



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКА НА ТВЪРДОТО ТЯЛО

Мирослав Пламенов Георгиев

Квантови ефекти в наномагнитни
спинови системи

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен
„Доктор“

Докторска програма: „Физика на кондензираната материя“

Научен ръководител:
проф. дфн Хассан Шамати

Рецензенти:
проф. дфн Николай Тончев (ИФТТ–БАН)
проф. дфн Годор Мишонов (СУ „Св. Климент Охридски“)

София 2019

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен научен семинар на направление „Теория”, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, състоял се на 16.04.2019 година.

www.issp.bas.bg.

ISSP-BAS-2019-PhD027

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 09.07.2019 година от 11:00 часа в зала 300 на Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Г. Наджаков“ – БАН, бул. „Цариградско шосе“ 72, пред научно жури в състав:

1. проф. дфн Хассан Шамати (ИФТТ–БАН)
2. проф. дфн Николай Тончев (ИФТТ–БАН)
3. проф. дфн Тодор Мишонов (СУ „Св. Климент Охридски“)
4. доц. д-р Екатерина Писанова (ПУ „Паисий Хилендарски“)
5. доц. д-р Лъчезар Георгиев (ИЯИЯЕ-БАН)

Предговор

Авторефератът е написан на основата на дисертация съставена от 5 глави, 2 приложения и 170 литературни източника.

Дисертацията е посветена на научни проблеми в областта на наномагнетизма, а именно теоретичното изследване на магнитните свойства на наномагнитни системи. Например, самостоятелни молекулярни магнити и изолирани магнитни единици като съставна част на по-сложни химични съединения. В дисертацията се разглежда влиянието на структурата и вида на междумолекулните връзки в наномагнитните системи върху техните магнитни свойства. За отчитане ролята на тези връзки е разработен метод базиран на теорията на молекулярните орбитали и метода на много-конфигурационното самосъгласувано поле. В рамките на предложения метод са поставени две задачи: Първата включва пълно характеризиране на експериментално наблюдаваните магнитни спектри на изолираните спин една втора тримери, състоящи съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A=Ca, Sr, Pb$). Втората задача касае обяснението на причините за експериментално наблюдаваните необикновени магнитни свойства на молекулярния магнит Ni_4Mo_{12} . Това включва пълен анализ на магнитния спектър, намагнитването и магнитната възприемчивост, както и посочване на причините за наблюдаваните свойства.

В структурата на автореферата влизат 4 параграфа и 69 литературни източника.

Параграф първи включва кратко представяне на наномагнитите в теорията на магнетизма, техните основни свойства и възможни приложения. Обсъжда се ролята на използваните методи и модели. Включен е преглед на основните групи съединения изследвани в дисертацията.

В *Параграф втори* е поместена теорията, стояща в основа на всички проведени изследвания. Описани са използваните методи и модели. Представени са ключови моменти от теорията на нееластичното неутронно разсейване. Представена е теорията на молекулярните орбитали и построеният на нейна основа пост Хартри-Фок метод. Въвежда се използваният микроскопичен хамилтониан.

Параграф трети съдържа пълно описание на магнитните спектри на спин една втора в съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A=Ca, Sr, Pb$). Представени са енергетичните спектри на всяко от трите съединения получени чрез нововъведения хамилтониан и този на Хайзенберг. Показана е съпоставимостта между експеримент и теория.

В *Параграф четвърти* е представено подробно описание на магнитните свойства на молекулярния магнит Ni_4Mo_{12} . Получен е енергетичният му спектър както в отсъствие, така и при наличие на външно приложено магнитно поле. Направени са сравнения между теория и експеримент, касаещи магнитния спектър, намагнитването и магнитната възприемчивост. Дадено е подробно обяснение за наблюдаваните експериментални резултати.

Съдържание

1	Увод	4
2	Използвани методи и модели	8
2.1	Нееластично неутронно разсейване	8
2.2	Теория на молекулярните орбитали	9
2.3	Пост Хартри-Фок метод	10
2.3.1	Пълен хамилтониан	11
2.3.2	Енергетичен спектър	12
2.4	Ефективен спинов Хамилтониан	13
3	Магнитни спектри на съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ при (A=Ca, Sr, Pb)	17
3.1	Спектър на енергията	17
3.2	Интензитети на неутронно разсейване	18
3.3	Заклучение	19
4	Магнитни свойства на молекулярния магнит Ni_4Mo_{12}	21
4.1	Спектър на енергията	22
4.2	Интензитети на неутронно разсейване	23
4.3	Намагнитване и магнитна възприемчивост	25
4.4	Заклучение	26
	Основни резултати	29
	Публикации, конференции и проекти	30
	Литература	32

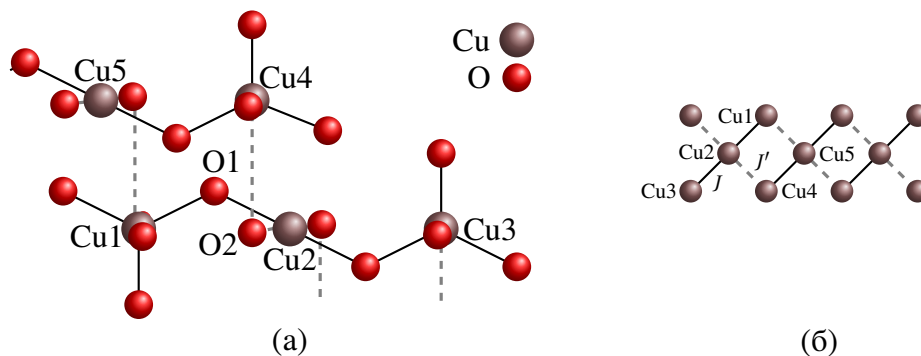
1 Увод

Орбиталните и спиновите моменти на електроните са пряко свързани с механизма на образуване на междуатомни връзки и следователно стоят в основата на електричните, магнитните, проводимите и други свойства на материята. Съобразно този факт, наномангнитните системи намират своето място в областта на магнетизма не само като инструмент за изследване на квантовата природа на магнетизма, но също така и на всички свързани, магнитоелектрични, магнитоеластични, магнитокалорични и други ефекти [1, 2]. В днешно време технологичният прогрес позволява да се синтезира огромно разнообразие от наномангнити, нови по структура и богати на необичайни магнитни свойства. В условията на съвременната конкуренция за внедряване на енергетично ефективни наноскопични единици (съединения), с цел намирането на алтернативни устройства за обработка на информация, наномангнитите заемат обещаващо място. Интересен пример са изследванията, свързани със синтез на нетрадиционни наномангнитни структури, с цел съхраняване и обработка на информация, благодарение на магнитоелектричните [3–5] и магнитоеластичните [6–8] ефекти. Освен това, подчертания квантов характер на магнитните свойства на наномангнитните системи предоставя много добра възможност за изследване природата на магнитокалоричния [9–11] и магнитотунелния [12, 13] ефекти и за намиране на приложение на същите. Така, изучаването на магнетизма на квантово ниво, създава нови възможности и следователно предизвикателства, които предстои да бъдат разбрани и преодоляни.

От гледна точка на магнитните свойства на веществата, нееластичната неутронна спектроскопия [14–18] заема основно място сред методите за определяне на магнитните спектри на различни съединения. През последните десетилетия нееластичната неутронна спектроскопия се прилага широко за изследване на свойствата на спиновите клъстери. Една от най-ранните демонстрации за приноса на неутронната спектроскопия в областта на магнетизма се основава на магнезиева проба [19]. През годините нейният принос е оценен от много изследователи по света [20–24]. Изследванията продължават с работата по феромагнетика CeSb [25], спин димер молекулата $[\text{Ni}_2(\text{ND}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{ND}_2)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$ [26], суперпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [27], тетрамерния спинов клъстер $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, където $\text{M}=(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ [28], също така и медния оксид $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [29]. Нещо повече, наблюдаваните три пика в интензитетите на спин димер съединенията $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ [30, 31], ясно подчертават ролята на нееластичната неутронна спектроскопия при определянето на връзката между електронните корелации и магнетизма. Наред с една от най-малките магнитни молекули [32], резултатите от изследванията по съединението $\text{Mn}_{72}\text{Fe}_{32}$ [33], са друг ярък пример за успешното прилагане на неутронната спектроскопия. Същата, се прилага с успех и при наличието на външно магнитно поле [34]. В допълнение към измерванията за намагнитването и магнитната възприемчивост, този метод предлага допълнително детайли свързани с магнитните свойства на изследваните съединения, какъвто е и случая с необичайните свойства на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ [35, 36]. Дори и прилагането на различни микроскопични модели за оценка на магнитните свойства на наномангнитните структури да остане спорен момент от теорията [37, 38], методът на нееластичното

неутронно разсейване ще продължи да се припознава като важен коректор при тълкуването на магнитния характер на веществата.

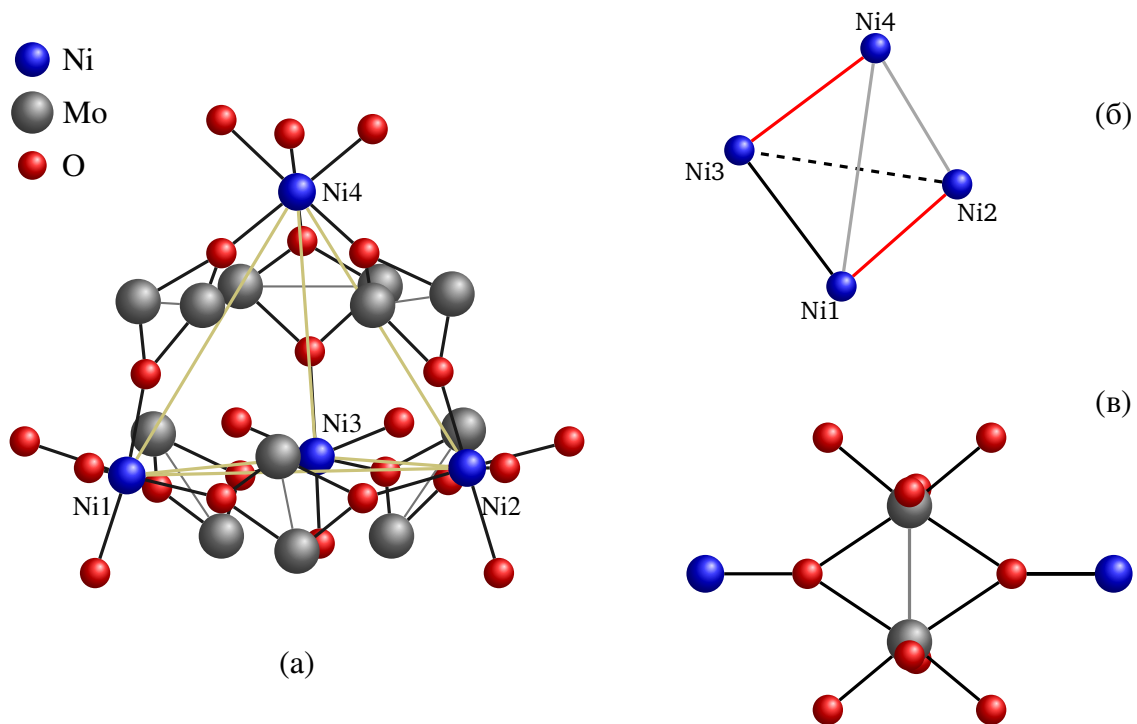
В настоящата дисертация са анализирани магнитните свойства на два типа съединения. Единият включващ в състава си медни атоми, а другият никелови.



Фигура 1: (а) Обменни пътеки в съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A = Ca, Sr, Pb$). Плътните тъмни и прекъснатите сиви линии изобразяват съответно обменните връзки във верижката и между верижките. (б) Схематично представяне на обменните връзки J между съседните магнитни центрове във верижката и на тези между верижките J' .

