Friedman J R et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 3830 (1996)
5. Hernandez J M et al. *Europhys. Lett.* **35** 301 (1996)
6. Hartmann-Boutron F, Politi P, Villain J *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 2577 (1996)
7. Barbara B, Gunther L *Phys. World* **12** (3) 35 (1999)
8. Caneschi A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 182 (1999)
9. Barbara B et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 167 (1999)
10. Wernsdorfer W, Sessoli R *Science* **284** 133 (1999)
11. Sangregorio C et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4645 (1997)
12. Lioni F et al. *J. Appl. Phys.* **81** 4608 (1997)
13. Звездин А К *Природа* (12) 11 (2000); Звездин А К, Звездин К А, *Природа* (9) 9 (2001)
14. Leuenberger M N, Loss D *Nature* **410** 789 (2001)
15. Tejada J et al. *Nanotechnology* **12** 181 (2001)
16. Paulsen C et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **140**–**144** 379 (1995)
17. Chiorescu I et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 4807 (2000)
18. Bokacheva L, Kent A D, Walters M A *Phys. Rev. Lett.* **85** 4803 (2000)
19. Zhong Y et al. *Phys. Rev. B* **62** R9256 (2000)
20. Barra A L, Gatteschi D, Sessoli R *Phys. Rev. B* **56** 8192 (1997)
21. Hill S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 2453 (1998)
22. Hennion M et al. *Phys. Rev. B* **56** 8819 (1997); Mirebeau I et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 628 (1999)
23. Mukhin A A et al. *Europhys. Lett.* **44** 778 (1998); *Physica B* **284**–**288** 1221 (2000)

24. Mukhin A et al. *Phys. Rev. B* **63** 214411 (2001)
25. *Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела* (Труды ИОФАН, Т. 25, Под ред. Г В Козлова) (М.: Наука, 1990)
26. Kozlov G V, Volkov A A, in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Topics in Appl. Phys., Vol. 74, Ed. G Grüner) (Berlin: Springer, 1998) p. 51
27. Dressel M et al., cond-mat/0110340 (v1)
28. Sessoli R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115** 1804 (1993)
29. Born M, Wolf E *Principles of Optics* 7th ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999)
30. Park K et al. *Phys. Rev. B* **65** 014426 (2002); Hill S et al. *Phys. Rev. B* **65** 224410 (2002)
31. *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Hole Burning and Related Spectroscopies* (Ed. J-P Galaup); *J. Lumin.* **86** (2000)
32. Garanin D A, Chudnovsky E M *Phys. Rev. B* **56** 11102 (1997)
33. Leuenberger M N, Loss D *Phys. Rev. B* **61** 1286 (2000)
34. Pohjola T, Schoeller H *Phys. Rev. B* **62** 15026 (2000)

PACS numbers: 75.10.Jm, 75.50.Ee

## Дефекты спин-щелевых магнетиков: многоспиновые кластеры

А.И. Смирнов, В.Н. Глазков

### 1. Введение

Одномерные спиновые цепочки с гейзенберговским антиферромагнитным обменом обладают синглетным основным состоянием с сильными квантовыми спиновыми флуктуациями, при этом магнитный порядок отсутствует и среднее значение проекции спина на узле равно нулю. Основное состояние цепочки из спинов "единица" отделено от возбужденных триплетных состояний энергетической щелью (так называемая "халдейновская" щель) [1]. Однородная цепочка спинов "одна вторая" обладает бесщелевым спектром [2], а димеризованная (альтернированная) цепочка обладает спиновой щелью [3]. Магнитная длина корреляции в спин-щелевых системах конечна. Спин-щелевые состояния устойчивы по отношению к слабому межцепочечному обмену или анизотропии, в то время как цепочки с бесщелевым спектром упорядочиваются под действием слабого межцепочечного обмена. Спиновые цепочки реализуются в кристаллах, содержащих магнитные ионы, расположенные таким образом, что обменное взаимодействие вдоль цепочек значительно превосходит обмен в поперечных направлениях. Димеризация спиновых цепочек может быть обусловлена кристаллической структурой, а также может самопроизвольно возникать вследствие спин-пайерловского перехода в кристаллах, содержащих цепочки спинов  $S = 1/2$ . Ниже температуры спин-пайерловского перехода димеризация возникает вследствие выигрыша в обменной энергии [4]. При низких температурах магнитная восприимчивость спин-щелевых систем "вымерзает", и эти кристаллы, содержащие магнитные ионы в каждой ячейке, становятся практически немагнитными.

