

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Шутов Виктор Викторович

**НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ В НИТРАТАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.09 — физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор:
Васильев А.Н.

Москва, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Термодинамические свойства низкоразмерных магнетиков	10
1.1. Квазиодномерные модели взаимодействия.....	14
1.1.1. Димеры.....	14
1.1.2. Однородные цепочки с полуцелочисленным спином	20
1.1.3. Альтернированные цепочки	25
1.1.4. Однородные цепочки с целочисленным спином.....	29
1.1.5. Спиновые лестницы.....	34
1.2. Квазидвумерные модели взаимодействия	39
1.2.1. Модель плоской решетки J_1 - J_2	40
1.2.2. Модель плоской решетки с диагональным взаимодействием и модель “флага конфедераций”	43
1.3. Низкоразмерные соединения на базе нитрата меди	45
1.3.1. Альтернированная цепочка в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	45
1.4. Низкоразмерные соединения на базе нитрата никеля.....	57
1.4.1. Антиферромагнетик $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57
1.4.2. Одноионная анизотропия в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	69
1.4.3. Антиферромагнитные взаимодействия в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	71
Глава 2. Экспериментальные методики.....	75
2.1. Синтез и характеристика образцов	75
2.1.1. Кристаллизация из азотнокислых растворов над фосфорным ангидридом	75
2.1.2. Рентгенофазовый анализ.....	78
2.2. Магнитные измерения	82
2.2.1. СКВИД-магнитометр	84
2.2.2. Вибрационный магнитометр	85
2.3. Тепловые измерения	87
2.3.1. Установка для измерения физических свойств PPMS.....	87

2.3.2. Квазиadiaбатический калориметр	91
2.4. Методика измерения резонансных свойств	94
Глава 3. Дальний антиферромагнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
3.1. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
3.2. Термодинамические свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	101
3.2.1. Теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	101
3.2.2. Намагниченность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	105
3.3. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	110
3.4. Резонансные свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	110
Глава 4. Спиновая жидкость в нитратокупрате нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	115
4.1. Кристаллическая структура $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	115
4.2. Термодинамические свойства $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	118
4.2.1. Теплоемкость $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	118
4.2.2. Намагниченность $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$	119
4.3. Ширина линии ЭПР	125
4.4. Оценка обменных взаимодействий из модели “флага конфедераций” ..	126
Глава 5. Ближний порядок в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$..	129
5.1. Кристаллическая структура	129
5.2. Термодинамические свойства $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$	130
5.2.1. Намагниченность $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$	130
5.2.2. Теплоемкость $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$	134
Глава 6. Дальний ферромагнитный порядок в безводном нитрате никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	138
6.1. Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	138
6.2. Термодинамические свойства $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	142
6.2.1. Намагниченность $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	142
6.2.2. Теплоемкость $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	146
Заключение	147

Результаты и выводы.....	152
Литература.....	154
Список публикаций	171
Благодарности.....	174

Введение.

Одним из основополагающих направлений исследований в физике низких температур является изучение квантовых кооперативных явлений в конденсированных средах. К данному классу относятся такие явления как сверхпроводимость, сверхтекучесть, магнетизм, волны зарядовой плотности, Бозе-Эйнштейновская конденсация магнонов, которые происходят благодаря взаимно согласованному поведению громадного количества частиц. Изучая особенности согласованного взаимодействия такого количества частиц, можно обнаружить связь макроскопических явлений с микроскопическим строением вещества. Данная работа посвящена изучению явлений, связанных с проявлением низкоразмерного магнетизма в нитратах переходных металлов при низких температурах.

Физика низкоразмерного магнетизма начала развиваться в 60-х годах прошлого века с работ, посвященных исследованию тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, который принадлежит исследуемому семейству нитратов переходных металлов. В данном соединении, ионы меди Cu^{2+} имеют спин $S = 1/2$, для которого наиболее ярко выражаются квантовые эффекты. Важным фактом для описания свойств $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ явилась малость магнитокристаллической анизотропии меди, которая существенно упрощает сопоставление теории и эксперимента. Поэтому, именно на примере тригидрата нитрата меди было достигнуто хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими представлениями.

На сегодняшний день низкоразмерные магнетики являются объектом интенсивного экспериментального и теоретического изучения. Это связано с тем, что они демонстрируют весьма разнообразные квантовые основные состояния, которые в первую очередь обязаны пониженной размерности магнитной подсистемы, и конкурирующим обменным взаимодействиям. При этом могут достигаться как упорядоченные магнитные состояния при низких и сверхнизких температурах, так и неупорядоченные состояния. Геометрическая фрустрация обменных взаимодействий является одним из

эффектов, который может привести к неклассическим основным состояниям. Неклассические основные состояния могут даже существовать в чистом одномерном квантовом антиферромагнетике, который не упорядочивается при конечных температурах. Низкоэнергетические возбуждения такой системы являются спинонами, которые описываются дробными квантовыми числами. Фундаментальным вопросом является понимание того, появляются ли такие состояния в низкоразмерных магнетиках более высокой размерности и реализуется ли состояние с резонансной валентной связью RVB (resonating valence bond). Концепция RVB состояния важна не только в физике фрустрированных взаимодействий, но также в контексте высокотемпературной сверхпроводимости слоистых купратов.

Физика нитратов переходных металлов очень разнообразна. В этих соединениях реализовано все многообразие физики низкоразмерного магнетизма. Так, в тригидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ есть ближний порядок, обусловленный наличием альтернированных цепочек. В магнитных полях может реализоваться дальний магнитный порядок. В гидратированных нитратах никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружены расщепление в нулевом поле, анизотропия магнитной восприимчивости, ближний и дальний магнитный порядок взаимодействий, а также метамагнетизм.

Работа по определению квантовых основных состояний в веществе заключается в определении механизмов, посредством, которых спиновая, зарядовая, орбитальная и упругая подсистемы вещества достигают упорядоченного или разупорядоченного состояния при низких температурах. По сути, каждый новый объект демонстрирует те или иные особенности в путях достижения квантового основного состояния.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны новые неорганические соединения – нитраты переходных металлов: моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, безводный нитрат

никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ни квантовые основные состояния, ни даже основные физические параметры этих объектов ранее установлены не были. Вместе с тем, топология магнитной подсистемы в нитратах переходных металлов позволяет предположить существование в них как упорядоченных, так и неупорядоченных магнитных структур. Взаимодействие в данных соединениях между ионами переходных металлов рассматриваются с единых позиций: магнитные ионы взаимодействуют между собой через нитратные NO_3 группы. Из всего вышесказанного, очевидно, вытекает **актуальность работы**, которая была посвящена определению квантовых основных состояний и исследованию физических свойств новых низкоразмерных нитратов переходных элементов.

Цель работы.

Целью работы являлось установление квантовых основных состояний и базовых характеристик новых низкоразмерных магнетиков на базе нитратов переходных металлов.

Научная новизна работы.

Впервые исследованы магнитные, тепловые и резонансные свойства большого семейства новых неорганических соединений на базе нитратов переходных металлов. Для исследованных веществ установлены квантовые основные состояния и определены магнитные фазовые диаграммы. Найдено первое вещество – нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ – отвечающее квантовомеханической модели “флага конфедераций”.

Научная и практическая значимость работы.

Полученные результаты носят фундаментальный характер и могут служить для более глубокого понимания явлений, происходящих в низкоразмерных магнетиках при низких и сверхнизких температурах.

Структура работы.

Диссертация состоит из введения; литературного обзора, в котором рассмотрены особенности низкоразмерных систем; методической главы, описывающей способы получения и исследования низкоразмерных нитратов переходных металлов; четырех экспериментальных глав, описывающих исследованные физические свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; заключения; выводов; списка использованной литературы, списка публикаций и благодарностей. Диссертация содержит 173 страницы и 184 ссылки на литературу.

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи: в журнале “Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики”, в “Journal of low temperature physics” и в “Physical Review B”, а также 12 трудов конференций. Полный список приведен в конце диссертационной работы.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на шестом симпозиуме орбитальной физики и новых явлений в металлах переходных оксидов (Штутгарт, Германия, 10-11 октября 2007), на Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 20-25 июля 2008), на Международной конференции по квантовому транспорту и флуктуациям (Черногория, 1-5 сентября 2008), на XVI-ой международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 13-18 апреля 2009), на Совместной европейско-японской конференции: фрустрации в физике конденсированного состояния вещества (Лион, 12-15 мая 2009), на XXXV-ом совещании по физике низких температур, Черноголовка, 29 сентября – 2 октября 2009, на Европейской школе магнетизма (Тимишоара, Румыния, 1 – 10 сентября 2009), на 7ой Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 10 – 12 ноября 2009), на XVII-ой международной

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 12 – 15 апреля 2010), на 7ой международной конференции ICFD (Сендай, Япония, 1 – 3 ноября 2010).

Глава 1. Термодинамические свойства низкоразмерных магнетиков

Основные модели взаимодействия в низкоразмерных системах на настоящий момент достаточно хорошо изучены [1]. Основным параметром модели является размерность спиновой решетки. Исходя только из геометрического расположения атомов, сложно говорить о размерности [2]. Например, ион переходного металла в кристалле, обладающий магнитным моментом рассматривается как 0-мерная система при высоких температурах. При более низких температурах, когда параметры обменного взаимодействия становятся сопоставимы с энергией, обусловленной тепловыми колебаниями ионов, эти ионы, взаимодействуя друг с другом, могут испытать трехмерное антиферромагнитное или ферромагнитное упорядочение. То есть, ионы переходного металла в кристалле могут при различных внешних условиях формировать системы с различной размерностью. Поэтому важно учитывать обменное взаимодействие между ионами, обладающими магнитным моментом. Если магнитные ионы расположены, например, вдоль цепочек, в которых обменное взаимодействие вдоль цепочки J много больше обменного взаимодействия между цепочками J' , то такую систему можно считать квазиодномерной. В этом случае критерий одномерности имеет вид: $J'/J \rightarrow 0$. Если взаимодействие между цепочками исчезает, то такая система становится одномерной. Другими словами, если спины ионов, обладающих магнитным моментом, преимущественно взаимодействуют вдоль одного направления, то можно говорить о квазиодномерных моделях. Основные представители квазиодномерных моделей: модель однородной изинговской и гейзенберговской цепочки и модель альтернированной цепочки. Если же обменное взаимодействие происходит вдоль двух направлений, тогда говорят о квазидвумерных моделях. Такое разделение моделей по размерности неслучайно и связано с тем, что многие термодинамические величины зависят от размерности решетки гораздо больше, чем от ее структуры. Так как эффективное количество магнитных взаимодействий в квазидвумерных

моделях выше, то рассчитать основные термодинамические характеристики такой модели намного сложнее. Однако, низкоразмерные системы объединяет положение, известное как теорема Мермина–Вагнера. Согласно этой теореме, низкоразмерные системы не могут упорядочиться при конечных температурах [3-5]. Но из-за неидеальности реальных низкоразмерных систем, в некоторых из них наблюдается антиферромагнитное или ферромагнитное упорядочение при низких и сверхнизких температурах, связанное с анизотропией и межатомными взаимодействиями. Тип магнитного порядка зависит от знаков обменных взаимодействий. Наиболее частым случаем является установление антиферромагнитного дальнего порядка при низких температурах [6-8]. Ферромагнитный порядок устанавливается реже [9-10]. Для некоторых представителей этого класса материалов предсказаны неупорядоченные основные состояния типа спиновых жидкостей, что сближает их с другим классом объектов физики низких температур – сверхпроводниками [11-20]. При вариации базовых параметров спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем основным состоянием низкоразмерного магнетика может быть как упорядоченное или разупорядоченное магнитное состояние, так и сверхпроводимость. Для исследования одномерных систем был разработан метод, предложенный в работе [21]. Этот метод носит название анзац Бёте и служит для поиска точных решений одномерных квантовых моделей.

Наглядной систематизации двумерных моделей взаимодействия аналогичной систематизации одномерных моделей нет. В последнее время выходит все больше теоретических работ, предлагающих различные комбинации взаимодействий в двумерных моделях. Основные из них будут рассмотрены в разделе, посвященном квазидвумерным системам. Кроме того, есть модели, которые сложно отнести к одному из вышеперечисленных классов. Это модели, относящиеся к промежуточной размерности, когда есть также взаимодействие кроме основных направлений вдоль еще одного направления, но между выделенными фрагментами структуры. К

промежуточному типу относятся так называемые спиновые лестницы и кластеры. Частным случаем кластера является димер, который состоит из двух взаимодействующих атомов. Однако, в кластер могут входить и больше, чем два взаимодействующих атома, которые в общем случае не располагаются на одной прямой. Спиновую лестницу можно представить в виде двух близко расположенных цепочек, которые взаимодействуют вдоль направляющей (направление цепочки) и вдоль ранга (направление, перпендикулярное направляющей). Все эти модели имеют различные основные магнитные состояния, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах. Кроме того, необходимо отметить, что физика низкоразмерных систем с целочисленным и полуцелочисленным спином кардинально отличается. Наиболее простой случай реализуется с однородных цепочках с полуцелочисленным спином, где щель в спектре магнитных возбуждений отсутствует. В то время как, в тех же одномерных цепочках, но с целочисленным спином, в спектре магнитных возбуждений присутствует щель. Это делает необходимым отдельно рассматривать системы с полуцелочисленным спином и системы с целочисленным спином. Также можно получить новые модели, вводя слабые обменные взаимодействия между димерами, между цепочками или между лестницами.

Другим важным параметром модели является тип взаимодействия: антиферромагнитный или ферромагнитный. Важно учитывать тип взаимодействующих ионов: гейзенберговский, характеризующий изотропные ионы, в которых имеется три проекции спина на ось квантования, или изинговский, для сильно анизотропных ионов, учитывающий лишь одну проекцию на ось квантования. Имеются также промежуточные модели XY систем, в которых рассматриваются две проекции на ось квантования. Еще одним фактором является учет дальности взаимодействий. Так, например, можно рассматривать цепочки, в которых взаимодействие осуществляется в одном направлении между самыми ближайшими соседями, что существенно упрощает задачу. Можно рассматривать также и взаимодействия между

следующими за ближайшими соседями. Частым случаем такого взаимодействия является альтернированная зигзагообразная цепочка.

Для квазидвумерных взаимодействий имеется большое количество различных моделей. Наиболее интересными являются модели кагоме решетки, треугольной решетки, так называемой модели квадратной решетки J_1 - J_2 , а также модели резонирующих валентных связей RVB (resonating valence bond), кристалла валентных связей VBC (valence bond crystal) и VBS (valence bond solid). Интересной моделью является модель решетки пирохлора, которая представляется в виде чередующихся двумерных решеток кагоме и треугольных решеток и встречается в соединениях $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, $Ho_2Sn_2O_7$, $Dy_2Sn_2O_7$, основным состоянием которых является состояние спинового льда [22-25].

Характерной особенностью многих квазидвумерных систем является, так называемая, фрустрация обменных взаимодействий, когда конкурирующие антиферромагнитные и ферромагнитные взаимодействия не позволяют ориентироваться магнитным моментам так, чтобы энергия каждой связи была минимальна. Это очень осложняет нахождение основного состояния системы. Некоторые из перечисленных квазидвумерных моделей до сих пор плохо изучены. Работы в этой области отражают достижения последних лет в развитии физики конденсированного состояния вещества.

Как видим, учет всех вышеперечисленных факторов, и последовательное рассмотрение частных случаев приводит к формированию современного, относительно молодого направления в физике конденсированного состояния вещества, называемого низкоразмерным магнетизмом. Главная цель при рассмотрении конкретных моделей – это нахождение основного состояния материи при абсолютном нуле температур, где основными внешними параметрами являются соотношение обменных взаимодействий в системе, величина магнитного поля, давления и концентрации отдельного вида магнитных атомов и состав вещества. Меняя эти параметры можно переходить из одного квантового состояния вещества в

другое. Фазовый переход в этом случае является квантовым фазовым переходом, так как происходит при абсолютном нуле температур. Подбирая различным способом внешние параметры, можно переводить систему через критические линии и точки на фазовой диаграмме. Изучение состояний материи вблизи таких квантовых критических точек является особенно интересным. Однако, рассмотреть все современные модели в рамках диссертационной работы не предоставляется возможным. Поэтому здесь будут рассмотрены наиболее простые модели, являющиеся на сегодняшний день классическими, а также кратко некоторые модели, необходимые для понимания сути экспериментальных данных.

1.1. Квазиодномерные модели взаимодействия

Наиболее известными и изученными моделями квазиодномерных систем являются модели однородных цепочек с полуцелочисленным и целочисленным значением спина, альтернированных цепочек, а также спиновых лестниц с полуцелочисленным и целочисленным значением спина, которые будут подробно рассмотрены в этом разделе. Димеры, строго говоря, не принадлежат к квазиодномерным системам, но рассмотрение этой модели полезно для понимания концепций ближнего упорядочения.