Съединенията, на базата на медта, включват групите $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A=Ca, Sr, Pb$). Изследвания на намагнитеността и съответната възприемчивост при ($A=Ca, Sr$) [39] са показали, че от гледна точка на магнетизма, тези съединения могат да се разглеждат като съставени от поредица изолирани верижки образувани от три магнитни центъра, отговарящи на йоните Cu^{++} със спин една втора, виж фигура 1. Това, предполага се, е резултат от функцията на металите Ca и Sr, които изолират три, почти линейно наредени, медни атома свързани посредством група кислородни атома. На един по-късен етап, след изследвания проведени чрез неутронна спектроскопия това наблюдение се потвърждава [40, 41]. Същите изводи са направени и след анализ на последната група съединения включващи олово [40]. Наблюдаваните чрез неутронна спектроскопия нискотемпературни магнитни възбуждения от основно магнитно състояние са интерпретирани от посочените автори с помощта на модела на Хайзенберг. Интересът към подобен клас антиферромагнетици се подчертава и в изследванията на съединенията $Ca_3Cu_2Ni(PO_4)_4$ [42] и $Ca_3Cu_2Mg(PO_4)_4$ [43], като наскоро са препотвърдени и експерименталните резултати за спин тримера $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$ [44]. Наличието на високотемпературно магнитно възбуждение, регистрирано чрез неутронна спектроскопия [40] обаче, сигнализира за наличието на по-сложни електронни корелации от тези предвидени с модела на Хайзенберг, който не предвижда промяна в тези корелации. Подобни наблюдения оставят въпросите свързани с промяна в електронните корелации отворени и предполагат бъдещи изследвания.

В дисертацията е разгледан и проблемът с необичайните магнитни свойства на молекулярния магнит $[Mo_{12}O_{30}(\mu_2-OH)_{10}H_2(Ni(H_2O)_3)_4]$ или на кратко Ni_4Mo_{12} . Подобни четворка магнитни центрове се явяват изключително ценен източник на информация за връзката между обменните процеси и магнетизма [45, 46]. Поради необичайният си



Фигура 2: (а) Опростена структура на наномагнита $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$. (б) Схематично представяне на никеловите центрове (сините сфери). Сивите линии показват двете по къси рамена на тетраедъра, червените линии изобразяват схемата на спиново сдвояване използвана при пресмятанията. (в) Представа част от мостовата структура, молибденово кислородната група Mo_2O_{10} , свързваща никел магнитните центрове.

магнитен характер, сред групата от такива никел базирани молекулни магнити, тетрагоналният по структура $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$, привлича особено голямо внимание. В състава си той включва четири никелови атома разположени по върховете на почти идеален тетраедър, виж фигура 2. Тези преходни метали са ефективно определени като спин единица магнитни центрове, свързани помежду си чрез нетривиални по структура мостове, главно съставени от молибденово кислородните групи $[\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$. Същите са изобразени на фигура 2 (а) над идеалните ръбове на тетраедъра и са показани по детайлно на фигура 2 (в).

В опит да се обяснят измерванията за намагнитването и магнитната възприемчивост е използван моделът на Хайзенберг с включени биквадратен спинов член и едно-йонна анизотропия [47]. Оказва се обаче, че този избор дава адекватно решение само когато всички параметри се представят като явна функция на външно приложеното магнитно поле. Предположението за подобна зависимост е подкрепено от направените допълнителни измервания за магнитооптичните свойства в същата работа. Резултатите от този модел и свързаните с него предположения, обаче, се оказват неадекватни при опита да се обясни магнитния спектър получен чрез неутронна спектроскопия [35]. Дори след прилагането на модела на Хъбърд, произхода на магнитния спектър остава необяснен.

От друга страна обяснение за намагнитването и магнитната възприемчивост среща подкрепа в добавянето на спин тричастично взаимодействие и едно-йонна анизотропия към модела на Хайзенберг [48]. Но, дори и с подобен избор на взаимодействия магнитният спектър остава не обяснен. Необичайният характер на $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ е потвърден от независими измервания за магнитен спектър [36], където молекулярният магнит е синтезиран във вида $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_9(\mu_3\text{-OH})_3(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3)_4]$. В същия труд е предложено обяснение за магнитните свойства на тетрамера в термините на модела на Хайзенберг с включена едно-йонна анизотропия. За целта е подбрана специфична схема на спиново сдвояване съобразена с геометрията на молекулата. Въпросът с характеризирането на всички особености в магнитния спектър, като разцепване и оширение, обаче остава отворен. Освен това подобна комбинация на взаимодействия и съответно получен енергетичен спектър остават под въпрос. Въпреки тези опити за пълно и адекватно обяснение на всички измервания, причината за магнитното поведение на тази молекула остава неуточнено.

В дисертацията се предлагат отговори на гореописаните въпроси касаещи високо-температурното магнитно възбуждение в съединението $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ и магнитното поведение на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$. За целта се прилага теорията на молекулярните орбитали [49, 50] и метода на много-конфигурационното самосъгласувано поле [51–53]. На тази основа се прилага и подходящ пост Хартри-Фок метод, отчитащ сложната мостова структура в съединенията, в следствие на което е разработен и ефективен спиново подобен хамилтониан. Получените чрез тези методи и теория резултати намират добро съвпадение с експеримента.

2 Използвани методи и модели

2.1 Нееластично неутронно разсейване

Предимствата при прилагането на неутронната спектроскопия за изследване на магнитните свойства на веществата са пряко свързани с характеристиките на неутрона. Тъй като неутроните са електрически неутрални, те взаимодействат само с присъщото за съединенията магнитно поле посредством спиновите си магнитни моменти. Понеже при ниски температури, магнитния характер на всяка молекула почти изцяло зависи от броя на несдвоените по орбитали електрони и съответно от техните спин-орбитални състояния, магнитното поле на съединенията се отчита по отношение на електронните мултиполни магнитни моменти. Съответните електрон-неутрон мултиполни магнитни взаимодействия стоят в основата на нееластичното разсейване и следователно определят вероятността свързана с този процес. Тези взаимодействия са особено силно проявени при нерелативистки енергии на неутроните, които взаимодействайки променят своята енергия и импулс за сметка на магнитната енергия на изследваното съединение. Поради това, че спина е квантова характеристика, преобразуването на кинетичната енергия на неутрона в магнитна енергия на съединението и обратното, се осъществява при точно определени стойности на енергията на преход. Тези разрешени преходи се отбелязват с високи стойности на броя на нееластично отклонилите се неутрони, изобразени чрез скокове в интензитета на разсейване в съответния магнитен спектър. Важна предпоставка даваща предимство на неутронната спектроскопия се явява факта, че големината на интензитета на нееластично разсейване на неутроните намалява бързо с увеличаване на големината на вектора на разсейване и температурата. Зависимост обратна на тази при фононните интензитети. Така магнитните възбуждения ясно се открояват от фононите, дори и при по-високи температури.

В случая на образец, изграден от произволен на брой и неразличими по спин ефективни магнитни центрове, интензитетът на нееластично разсейване на неутрона се дава с израза

$$I(q, \omega) = \frac{2\pi\xi^2 g^2}{\hbar^2} F^2(q) \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\beta}(q, \omega), \quad (1)$$

където q е големината на вектора на разсейване, ω е кръговата честота, съответстваща на преобразуваната енергия при електрон-неутрон взаимодействията, \hbar е редуцираната константа на Планк, g е ефективния спин g -фактор, константата имаща размерност на енергия

$$\xi = \frac{\sqrt{3}g_n\mu_0\mu_n\mu_B}{\sqrt{2}\vartheta},$$

е функция на величините: g_n и μ_n , обозначаващи съответно g -фактора и магнитния момент на неутрона, μ_0 е магнитната проницаемост, μ_B е магнетона на Бор и ϑ е обемен интеграл със стойност единица. Функцията

$$F(q) = \int_0^\infty \rho^2 R_{i0}^2(\rho) J_0(q\rho) d\rho, \quad (2)$$

е взета в приближение, при което $R_{i0}(\rho)$ имат значение на радиална част от вълновата функция на електрон във водородния атом, където i е главното квантово число, $J_0(q\rho)$ е сферичната функция на Бесел от първи род. В избраното приближение радиалната променлива ρ отчита разстоянието от съответния атомен център до най-външната му обвивка, която има вероятност да се заема от електрони спрямо които същият този атом е определен като ефективен магнитен център. За всички значения на $\alpha, \beta \in \mathbb{K}$, където $\mathbb{K} = \{x, y, z\}$, интензитетът в (1) зависи от функцията на магнитно разсейване

$$S_{\alpha\beta}(q, \omega) = \sum_{n, n'} p_n \sum_{i, j} \int_{-1}^1 e^{iqr_{ij}\chi_{ij}} d\chi_{ij} \Theta_{\alpha\beta} \langle n | \hat{s}_i^\alpha | n' \rangle \langle n' | \hat{s}_i^\beta | n \rangle \delta(\omega - \omega_{nn'}), \quad (3)$$

където

$$p_n = Z^{-1} e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

е парциалната вероятност свързана с това магнитната системата с която взаимодейства нейтрона да се намира в състояние $|n\rangle$ характеризиращо се с енергия E_n и да е в термодинамично равновесие със средата имаща температура T , където k е константата на Болцман, а Z е статистическата сума. Когато е изпълнено съответствието $\omega \equiv \omega_{nn'}$ от делта функцията в (1) се вижда, че разсейвайки се нейтрона предизвиква преход между състоянията на системата $|n\rangle$ и $|n'\rangle$. Сумата по i, j в (3) отчита всички преобразувания в пространството q и осреднени по отношение на прехода характеризиращ се със състояния $|n\rangle$ и $|n'\rangle$ неутрон-електронни диполни магнитни взаимодействия. Факторът $\chi_{ij} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij} / qr_{ij}$ е функция на ъгъла на разсейване, където \mathbf{r}_{ij} е вектора на разстоянието r_{ij} между i -я и j -я ефективни атомни (магнитни) центрове. На всеки такъв център i е преписан спин магнитен момент описващ се със спин оператора $\hat{\mathbf{s}} = (\hat{s}_i^\alpha)_{\alpha \in \mathbb{K}}$. Величината

$$\Theta_{\alpha\beta} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right),$$

представлява поляризационния фактор определящ по отношение на кои спин компоненти се осъществява разсейването.

2.2 Теория на молекулярните орбитали

Съществуват две основни теории описващи междуатомните връзки. Теорията на валентните връзки [54–56] и теорията на молекулярните орбитали [49, 50]. Двете теории се допълват успешно описвайки квантовата природа на химичните връзки. Условие за образуване на междуатомна връзка и в двете теории, е правилото за препокриване на вълновите функции на валентните електрони от отделните атоми. С други думи, ако стойността на интеграла описващ количествено степента на препокриване между две електронни състояния клони към нула, то вероятността да се наблюдава химична връзка също клони към нула. Двете теории обаче се различават по отношение на начина, по който се разглеждат електроните във междуатомните връзки. В теорията на валентните връзки се приема, че само несдвоените електрони от най-външните атомни слоеве участват в образуването на връзки, локализирайки се между съответните атомни центрове. От друга страна, в теорията на молекулярните орбитали междуатомните

връзки могат да се образуват и по отношение на по-ниските запълнени атомни слоеве. Нещо повече, електроните посредством които се образуват тези връзки се разглеждат като делокализирани. Някой в по-голяма, други в по-малка степен. Така, подобно на разпределението на електроните в атома, тук електроните се разглеждат като разпределени около всички атомни центрове, съответно запълващи молекулярни орбитали. Молекулярните орбитали се представят като суперпозиция от атомните състояния на електроните посредством които се осъществяват междуатомните връзки [57–61] и се разделят на три вида, свързващи, неутрални и не свързващи. В зависимост от това как се припокриват, отделните атомни състояния изброените три вида молекулярни орбитали се образува от два типа връзки: σ и π . Също така, в зависимост от това до каква степен молекулярните орбитали са запълнени, същите се делят на запълнени, активни и виртуални. Класифицирани са според принципа на Паули. Състоянията, описващи запълнени орбитали имат максимум два електрона. Молекулярните орбитали с един електрон представляват активните орбитали, а незапълнените се разглеждат като виртуални.

Функцията на състоянието на i -я електрон в η -а атома има вида

$$\psi_{\mu_{\eta i}, m_i}^{\eta}(\mathbf{r}_i) \equiv \psi_{\mu_{\eta i}}^{\eta}(\mathbf{r}_i) |m_i\rangle, \quad (4)$$

където $\mu_{\eta i}$ показва атомния слой и подслой запълнен от i -я електрон в посочения атом, $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ и $m_i = \pm \frac{1}{2}$ са съответно координатите и спин-магнитното квантово число на i -я електрон. По отношение на всеки атом и електрон състоянията в (4) са ортонормирани, като бра-кет означението в дясно от символа за еквивалентност е въведено с цел улеснение на записите. В него, спиновото квантово число не е вписано, така като то приема еднакви стойности за всички електрони.