Введение примесей в квантово-разупорядоченную магнитно-одномерную систему приводит к локальному разрушению синглетного спин-щелевого состояния вблизи атомов примеси и восстановлению в окрестности дефекта локального антиферромагнитного порядка. Таким образом, в окрестности дефекта возникает кластер из антиферромагнитно-коррелированных спинов основной матрицы. Внутри кластера существуют нену-

левые средние проекции спинов магнитных ионов, и кроме того, кластер имеет полный магнитный момент. Вдали от атомов примеси, на расстоянии, превышающем несколько длин корреляции, локальные моменты уменьшаются, и антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. Таким образом, при малых концентрациях примеси и достаточно высокой температуре спиновые кластеры оказываются изолированными друг от друга разупорядоченными областями слабовозмущенной спин-щелевой матрицы. При достаточно низкой температуре в спин-щелевых системах с примесями устанавливается дальний антиферромагнитный порядок за счет перекрытия крыльев кластеров и слабого межцепочечного обмена [5–8]. О многоспиновой природе магнитных дефектов, образующихся вблизи атомов примеси, свидетельствует, например, аномальное значение  $g$ -фактора спиновых кластеров, образующихся в спин-пайерловском магнетике  $\text{CuGeO}_3$  при замещении небольшого количества магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  [9, 10]. Аномалия  $g$ -фактора объясняется на основе многоспиновой природы магнитного дефекта. Индуцированный примесями антиферромагнитный порядок интенсивно изучался для спин-пайерловского соединения  $\text{CuGeO}_3$  (см., например, [11, 12]) и недавно был обнаружен в диамагнитно-разбавленном халдейновском магнетике  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [13]. В данной работе мы приводим результаты экспериментального исследования спиновых кластеров, образующихся при замещении магнитных ионов диамагнитными в халдейновском магнетике  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , а также о фазовом расслоении, возникающем при индуцированном примесями упорядочении в спин-пайерловском и халдейновском магнетиках.

### 2. Спиновые кластеры в диамагнитно-разбавленном халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Интерес к дефектам, образующимся в халдейновском магнетике при диамагнитном разбавлении, которое эквивалентно появлению обрывов спиновых цепочек, связан не только с многоспиновым характером дефектов, но и с гипотезой об эффективном спине кластера, равном  $S = 1/2$  [14]. Данная гипотеза наглядно иллюстрируется численным моделированием Мияшиты и др. [15], которое показало, что ненулевые средние значения проекций спинов во фрагменте спиновой цепочки спинов  $S = 1$  сосредоточиваются вблизи концов фрагмента, значения проекций спинов вблизи обрыва практически не зависят от состояния второго конца фрагмента достаточно длинной цепочки, и сумма проекций спинов, находящихся вблизи конца фрагмента, составляет  $1/2$ . Достаточно длинные отрезки спиновых цепочек обладают двумя экспоненциально близкими уровнями энергии, один из которых синглетный, а второй — триплетный. Таким образом, как по кратности вырождения, так и по возможным значениям проекции полного спина, длинный отрезок цепочки спинов  $S = 1$  должен быть эквивалентен двум степеням свободы со спином  $S = 1/2$ . Концепция эффективного спина  $1/2$  на концах обрванных халдейновских цепочек интенсивно обсуждается и в настоящее время (см., например, обзор [16]).

Изучение спектров парамагнитного резонанса позволяет определить эффективный спин магнитного объекта, поскольку при наличии кристаллографической анизотропии спектр ЭПР оказывается расщепленным для эффек-