1.1.1. Димеры

Самой простой моделью является модель димера. Димер представляет собой два близко расположенных парамагнитных иона, которые имеют неспаренные электроны. Модельный гамильтониан имеет вид [26]:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2, \quad (1.1)$$

где $\hat{S}_1$ и $\hat{S}_2$ - операторы спина, относящиеся к первому и второму иону соответственно, J – обменное взаимодействие между двумя ионами. Этот гамильтониан является гейзенберговским и относится к изотропным ионам. Знак выбирают так, чтобы отрицательная величина J соответствовала

взаимодействию антиферромагнитного типа, а положительное значение J – ферромагнитному взаимодействию. Для простоты будем рассматривать ионы, имеющие спин $S = 1/2$. Тогда, если взаимодействие антиферромагнитное, то для такого димера имеется два уровня энергии. Основное состояние с нулевой энергией соответствует синглетному состоянию, когда два спина направлены в противоположные стороны. Уровню энергии $2J$ соответствует триплетное состояние, когда два спина направлены в одинаковые стороны (см. Рис. 1.1). При ферромагнитном взаимодействии уровни энергии меняются местами. Если внешнее магнитное поле направить вдоль оси z , то гамильтониан принимает следующий вид:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}_z H_z - 2J \hat{S}_1 \hat{S}_2, \quad (1.2)$$

где $\hat{S}_z$ - оператор z компоненты полного спина димера. Собственные значения гамильтониана даются следующим выражением:

$$W(S', m'_S) = g\mu_B m'_S H_z - J[S'(S'+1) - 2S(S+1)]. \quad (1.3)$$

В отсутствии внешнего магнитного поля статистическая сумма для димера может быть записана так:

$$Z = 1 + 3 \exp(2J / kT). \quad (1.4)$$

Отсюда, используя известную из термодинамики формулу:

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right), \quad (1.5)$$

для теплоемкости получаем:

$$C = 12R(J / kT)^2 \exp(2J / kT) / [1 + 3 \exp(2J / kT)]^2. \quad (1.6)$$

На Рис. 1.2 приведены теоретические зависимости теплоемкости от температуры для различных знаков обменного взаимодействия. А на Рис. 1.3 показаны зависимости удельной теплоемкости для антиферромагнитного обменного взаимодействия в димерах с $S = 1/2, 3/2, 5/2$ [26]. Заметим, температура, при которой достигается максимум теплоемкости, слабо зависит от спина иона в димере.



Рис. 1.1. Система уровней димера, состоящего из ионов с спином $S = 1/2$. Справа показано расщепление уровней в магнитном поле [26].

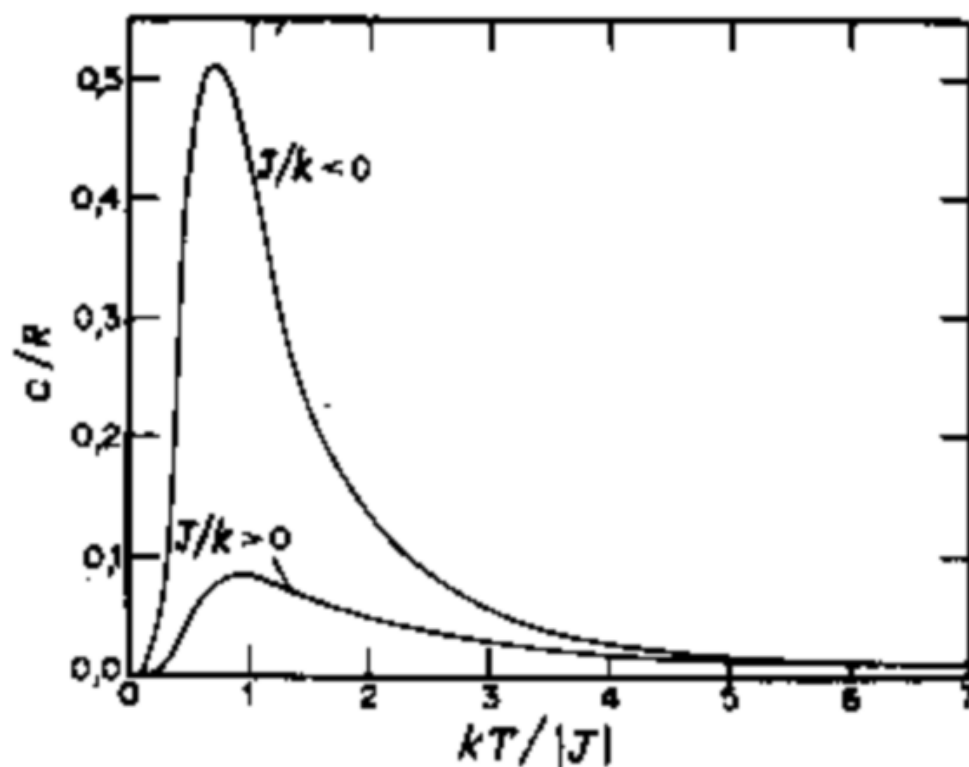


Рис. 1.2. Теплоемкость димера со спином ионов $S = 1/2$ как функция $kT/|J|$ [26].

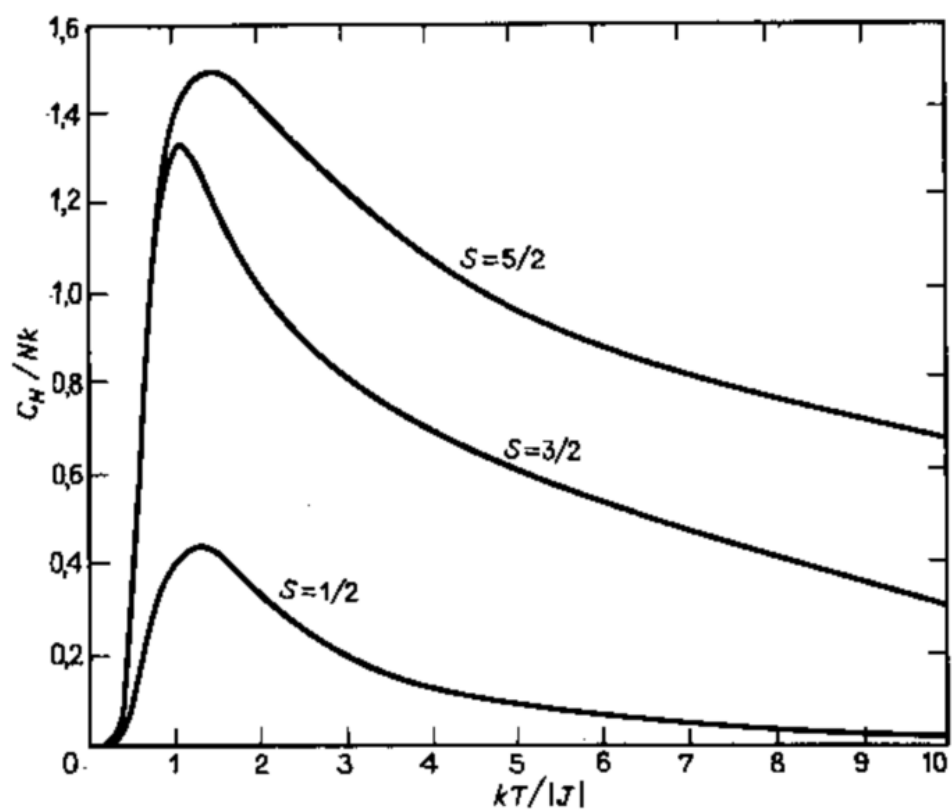


Рис. 1.3. Зависимость теплоемкости от $kT/|J|$ для антиферромагнитно связанных димеров с $S = 1/2, 3/2, 5/2$ [26].

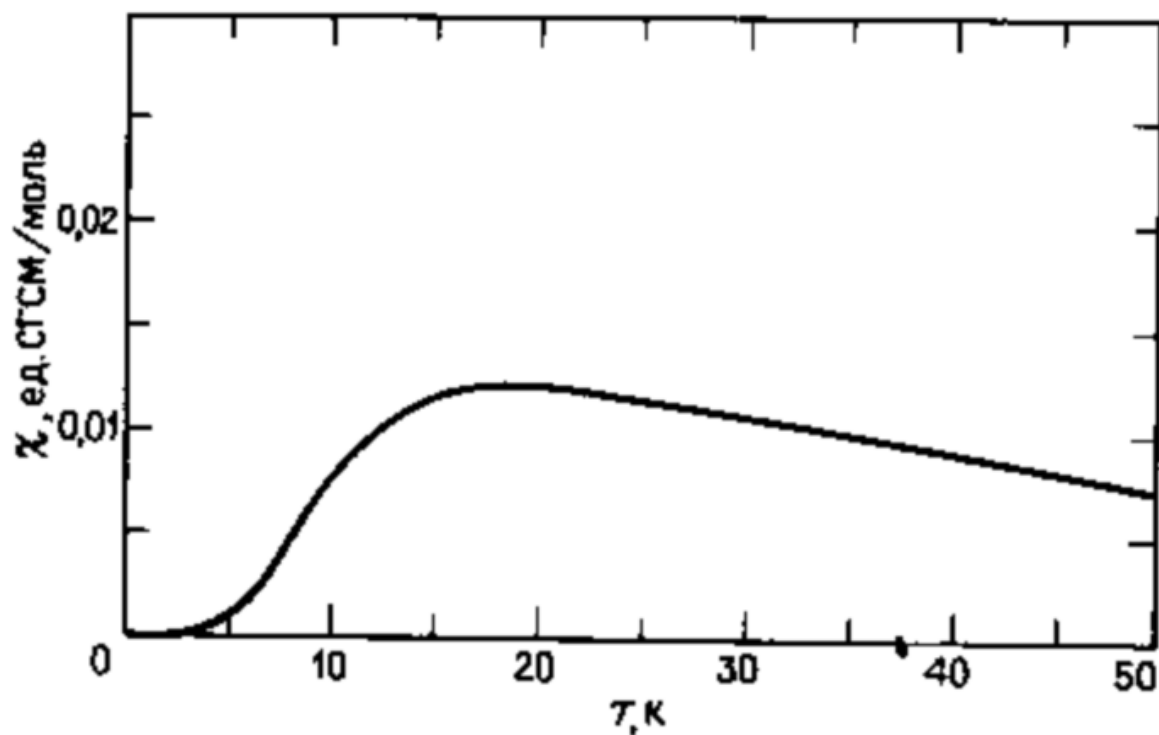


Рис. 1.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для димеров со спином иона $S = 1/2$ [26].

Изотермическая магнитная восприимчивость для димера, составленного из двух ионов со спином $S = 1/2$, с уровнями энергии 0 и $2J$ может быть вычислена с использованием следующих формул из термодинамики:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \\ F &= -kT \cdot \ln Z, \\ M &= -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T, \\ \chi &= \frac{\partial M}{\partial H}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

В итоге после несложных преобразований получаем для ионов с $S = 1/2$ уравнение Блини-Бауэрса [26]:

$$\chi = (Ng^2 \mu_B^2 / 3kT) [1 + (1/3) \exp(-2J/kT)]^{-1}. \quad (1.8)$$

Зависимость магнитной восприимчивости показана на Рис. 1.3. Для отрицательных величин обменного взаимодействия J зависимость теплоемкости имеет пологий максимум. Температура, отвечающая максимуму, равняется $kT_M/|J| = 1,2$. Для температур $J/k \ll T$ магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, $\chi = 3/4 \cdot (T - \Theta)^{-1}$, причем $\Theta = J/(2k)$.

Приведенная зависимость магнитной восприимчивости пары ионов со спином $S = 1$ и $3/2$, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием, показана на Рис. 1.5. Как видим, температурная зависимость характеризуется наличием широкого максимума, а затем быстрого спада магнитной восприимчивости до нуля при понижении температуры. Такое поведение показывает наличие спиновой щели в спектре магнитных возбуждений димера. Характер температурных зависимостей магнитной восприимчивости при низких температурах примерно одинаков для различных величин спинов ионов, входящих в пару, причем величина температуры, при которой достигается максимум χ , возрастает с увеличением S .

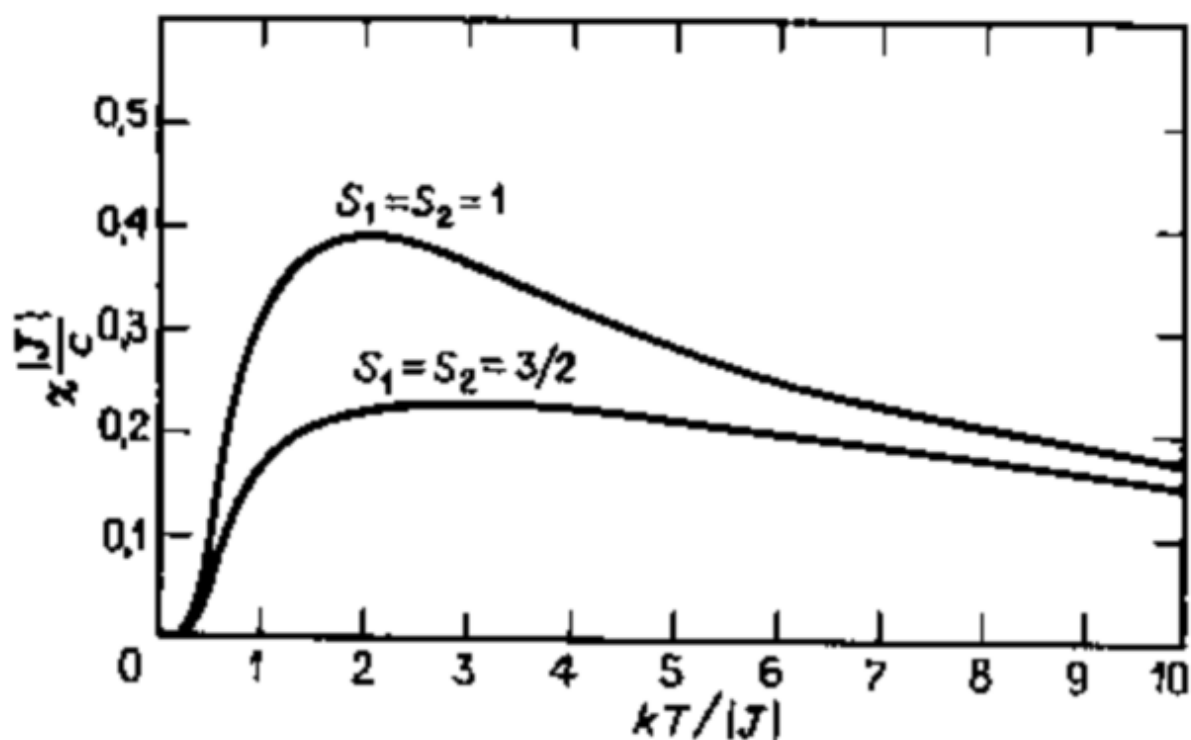


Рис. 1.5. Температурная зависимость приведенной магнитной восприимчивости для пар ионов с $S = 1$ и $S = 3/2$, связанных антиферромагнитным взаимодействием [26].

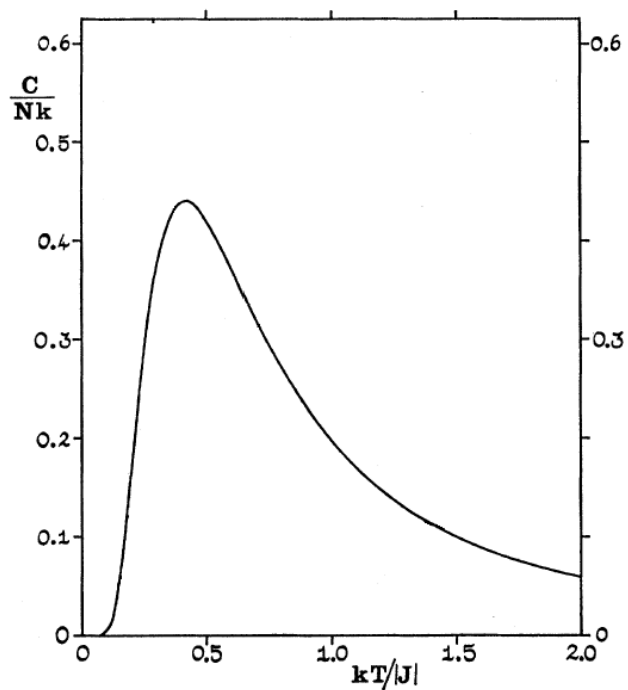


Рис. 1.6. Температурная зависимость теплоемкости Изинговской цепочки $S = 1/2$ [38].

При $J > 0$ максимума на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости нет. Однако, должен наблюдаться максимум на температурной зависимости теплоемкости.

Примерами металлооксидных соединений, в структуре которых имеются слабо связанные димеры из ионов со спином $S = 1/2$ могут явиться дителлулат меди CuTe_2O_5 [27-29], ванадат цезия CsV_2O_5 [30-32] и соединение, относящееся к клинопироксенам $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ [33-34]. В этих соединениях в области высоких температур магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. При понижении температуры наблюдается широкий максимум на зависимости магнитной восприимчивости, которая при дальнейшем понижении температуры экспоненциально спадает. Димеры, составленные из ионов со спином $s = 1$, имеют три уровня энергии с полным спином $S = 2, 1$ и 0 . Каждый из уровней имеет степень вырождения $(2S + 1)$ в нулевом магнитном поле. Таким образом, в магнитном поле образуется девять уровней энергии, некоторые из которых могут пересекаться при увеличении магнитного поля. В качестве примеров таких систем можно привести димерные комплексы $\text{Ni}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{X} = \text{NCS}, \text{Y} = \text{I}$), соединение $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ [35].

1.1.2. Однородные цепочки с полуцелочисленным спином

Обменное взаимодействие в цепочке с $S = 1/2$ в приближении Изинга описывается гамильтонианом [26]:

$$\hat{H} = 2J \sum_i \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z \quad (1.9)$$

Было показано, что при любой конечной температуре изолированная бесконечная цепочка магнитных атомов не упорядочивается [36]. Основное состояние достигается только при $T = 0$, причем щели в энергетическом спектре магнитных возбуждений нет. Этот результат вытекает из того, что дальний порядок в цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием J , разрушается переворотом одного спина [2]. При этом магнитная энергия

увеличивается на $2J$, а энтропия увеличивается на $k \cdot \ln N$. Изменение свободной энергии при перевороте спина записывается как:

$$\Delta F = 2J - kT \cdot \ln N, \quad (1.10)$$

где N – число Авогадро ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), и может быть сделано отрицательным при любой сколь угодно низкой температуре, за счет выбора достаточно большого числа звеньев в цепи N .