В съответствие с (4), за произволна поредица от междуатомни връзки, n -та молекулярна орбитала запълнена от i -я електрон се дава с израза

$$\phi_{n, m_i}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\eta} c_n^{\eta} \psi_{\mu_{\eta i}, m_i}^{\eta}(\mathbf{r}_i), \quad (5)$$

където номера n на молекулярната орбитала съответства на нейната енергия и се определя предвид симетрията на всички атомни орбитали ($\mu_{\eta i}, \dots, \mu'_{\eta' i}$) и типове връзки между тях. Реалните коефициенти c_n^{η} са функция на интегралите на прекриване между отделните атомни състояния в (4) и са съобразени с ортонормираността на (5). В разглеждания случай, орбиталите в (5) се оптимизират по отношение на приближението на Борн-Опенхаймер [62, 63]. Оптимизацията на молекулярните орбитали съответства на намирането на най-ниската стойност на тяхната енергия. В енергетичната диаграма най-ниска стойност на енергията има орбиталата отбелязана под най-малкия номер, в случая единица. Нека да отбележим, че за удобство вариационните параметри в (4), по отношение на които се оптимизират всички орбитали, не са включени явно в изразите.

2.3 Пост Хартри-Фок метод

При ниски температури корелациите между електроните играят определяща роля за магнитните свойства на наномагнитите. Отчитането им е свързано с познаването на

възможните електронни конфигурации, съответно и разпределението на електроните по направление на всички междуатомни връзки представляващи обменните мостове. Това от своя страна е свързано с отчитането на всички електрон-електрон и електрон-ядра потенциали на взаимодействие в условията на конкретни приближения. За изчисляване енергията на електромагнитните взаимодействия между съставните електрони и ядра прилагаме вариационния метод. По-конкретно, ще използваме метод обобщаващ Хартри-Фок метода [63–66]. Такъв, че да отчита нетривиалната обменно-мостова структура в наномагнитните системи.

2.3.1 Пълен хамилтониан

Определянето на магнитните свойства на разглежданите системи се свежда до задача свързана с намирането на енергетичния спектър на многочастична, нерелативистка система образувана от електрони и ядра. Нещо повече, приложимо е адиабатното приближение, а собствените електрично и магнитно полета на системата се приемат за стационарни. Хамилтонианът, описващ разглежданата система има вида

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} + \sum_{\eta,i} \hat{U}(r_{\eta i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{R}(r_{ij}), \quad (6)$$

където \hat{P}_i е обобщеният импулс на i -я електрон, m_e е масата в покой на електрона, $\hat{U}(r_{\eta i})$ е оператора отчитащ електростатичното взаимодействие между i -я електрон и η -а ядрото, намиращи се на разстояние $r_{\eta i} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\eta|$, при което $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ са координатите на i -я електрон, а \mathbf{R}_η на съответното ядро. Операторът $\hat{R}(r_{ij})$ отчита взаимодействието между i -я и j -я електрони, намиращи се на разстояние $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ един от друг.

В разглеждания нерелативистки случай, обобщеният импулс на i -я електрон се дава чрез израза $\hat{P}_i = \hat{\mathbf{p}}_i - e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$, където $\hat{\mathbf{p}}_i \equiv -i\hbar\nabla_i$ е съответният оператор на механичния импулс, а $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$ е операторът на вектор-потенциала на магнитното поле в точката с координати тези на i -я електрон. В общ вид оператора на векторния потенциал се представя чрез сумата

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{A}_{ex} + \sum_j \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_\eta \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{\eta i}), \quad (7)$$

където \mathbf{A}_{ex} е векторният потенциал на външно приложено хомогенно магнитно поле, $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{\eta i})$ е векторния потенциал образуван от η -а ядрото и $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{ij})$ е този свързан с j -я електрон. Така за кинетичният член в (6) получаваме

$$\hat{P}_i^2 = \hat{p}_i^2 - e \sum_{\alpha \in \mathbb{K}} \{\hat{A}_\alpha(\mathbf{r}_i), \hat{p}_i^\alpha\} + e^2 \hat{A}^2(\mathbf{r}_i), \quad (8)$$

където $\mathbb{K} = \{x, y, z\}$.

Тук е важно да направим някои уточнения. Работейки в адиабатно приближение и съответно със състояния, зависещи само от координатите на електроните, влиянието на $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{\eta i})$ може да се пренебрегне. Също така, при пренебрежима магнитна, анизотропият векторния потенциал $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_{ij})$ ще отчита само орбиталният принос. С други думи,

спин-орбиталните взаимодействия, произтичащи от (8) ще отпаднат и хамилтонианът в (6) няма да зависи от спина на електроните. Освен това бихме искали да подчертаем, че в хамилтониана (6) всички оператори, отчитащи взаимодействия се разглеждат в диполно приближение.

2.3.2 Енергетичен спектър

При определяне спектъра на енергията и функциите на състояние на система описваща се с хамилтониана (6), се съобразяваме с метода на много-конфигурационното самосъгласувано поле [51–53], явяващ се от типа пост Хартри-Фок метод. На негова основа ще развием такъв, който отчита пълния набор от запълнени, активни и виртуални молекулярни орбитали и съответстващите на тях електронни конфигурации при нетривиални по структура междуатомни връзки.

Междуатомните връзки в разглежданата система включват конкретен набор от молекулярни орбитали съответно и брой електрони. Отчитайки (5), за N на брой електрони и група от молекулярни орбитали n, \dots, n', \dots, n'' , с подгрупа от $\tau \equiv \{n', \dots, n''\}$ на брой активни орбитали, базиса образуван от всички v на брой функции описващи състоянието на системата при конкретен избор на τ се дава с израза

$$\Psi_{S,M}^{v,\tau}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{n', \dots, n''} c_{n', \dots, n''}^v \sum_{m_1, \dots, m_N} c_{m_1, \dots, m_N}^{S,M} \sum_{P_{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N}} c_{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N} \times \phi_{n, m_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_{n', m_i}(\mathbf{r}_i) \cdots \phi_{n'', m_N}(\mathbf{r}_N), \quad (9)$$

където $\{S, M\} \equiv \{s_{12}, m_{12} \dots, s, m\}$ представлява множеството от всички добри спинов-квантови числа, коефициентите $c_{n', \dots, n'}^v$ са свързани с вероятността за наблюдение на конкретна електронна конфигурация свързана с групата от орбитали τ , скаларите $c_{m_1, \dots, m_N}^{S,M}$ са коефициентите на Глебш-Гордън, а в сумата по всички пермутации на електроните съответните коефициенти $c_{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N}$ отчитат антисиметричността на функцията. Важно е да отбележим, че всички молекулярни орбитали с номер от n до n' се отчитат като запълнени. Те остават запълнени по отношение на всяка подгрупа активни орбитали $\tau \neq \tau'$. Следователно, базиса от функции (9) се определя и по отношение на τ . В разглежданата система, броят на възможните групи активни орбитали се увеличава с броя на съществуващите обменни мостове. С това се увеличава и броя на електронните конфигурации, а съответно и броя на преходите между същите.

За определяне на енергетичния спектър на системата въвеждаме ефективните състояния $|\Psi_{s,m}^{v,\tau}\rangle$ съответстващи на (9) и ефективния хамилтониан \hat{H}_{eff} такива, че

$$\hat{H}_{eff} |\Omega_{s,m}^{n_s, \tau}\rangle = E_{\tau, s, m}^{(n_s)} |\Omega_{s,m}^{n_s, \tau}\rangle, \quad \text{при} \quad |\Omega_{s,m}^{n_s, \tau}\rangle = \sum_v c_{n_s, v} |\Psi_{s,m}^{v, \tau}\rangle, \quad (10)$$

където с $s \equiv S$ и $m \equiv M$ сме означили ефективните спин и спин-магнитно квантови числа, съвпадащи по стойност с s и m посочени в (9). С цел нагледност в последвалите записи останалите добри квантови числа не са включени в означенията. За определена подгрупа молекулярни орбитали τ , символа n_s в (10) отчита броя на възможните независими стойности на енергията свързани с конкретен спин мултиплет s .

При наличието на нетривиални междуатомни връзки, вероятността подгрупата от молекулярни орбитали τ да бъде единствена е отлична от нула. Ето защо, функциите в (10) са елементи от суперпозицията на обобщените спинови състояния на системата

$$|s, m\rangle = \sum_{n_s, \tau} c_{s, n_s, \tau} |\Omega_{s, m}^{n_s, \tau}\rangle, \quad (11)$$

където за определена стойност на спиновото квантово число s , коефициентът $c_{s, n_s, \tau}$ е свързан с вероятността електроните от разглежданата система да се намират в конфигурация включваща подгрупата от молекулярни орбитали τ , съответстваща на определено разпределение на електроните по направление на всички междуатомни връзки. Вероятността за това една конфигурация да бъде по-енергетично изгодна от друга обаче зависи и от температурата на средата. С оглед на това, в допълнение към (10) и (11), за всеки спин мултиплет представяме статистическия оператор

$$\hat{\rho}_{s, m} = \sum_{n_s, \tau} \rho_{\tau, s, m}^{(n_s)} \delta_{\tau\tau'} \delta_{n_s n_s'}, \quad (12)$$

включващ всички вероятности за това при термодинамично равновесие със средата, системата да се описва със състояние характеризиращо се с конкретна конфигурация на електроните. От тук определяме енергетичния спектър посредством равенството

$$E_{s, m} = \langle s, m | \hat{H}_{eff} \hat{\rho}_{s, m} | s, m \rangle, \quad (13)$$

Презаписвайки (13) в явен вид получаваме израза

$$E_{s, m} = \sum_{n_s, \tau} |c_{s, n_s, \tau}|^2 \rho_{\tau, s, m}^{(n_s)} E_{\tau, s, m}^{(n_s)}. \quad (14)$$

Следователно, от спектъра представен в (14), за енергията на преход между две енергетични нива характеризиращи се със числата s, m и s', m' получаваме израза

$$|E_{\Delta s, \Delta m}| = \left| \sum_{\tau} \left(\sum_{n_s} |c_{s, n_s, \tau}|^2 \rho_{\tau, s, m}^{(n_s)} E_{\tau, s, m}^{(n_s)} - \sum_{n_{s'}} |c_{s', n_{s'}, \tau}|^2 \rho_{\tau, s', m'}^{(n_{s'})} E_{\tau, s', m'}^{(n_{s'})} \right) \right|, \quad (15)$$

където $\Delta s = s - s'$ и $\Delta m = m - m'$. Тук бихме искали да подчертаем, че в разглеждания изотропен случай изменението на спин-магнитното квантово число Δm е строго обвързано със прехода между спин-мултиплетите отговарящи на условието $\Delta s \neq 0$.

2.4 Ефективен спинов Хамилтониан

Структурата на междуатомните връзки зависи от броя, типа и подреждането на атомите влизащи в състава им. Това от своя страна се определя от броя и състоянията на електроните образувачи връзките. При обменните взаимодействия тези особености се отчитат осреднено в енергетичния спектър (13), а съответно и в (14). На този спектър съответства спиновото пространство образувано от състоянията в (11). В рамките на това спиново пространство може да се избере спинов хамилтониан включващ обменни

параметри подбрани така, че да описват преходите между отделните спин-мултиплети според израза даден в (15).

Всеки билинеен спинов хамилтониан, като този на Хайзенберг, действа върху спин състоянията в (11) без да отчита значенията на n_s и τ отговарящи на вариацията в енергията на преходите дадена чрез израза (15). Иначе казано, в тези хамилтониани може да включим обменни константи със стойности отговарящи на част от значенията на n_s и τ . Това от своя страна води до частично възпроизвеждане на енергетичния спектър и неадекватно описание на обменните процеси. По този начин, наблюдаваните ефекти, като опирение и разцепване на пиковете в магнитните спектри, произтичащи от вероятността за формиране на повече от една конфигурация на електроните, биха останали нехарактеризирани. Нещо повече, така като тези ефекти не са продукт на магнитна анизотропия, всеки опит те да бъдат описани като произхождащи от такава остават неоправдани.