Теплоемкость изинговской цепочки с $S = 1/2$ рассчитана в нулевом поле [37]:

$$c = R(J/2kT)^2 \operatorname{sch}^2(J/2kT), \quad (1.11)$$

где R – газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль·К), k – константа Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К). Причем, для цепочек с ферро – и антиферромагнитными обменными взаимодействиями тип зависимости $C(T)$ одинаков, Рис. 1.6. Магнитная восприимчивость цепочки Изинга записывается как [38]:

$$\chi_{||} = \frac{N g_{||}^2 \mu_B^2}{2J} \frac{J}{2kT} e^{J/kT}, \quad \chi_{\perp} = \frac{N g_{\perp}^2 \mu_B^2}{4J} \left[\operatorname{th} \left(\frac{J}{2kT} \right) + \frac{J}{2kT} \operatorname{sch}^2 \left(\frac{J}{2kT} \right) \right]. \quad (1.15)$$

Символы $||$ и $\perp$ обозначают направление внешнего поля по отношению к оси квантования спинов внутри цепочки. Температурные зависимости магнитной восприимчивости линейной системы, рассматриваемой по модели Изинга, показаны на Рис. 1.7. Видно, что $\chi_{||}(T)$ является нечетной функцией J (возрастает при $T \rightarrow 0$ для $J < 0$ – или ферромагнитного взаимодействия; проходит через широкий максимум и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ для $J > 0$ – или антиферромагнитного взаимодействия). Перпендикулярная составляющая $\chi_{\perp}(T)$ является четной функцией J , и не отличается для случаев $J > 0$ и $J < 0$.

В модели Гейзенберга обменное взаимодействие в цепочке описывается гамильтонианом:

$$H = -2J \sum_i S_i \cdot S_{i+1} \quad (1.16)$$

В работе [39] было показано, что гейзенберговские цепочки

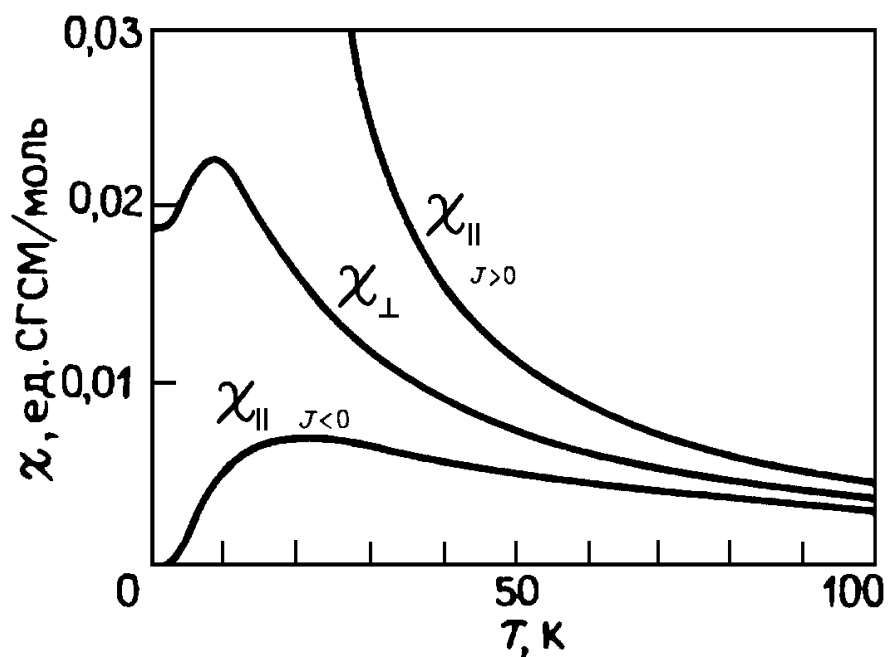


Рис. 1.7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости линейной цепочки $S = 1/2$, рассчитанная по модели Изинга для $J > 0$ и $J < 0$ [26].

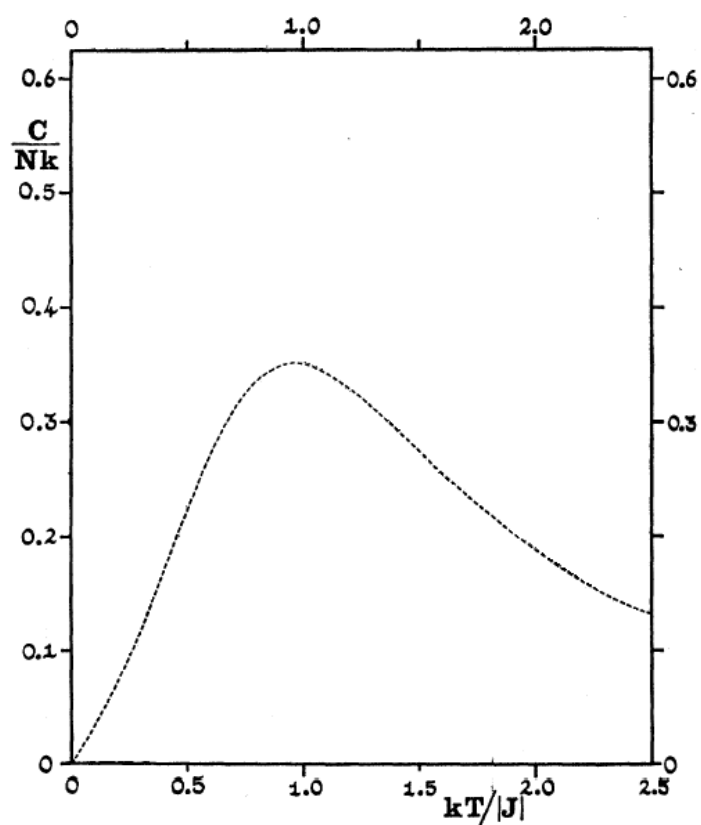


Рис. 1.8. Температурная зависимость теплоемкости гейзенберговской цепочки $N \rightarrow \infty$ атомов, связанных антиферромагнитным взаимодействием [39].

полуцелочисленных спинов также не упорядочиваются при конечных температурах. В спектре магнитных возбуждений щель отсутствует.

Расчет теплоемкости и магнитной восприимчивости кольца N спинов Гейзенберга, связанных антиферромагнитным ($J > 0$) взаимодействием был сделан в работе [39]. Кривые, полученные в пределе $N \rightarrow \infty$, представлены на Рис. 1.8 и 1.9, соответственно. На температурных зависимостях присутствуют пологие максимумы, которые определяются соотношениями:

$$\frac{C_{\max}}{Nk} \approx 0,35, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 0,962 \quad (1.17)$$

$$\frac{\chi_{\max} |J|}{g^2 \mu_B^2} \approx 0,07346, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 1,282 \quad (1.18)$$

Расчет термодинамических характеристик цепочки N спинов Гейзенберга, связанных ферромагнитным ($J < 0$) обменом был проведен в работе [39]. Температурная зависимость теплоемкости для цепочки с $N \rightarrow \infty$ представлена на Рис. 1.10, где для сравнения также представлены зависимости для изинговской цепочки и гейзенберговской цепочки с антиферромагнитным взаимодействием. Пологий максимум кривой на рисунке описывается соотношениями:

$$\frac{C_{\max}}{Nk} \approx 0,134, \frac{kT_{\max}}{|J|} \approx 0,70 \quad (1.19)$$

Температурные зависимости магнитной восприимчивости гейзенберговского кольца из $N = 8$ спинов, связанных ферромагнитным взаимодействием, при вариации внешнего поля были рассчитаны в работе [39] и представлены на Рис. 1.11.

В подавляющем большинстве квазиодномерных соединений с большими величинами констант обменного взаимодействия при некоторой температуре происходит трехмерное магнитное упорядочение. К такому переходу приводит анизотропия любого типа и слабые взаимодействия между цепочками [2, 40].

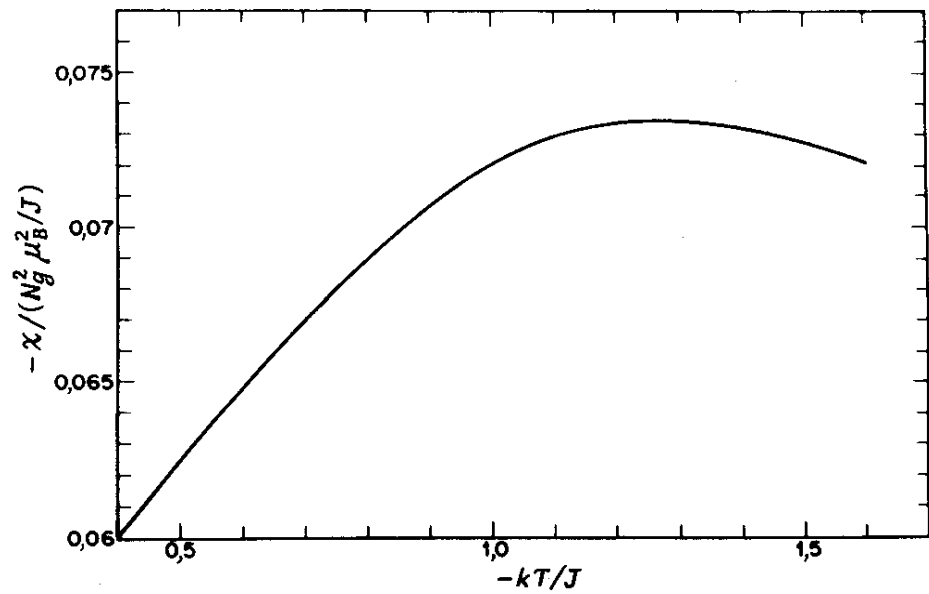


Рис. 1.9. Магнитная восприимчивость гейзенберговской цепочки $N \rightarrow \infty$ атомов, связанных антиферромагнитным взаимодействием [39].

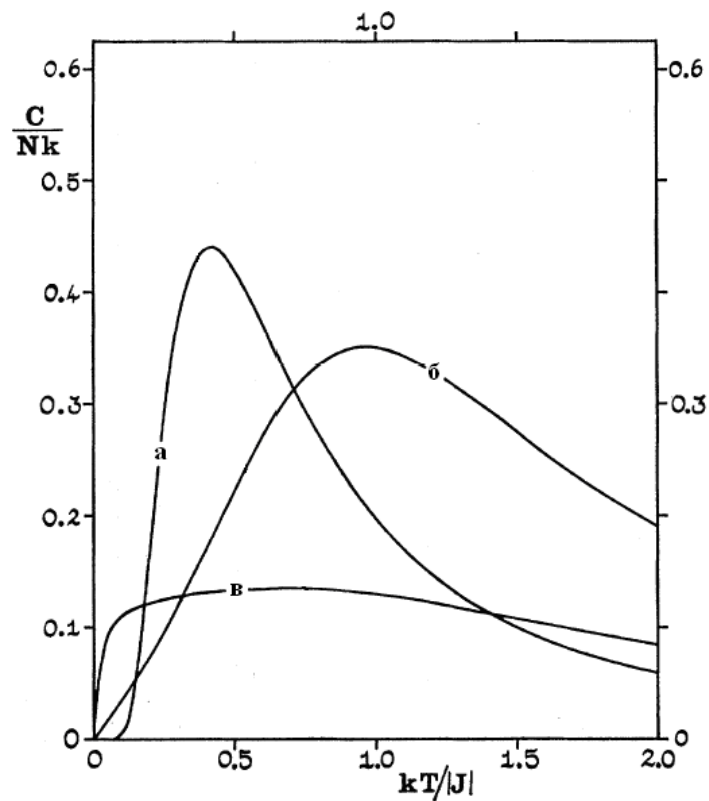


Рис. 1.10. Температурные зависимости теплоемкости бесконечных цепочек $S = 1/2$ (а) в модели Изинга, (б) в модели Гейзенберга в случае антиферромагнитного взаимодействия, (в) в модели Гейзенберга в случае ферромагнитного взаимодействия [39].

Для критерия «одномерности» системы можно использовать отношение величины взаимодействия между цепочками J' к обменному интегралу в цепочке. Для изолированных цепочек $J'/J \rightarrow 0$. При учете междоцепочечного взаимодействия температура Нееля T_N может быть оценена из формулы [41]:

$$J' = \frac{kT_N}{1.28} \sqrt{\ln\left(\frac{5.8 J}{kT_N}\right)}. \quad (1.20)$$

В качестве примеров спиновых цепочек с полуцелочисленным спином можно привести следующие системы: германат меди CuGeO_3 [42-46], испытывающий спин-пайерлсовский переход, натриевый дисиликат титана $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ [47-48], купрат лития Li_2CuO_2 [49-50], купраты кальция и стронция Ca_2CuO_3 [51] и Sr_2CuO_3 [52-53], а также медные молибдаты рубидия $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [54] и цезия $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [54], в которых отсутствует дальний магнитный порядок по крайней мере до температур 2 К.

1.1.3. Альтернированные цепочки

Если в линейной цепочке магнитных ионов константа обменного взаимодействия внутри цепочки зависит от положения иона, то это – цепочка с альтернированным взаимодействием, Рис. 1.12. В общем случае такую цепочку можно описать гамильтонианом в виде:

$$\hat{H} = J \sum_i (\hat{S}_{i-1} \hat{S}_i + \alpha \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}) \quad (1.21)$$

где $\alpha < 1$ [55]. Если $\alpha = 0$, то такая цепочка превращается в систему невзаимодействующих димеров с синглетным основным состоянием, если $\alpha = 1$, то реализуется цепочка с однородным обменом и бесщелевым спектром. Масштаб альтернирования обменного взаимодействия в цепочках удобно представлять также с введением параметра $\delta = (1-\alpha)/(1+\alpha)$.

Численные расчеты магнитной восприимчивости χ и теплоемкости C альтернированных гейзенберговских цепочек выполнены в работе [55].

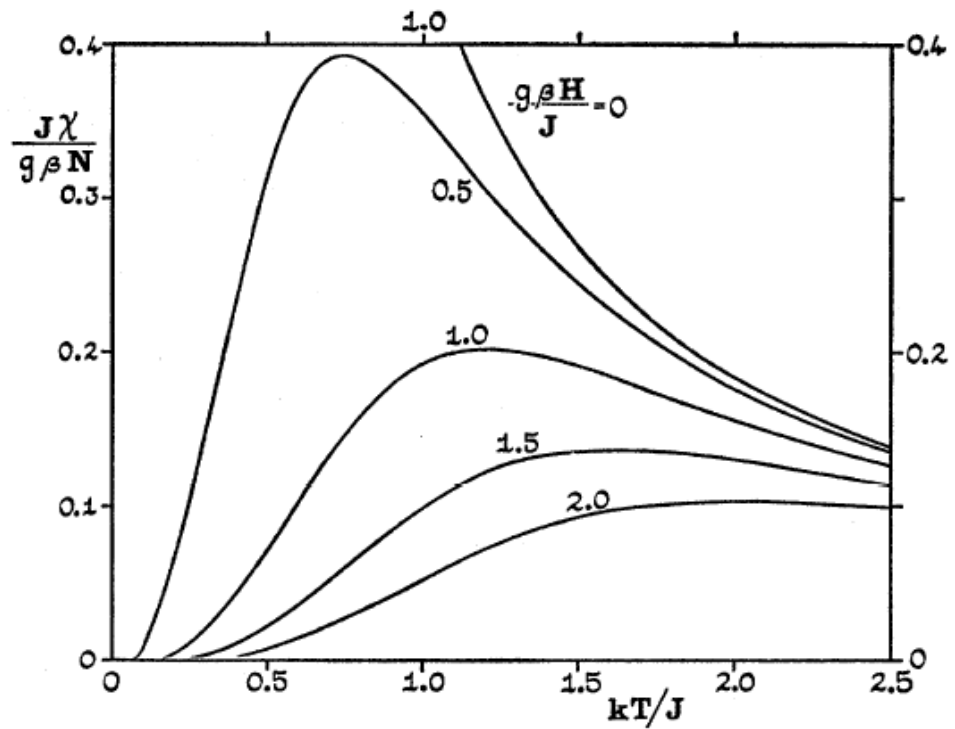


Рис. 1.11. Магнитная восприимчивость ферромагнитного гейзенберговского кольца из $N = 8$ атомов при вариации магнитного поля [39].

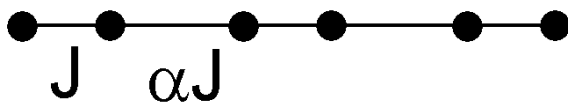


Рис. 1.12 а. Модель цепочки с альтернированным взаимодействием.

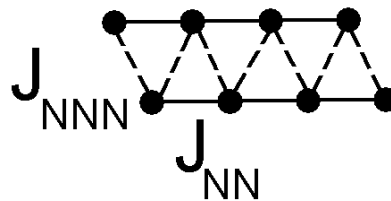


Рис. 1.12 б. Модель цепочки с учетом взаимодействия со следующим за ближайшими соседями.