Вземайки под внимание изразите (11)–(15), за отчитането на пълния енергетичен спектър отговарящ на магнитните свойства на произволен наноманит, въвеждаме хамилтониана

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j, \quad (16)$$

където обменната константа $J_{ij} = J_{ji}$ отчита конкретен за всяка система енергетичен преход ефективно включващ i -я и j -я магнитни центрове, $\hat{\mathbf{s}}_i = (\hat{s}_i^\alpha)_{\alpha \in \mathbb{K}}$, при $\mathbb{K} = \{x, y, z\}$, е спиновия оператор на i -я магнитен център, а сигма оператора $\hat{\sigma}_i = (\hat{\sigma}_i^\alpha)_{\alpha \in \mathbb{K}}$ непряко отчита разликите в електронните разпределения отнасящи се ефективно към i -я магнитен център. Важно е да се отбележи, че в случай на неразличими магнитни центрове, обменните канстанти $J_{ij} = J$ за всяко i и j .

Компонентите на сигма оператора зависят линейно от съответния спинов оператор и в най-тривиалния случай удовлетворяват уравнението

$$\hat{\sigma}_i^\alpha |\dots, s_i, m_i, \dots\rangle = a_i^{s_i, m_i} \hat{s}_i^\alpha |\dots, s_i, m_i, \dots\rangle, \quad (17)$$

където $a_i^{s_i, m_i} \in \mathbb{R}$ са параметри предвидени да отчитат енергетичните преходи произтичащи от различните значения на n_s и τ в (15), които напомняме на читателя носят информация за съществуващите различни по енергия разпределения на електроните в системата. Връзката в (17) е по-скоро качествена и тя не отчита спин сдвояването между ефективно подбраните спинов центрове и обобщените спинов добри квантови числа.

На всяка спин двойката (i, j) с общ спинов оператор $\hat{\mathbf{s}}_{ij} = \hat{\mathbf{s}}_i + \hat{\mathbf{s}}_j$, в система с общо спиново квантово число s , съответства сигма оператор $\hat{\sigma}_{ij}$, при което зависимостта в (17) се презаписва във вида

$$\hat{\sigma}_{ij}^\alpha |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle = a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij}} \hat{s}_{ij}^\alpha |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle, \quad (18)$$

където параметрите $a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij}} \in \mathbb{R}$ обобщават смисъл на тези използвани в (17). Това се подчертава и от връзката между съответните сигма и спин оператори на отделните магнитни центрове, където от (18) следва, че

$$\hat{\sigma}_i^\alpha |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle = a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij}} \hat{s}_i^\alpha |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle. \quad (19)$$

По аналогия на (15) за определена промяна на квантовите числа Δs , Δs_{ij} и Δm_{ij} , стойностите заемани от параметрите в (19) ще отчитат броя на всички вероятни преходи. За да бъде отчетена коректно подобна връзка се налага употребата на допълнителни ограничения. Те произтичат от условието за запазване броя на електроните съответно и спина на системата. Необходимо е да се съобразим и с основното състояние на системата, така като моделът е предназначен да изследва ниско лежащите енергетични преходи. Също така, трябва да се отчете приносът на приложеното магнитно поле извън този произтичащ от ефекта на Зееман. Това остатъчно влияние се появява поради квадратичната форма под която обобщените импулси влизат в хамилтониана (6). С други думи, влиянието на външно приложеното магнитно поле влиза чрез смесването на собствените векторни потенциали на системата явяващи се функция на координатите на електроните с този на външното поле, виж последния член от дясно след знака за равенство в (8).

Обменната симетрия не се отнася към свободни (несдвоени) спинови единици. Поради това за всяко s_i и m_i имаме равенството.

$$a_i^{s_i, m_i} = 1. \quad (20)$$

За основни състояния от квартет за феромагнетици до синглет за антиферомагнетици и външно приложено магнитно поле, стойностите на моделните параметри за всяка спин двойка зависят от връзките

$$\hat{\sigma}_{ij}^z |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle = h_{ij}^s \hat{s}_{ij}^z |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle, \quad (21a)$$

$$\hat{\sigma}_{ij}^2 |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle = \left(h_{ij}^s\right)^2 s_{ij}(s_{ij} + 1) |\dots, s_{ij}, \dots, s, m\rangle, \quad (21b)$$

където скаларите $h_{ij}^s \in \mathbb{R}$ отчитат максималния ефект от влиянието на външно приложеното магнитно поле върху стойностите на всяка енергия от сумата в (15) за конкретен спин мултиплет. Важно е да отбележим, че h_{ij}^s не са явна функция на външно приложеното магнитно поле. Техните стойности могат да се потвърдят от измервания на намагнитването и магнитната възприемчивост. В отсъствие на външно магнитно поле $h_{ij}^s = 1$, за всяко s и спин двойка (i, j) .

От двете връзки в (21) следват три случая.

(1) Когато $s_{ij} \neq 0$, $m_{ij} \neq 0$ или стойността на m_{ij} е неизвестна поради сплитане между спиновите двойки, получаваме

$$a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij} \pm 1} = a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij}} = h_{ij}^s. \quad (22)$$

В този случай, при липса на приложено външно магнитно поле, или $h_{ij}^s = 1$, сигма операторите съвпадат по свойства със съответните им спинови оператори.

(2) За $s_{ij} \neq 0$ и $m_{ij} = 0$, от (21) следва, че

$$a_{ij}^{s, s_{ij}, m_{ij} \pm 1} = a_{ij}^{s, s_{ij}, 0} = \pm h_{ij}^s. \quad (23)$$

Бихме искали да отбележим, че знакът минус не е съотносим към система с два електрона.

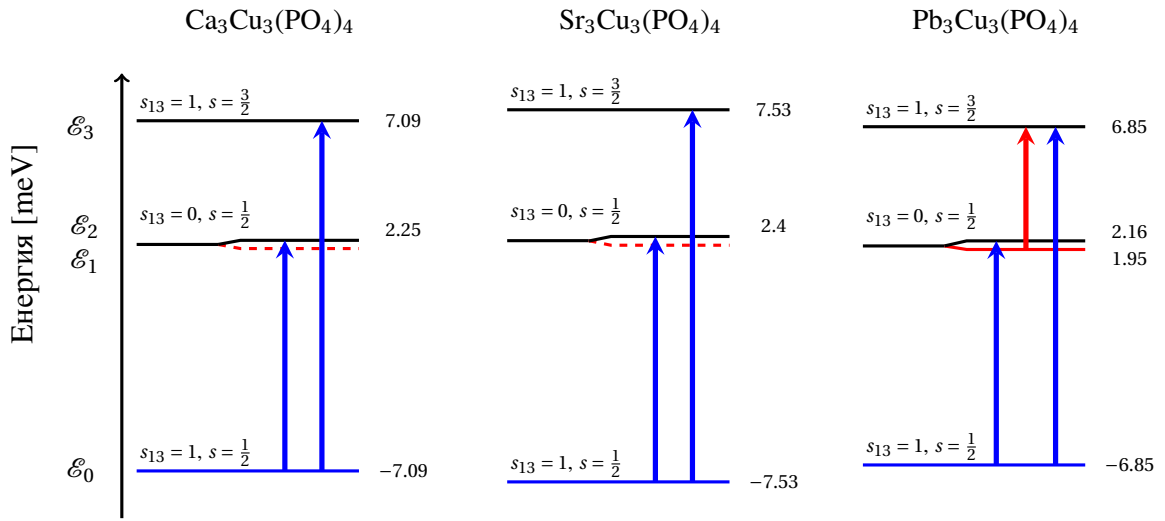
(3) В случая на синглет, $s_{ij} = 0$, получаваме множество от константи $c_{ij}^{s,n} \in \mathbb{R}$ такива, че

$$a_{ij}^{s,0,0} \in \left\{ h_{ij}^s c_{ij}^{s,n} \right\}_{n \in \mathbb{N}}. \quad (24)$$

За всяка спин двойка (i, j) , броят на константите $c_{ij}^{s,n}$ определен от стойността на n , съответства на броя на разрешените между отделни електронни конфигурации преходи с енергии влизаци в сумата на израза (15). В явен вид скаларите $c_{ij}^{s,n}$ се представят като функция от интегралите на колумб, хопинг и директен обмен. Стойностите на $c_{ij}^{s,n}$ могат да се проверят чрез измервания на магнитния спектър посредством неутронна спектроскопия, виж параграф 2.1.

3 Магнитни спектри на съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ при ($A=Ca, Sr, Pb$)

Илюстрация на фрагмент от медно-кислородните междуатомни връзки в разглежданите съединения е показана на фигура 1. От гледна точка на магнетизма, тези съединения се разглеждат като съставени от поредица от изолирани спин тримери образувани от линейно подредени магнитни центрове. Магнитните центрове отчитат ефективно присъствието на медните атоми и се характеризират със спиново квантово число $s_i = \frac{1}{2}$, където $i = 1, 2, 3$.



Фигура 3: Енергетични спектри на съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A = Ca, Sr, Pb$) отговарящи на енергиите в (27). Сините стрелки показват преходите от основно състояние, червената показва високотемпературен преход от възбудено състояние. Основното състояние на всяко от съединенията е изобразено със синя линия. Червените прекъснати линии показват предсказани от модела енергетични нива.

3.1 Спектър на енергията

Съобразявайки се със симетрията на разглеждания тример, въвеждаме спинова схема на свързване отговаряща на квантовите числа $|s_2 - s_{13}| \leq s \leq |s_2 + s_{13}|$, където s и s_{13} (при $|s_1 - s_3| \leq s_{13} \leq |s_1 + s_3|$) са съответно общото за системата и общото за двойката $Cu1-Cu3$ спинови квантови числа. Това означава, че двата крайни спин центъра образуват спинова двойка. Предвид тези съображения, хамилтониана в (6) описващ разглеждания тример се дава с израза

$$\hat{\mathcal{H}} = J(\hat{\sigma}_{13} \cdot \hat{s}_2 + \hat{\sigma}_2 \cdot \hat{s}_{13} + \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{s}_3 + \hat{\sigma}_3 \cdot \hat{s}_1), \quad (25)$$

където $J_{ij} = J$ за всяко $i, j = 1, 2, 3$, така като магнитните центрове са неразличими. Собствените състояния на хамилтониана (25) се явяват функциите $|s_{13}, s, m\rangle$, а предвид връзките обсъдени в параграф 2.4 собствените му стойности се дават с изрази

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{s_{13}, s, m} = & \frac{J}{2} (a_{13}^{s_{13}, m_{13}} + a_2^{s_2, m_2}) [s(s+1) - s_{13}(s_{13}+1) - s_0(s_0+1)] \\ & + J a_{13}^{s_{13}, m_{13}} [s_{13}(s_{13}+1) - 2s_0(s_0+1)], \end{aligned} \quad (26)$$

където за удобство полагихме $s_0 = s_i = \frac{1}{2}$, $i = 1, 2, 3$. Нека да отбележим, че поради съществуването на една спинова двойка, общото спиново число s не е включено в записите на моделните параметри. Освен това, поради равенство (20), собствените стойности в (26) са функция на моделния параметър към двойката Cu1-Cu3. Следователно $\mathcal{E}_{s_{13}, s, m} = \mathcal{E}_{s_{13}, s, m} (a_{13}^{s_{13}, m_{13}})$. За улеснение, предвид (24) в следващите изрази ще използваме означенията $\mathcal{E}_{0, s, m}(c_{13}^n) = \mathcal{E}_{0, s, m}^n$.

Отчитайки (20), (22), (23) и (24) от (26) получаваме следните енергетични стойности

$$\mathcal{E}_0 = -\frac{3}{2}J, \quad \mathcal{E}_1 = -\frac{3}{2}Jc_{13}^1, \quad \mathcal{E}_2 = -\frac{3}{2}Jc_{13}^2, \quad \mathcal{E}_3 = \frac{3}{2}J, \quad (27)$$

където основното състояние $\mathcal{E}_{1, 1/2, \pm 1/2} = \mathcal{E}_0$ е два пъти изродено, първите две възбудени състояния $\mathcal{E}_{0, 1/2, \pm 1/2}^{(1)} = \mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_{0, 1/2, \pm 1/2}^{(2)} = \mathcal{E}_2$ са по два пъти изродени и отговарят на локалния синглет $s_{13} = 0$, а четирикратно изродения квартет съответства на енергията $\mathcal{E}_{1, 1/2, \pm 3/2}^{(1)} = \mathcal{E}_3$. Константите c_{13}^n , $n = 1, 2$, са предвидени да отчетат съществуваща вариация в разпределението на електроните по направление на междуатомните връзки Cu1-Cu2-Cu3 при различни температури, виж параграф 2.4. Енергетичните спектри на всяко от съединенията са представени на фигура 3.