Результаты этих расчетов приведены на Рис. 1.13 а, б. Для любых значений параметра α на кривых $\chi(T)$ и $C(T)$ присутствует широкий максимум. Положение максимума на зависимости $\chi(T)$ не зависит от α , а положение максимума на зависимости $C(T)$ зависит от α и не зависит от J . При $T \rightarrow 0$ поведение $\chi(T)$ и $C(T)$ при $T \rightarrow 0$ описывается экспоненциальным спадом, что говорит о наличии щели в спектре магнитных возбуждений альтернированной цепочки. Во многих реальных системах, содержащих изолированные цепочки магнитных ионов, поведение магнитной восприимчивости не описывается простыми моделями для однородной или альтернированной цепочки. Согласие результатов расчета и экспериментальных данных достигается при учете взаимодействия не только с ближайшими соседними ионами J_{NN} , но и со следующими за ближайшими соседями J_{NNN} . Подобную систему можно рассматривать, как показано на Рис. 1.12 б как две связанные цепочки, либо как зигзагообразную цепочку [2].

Таким образом, можно видеть, что для спиновых цепочек на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости наблюдаются широкие максимумы, которые являются признаком низкоразмерной системы при экспериментальном исследовании. Также видно, что в спектре магнитных возбуждений димеров и альтернированных цепочек присутствует спиновая щель, выражающаяся экспоненциальным спадом при низких температурах. Для однородной спиновой цепочки щели в спектре магнитных возбуждений нет, а значение магнитной восприимчивости при самых низких температурах падает по отношению в максимуме примерно на 15% [39, 56]. В качестве представителей класса альтернированных цепочек можно выделить оксованадиевый дифосфат $(VO)_2P_2O_7$ [57-60] и тригидрат нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, который будет рассмотрен ниже.

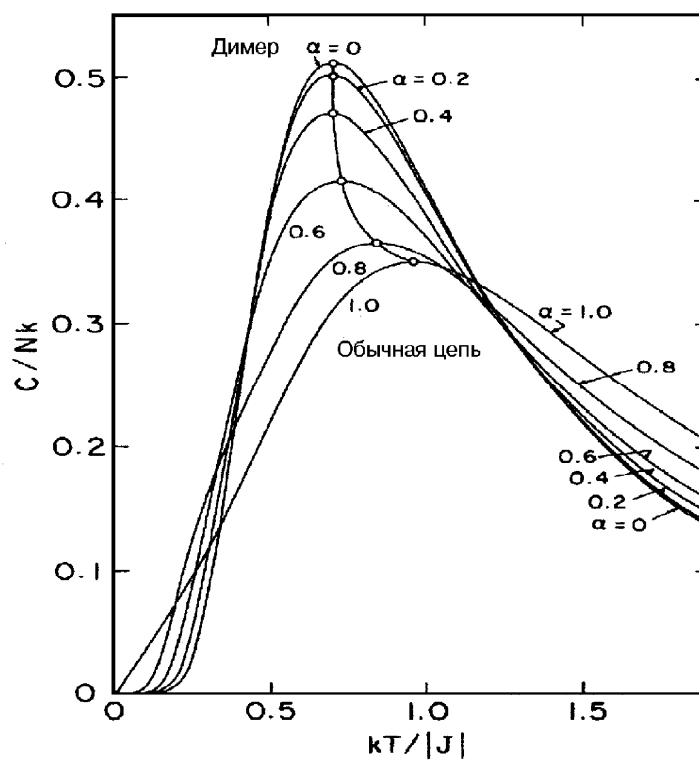


Рис. 1.13 а. Расчет теплоемкости цепочек $S = 1/2$ с различными степенями альтернирования [26].

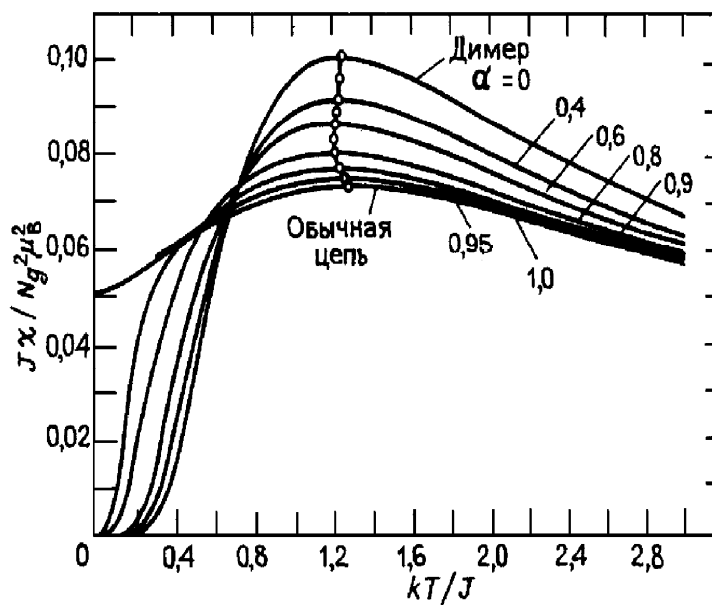


Рис. 1.13 б. Расчет магнитной восприимчивости цепочек $S = 1/2$ с различными степенями альтернирования [26].

1.1.4. Однородные цепочки с целочисленным спином

В работах [61, 62] сделано предположение, что физика цепочек с целочисленным спином и цепочек с полуцелочисленным спином сильно отличается. Халдейн предсказал наличие щели обменной природы в спектре магнитных возбуждений цепочки спинов $S = 1$, а также для цепочек с другими целыми значениями спина. Это предположение было спорным, так как считалось, что гейзенберговский гамильтониан $\hat{H} = -J \sum S_i S_{i+1}$ совершенно изотропен и не должен иметь щели. Однако, наличие халдейновской щели подтвердилось при дальнейшем изучении во многих теоретических [63-65] и экспериментальных [66, 67] исследованиях. В реальных низкоразмерных системах имеются малые межцепочечные взаимодействия, из-за которых происходит дальнейшее упорядочение при достаточно низких температурах. Однако, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$, который является ярким представителем халдейновских цепочек, не упорядочивается до 1,2 К [68]. Такая система не упорядочивается даже при $T = 0$ К из-за больших квантовых флуктуаций. На отсутствие дальнего порядка при $T = 0$ К указывается в различных работах [69-71]. Неупорядоченное основное состояние приписывают к наличию Халдейновской щели.

Аналитической процедуры, подобной “анзацу Бёте” для цепочек с целочисленными спинами не существует. В работе [72] показано, что в основном состоянии цепочки $S = 1$ реализуются резонансные валентные связи (VBS, valence-bond solid). Основное состояние можно представить в виде простых валентных связей, которые соединяют каждую пару электронов со спином $S = 1/2$ друг с другом [73].

Для корректного описания низкоэнергетических возбуждений в системах с легкоосной анизотропией необходимо принять во внимание существование солитонов, которые представляют собой переворот спина некоторого нечетного количества спинов в цепочке.

В работе [62] проанализирован гамильтониан для цепочки целочисленных спинов, который можно записать в виде:

$$\hat{H} = J \sum [\hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + \lambda \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + \mu (\hat{S}_i^z)^2], \quad (1.22)$$

где коэффициенты λ и μ учитывают легкоосную анизотропию и расщепление в нулевом поле. Для полного описания такой системы нужно ввести нелинейную поправку, которая описывает солитоны. Описание такой системы с помощью солитонов и магнонов возможно только в пределе слабой анизотропии, когда нелинейные динамические флуктуации подавляются за счет анизотропии: $Se^{-\pi S} \ll \sqrt{\lambda - \mu} \ll 1$. В этом случае низколежащие магнитные возбуждения в цепочке описываются возникновением солитонов с $m = 0$ для целочисленных спинов в цепочке, а для полуцелочисленных значений – солитонов с $m = \pm 1/2$. Отсюда следует, что в цепочке целочисленных спинов основное состояние является синглетным и отделено от возбужденных состояний щелью Δ [2]. Полное обоснование можно найти в работе [74], которое также подтверждено экспериментально.

Оценка на величину щели в цепочке Халдейна дана в работах [75-77] и составляет $\Delta = 0,41 J$. Щель существует в случае $\mu = 0$ при $0 \leq \lambda \leq 1,18$, а вне этого интервала система находится в бесщелевом состоянии. Если $\mu \neq 0$, тогда щель имеется при условии $-0,25 \leq \mu/2J \leq 0,8$ и величина щели Δ быстро уменьшается при увеличении модуля μ в области отрицательных значений [63].

Можно заметить, что различие магнитных свойств полуцелочисленных спинов $S = 1/2$ и целочисленных спинов $S = 1$ заключается в том, что для целочисленного спина имеется проекция с нулевым значением, в то время как для полуцелочисленного спина такой проекции нет. При нахождении волновой функции основного состояния, подбирая пробные волновые функции, следует использовать линейные комбинации функций, в которых на узлах цепочки встречаются не только значения $S_z = \pm 1$, но и значения $S_z = 0$, например такие:

$$|\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow 0 \uparrow \downarrow \uparrow 0 \uparrow \downarrow \uparrow \dots\rangle. \quad (1.23)$$

Так как корреляции спинов, которые обусловлены обменным взаимодействием не передаются через узел с нулевой проекцией, длина спин-спиновой корреляции будет конечной [78]. Работы, в которых велись расчеты методами Монте-Карло [79-80] и точной диагонализации гамильтониана для конечных цепочек [81] показали, что корреляции убывают экспоненциально на характерном расстоянии $\xi \approx 7a$, где a – период спинов в цепочке. Конечная длина корреляции связана с наличием минимальной частоты в спектре возбуждений, то есть в спектре возбуждений присутствует энергетическая щель. Таким образом, можно заключить, что основное состояние Халдейновской цепочки является неупорядоченным с конечной длиной корреляции ξ и в спектре магнитных возбуждений присутствует энергетическая щель Δ . Из экспериментов по квази-упругому рассеянию нейтронов на Y_2BaNiO_5 показано [82], что температурная зависимость длины корреляции имеет вид $\xi(T) = \xi(0)[1 - \exp(-\Delta/T)]$. Из расчетов методом Монте-Карло [562] следует, что энергия возбуждений при значении волнового числа $k = 0$ вдвое больше спиновой щели Δ , что указывает на двухчастичный характер спектра возбуждений.

Наличие щели в спектре магнитных возбуждений целочисленной спиновой цепочки проявляется на зависимостях магнитных свойств [78]. Так как основное состояние является спиновым синглетом, а возбужденные состояния отделены щелью, то при достаточно низких температурах ($T < \Delta/k_B$) халдейновская цепочка становится немагнитной. Таким образом, при понижении температуры на зависимости магнитной восприимчивости наблюдается широкий максимум, характерный для низкоразмерных систем, а затем экспоненциальный спад магнитной восприимчивости. Поскольку в реальных кристаллах имеются разорванные связи и цепочки спинов имеют конечную длину из-за дефектов, примесей и границ кристалла, то при дальнейшем понижении температуры наблюдается подъем магнитной восприимчивости, связанный с существованием разорванных валентных связей на концах цепочек. Величина подъема позволяет оценить длину

цепочек магнитных ионов в реальном кристалле. При низких температурах существует асимптотика на магнитную восприимчивость [84]:

$$\chi(T) \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right). \quad (1.24)$$

При высоких температурах $T > J/k_B$ магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. Зависимость магнитной восприимчивости получена в работе [1] с помощью экстраполяции высокотемпературного разложения и показана на Рис. 1.14. Эта зависимость не учитывает специфики основного состояния, но тем не менее дает правильные значения магнитной восприимчивости для промежуточной области температур. Из температурной зависимости магнитной восприимчивости можно определить величину обменного взаимодействия внутри Халдейновской цепочки:

$$T_M = 1,35 J, \quad (1.25)$$

где T_M – температура широкого максимума, J – обменный интеграл в цепочке. С помощью метода Монте-Карло в работе [85] получены зависимости магнитной восприимчивости халдейновской цепочки спинов для достаточно длинных конечных цепочек с цилиндрическими граничными условиями. Результаты этих расчетов приведены на Рис. 1.15. Видно, что магнитная восприимчивость при достаточно низких температурах стремится к нулю, а положение и величина максимума соответствует работе [1].

Примером цепочек с целочисленным спином может явиться Y_2BaNiO_5 . В его структуре цепочки октаэдров NiO_6 , соединенных по вершине, вытянуты вдоль оси a и разделены в плоскости bc ионами Y и Ba [86]. Максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T \sim 410$ К связан с одномерными взаимодействиями в халдейновской цепочке. При температурах $T < 25$ К наблюдается экспоненциальный спад магнитной восприимчивости, а затем при дальнейшем понижении температуры магнитная восприимчивость возрастает за счет дефектов и оборванных связей на концах цепочек [86]. В этом соединении присутствует сильная планарная анизотропия. По температурным зависимостям магнитной

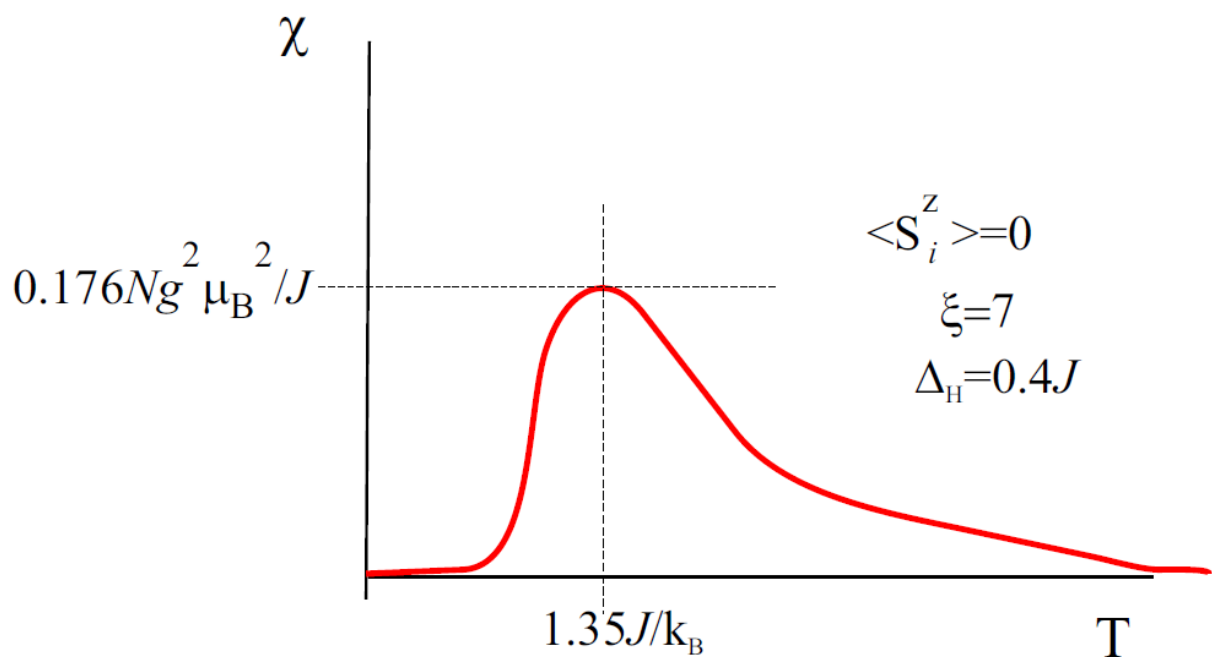


Рис. 1.14. Схематическое изображение температурной зависимости магнитной восприимчивости для Халдейновской цепочки. Масштаб по горизонтали искажен. Численные значения приводятся в обзоре [1].

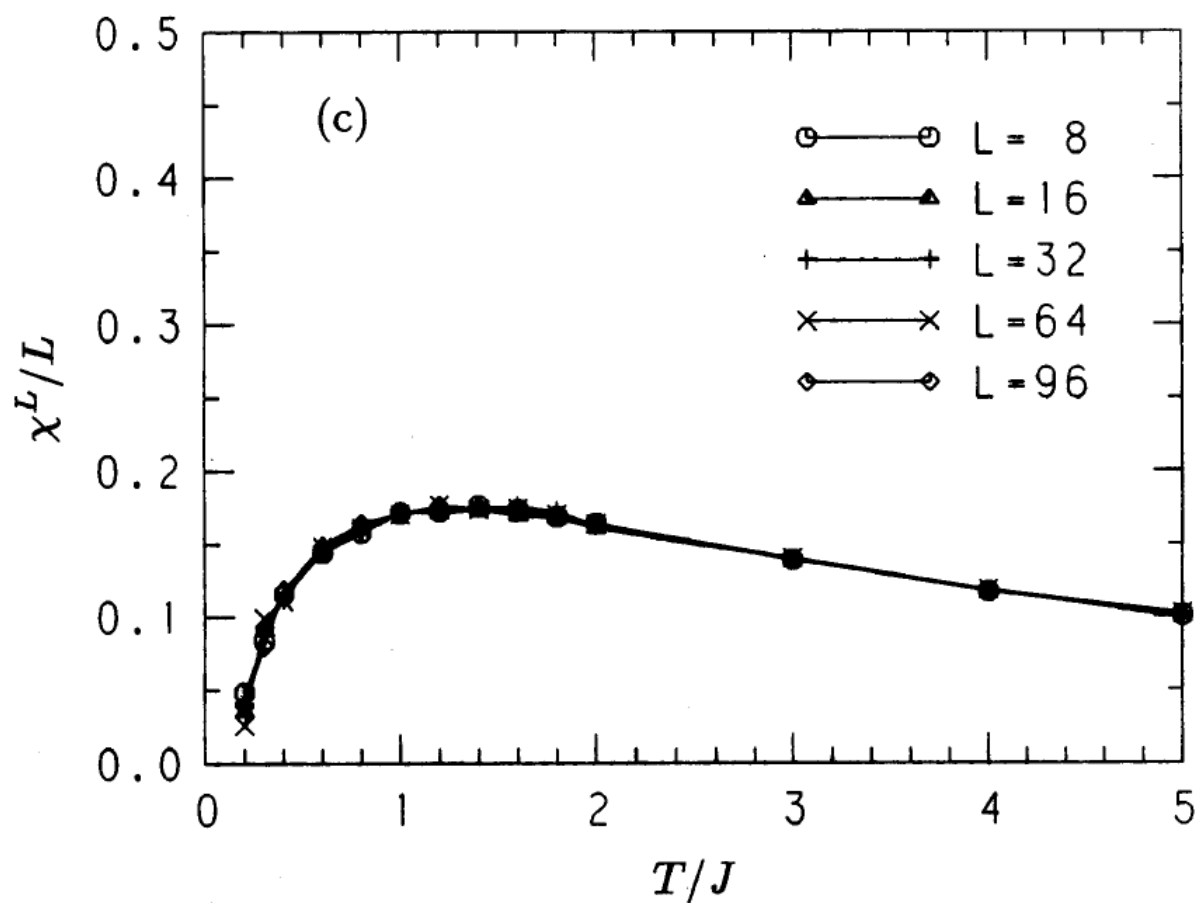


Рис. 1.15. Температурная зависимость магнитной восприимчивости спиновых цепочек с $S = 1$, рассчитанная методом Монте-Карло [85].

восприимчивости в случаях $H \parallel a$, $H \perp a$ можно определить величины халдейновских щелей $\Delta_{\parallel} = 118$ К и $\Delta_{\perp} = 104$ К [87]. Средняя величина щели составляет $\Delta = (2\Delta_{\perp} + \Delta_{\parallel})/3 \sim 109$ К. В качестве других примеров можно привести соединения $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [88, 89], CsNiCl_3 [66, 90], AgVP_2O_6 [91], а также $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ (NENP) [92-93].

1.1.5. Спиновые лестницы

Если близко расположить спиновые цепочки, то получится структура, которая называется спиновая лестница (Рис. 1.16). Такие системы занимают промежуточное положение между квазиодномерными и квазидвумерными системами. Их магнитные свойства зависят как от обменного взаимодействия между спинами, расположенными вдоль цепочек – направляющих, так и от обменных взаимодействий вдоль перекладин – рангов. Свойства спиновых лестниц с четным и нечетным числом направляющих сильно отличаются [94]. Спектр магнитных возбуждений лестниц с четным числом направляющих содержит спиновую щель, а основное состояние является спиновой жидкостью, которая характеризуется короткодействующими спин-спиновыми корреляциями, спадающими по экспоненциальному закону. Лестницы с нечетным количеством направляющих демонстрируют бесщелевое поведение, а спин-спиновые корреляции спадают по степенному закону [95 - 97]. Теоретические исследования, представленные в работах [98-99] предполагают возможность существования другой спиновой щели, которая может быть индуцирована внешним магнитным полем. В этом случае спиновая щель должна наблюдаться в виде плато на кривой намагничивания. Условие появления плато имеет следующий вид [98]:

$$Q(S - m) = \text{целое число}, \quad (1.26)$$

где Q – пространственный период расположения спинов в основном состоянии, измеряемый в единицах элементарной ячейки, S и m – суммарный спин и намагниченность на элементарную ячейку, соответственно. В работе [100] показано, что плато на кривой намагниченности также появляется в

спиновой лестнице с симметричным обменным взаимодействием со следующим за ближайшим соседом в пределе сильного взаимодействия по рангу.

Наиболее простым примером спиновой лестницы является лестница с двумя направляющими, цепочки которой состоят из гейзенберговских ионов со спинами $S = 1/2$. Гамильтониан такой системы с антиферромагнитными взаимодействиями по направляющей J и по рангу J' описывается выражением [101]:

$$\hat{H} = J \sum_{a=1,2} \sum_i \hat{S}_{i,a} \cdot \hat{S}_{i+1,a} + J' \sum_i \hat{S}_{i,1} \cdot \hat{S}_{i,2}, \quad (1.27)$$

где $\hat{S}_{i,a}$ - оператор спина в i -том узле лестницы (вдоль направляющей) на ранге a .

Основное состояние системы и величина спиновой щели сильно зависят от отношения величин обменных взаимодействий вдоль направляющей и вдоль ранга. Так, если $J' \gg J$, то основное синглетное состояние соответствует димерам, которые располагаются на рангах спиновой лестницы. Основное состояние имеет полный спин, равный нулю. Возбужденное состояние представляет собой димер, находящийся в триплетном состоянии. Элементарные возбуждения представляют собой магноны, дисперсионное соотношение которых выглядит следующим образом:

$$E(q) = J' + J \cos q, \quad (1.28)$$

где q – волновое число. Минимальная энергия возбуждения соответствует $q = \pi$, поэтому $\Delta = J' - J$. Если $J' \geq J$, то основное состояние представляет собой димеры, расположенные на рангах, которые слабо взаимодействуют антиферромагнитным образом с соседними димерами [102]. Закон дисперсии записывается следующим образом:

$$E(q) = [\Delta^2 + 4a\Delta(1 + \cos q)]^{1/2}, \quad (1.29)$$

где $a = \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dq^2}$ описывает скорость распространения спиновой волны.

Минимуму энергии соответствует $q = \pi$. В случае, когда $J' \ll J$, цепочки не связаны друг с другом. Спиновая щель для такой системы имеется при $J'/J > 0$. Величина щели зависит от отношения величин обменных взаимодействий J' и J . При сопоставимых значениях J и J' спиновая щель $\Delta \approx 0,5 J$ [95, 101, 103, 104]. При $J'/J = 0$ спиновая щель в спектре магнитных возбуждений отсутствует [101].

Вид закона дисперсии $E(q)$ определяет термодинамические свойства спиновой лестницы. Так, зависимость магнитной восприимчивости χ в широком интервале температур определяется видом дисперсионного соотношения [84]:

$$\chi(\beta) = \beta \frac{z(\beta)}{1 + 3z(\beta)}, \beta = \frac{1}{T}, z(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-\beta E(q)} dq. \quad (1.30)$$

Если закон дисперсии имеет квадратичный вид, то из температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости при низких температурах ($T \ll \Delta$) можно оценить величину спиновой щели в спектре магнитных возбуждений:

$$\chi(T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a T}} e^{-\Delta/T}, \quad (1.31)$$

$$C(T) = \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta}{\pi a} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^{-3/2} \left[1 + \frac{T}{\Delta} + \frac{3}{4} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^2 \right] e^{-\Delta/T}. \quad (1.32)$$

Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости при высоких температурах можно оценить величину обменных взаимодействий спиновой лестницы вдоль ранга и вдоль направляющей:

$$\chi(T) = 1/4 T^{-1} - 1/8 (J + 1/2 \cdot J') T^{-2} + 3/64 \cdot J J' T^{-3}, \quad (1.33)$$

$$C(T) = 3/16 (J^2 + 1/2 \cdot J J') T^{-2}. \quad (1.34)$$

В случае ферромагнитного взаимодействия по рангу ($J' < 0$) и антиферромагнитного взаимодействия по направляющей ($J > 0$) также

имеется спиновая щель [105]. В случае слабой связи по рангу ($|J'|/J \ll 1$) магнитная восприимчивость описывается тем же выражением, что и для лестницы с антиферромагнитным взаимодействием по рангу (1.31). Если связь по рангу сильная, лестницу с двумя направляющими можно представить в виде спиновой цепочки со спином $S = 1$, связанной антиферромагнитным взаимодействием $J/2$ вдоль направляющей. Оценочное значение величины спиновой щели хорошо соотносится с оценкой щели для Халдейновской цепочки $\Delta = 0,41 J$.

Если взаимодействие вдоль направляющих альтернированное, то в этой ситуации возможно достижение синглетного основного состояния, отделенного от возбужденных состояний спиновой щелью. Уникальность основного состояния определяется в данном случае величиной и знаком параметра альтернирования α . При $\alpha \rightarrow 0$ спиновая лестница распадается на плакетки, состоящие из четырех спинов. Если антиферромагнитные и ферромагнитные взаимодействия чередуются вдоль направляющих, то спиновую лестницу со спином $S = 1/2$ можно представить как образованную целочисленными спинами $S = 1$ ($J' > 0$) или как цепочку со спином $S = 2$ ($J' < 0$).

В качестве примера реализации спиновых лестниц в структуре [106] можно привести SrCu_2O_3 . В структуре этого соединения (Рис. 1.17 а) медь-кислородные плоскости Cu_2O_3 чередуются с плоскостями Sr . Орбитали $d_{x^2-y^2}$ ионов меди Cu^{2+} перекрываются с p_x и p_y орбиталями ионов кислорода O^{2-} , так что угол Cu-O-Cu близок к 180° , что означает антиферромагнитный обмен вдоль осей a и b . Таким образом, в SrCu_2O_3 ранги вдоль оси b и направляющие вдоль оси a формируют спиновые лестницы с двумя направляющими и полуцелочисленным спином $S = 1/2$. Связь между ионами соседних лестниц является слабой и соответствует ферромагнитному 90° обмену Cu-O-Cu . Как видно из Рис. 1.17 б, система находится в синглетном основном состоянии. Используя формулу 10.9, из температурной

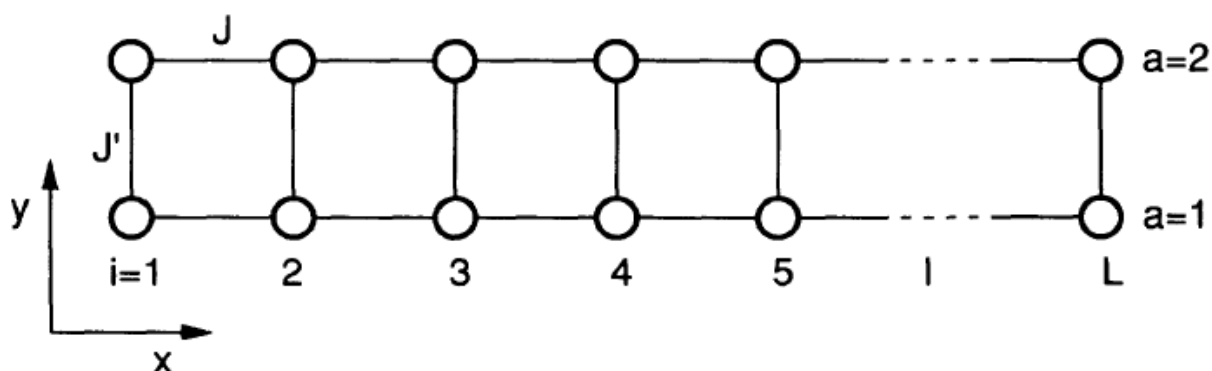


Рис. 1.16. Схематическое изображение спиновой лестницы с двумя направляющими вдоль оси x и рангами вдоль оси y [84]. Обменное взаимодействие вдоль направляющих обозначено J , вдоль рангов – J' .

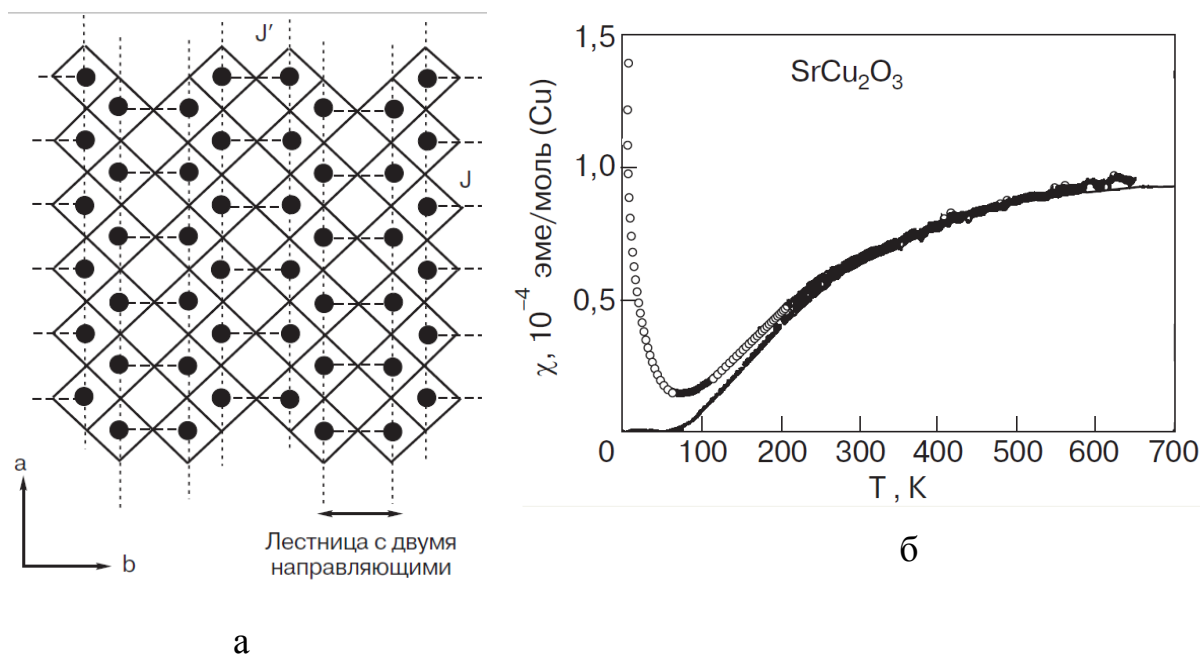


Рис. 1.17. а. Кристаллическая структура SrCu_2O_3 [106]. Ионы меди Cu^{2+} , показанные темными кругами, находятся в квадратном окружении ионов кислорода O^{2-} . б. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [107]. Экспериментальные данные показаны черными окружностями. Сплошная линия получена после вычитания из экспериментальных данных диамагнитного вклада, ван-флековского парамагнетизма и вклада парамагнитных примесей.

зависимости магнитной восприимчивости можно дать оценку на величину спиновой щели, $\Delta = 420 \text{ K}$ [107]. Величина щели, определенная из температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации в эксперименте по изучению ядерного резонанса на ядрах изотопа меди ^{63}Cu составила 680 K [108]. Из эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов спиновая щель составила 380 K [109]. Полученные значения для обменных интегралов вдоль направляющей ($J = 800 - 2000 \text{ K}$) и вдоль ранга ($J' = 750 - 1000 \text{ K}$) также лежат в широком диапазоне [110-112], что может быть связано с трудностями в получении SrCu_2O_3 с воспроизводимыми параметрами. В качестве других примеров можно привести CaV_2O_5 [113-115], MgV_2O_5 [116-118], а также BiCu_2VO_6 [119-120], в структуре которого ионы Cu^{2+} образуют зигзагообразную спиновую лестницу с двумя направляющими. В качестве примера спиновой лестницы с нечетным количеством направляющих можно привести $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ [107], в структуре которого имеются три направляющих и щель в спектре магнитных возбуждений отсутствует.

1.2. Квазидвумерные модели взаимодействия

Интерес к квазидвумерным системам вызван проблемой высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Медь-кислородные слои ВТСП купратов в недопированном состоянии служат хорошим примером квазидвумерных моделей с квадратной решеткой и антиферромагнитным взаимодействием между ионами меди. Андерсон предположил, что квантовые спиновые флуктуации в плоскостях CuO_2 могут быть ответственны за сверхпроводящие свойства купратов [14]. Если в случае допирования этих материалов энергетическая щель остается в спектре возбуждений, то может реализоваться сверхпроводящее состояние.

В модели квадратной решетки гейзенберговских ионов с антиферромагнитными обменными взаимодействиями система спинов неупорядочена при всех конечных температурах [121]. Дальний антиферромагнитный порядок может наступить только при абсолютном нуле

температур. В рамках этой модели точного аналитического решения не найдено. По предположению Андерсона основным состоянием такой системы является RVB-состояние [123].

На сегодняшний день изучено множество моделей, принадлежащих к квазидвумерным системам [121, 122]. Среди них можно выделить такие модели как: модель квадратной решетки гейзенберговских ионов с антиферромагнитными обменными взаимодействиями [121], модель решетки кагоме и треугольной решетки, модель решетки пироклора, модель плоской решетки $J_1 - J_2$, квадратной решетки с диагональным взаимодействием [122], а также модель “флага конфедераций” [124]. Последние три модели будут рассмотрены в данном разделе.

1.2.1. Модель плоской решетки J_1 - J_2

Как упоминалось ранее, в модели квадратной решетки гейзенберговских спинов возможен дальний антиферромагнитный порядок только при $T = 0$. Учет фрустрации и конкуренции обменных взаимодействий может привести к необычным квантовым основным состояниям без дальнего порядка. Наиболее простой моделью является модель плоской решетки J_1 - J_2 .

Гамильтониан модели плоской решетки J_1 - J_2 записывается так [122]:

$$\hat{H} = 2J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j + 2J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j . \quad (1.35)$$

В этой модели спины находятся на узлах квадратной решетки. Обменное взаимодействие между ближайшими соседними спинами обозначено J_1 (вдоль сторон квадрата), обменное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями J_2 (вдоль диагоналей квадрата).