При направения анализ на експерименталните резултати докладвани в [39–41], посредством спектъра (27), получаваме следните изрази за енергиите на преход

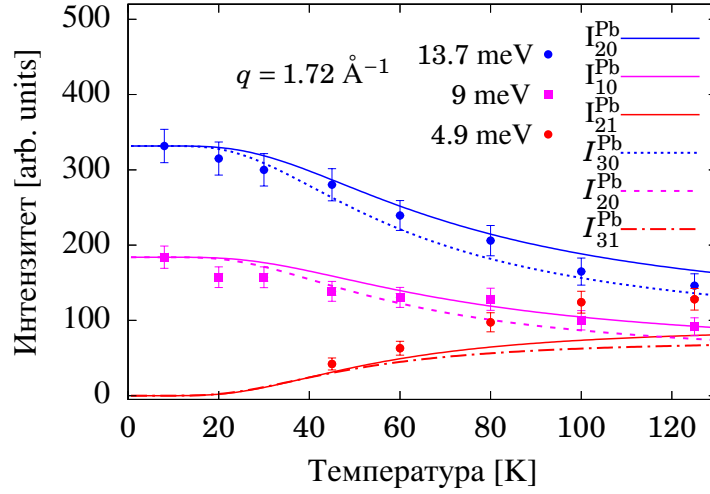
$$\mathcal{E}_{20} = \frac{3}{2}J(1 - c_{13}^2), \quad \mathcal{E}_{30} = 3J, \quad \mathcal{E}_{31} = \frac{3}{2}J(1 + c_{13}^1). \quad (28)$$

3.2 Интензитети на неутронно разсейване

С помощта на получените енергетични спектри изчисляваме интензитетите на нееластично неутронно разсейване в (1). За всяко от съединенията получаваме

$$\begin{aligned} I_A(q, \omega_{20}) &= \frac{8\pi\xi^2 g^2}{\mathcal{Z}_A \hbar^2} F^2(q) e^{-\frac{\mathcal{E}_0^A}{\kappa T}} \left[1 - \frac{\sin(2qr)}{2qr} \right], \\ I_A(q, \omega_{30}) &= \frac{16\pi\xi^2 g^2}{\mathcal{Z}_A \hbar^2} F^2(q) e^{-\frac{\mathcal{E}_0^A}{\kappa T}} \left[1 + \frac{\sin(2qr)}{6qr} - 4\frac{\sin(qr)}{3qr} \right], \\ I_{Pb}(q, \omega_{31}) &= \frac{16\pi\xi^2 g^2}{\mathcal{Z}_{Pb} \hbar^2} F^2(q) e^{-\frac{\mathcal{E}_1^{Pb}}{\kappa T}} \left[1 - \frac{\sin(2qr)}{2qr} \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Сравнение на теоретично получената зависимост на интензитетите $I_{Pb}(q, \omega_{nn'})$ от температурата с експериментално наблюдаваната, е показано на фигура 4. За удобство, във



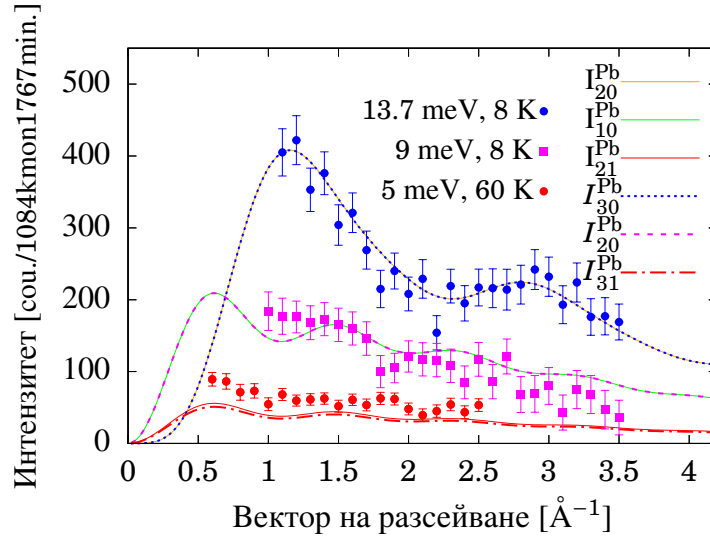
Фигура 4: Зависимостта на интензитетите на нееластично неутронно разсейване от температурата, за съединението $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, заедно с експерименталните резултати докладвани в [40]. Плътните и прекъснатите линии показват съответно изчислените интензитети получени от употребата на модела на Хайзенберг и този в (25).

всяка от фигурите приемаме означенията $I_A(q, \omega_{n'n}) \rightarrow I_{n'n}^A$. Сравнение между теория и експеримент за същите интензитети, но като функция от вектора на разсейване q , е показано на фигура 5.

3.3 Заключение

Прилагайки хамилтониана в параграф 2.4 извършихме подробен анализ на магнитните спектри на съединенията $A_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) и възпроизведохме всички експериментално наблюдавани преходи. Основното състояние на всяко от спин една втора тример съединенията в групата ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), отбелязано със син цвят на фигура 3, принадлежи на дублет нивото образувано от локалния триплет $\text{Cu}1\text{-Cu}3$. Двата прехода от основното състояние с честоти на прехода ω_{10} и ω_{20} са свързани съответно с локалния преход от триплет-синглет на спин двойката $\text{Cu}1\text{-Cu}3$ и с преход от частична, $s = \frac{1}{2}$, към пълна, $s = \frac{3}{2}$, поляризация на общия спин.

Съединението $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ показва устойчив високотемпературен преход който не може да се характеризира добре с модела на Хайзенберг. С помощта на хамилтониана описан в параграф 2.4 и презаписан според разглеждания случай в (25) успешно характеризирахме същия. Заключение е, че този преход се дължи на промяна в разпределенията на електроните по направление на междуатомните връзки $\text{Cu}1\text{-Cu}2\text{-Cu}3$. Тази промяна е свързана с промяна в електронните корелации, а оттам и на енергията на преход. С други думи, при по високи температури тримерът реагира допускайки по енергетично изгодно електронно разпределение, водейки до устойчив високотемпературен магнитен преход. Експерименталните стойности за високотемпературния преход, показани на фигури 4 и 5, стоят по-високо. Най-вероятно това е следствие от фо-



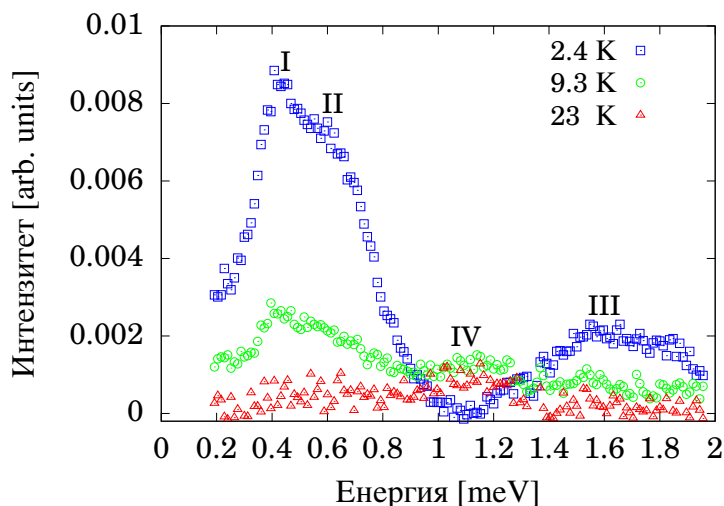
Фигура 5: Резултати за интензитетите на нееластично неутронно разсейване за съединението $\text{Pb}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, като функция от вектора на разсейване. С точки са изобразени експерименталните данни от литературния източник [40]. Прекъснатите линии показват интензитетите получени отчитайки хамилтониана (25). Непрекъснатите линии съответстват на интензитетите $I_{nn'}^{\text{Pb}}$ получени вземайки под внимание модела на Хайзенберг. I_{20}^{Pb} , I_{10}^{Pb} и I_{20}^{Pb} , I_{30}^{Pb} представляват интензитетите на преходите от основно състояние при температура $T = 8$ К. Интензитетите I_{21}^{Pb} и I_{31}^{Pb} отговарят на високотемпературния преход при $T = 60$ К.

нонни приноси, които не се разглеждат от приложената теория. За разлика от интензитетите получени с модела на Хайзенберг, стойностите на интензитетите получени чрез хамилтониана в (25) и показани на фигура 4, намаляват по-бързо с увеличаване на температурата. Това се дължи на допълнителния експоненциален член в статистическата сума, отчитащ разделянето на дублет нивото включващо синглетата $s_{13} = 0$, виж фигура 3.

Експериментални данни за магнитните спектри на останалите две групи съединения при високи температури не са публикувани. Прогнозираните енергетични нива съответстващи на високотемпературен преход са отбелязани с прекъснатата червена линия на фигура 3.

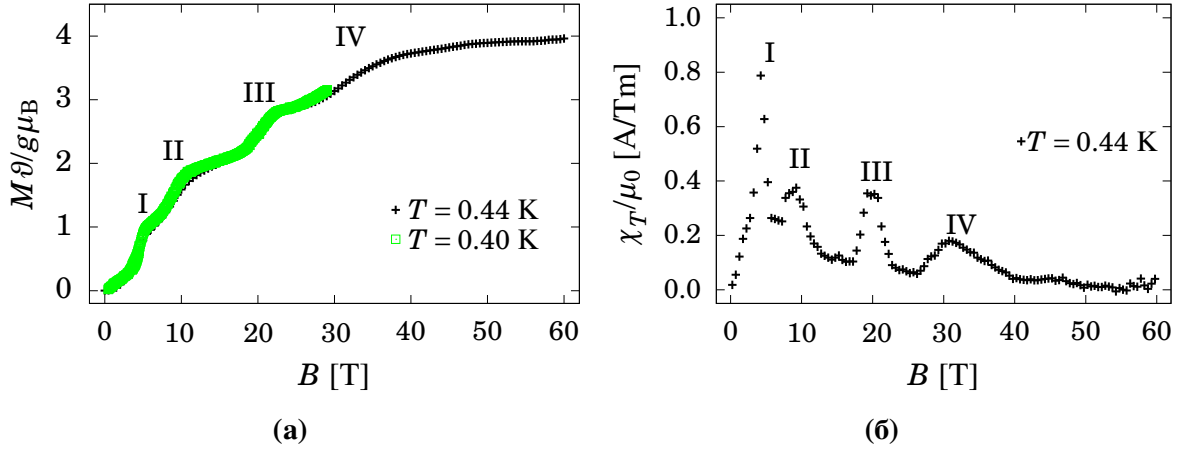
4 Магнитни свойства на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$

Основните междуатомни връзки изграждащи молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ са показани на фигура 2. Съдържаща едва четири никелови атома, тази молекула демонстрира необичаен магнитен характер. Вместо очакваните ясно изразени скокове в магнитния спектър, този наномангнит разкрива два значително оширени нискотемпературни скока в интензитета, виж фигура 6. Първият, характеризиращ се с по-високи стойности на интензитета, е образуван от два близко разположени върха отбелязани с римските символи I и II. Същите имат енергия съответно 0.4 и 0.6 meV. Третият скок, отбелязан с римско III, е най-вероятно образуван от няколко близко разположени такива. Осреднено той съответства на енергия 1.7 meV. Високотемпературният преход IV се характеризира с енергия приблизително 1.15 meV.



Фигура 6: Експериментални данни за магнитния спектър на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ получени чрез неутронна спектроскопия. Резултатите са предоставени от авторите в литературния източник [35].

Антиферромагнитният характер на съединението ясно се подчертава от измерванията на намагнитването и магнитната възприемчивост, показани на фигури 7 (а) и (б). Те потвърждават особеното магнитно поведение на тази молекула. В експерименталните данни се наблюдават четири стъпала на намагнитване подчертаващи квантовата природа на магнетизма на разглежданата молекула. Основното състояние е синглет, а всяко стъпало от I до IV отговаря на четирите високо енергетични спин-мултиплети, съответно от триплет до нонет. Както се вижда от фигура 7 (а), насищане на намагнитването се наблюдава едва след границата от $B \geq 50$ T, като при това втора и трета стъпки, отбелязани с II и III, са значително оширени. Това се вижда и от големите разстояния между пиковете показващи магнитната възприемчивост като функция от външно приложено магнитно поле, фигура 7 (б). Стойностите на магнитното поле, в които тетрамерът е най-чувствителен са $B_I = 4.5$, $B_{II} = 8.9$, $B_{III} = 20.1$ и $B_{IV} = 32$ T.



Фигура 7: Експериментални данни за молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ взети от [47]. Фигура (а) показва намагнитването M нормализирано по отношение на фактора $\vartheta/g\mu_B$, където ϑ е обем с големина единица, g е спин g -фактора и μ_B е магнетона на Бор. Фигура (б) показва магнитната възприемчивост χ_T като функция от приложеното външно магнитно поле B , нормализирана по отношение на фактора μ_0 -магнитна проницаемост. Температурата T е параметър.

Наблюдаваните магнитни свойства могат да се разглеждат като следствие от разпределението на четири двойки електрони. Следователно, от гледна точка на ефективните модели, тази молекула може да се разгледа като съставена от четири спин центъра, всеки орбаразуван от една двойка електрони.

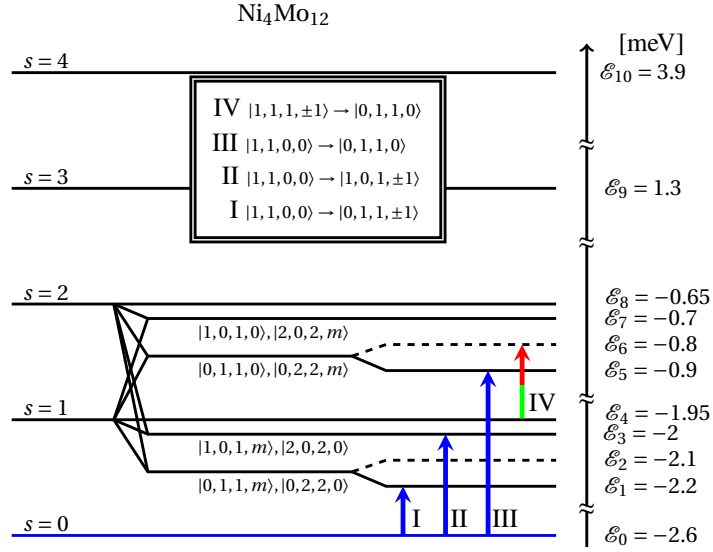
4.1 Спектър на енергията

Отчитайки слабо нарушаване на структурната симетрия на магнита $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$, показано на фигура 2 (б), въвеждаме спин схемата на свързване Ni1-Ni2 и Ni3-Ni4 , където ефективните спин двойки се характеризират със спинови квантови числа $|s_2 - s_1| \leq s_{12} \leq |s_2 + s_1|$ и $|s_4 - s_3| \leq s_{34} \leq |s_4 + s_3|$, при условие, че $s_i = 1$, $i = 1, 2, 3, 4$. Отчитайки, че спин центровете са неразличими, предвид направения избор, хамилтонианът в (16) описващ разглеждания тетрамер се дава с израза

$$\hat{\mathcal{H}} = J(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\sigma}_3 \cdot \hat{\mathbf{s}}_4 + \hat{\sigma}_4 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3) + J(\hat{\sigma}_{12} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{34} + \hat{\sigma}_{34} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{12}) - g\mu_B B \hat{s}_z, \quad (30)$$

където g е изотропния спин g -фактор, μ_B е магнетона на Бор, а B представлява външно приложеното магнитно поле. Собствените състояния на хамилтониана (30) се явяват спин-мултиплетите $|s_{12}, s_{34}, s, m\rangle$. Предвид връзката между сигма и спин операторите дадена в (18) и (19) собствените стойности се представят чрез израза

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{s_{12}, s_{34}, s, m} = & J a_{12}^{s, s_{12}, m_{12}} [s_{12}(s_{12} + 1) - 2s_0(s_0 + 1)] + J a_{34}^{s, s_{34}, m_{34}} [s_{34}(s_{34} + 1) - 2s_0(s_0 + 1)] \\ & + \frac{1}{2} J (a_{12}^{s, s_{12}, m_{12}} + a_{34}^{s, s_{34}, m_{34}}) [s(s + 1) - s_{12}(s_{12} + 1) - s_{34}(s_{34} + 1)] - g\mu_B B m, \end{aligned} \quad (31)$$



Фигура 8: Енергетичен спектър на спин единица тетрамера $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ в отсъствие на външно магнитно поле, виж изразите в (32). Сините линии и стрелки отговарят на основното състояние и съответно на магнитните преходи от основно състояние. Червената стрелка показва прехода отговарящ на високотемпературното магнитно възбуждение. Всички преходи са означени в съответствие с експериментално наблюдаваните скокове показани на фигура 6.

където за удобство сме използвали замяната $s_0 = s_i$, за всяко $i = 1, 2, 3, 4$. Напомняме, че собствените стойности в (31) са функция на параметрите към всяка от двете спин двойки Ni1-Ni2 и Ni3-Ni4. Поради натоварване на израза в ляво от знака за равенство в (31) това не е указано явно.

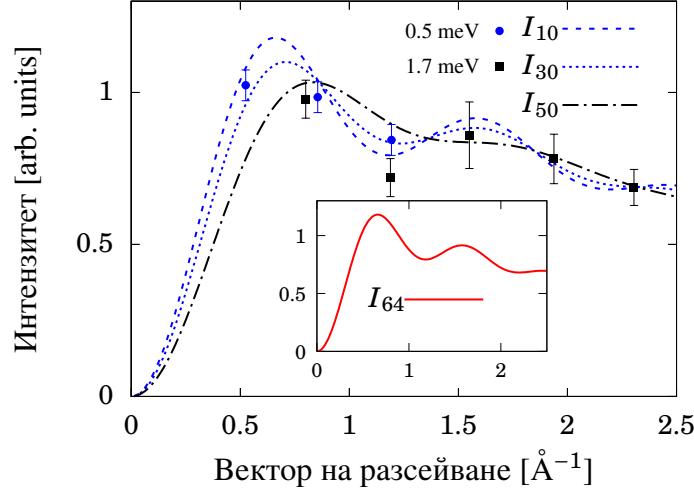
Анализирайки спектъра от фигура 6 и вземайки под внимание случаите (22), (23) и (24), изчисляваме енергетичните нива на спектъра в (31) при отсъствие на външно магнитно поле. За параметъра принадлежащ на спин двойката Ni1-Ni2 получаваме две стойности $a_{12}^{s,0,0} \in \{c_{12}^1, c_{12}^2\}$, а за другия параметър в приближение намираме една стойност $a_{34}^{s,0,0} = c_{34}$, $\forall s$. Преминавайки към по-удобни означения, за енергетичните нива съответстващи на собствените стойности в (31) при $B = 0$, получаваме

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_0 &= -8J, & \mathcal{E}_1 &= -2J - 4Jc_{12}^1, & \mathcal{E}_2 &= -2J - 4Jc_{12}^2, & \mathcal{E}_3 &= -2J - 4Jc_{34}, \\
\mathcal{E}_4 &= -6J, & \mathcal{E}_5 &= 2J - 4Jc_{12}^1, & \mathcal{E}_6 &= 2J - 4Jc_{12}^2, & \mathcal{E}_7 &= 2J - 4Jc_{34}, \\
\mathcal{E}_8 &= -2J, & \mathcal{E}_9 &= 4J, & \mathcal{E}_{10} &= 12J.
\end{aligned} \tag{32}$$

Енергетичната диаграма отговаряща на този случай е показана на фигура 8. Стойностите на константите в (32) са $J = 0.325 \text{ meV}$, $c_{12}^1 = 1.1923$, $c_{12}^2 = 1.1153$ и $c_{34} = 1.0384$.

4.2 Интензитети на неутронно разсейване

В рамките на приложената схема на спин сдвояване, правилата на подбор за неутронната спектроскопия са $\Delta s = 0, \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ и $\Delta s_{12} = 0, \pm 1$, $\Delta s_{34} = 0, \pm 1$, където едновременната промяна в квантовите числа на двете спин двойки не е разрешена. За пресмя-



Фигура 9: Нормализирани с фактора $\gamma_{n'n}$ интензитети на неутронно разсейване, виж (34), като функция от вектора на разсейване. Заедно с тях са показани и експерименталните резултати от литературния източник [36]. I_{10} , I_{30} и I_{50} отговарят на магнитните преходи от основно състояние с енергии съответно 0.4 meV, 0.6 meV и 1.7 meV. Интензитета I_{64} показва зависимостта за високотемпературния магнитен преход, с енергия 1.15 meV. Кривите на интензитетите I_{64} и I_{10} съвпадат.

тане на интензитетите на неутронно разсейване избираме декартова отправна система ориентирана така, че вектора на разстоянието между магнитните центрове Ni1-Ni2 да е успореден на оста z , а векторът свързващ Ni3-Ni4 двойката да е успореден на оста x . Това са векторите с компоненти $\mathbf{r}_{12} = (0, 0, r)$ и $\mathbf{r}_{34} = (r, 0, 0)$, където $r = 6.68 \text{ \AA}$ е средното разстояние между два магнитни центъра [36].

Използвайки резултатите за отделните енергетични нива в (32), от (1) изчисляваме интензитетите на всеки един от експериментално наблюдаваните пикове показани на фигура 6. В явен вид същите се дават с изразите

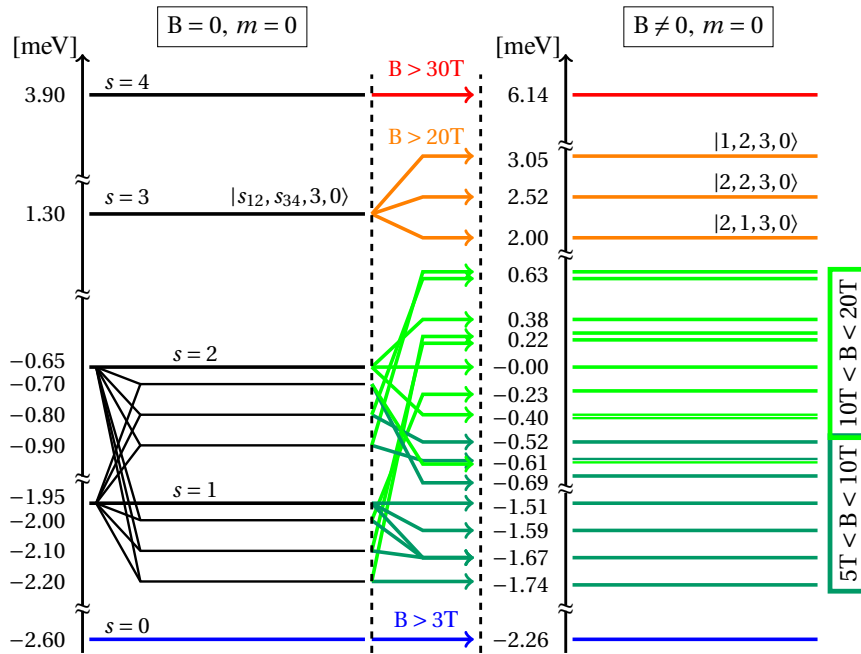
$$\begin{aligned}
 I(q, \omega_{10}) &= \frac{32\pi\xi^2 g^2}{9\hbar^2 \mathcal{Z}} F^2(q) e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \left[1 - \frac{\sin(qr)}{qr} \right], \\
 I(q, \omega_{30}) &= \frac{160\pi\xi^2 g^2}{27\hbar^2 \mathcal{Z}} F^2(q) e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \left[1 - 6 \frac{\sin(qr)}{5(qr)^3} - 3 \frac{\sin(qr)}{5qr} + 6 \frac{\cos(qr)}{5(qr)^2} \right], \\
 I(q, \omega_{50}) &= \frac{32\pi\xi^2 g^2}{27\hbar^2 \mathcal{Z}} F^2(q) e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \left[1 - 3 \frac{\sin(qr)}{(qr)^3} + 3 \frac{\cos(qr)}{(qr)^2} \right], \\
 I(q, \omega_{64}) &= \frac{16\pi\xi^2 g^2}{3\hbar^2 \mathcal{Z}} F^2(q) e^{-\frac{\epsilon_4}{kT}} \left[1 - \frac{\sin(qr)}{qr} \right].
 \end{aligned} \tag{33}$$

Паралелно с експерименталните резултати от [36], зависимостта на интензитетите от вектора на разсейване q е показана на фигура 9. Нормализационните множители се

дават с функциите

$$\begin{aligned} \gamma_{10} &= \frac{32\pi\xi^2 g^2}{9\hbar^2 \mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{\kappa T}}, & \gamma_{30} &= \frac{160\pi\xi^2 g^2}{27\hbar^2 \mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{\kappa T}}, \\ \gamma_{50} &= \frac{32\pi\xi^2 g^2}{27\hbar^2 \mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{\kappa T}}, & \gamma_{64} &= \frac{16\pi\xi^2 g^2}{3\hbar^2 \mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_4}{\kappa T}}. \end{aligned} \quad (34)$$

За удобство във фигура 9 преозначихме интензитетите в съответствие с равенството $I(q, \omega_{n'n}) = I_{n'n}$.