На настоящий момент на основе подробного исследования гамильтониана (1.35) (см. например, [122, 125, 126]) известно, что в зависимости от соотношения обменных взаимодействий J_2/J_1 может реализоваться одна из трех магнитных фаз: ферромагнитная фаза (FM), фаза неелевского антиферромагнетика (NAF), либо фаза коллинеарного

антиферромагнетика (CAF). Диаграмма фазовых состояний для модели J_1 - J_2 показана на Рис. 1.18. Для описания фазовых состояний можно использовать два параметра [127]:

$$J_c = (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}, \phi = \arctg(J_2 / J_1), \quad (1.36)$$

где ϕ – угол фрустрации, характеризующий отношение обменных взаимодействий и J_c – масштаб энергий, при которых наблюдаются особенности свойств теплоемкости, магнитной восприимчивости и других. На Рис. 1.18 видна фазовая граница, проходящая между ферромагнитной фазой и фазой неелевского антиферромагнетика при $J_1 = 0, J_2 < 0$. При углах фрустрации $\phi \sim 0,15\pi$ ($J_2/J_1 \sim 0,5$) происходит переход между фазами коллинеарного антиферромагнетика (CAF) и неелевского антиферромагнетика (NAF), при углах фрустрации $\phi \sim 0,85\pi$ ($-J_2/J_1$) происходит переход между фазами коллинеарного антиферромагнетика (CAF) и ферромагнетика (FM). Особое положение занимают секторы в параметрическом пространстве J_1 - J_2 , представленные темными областями на Рис. 1.18, на границе этих фаз, где квантовые флуктуации, возможно, приводят к немагнитным основным состояниям [122, 125, 126]. Природа фаз, отмеченных закрашенными секторами на Рис. 1.18 не установлена. В качестве основного состояния рассматриваются различные фазы, такие как RVB состояние [128], фаза с дальним упорядочением димеров [129], а также другие экзотические фазы [130-131]. Из высокотемпературных разложений магнитной восприимчивости получено, что $\Theta_{CW} = (J_1 + J_2)/k_B$. Полученные из эксперимента величины J_c и Θ_{CW} можно изобразить на фазовой диаграмме. Тогда они будут лежать на пересечении окружности (J_c) и прямой (штриховые линии на Рис. 1.18) линии (Θ_{CW}).

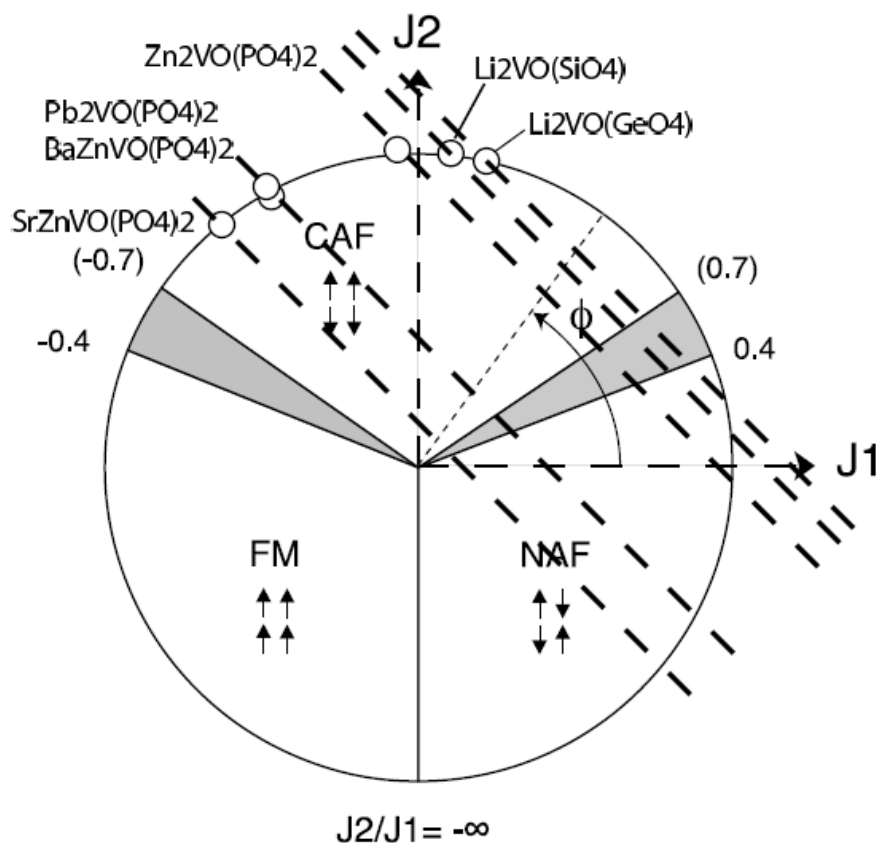


Рис. 1.18. Диаграмма фазовых состояний, реализуемых в квазидвумерной модели J_1 - J_2 [127]. Подробности в тексте.

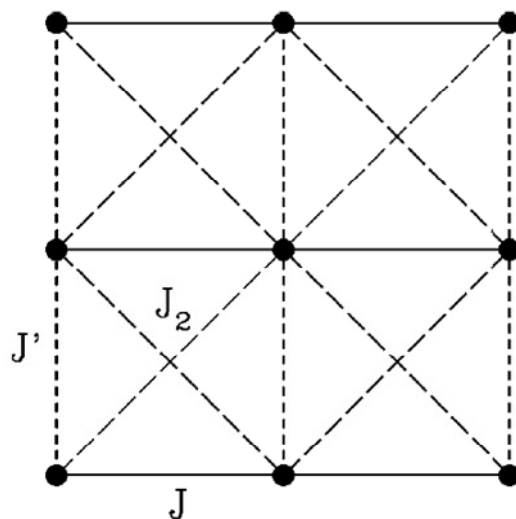


Рис. 1.19. Модель анизотропной квадратной решетки с диагональными обменными взаимодействиями [133]. Сплошными линиями обозначены цепочки с сильным обменным взаимодействием J . Цепочки взаимодействуют со слабым обменным взаимодействием $J' \ll J$. Диагональное обменное взаимодействие между соседями, следующими за ближайшими, обозначено $J_2 \ll J$.

1.2.2. Модель плоской решетки с диагональным взаимодействием и модель “флага конфедераций”

Пространственно анизотропная модель квадратной решетки с диагональными взаимодействиями является более общим случаем, рассмотренной модели плоской квадратной решетки J_1 - J_2 , схема которой показана на Рис. 1.19. Гамильтониан модели плоской решетки с диагональным взаимодействием записывается так [132]:

$$H = \sum \sum [JS_{l,m}S_{l+1,m} + J'S_{l,m}S_{l,m+1} + J_2(S_{l,m}S_{l+1,m+1} + S_{l,m}S_{l+1,m-1})]. \quad (1.37)$$

Цепочки с сильным обменным взаимодействием (по горизонтали) J взаимодействуют антиферромагнитно со слабым обменным взаимодействием $J' \ll J$. Кроме того, имеется слабый антиферромагнитный диагональный обмен со следующими за ближайшими соседями $J_2 \ll J$. В случае, когда $J'=J=J_1$ модель переходит в модель плоской решетки J_1 - J_2 . Основным состоянием модели плоской решетки с диагональным взаимодействием является RVB-фаза [124]. Элементарные возбуждения представляют собой спиноны при выполнении соотношения:

$$J' = 2J_2 \ll J. \quad (1.38)$$

В случае выполнения соотношения (1.38) модель плоской решетки с диагональным взаимодействием переходит в модель “флага конфедераций” [124].

Фазовая диаграмма в зависимости от соотношения обменных взаимодействий показана на Рис. 1.20. На этом рисунке приняты обозначения из работы [133]: обменное взаимодействие по вертикали $J'=J_\perp$, обменное взаимодействие по диагонали $J_\times = J_2$. При $J_\perp > 2J_\times$ спины в направлении, перпендикулярном направлению цепочки упорядочиваются антиферромагнитно (фаза AFM). При $J_\perp < 2J_\times$ спины упорядочиваются антиферромагнитно вдоль направления цепочек (обозначена как

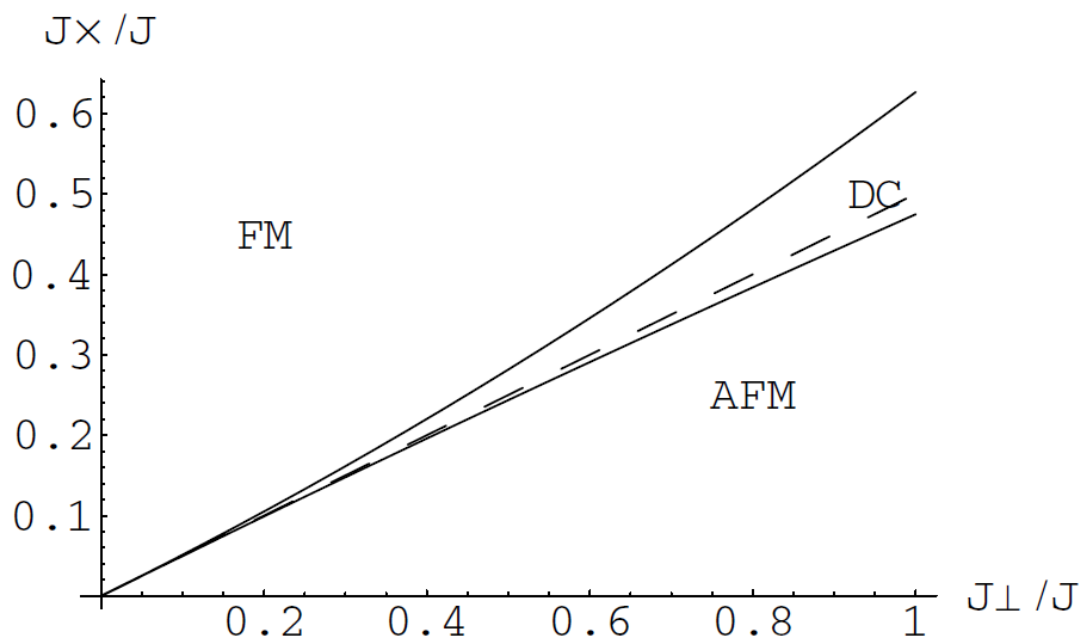


Рис. 1.20. Фазовая диаграмма для анизотропной квазидвумерной модели [133]. Сплошные линии означают фазовые границы для квантовой модели, штриховая – для классической.

ферромагнитная фаза, FM). В случае модели плоской решетки J_1 - J_2 эти фазы соответствуют неелевской фазе (NAF) и FM фазе. Линия $J_{\perp} = 2J_{\times}$ соответствует фазовому переходу первого рода между этими двумя фазами. В работе [133] сделано предположение, что промежуточная фаза представляет собой димеры вдоль горизонтали (DC). Для модели “флага конфедераций” в работе [124] Нерсисян и Цвелик предсказали, что основному состоянию соответствует RVB фаза. Однако, в более поздней работе [134] сделано предположение, что основным состоянием может быть VBC фаза. Таким образом, на сегодняшний день остается открытым вопрос об основном состоянии при $J' = 2J_2$ в модели “флага конфедераций”.

1.3. Низкоразмерные соединения на базе нитрата меди

1.3.1. Альтернированная цепочка в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

В ряду гидратов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ существует целый ряд соединений, у которых определена кристаллическая структура: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [135-137]. Однако, данные о физических свойствах почти всех этих соединений отсутствуют. Отметим, что кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ предполагает реализацию низкоразмерных эффектов в этих системах. Так, в низкотемпературной α -фазе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ квадраты CuO_4 , соединенные через NO_3 группы, формируют двумерный слой, как показано на Рис. 1.21 а, б. В гексагидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катионы меди координируются шестью атомами кислорода, принадлежащих молекулам воды. Причем короткие расстояния между катионами меди составляют $5,1 \text{ \AA}$ и $5,7 \text{ \AA}$, которые показаны на Рис. 1.22 красными линиями. Похожее устройство магнитной подсистемы наблюдалось в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

В ранних работах кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ была определена неточно [136]. Не были известны позиции атомов водорода,

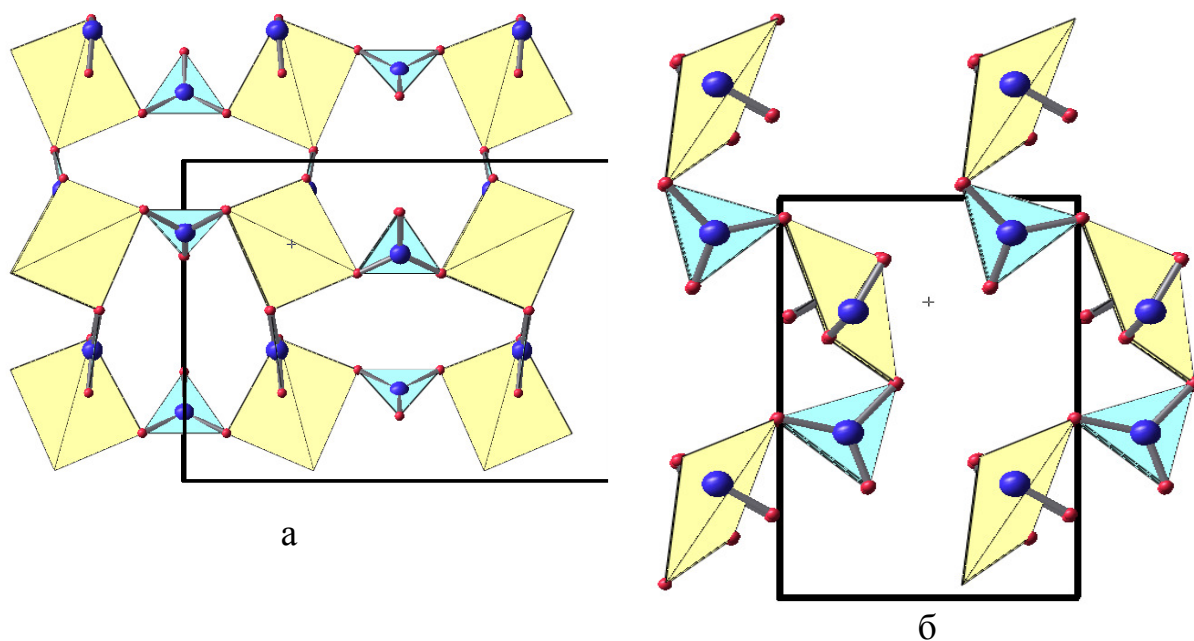


Рис. 1.21.а, б Проекция кристаллической структуры α -фазы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Медь находится в квадратном кислородном окружении CuO_4 , азот находится в треугольном кислородном окружении NO_3 .

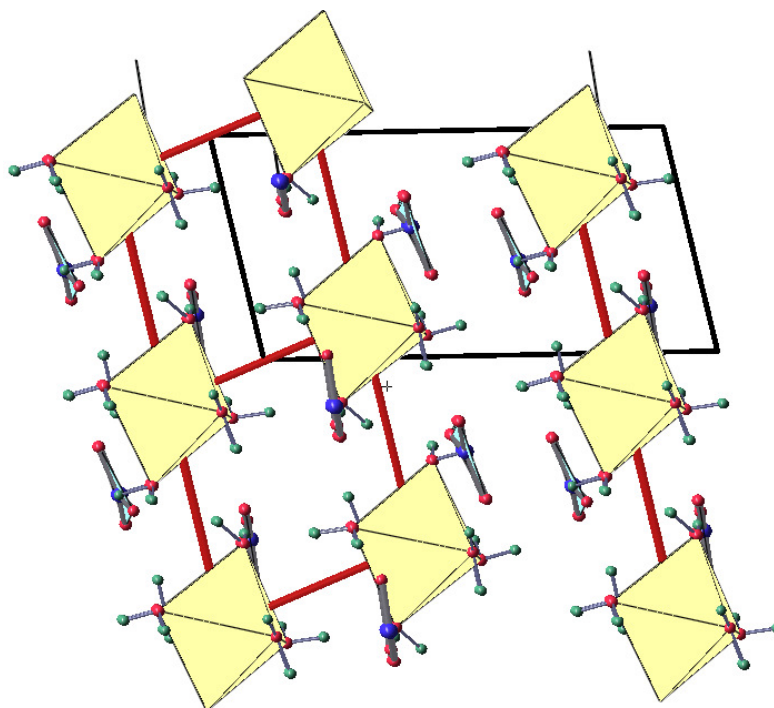


Рис. 1.22. Проекция кристаллической структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Катионы меди находятся в октаэдрическом окружении кислорода, принадлежащего молекулам воды. Атомы азота находятся в треугольном кислородном окружении.

которые играют ключевую роль в магнитных свойствах данного соединения. Лишь уточнение данных о кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в более поздних работах [138] привело к формированию концепции альтернированной цепочки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ описывается кристаллической группой симметрии $P12/c1$ с параметрами решетки $a = 16,453 \text{ \AA}$, $b = 4,936 \text{ \AA}$, $c = 15,963 \text{ \AA}$, $\beta = 93.765^\circ$. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, показанная на Рис. 1.23, включает цепочки из пирамид CuO_5 , соединенных между собой через нитратные группы NO_3 [136].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, представленная на Рис. 1.24, демонстрирует широкий максимум при температуре $T = 3,2 \text{ К}$. При низких температурах восприимчивость спадает до нуля [136]. Экспериментальные данные были обработаны в модели бинарных кластеров. Полученная кривая представлена сплошной линией на Рис. 1.24. Пунктирной линией представлены результаты обработки в модели для кольца из 10 спинов. Чтобы определить величины g и J , были построены на одном графике теоретические расчеты для модели кольца из N спинов $S = 1/2$ и экспериментальная зависимость в масштабе $\log u = \ln[3k_B T \chi / N_0 g^2 \beta^2 S(S+1)]$ от $|J|/k_B T$ (Рис. 1.25). Отсюда видно, что при высоких температурах u не зависит от N . Из этих кривых также видно, что экспериментальные данные хорошо описывается моделью бинарных кластеров с $g = 2,13$ и $J = -1,28 \text{ К}$. Авторы предположили, что в данной системе присутствуют димеры $S = 1/2$.