Фигура 10: Сравнение между енергетичните спектри на разглеждания тример при $B = 0$ в ляво и $B \neq 0$ в дясно. За яснота са изобразени само нивата съответстващи на немагнитните състояния, $m = 0$. Със син цвят е отбелязано основното състояние, а с черен най-високото. Тъмно зелените линии показват промяната в енергията на триплет състоянията, а светло зелените тези на спин квинтет състоянията. Оранжевите съответстват на немагнитните септет състояния. Спектъра в дясно е получен отчитайки измерените стойности за намагнитването и магнитната възприемчивост показани на фигури 7 (а) и (б).

4.3 Намагнитване и магнитна възприемчивост

Ефектът от влиянието на външното магнитно поле върху енергетичния спектър на никел тетрамера, различен от този на Зеeman, е показан на фигура 10. За всеки спин мултиплет $s = 1, 2, 3, 4$, този ефект е отчетен посредством параметрите h_{12}^s и h_{34}^s , представени в уравнения (21). Стойността на последните два параметъра, намираме посредством експерименталните резултати за намагнитването и магнитната възприемчивост

показани на фигура 7. За синглет имаме $h_{12}^0 = 0.945$ и $h_{34}^0 = 0.793$. Триплет параметрите приемат стойности $h_{12}^1 = 0.758$ и $h_{34}^1 = 0.879$. За квинтет нивото получаваме стойностите $h_{12}^2 = -0.289$ и $h_{34}^2 = 0.315$, показващи голямото влияние на магнитното поле върху енергията на съответните мултиплети. Влиянието върху спин септет нивото е също значително $h_{12}^3 = 1.532$ и $h_{34}^3 = 2.347$. За най-високото енергетично ниво имаме $h_{12}^4 = 1.554$ и $h_{34}^4 = 1.595$.

Отчитайки хамилтониана в (30) изчисляваме намагнитването

$$M = \frac{\kappa T}{\vartheta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z},$$

магнитната възприемчивост като функция от приложеното външно поле

$$\chi_T = \mu_0 \frac{\partial}{\partial B} M \quad T = \text{const.},$$

и магнитната възприемчивост като функция от температурата

$$\chi_B = \mu_0 \frac{M}{B}, \quad B = \text{const.},$$

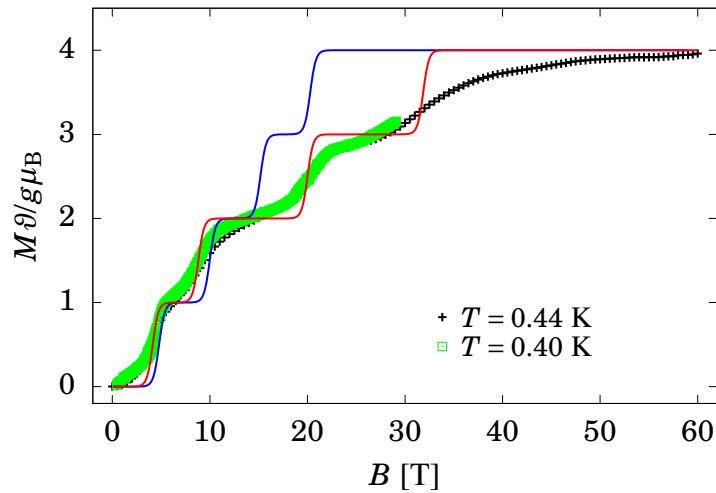
където ϑ е обем от тримерното пространство с големина единица, \mathcal{Z} е статистическата сума. Сравнение между изчислените намагнитеност и магнитна възприемчивост на тетрамера с тези от измерванията докладвани в литературния източник [47] са показани на фигура 11. За разлика от резултатите получени с модела на Хайзенберг, тези получени с хамилтониана в (30) успешно възпроизвеждат експерименталните наблюдения.

В допълнение към резултатите показани на фигура 11, е направено сравнение между теория и експеримент за магнитната възприемчивост като функция на температурата, виж фигура 12. Вижда се, че при температура близка до тази отговаряща на най-високите стойности на възприемчивостта $T \approx 5$ К, хамилтониана в (30) описва по-добре експеримента.

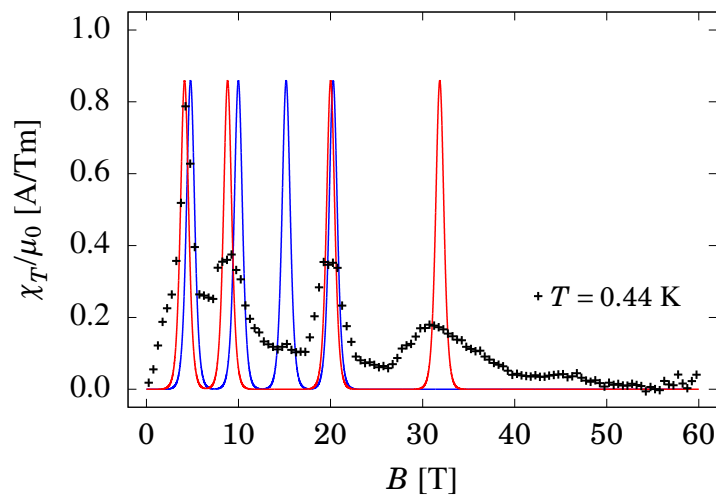
4.4 Заключение

Въпреки, че приложеният пост Хартри-Фок метод, описан накратко в параграф 2.3, както и предложения в параграф 2.4 спин-сигма хамилтониан, представляват съответно приближени метод и модел, резултатите получени за системата $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ са задоволителни. Всички особености в магнитните свойства на тази молекула са както количествено, така и качествено характеризирани.

Изхождайки от различните стойности на параметъра $a_{12}^{s,s_{12},m_{12}} \in \{c_{12}^1, c_{12}^2\}$ и от равенството $a_{34}^{s,s_{34},m_{34}} = c_{34}$, можем да направим извода, че необичайният магнитен спектър на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$ се дължи на разлика в мостовата структура на обмен около двете спин двойки Ni1-Ni2 и Ni3-Ni4. По конкретно, първият магнитен преход с енергия приблизително 0.4 meV се дължи на разсейване на неутрони от спин двойката Ni1-Ni2. Вторият с енергия около 0.6 meV е следствие от разсейване на неутрони от другата спин двойка Ni3-Ni4. Въпреки, че двата димера са неразличими по спин, тази разлика се дължи на по-натоварената мостова структура около двойката Ni1-Ni2, което



(а) Сравнение между теория и експеримент за намагнитването. Зелените и черни точки представляват експерименталните резултати. Непрекъснатите синя и червена линии показват теоретичните резултати съответно от прилагането на модела на Хайзенберг и спин-сигма Хамилтониана със спектър (31).

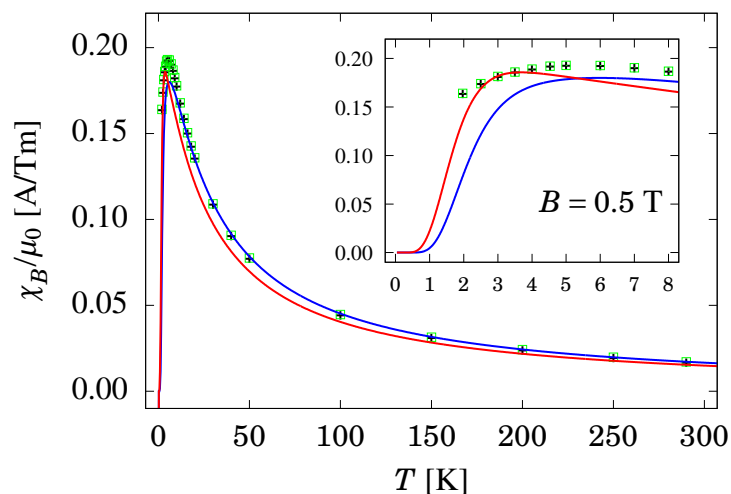


(б) Сравнение между теория и експеримент за магнитната възприемчивост, като функция от приложеното външно магнитно поле. Измерените стойности са отбелязани с черни точки. Аналитичните резултати получени чрез модела на Хайзенберг и спектъра (31) са дадени съответно в синя и червена линии.

Фигура 11: Сравнение между теоретични и експериментални данни за намагнитването и магнитната възприемчивост на молекулярния магнит $\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}$.

е и причина за слабо нарушената геометрия, виж фигура 2 (б). Поради същата причина, третият нискотемпературен преход е свързан с димера Ni1-Ni2 и е значително оширен.

Приложеният формализъм ни помага да разберем и причините за наблюдаваните оширени стъпала на намагнитването. Те се дължат на остатъчното влияние на външно



Фигура 12: Магнитната възприемчивост χ_B разделена на магнитната проницаемост μ_0 , като функция от температурата при ниски полета $B = 0.5$ Т. Експерименталните резултати [47] са показани със зелен и черен цвят. Синята и червена линии показват теоретичните резултати получени от модела на Хайзенберг и хамилтониана (30).

приложеното магнитно поле върху енергетичния спектър на молекулата, независимо от прекия принос на Зеeman взаимодействието. Както бе подчертано в параграф 2.4 този ефект е породен от смесването на собствените векторни потенциали на системата явяващи се функции на координатите на електроните с този на външното магнитно поле. За всеки спин мултиплет това влияние е количествено различимо. За разглеждания наномангнит, тази разлика се отчита ефективно от параметрите h_{12}^s и h_{34}^s . Според ефективния модел развит в параграф 2.4 и следователно в рамките на изотропния обменен хамилтониан (30) високите стойности на тези параметри за $s > 1$ показват, че електронните орбитал-орбитални взаимодействия не са пренебрежими.

Основни резултати

Основните приноси на дисертационния труд могат да се обобщят както следва:

1. Разработен е обобщен пост Хартри-Фок метод с цел изследване на обменните ефекти в молекулярни магнити включващи в състава си нетривиални по структура обменни мостове. Това е самосъгласуван метод, ползващ за основа теорията на молекулярните орбитали.
2. Предложен е ефективен спиново подобен хамилтониан, отчитащ най-основните обменни ефекти, предсказани от посочения пост Хартри-Фок метод. Предложеният хамилтониан обобщава модела на Хайзенберг. Пример за приложението му е подробно разписан в рамките на моделен спин една втора димер, включващ в структурата си два несиметрични моста на обмен [67].
3. Направен е подробен анализ на магнитния спектър на спин една втора съединенията $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A = Ca, Sr$ и Pb) и е предложено обяснение за високотемпературното магнитно възбуждение наблюдавано в съединението $Pb_3Cu_3(PO_4)_4$ [68].
4. Предложено е пълно обяснение на магнитните свойства на молекулярния магнит Ni_4Mo_{12} [69]. В рамките на приложената теория са изтъкнати причините за експериментално наблюдаваното разцепване и оширение на скоковете в интензитета на нееластично неутронно разсейване в съответния магнитен спектър. Дадено е обяснение за разтегнатата стъпаловидна структура на намагнитването, към областта от високи стойности на приложеното външно магнитно поле. Извършеният анализ обяснява и резултатите от измерванията за магнитната възприемчивост.

Публикации, конференции и проекти

Публикации служещи като основа на дисертационния труд

- [1] M. Georgiev and H. Chamati, Spin multipole moments as collective quantum phenomena, J. Phys. Conf. Ser., **794**:012026, 2017;
- [2] M. Georgiev and H. Chamati, A systematic approach to determine the spectral characteristics of molecular magnets, arXiv:1805.01382, 2018;
- [3] M. Georgiev and H. Chamati, Magnetic Exchange in Spin Clusters. AIP Conf. Proc., **2075**:020004, 2019;
- [4] M. Georgiev and H. Chamati, Magnetic Excitations in the trimeric compounds $A_3Cu_3(PO_4)_4$ ($A = Ca, Sr, Pb$), C.R. Acad. Bulg. Sci., **72**:29–37, 2019;
- [5] M. Georgiev and H. Chamati, Magnetic excitations in molecular magnets with complex bridges: The tetrahedral molecule Ni_4Mo_{12} , Eur. Phys. J. B, **92**:93, 2019.