Кривые намагничивания для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, представленные на Рис. 1.26, измерялись в интервале от 1,2 К до 4,2 К [139]. Для температуры 1,3 К наблюдалось резкое возрастание магнитного момента при $H = 35 \text{ кГс}$ (3,5 Тл). При более высоких температурах данная особенность размывалась. В рамках модели изолированных димеров рассчитывались кривые намагничивания, по формуле:

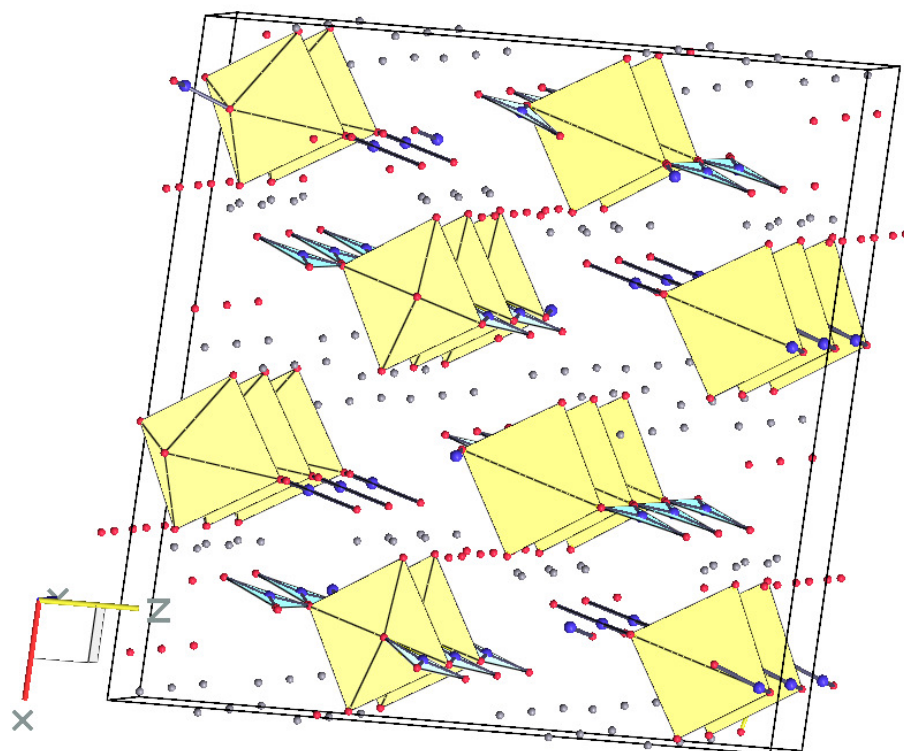


Рис. 1.23. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Желтые пирамиды CuO_5 , соединенные голубыми треугольниками NO_3 , составляют цепочку. Красным цветом представлены атомы кислорода, синим – атомы азота, серым – атомы водорода.

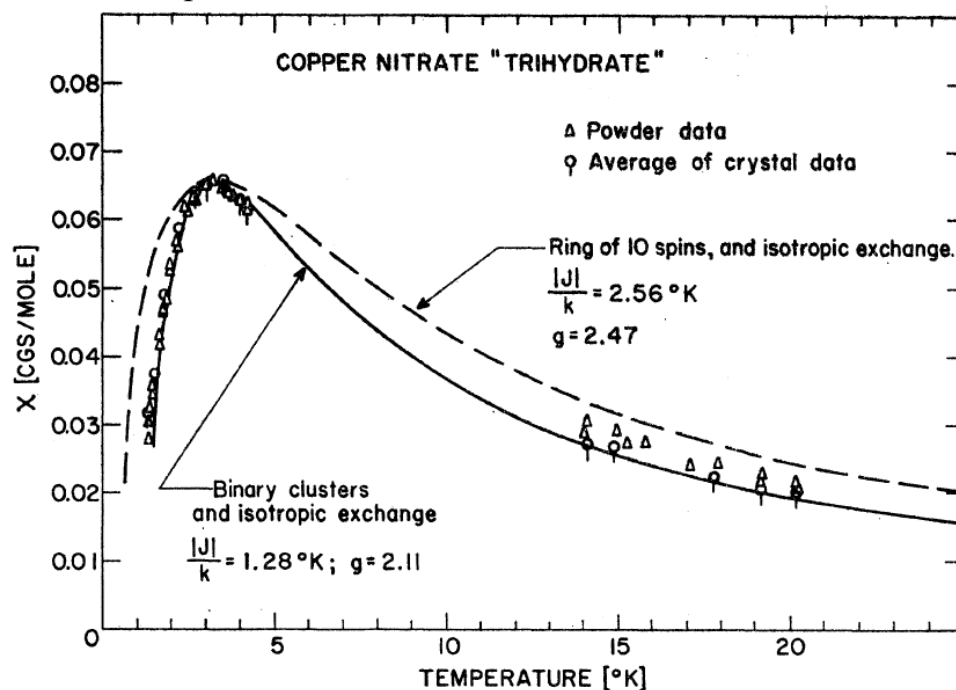


Рис. 1.24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и теоретические расчеты для модели бинарных кластеров, а также для модели кольца из 10 спинов [144].

$$M = \frac{N_0 g \beta \sinh(g \beta H / kT)}{\exp(|J| / kT) + 2 \cosh(g \beta H / kT) + 1} \quad (1.39)$$

Полученные зависимости для $|J|/k = 5,23$ К, $g = 2,23$, представлены на Рис. 1.27 черными линиями. Для лучшего соответствия теории и эксперимента было учтено слабое междимерное взаимодействие в рамках теории молекулярного поля: $H = H_0 + nM$, где H_0 – внешнее поле, n – молекулярный параметр. Теоретические зависимости, полученные в рамках теории молекулярного поля, представлены на Рис. 1.26 пунктирными линиями. Полученные оценки параметров обменного взаимодействия составили $|J|/k = 5,14$ К, g -фактора $g = 2,35$ и $n = -1,2$ моль/э.м.е. Величина обмена между димерами может быть получена, как $J'/k = nN_0 g^2 \beta^2 / 2z \approx -1,23$ К/ z , где z – это номер ближайшей пары к данному димеру. Соотношение $|J'|/|J|$ мало, в связи с чем авторы настаивали на отсутствии трехмерных эффектов в данном соединении.

Тепловые свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ исследовались в магнитных полях до 8 Тл на прессованной таблетке в работе [140]. На температурной зависимости теплоемкости была обнаружена широкая аномалия при $T \sim 1,8$ К, как показано на Рис. 1.28. Теплоемкость образца определяется решеточным ($C_{\text{lat}} \sim aT^3$) и магнитным ($C_{\text{mag}} \sim b/T^2$) вкладами. Параметры решеточного вклада в теплоемкость были получены из линейной зависимости CT^2 от T^5 в интервале до 4 К.

Видно, что решеточный вклад в теплоемкость незначителен при низких температурах, и в дальнейшем он не учитывался. Были проведены теоретические расчеты теплоемкости в моделях для димеров, бесконечных изинговских и гейзенберговских цепочек. Как показано на Рис. 1.28, наилучшее соответствие теории и эксперимента достигается в модели бинарных кластеров. При расчете теплоемкости по формуле:

$$C = 3R \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \frac{e^{-J/kT}}{[1 + 3e^{-J/kT}]^2} \quad (1.40)$$

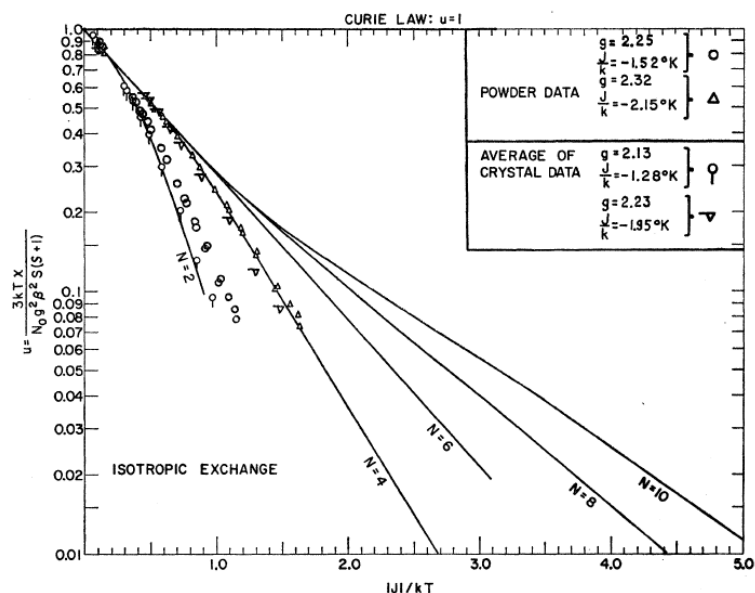


Рис. 1.25. Теоретические результаты для модели кольца с N спинами $S = 1/2$ в сравнении с экспериментальными данными и со средним значением магнитной восприимчивости $1/3\chi_b + 2/3\chi_{\perp}$ [136].

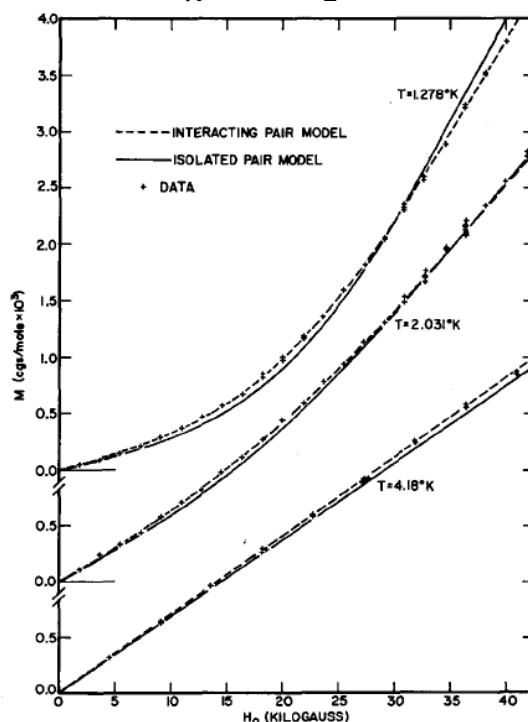


Рис. 1.26. Кривые намагничивания, измеренные в направлении оси b монокристалла $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Черные сплошные линии показывают приближение моделью изолированных димеров ($J = -5.23$, $g = 2.23$). Пунктирные кривые показывают обработку моделью взаимодействующих димеров в приближении молекулярного поля ($J = -5.14$, $g = 2.35$, $n = -1.2$ моль/э.м.е.) [139].

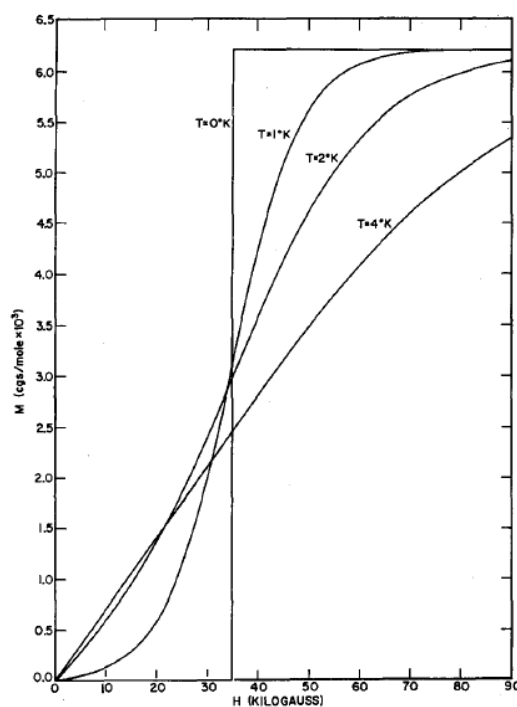


Рис. 1.27. Теоретические кривые намагничивания $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, рассчитанные согласно модели изолированных димеров с параметрами $J = -5.23$, $g = 2.23$ [139].

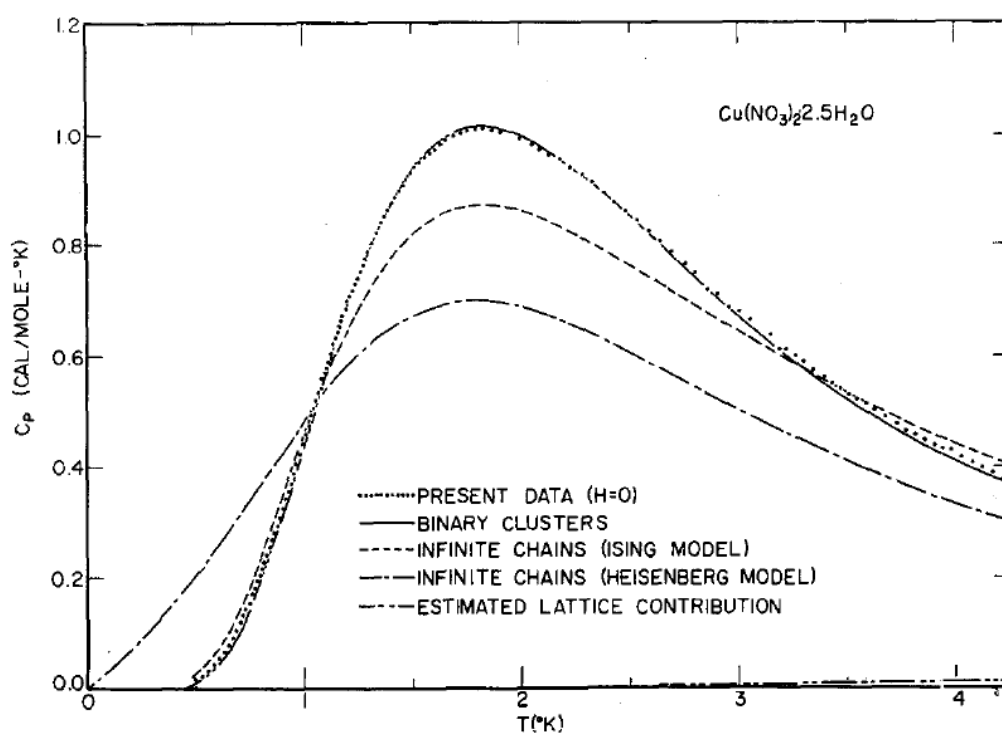


Рис. 1.28. Теплоемкость поликристалла $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в нулевом магнитном поле [140].

были использованы оценки для обмена $J \sim 5$ К, и g-фактора $g = 2,1$, полученные из магнитных данных работы [139].

Температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, измеренная в магнитном поле, представлена на Рис. 1.29. При приложении поля ~ 8 Тл положение максимума практически не изменилось. При температурах ниже 1 К в поле 8 Тл наблюдалось большее выделение тепла, чем в поле 0 Тл. Это можно объяснить появлением магнитного вклада, в случае если поле превышает щель и превращает немагнитный спиновый синглет в магнитный триплет.

Во всех ранних работах наблюдалось систематическое расхождение эксперимента и теоретических расчетов в модели димеров, так как они были проведены до получения точных данных о структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Ее полное решение было проведено только в 1970 году в работе [138]. Уточнение структурных данных привело к появлению целого ряда новых теоретических и экспериментальных

В модель димеров не укладывался, например, факт формирования дальнего антиферромагнитного порядка в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Первые свидетельства наличия фазового перехода второго рода в данном соединении были получены в работах по адиабатическому размагничиванию [141-142]. На полевых зависимостях низкополевой (АС) магнитной восприимчивости (Рис.1.30 а) присутствует максимум вблизи H_c при $T < 1,3$ К, который соответствует переходу синглет – триплет. При понижении температуры он уширялся. На полевых зависимостях восприимчивости в импульсном поле (Рис.1.30 б) вблизи H_c также наблюдался максимум. При понижении температуры ниже 4,2 К он возрастал, а ниже 1,56 К его величина не изменялась и наблюдалось формирование двух новых пиков, которые соответствовали фазовым переходам второго рода.