Участия в научни форуми свързани с темата на дисертацията

1. Light in Nanoscience and Nanotechnology, 20–22.10 2015 г., гр. Хисар, България. Постерен доклад на тема „*General Spin-Wave Theory for the Heisenberg Model on a Square Lattice Involving Three-Body Exchange Interactions*”;
2. Laser and Plasma Matter Interaction, 18–20.11 2015 г., гр. Пловдив, България. Постерен доклад на тема „*The Effect of Three-Body Exchange Interaction on the Spin-Wave Behavior of the Spin One Heisenberg Ferromagnet on a Square Lattice*”;
3. 18-ти Зимен Семинар „Интердисциплинарна Физика”, Декември 2015 г., Творчески дом на БАН, Златните мостове, Витоша, гр. София. Устен доклад на тема „*The effect of three-body exchange interactions on the spin-wave behavior of the spin one Heisenberg ferromagnet on a square lattice*”;
4. 19ISCMF (19-та Международна школа по физика на кондензираната материя), *Advances in Nanostructured Condensed Matter: Research and Innovations* от 29.08. 2016 г. до 02.09.2016 г., гр. Варна. Постерен доклад на тема „*Mixed spin-half spin-one system*”;
5. Third Congress on Physics (Трети национален конгрес по физически науки), 29.09 до 02.10 2016 г. гр. София, България. Устен доклад на тема „*Different phases in an alternating spin-half spin-one system*”;
6. 19-ти Зимен Семинар „Интердисциплинарна Физика”, 2-4 Декември 2016 г., Творчески дом на БАН, гр. Копривница. Устен доклад на тема „*Tetramers as a quantum magnets*”;

7. ВРU10: 10th Jubilee International Conference of the Balkan Physical Union (10-та Юбилейна международна конференция към бълканския съюз на физиците в България), 26–30.08.2018 г., гр. София. Постерен доклад на тема „*Magnetic excitations in the magnetic clusters $A_3Cu_3(PO_4)_4$ with $A = (Ca, Sr, Pb)$* ”;
8. 20ISCMР (20-та Международна школа по физика на кондензираната материя), *Physics and Applications of Advanced and Multifunctional Materials*, 03–07.09.2018 г., гр. Варна. Постерен доклад на тема „*Model parameters and the spin trimer system $A_3Cu_3(PO_4)_4$ $A = (Ca, Sr, Pb)$* ”;
9. МЕСО43: 43rd Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, 01–04.05 2018 г., гр. Краков, Полша. Първи постерен доклад на тема „*Magnetic excitations in the molecular magnets $Pb_3Cu_3(PO_4)_4$ and Ni_4Mo_{12}* ”, Втори постерен доклад на тема „*Physical properties of magnetic clusters*”;

Участия в проекти касаещи темата на дисертацията

1. Министерство на образованието и науката, ФНИ, Договор № 01/2 от 03.09.2014г., Двустранно сътрудничество с Германия 2013-2014, на тема ”Нискоразмерни Хайзенбергови спинови системи с тричастични обменни взаимодействия”;
2. Министерство на образованието и науката, ФНИ, Договор № 08/18, от 14.12.2017г., Финансиране на фундаментални научни изследвания-2016, на тема ”Фази и възбудени състояния в силно фрустрирани магнитни системи”;
3. Министерство на образованието и науката, ФНИ, Договор № 01/7 от 23.07.2018г.;
4. Министерство на образованието и науката, Договор № 577, от 17.08.2018г., Национална програма „Млади учени и постдокторанти”.

Международно сътрудничество отнасящо се към работата по дисертационния труд:
Университет Билефелд, Билефелд, Германия.

Литература

- [1] A. Hernando, ed., *Nanomagnetism* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1993).
- [2] F. Nasirpour and A. Nogaret, eds., *Nanomagnetism and spintronics: fabrication, materials, characterization and applications* (World Scientific, Singapore, 2011).
- [3] D. E. Nikonov and I. A. Young, *J. Mater. Res.* **29**, 2109 (2014).
- [4] N. D'Souza, M. Salehi Fashami, S. Bandyopadhyay, and J. Atulasimha, *Nano Lett.* **16**, 1069 (2016).
- [5] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh, and I. A. Young, *Nature* **565**, 35 (2019).
- [6] J. Atulasimha and S. Bandyopadhyay, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 173105 (2010).
- [7] H. Ahmad, J. Atulasimha, and S. Bandyopadhyay, *Sci. Rep.* **5**, 18264 (2016).
- [8] M. A. Abeed, J. Atulasimha, and S. Bandyopadhyay, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 394001 (2018).
- [9] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E. K. Brechin, and E. J. L. McInnes, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072504 (2005).
- [10] J. Schnack, R. Schmidt, and J. Richter, *Phys. Rev. B* **76**, 054413 (2007).
- [11] M. Fitta, R. Peřka, P. Konieczny, and M. Bařanda, *Crystals* **9**, 9 (2018).
- [12] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *Nature* **416**, 406 (2002).
- [13] D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- [14] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter: Polarization Effects and Magnetic Scattering*, International Series of Monographs on Physics, Vol. 2 (Oxford University Press, Oxford, New York, 1986).
- [15] M. F. Collins, *Magnetic critical scattering*, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter (Oxford University, New York, 1989).
- [16] J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism : Structures and Excitations*, International Series of Monographs on Physics, Vol. 81 (Clarendon, Oxford; New York, 1991).
- [17] A. Furrer, J. Mesot, and T. Strässle, *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics*, Series on Neutron Techniques and Applications (World Scientific, 2009).
- [18] B. P. Toperverg and H. Zabel, in *Neutron Scattering - Magnetic and Quantum Phenomena*, Experimental Methods in the Physical Sciences, Vol. 48, edited by F. Fernandez-Alonso and D. L. Price (Elsevier, 2015) p. 339.
- [19] R. N. Little, R. W. Long, and C. E. Mandeville, *Phys. Rev.* **69**, 414 (1946).
- [20] B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.* **106**, 859 (1957).
- [21] H. B. Möller, J. C. G. Houmann, and A. R. Mackintosh, *J. Appl. Phys.* **39**, 807 (1968).
- [22] E. Samuelsen, M. Hutchings, and G. Shirane, *Physica* **48**, 13 (1970).
- [23] H. A. Mook and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B* **7**, 336 (1973).

- [24] Y. Ishikawa, G. Shirane, J. A. Tarvin, and M. Kohgi, *Phys. Rev. B* **16**, 4956 (1977).
- [25] A. Furrer, W. Hälg, H. Heer, and O. Vogt, *J. Appl. Phys.* **50**, 2040 (1979).
- [26] A. Stebler, H. U. Guedel, A. Furrer, and J. K. Kjems, *Inorg. Chem.* **21**, 380 (1982).
- [27] H. A. Mook, M. Yethiraj, G. Aeppli, T. E. Mason, and T. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3490 (1993).
- [28] J. M. Clemente, H. Andres, M. Aebbersold, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H. U. Güdel, H. Büttner, and G. Kearly, *Inorg. Chem.* **36**, 2244 (1997).
- [29] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, A. Ivanov, G. D. Gu, N. Koshizuka, and B. Keimer, *Nature* **398**, 588 (1999).
- [30] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000).
- [31] B. D. Gaulin, S. H. Lee, S. Haravifard, J. P. Castellán, A. J. Berlinsky, H. A. Dabkowska, Y. Qiu, and J. R. D. Copley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267202 (2004).
- [32] T. Masuda, S. Takamizawa, K. Hirota, M. Ohba, and S. Kitagawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 083703 (2008).
- [33] V. O. Garlea, S. E. Nagler, J. L. Zarestky, C. Stassis, D. Vaknin, P. Kögerler, D. F. McMorrow, C. Niedermayer, D. A. Tennant, B. Lake, Y. Qiu, M. Exler, J. Schnack, and M. Luban, *Phys. Rev. B* **73**, 024414 (2006).
- [34] D. Vaknin and F. Demmel, *Phys. Rev. B* **89**, 180411 (2014).
- [35] J. Nehr Korn, M. Höck, M. Brüger, H. Mutka, J. Schnack, and O. Waldmann, *Eur. Phys. J. B* **73**, 515 (2010).
- [36] A. Furrer, K. W. Krämer, T. Strässle, D. Biner, J. Hauser, and H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **81**, 214437 (2010).
- [37] R. A. Ewings, T. G. Perring, R. I. Bewley, T. Guidi, M. J. Pitcher, D. R. Parker, S. J. Clarke, and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. B* **78**, 220501 (2008).
- [38] J. Zhao, D. T. Adroja, D.-X. Yao, R. Bewley, S. Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, J. Hu, and P. Dai, *Nature Phys.* **5**, 555 (2009).
- [39] M. Drillon, M. Belaiche, P. Legoll, J. Aride, A. Boukhari, and A. Moqine, *J. Magnet. Mater.* **128**, 83 (1993).
- [40] M. Matsuda, K. Kakurai, A. A. Belik, M. Azuma, M. Takano, and M. Fujita, *Phys. Rev. B* **71**, 144411 (2005).
- [41] A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, E. Pomjakushina, K. Conder, and A. Furrer, *Phys. Rev. B* **76**, 064420 (2007).
- [42] M. Ghosh and K. Ghoshray, *Low Temp. Phys.* **38**, 645 (2012).
- [43] M. Ghosh, M. Majumder, K. Ghoshray, and S. Banerjee, *Phys. Rev. B* **81**, 094401 (2010).
- [44] A. Furrer and O. Waldmann, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 367 (2013).
- [45] R. A. Klemm and D. V. Efremov, *Phys. Rev. B* **77**, 184410 (2008).
- [46] W. Hübner, Y. Pavlyukh, G. Lefkidis, and J. Berakdar, *Phys. Rev. B* **96**, 184432 (2017).
- [47] J. Schnack, M. Brüger, M. Luban, P. Kögerler, E. Morosan, R. Fuchs, R. Modler,

- H. Nojiri, R. C. Rai, J. Cao, J. L. Musfeldt, and X. Wei, *Phys. Rev. B* **73**, 094401 (2006).
- [48] V. V. Kostyuchenko, *Phys. Rev. B* **76**, 212404 (2007).
- [49] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* (Wiley, Chichester, UK, 2009).
- [50] T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry: Albright/Orbital Interactions in Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013).
- [51] B. O. Roos, in *Advances in Chemical Physics*, edited by K. P. Lawley (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007) pp. 399–445.
- [52] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, and R. Shepard, *Chem. Rev.* **112**, 108 (2012).
- [53] M. Vonci, M. J. Giansiracusa, W. Van den Heuvel, R. W. Gable, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. Yu, R. A. Mole, A. Soncini, and C. Boskovic, *Inorg. Chem.* **56**, 378 (2017).
- [54] N. D. Epiotis, *Unified Valence Bond Theory of Electronic Structure*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 34 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983).
- [55] D. L. Cooper, ed., *Valence bond theory*, 1st ed., Theoretical and computational chemistry No. 10 (Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2002).
- [56] S. Shaik and P. C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007).
- [57] J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668 (1929).
- [58] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 20 (1939).
- [59] T. Clark and R. Koch, *The Chemist's Electronic Book of Orbitals* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999).
- [60] R. A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 153 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012).
- [61] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular Nanomagnets* (Oxford University Press, 2006).
- [62] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [63] G. A., M. F., and G. P., *Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, 2014).
- [64] D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 426 (1928).
- [65] S. M. Blinder, *Am. J. Phys.* **33**, 431 (1965).
- [66] T. Tsuneda, in *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (Springer Japan, Tokyo, 2014) p. 35.
- [67] M. Georgiev and H. Chamati, *AIP Conf. Proc.* , 020004 (2019).
- [68] M. Georgiev and H. Chamati, *C.R. Acad. Bulg. Sci.* **72**, 29 (2019).
- [69] M. Georgiev and H. Chamati, *Eur. Phys. J. B* **92**, 93 (2019).