Прямые доказательства наличия антиферромагнитной структуры вблизи перехода синглет – триплет в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ были получены в работах [143-144]. По данным ядерного магнитного резонанса была оценена

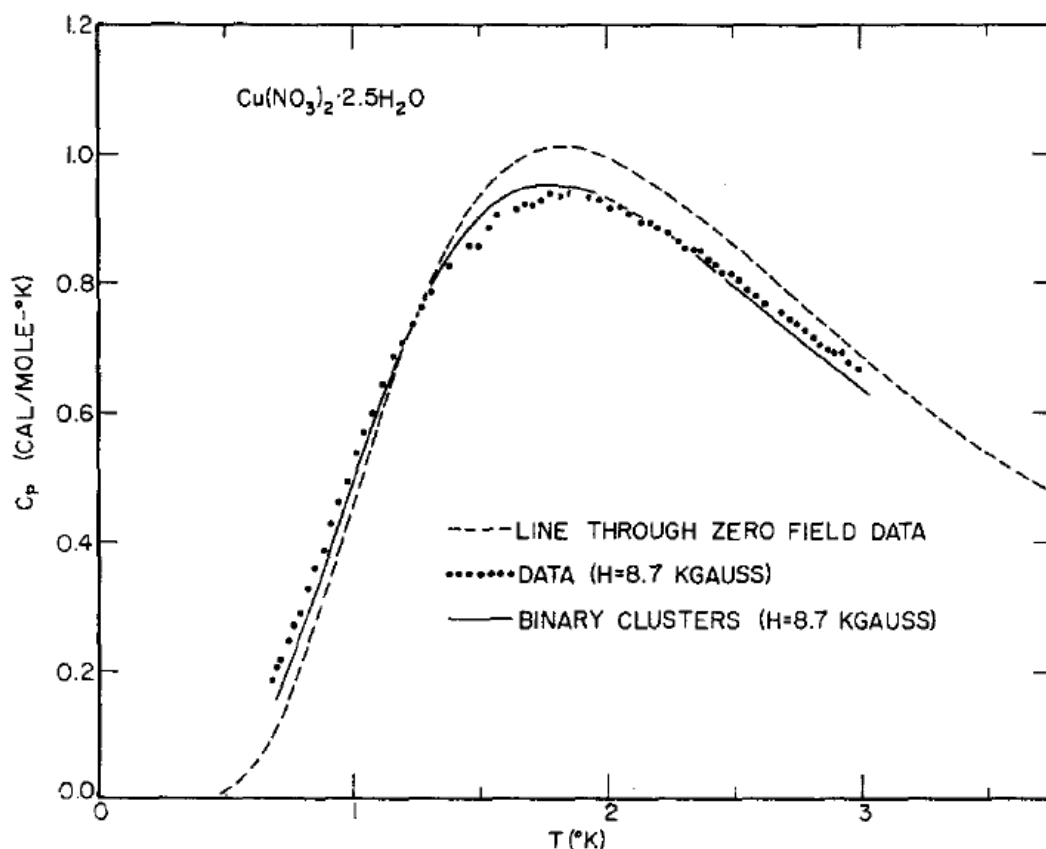


Рис. 1.29. Теплоемкость поликристалла $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле $H = 8.7 \text{ кГс}$ [140].

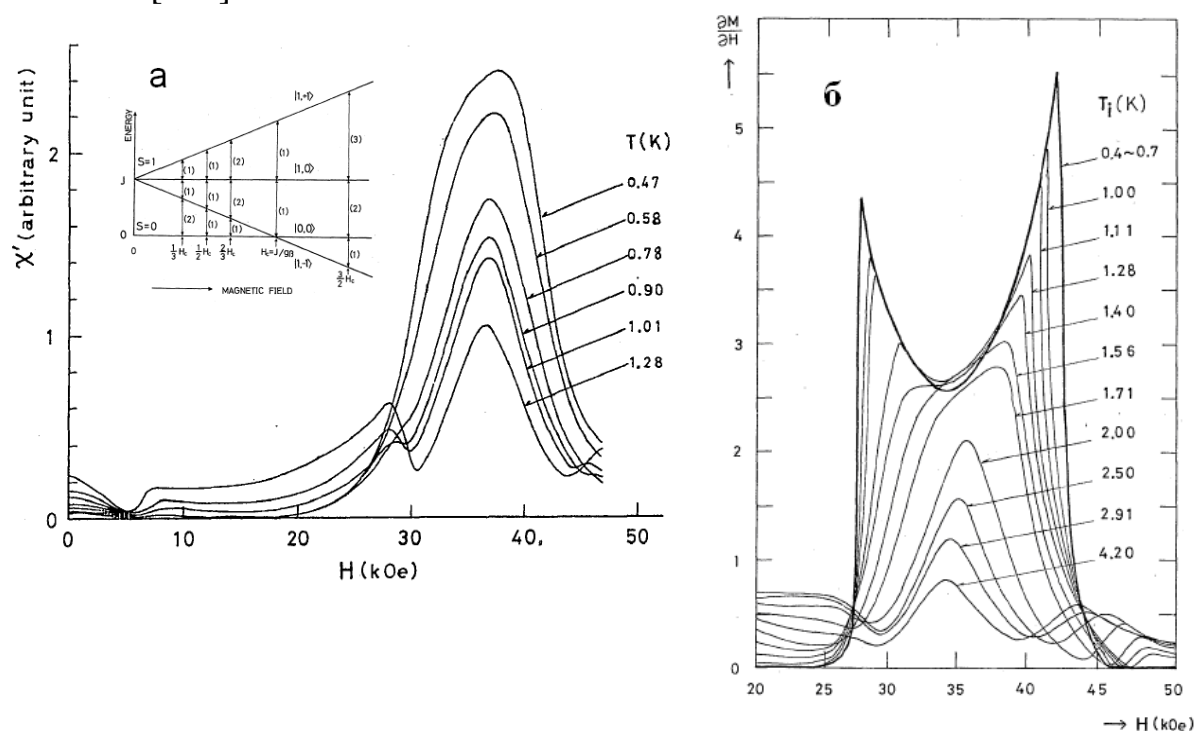


Рис. 1.30. Полевые зависимости ас-восприимчивости (а) и намагниченности в переменном поле (б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. На вставке (а) представлена схема расщепления энергетических уровней в магнитном поле [142].

намагниченность магнитоупорядоченной фазы и определены интервалы полей и температур ее существования. Полученная фазовая H–T диаграмма представлена на Рис. 1.31. На температурной зависимости теплоемкости (Рис. 1.32), измеренной при H_c , присутствуют острая λ -аномалия и размытый максимум. Наличие острой λ -аномалии также свидетельствует о дальнем антиферромагнитном порядке.

Формирование новой концепции поведения магнитной подсистемы в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ предполагало учет междимерных взаимодействий. В работе [145] были предложены две схемы междимерного взаимодействия, представленные на Рис. 1.33 а, б. Ионы в димере связаны наибольшим обменом J и находятся на расстоянии $5,3 \text{ \AA}$. Первая схема представляет собой альтернированную антиферромагнитную цепочку, в которой димеры связаны более слабым обменным взаимодействием J' между атомами меди на расстоянии $6,2 \text{ \AA}$. Причем оба обменных взаимодействия J и J' проходят через двойные кислородные мостики, отмеченные серыми пунктирными линиями на Рис. 1.33 а. Вторая схема - это спиновая лестница, в которой димеры, связанные обменом J выполняют роль рангов, соединенных через нитратную группу обменом J'' между атомами меди на расстоянии $4,94 \text{ \AA}$.

Исходя из анализа угловой зависимости линий протонного резонанса трехмерно – упорядоченного состояния $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ авторы [146] заключили, что магнитные моменты $S = 1/2$ составляют линейные Гейзенберговские цепочки. Причем, магнитоупорядоченная фаза ниже $T = 0,2 \text{ K}$ возникает из-за межцепочечных взаимодействий.

Анализ данных нейтронной дифракции [147] позволил заключить, что антиферромагнитные цепочки находятся в плоскости ac , как показано на Рис. 1.33 а. Дальний порядок в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ наступает вследствие антиферромагнитного взаимодействия с цепочками, находящимися в той же плоскости. Антиферромагнитная ось перпендикулярна прикладываемому полю и находится между осями a и c . Момент насыщения, приходящийся на один атом Cu , составляет порядка $0,45 \mu_B$.

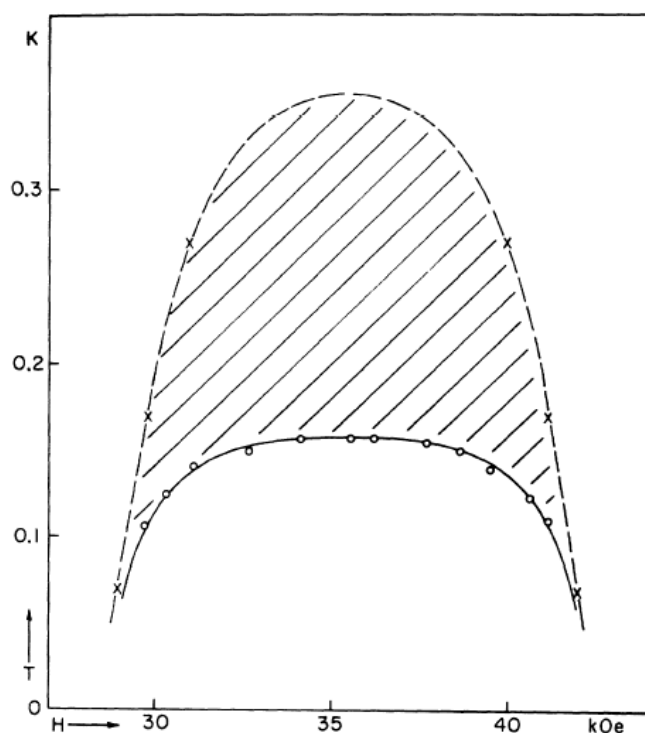


Рис. 1.31. H – T диаграмма $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ по данным ядерного магнитного резонанса. Заштрихованная область отвечает существованию ближнего порядка, область, отделенная сплошной линией – дальнему порядку [143].

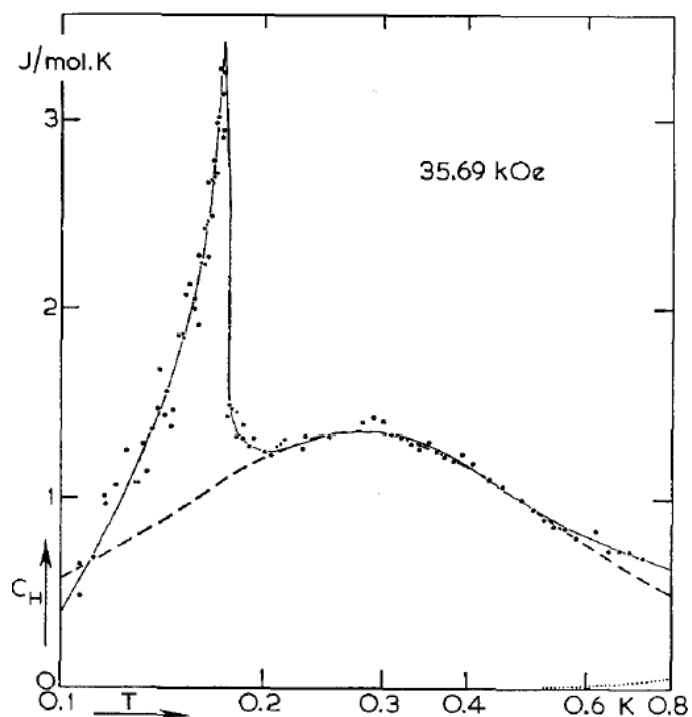


Рис. 1.32. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, измеренная в поле $H = 35,69 \text{ кЭ}$ (3.57 Тл) [144].

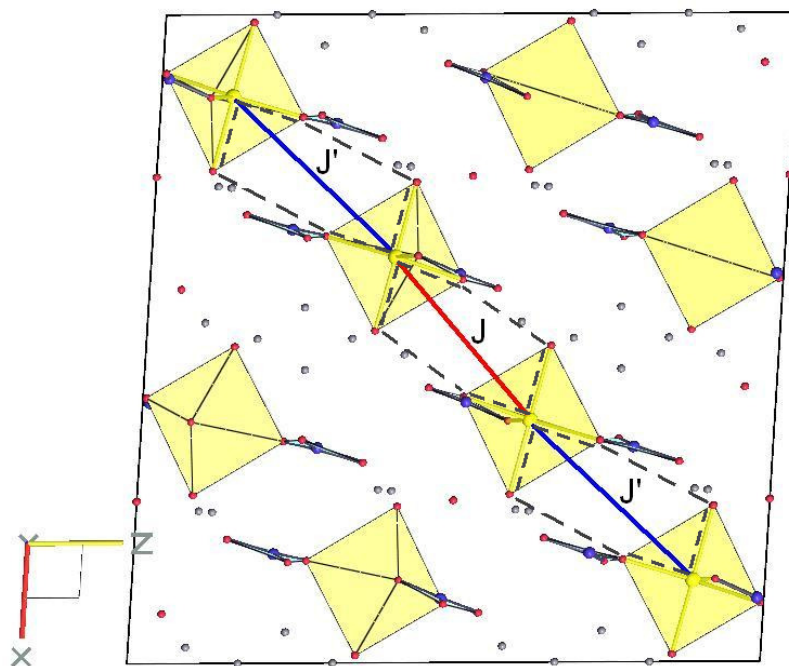


Рис. 1.33 а. Проекция элементарной ячейки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в плоскости ac . Связи J и J' альтернированной антиферромагнитной цепочки отмечены красными и синими линиями. Серыми пунктирными линиями отмечены пути обменных взаимодействий.

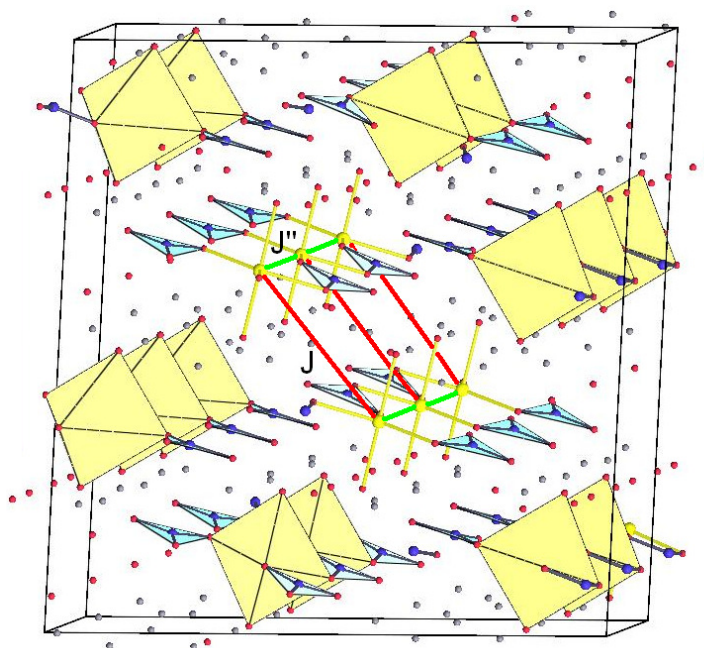


Рис. 1.33 б. Элементарная ячейка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Альтернированная антиферромагнитная лестница представлена по перекладинам J (красные линии) и ножкам J'' (зеленые линии).

1.4. Низкоразмерные соединения на базе нитрата никеля

1.4.1. Антиферромагнетик $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура дигидрата нитрата никеля была $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была представлена в работах [148-149]. Пространственная группа является моноклинной $P2_1/C$. Размеры элементарной ячейки $a = 5,79 \text{ \AA}$, $b = 5,90 \text{ \AA}$, $c = 8,51 \text{ \AA}$, $\beta = 91,1^\circ$. Атомы никеля расположены в углах и в центре граней а элементарной ячейки (Рис. 1.34 и Рис. 1.35). Каждый атом никеля окружен четырьмя атомами кислорода, принадлежащими четырем различным NO_3^- группам, и двумя молекулами воды H_2O . В плоскости bc каждый атом никеля соединен через нитратную группу NO_3^- с другими четырьмя атомами никеля расположенными в плоскости bc . Связь между атомами никеля в разных плоскостях bc проходит как минимум через две нитратные группы.

Результаты измерений магнитной восприимчивости дигидрата нитрата никеля, проведенные в работе [148] представлены на Рис. 1.36. На зависимости магнитной восприимчивости χ_r порошкового образца ярко виден пик при температуре $T = 4,2 \text{ К}$. При дальнейшем понижении температуры магнитная восприимчивость спадает. При исследовании монокристаллов виден еще более ярко выраженный пик на зависимостях магнитной восприимчивости χ_a вдоль оси a . При дальнейшем понижении температуры магнитная восприимчивость показывает тенденцию к обращению в ноль. В это же время, магнитные восприимчивости χ_b и χ_c меняются слабо ниже температуры $T = 4,2 \text{ К}$. Относительное изменение составляет около 5%. Такое поведение магнитной восприимчивости характерно для антиферромагнитного фазового перехода с температурой упорядочения $T = 4,2 \text{ К}$.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости показана на Рис. 1.37. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию в диапазоне температур 5 – 20 К. Положительная величина температуры Вейсса $\Theta = 2,5 \text{ К}$ показывает, что при высоких температурах

доминирует ферромагнитное обменное взаимодействие. Величина g -фактора, оцененного из константы Кюри составила $g = 2,38$. Авторами работы [148] было сделано предположение, что такая величина g -фактора исключает возможность существования кантованного антиферромагнетизма. Ферромагнетизм также привел бы к большим значениям магнитной восприимчивости. Поэтому, возможность, которая остается – одновременное существование сильного ферромагнитного и слабого антиферромагнитного взаимодействий одновременно в дигидрате нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальные кривые, показанные на Рис. 1.36, очень похожи на кривые, полученные для FeCl_2 и FeCO_3 [150-151]. Эти соединения обладают слоистой структурой. Ниже температуры Кюри спины ионов в одном слое выстроены параллельно друг другу сильным ферромагнитным взаимодействием. В то время как, спины ионов в соседних слоях выстроены антипараллельно более слабым антиферромагнитным взаимодействием между слоями. Из-за анизотропии обменного взаимодействия, либо анизотропии единичного иона, либо магнитных дипольных взаимодействий имеются предпочтительное направление выстраивания спинов перпендикулярно ферромагнитным слоям. На основе этого совпадения авторы предложили описывать свойства дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ моделью двух магнитных подрешеток [152-153]. Кроме того, такой вывод следует не только из магнитных, но и структурных соображений. Так как пути обменного взаимодействия между ионами никеля, расположенных в соседних слоях bc , проходят через две нитратные группы, а в слоях bc через одну нитратную группу, то можно сделать предположение, что взаимодействие между слоями, вероятно, более слабое, чем в слоях.

Для теоретического описания экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с приближением теории молекулярного поля в работе [148] был рассмотрен гамильтониан:

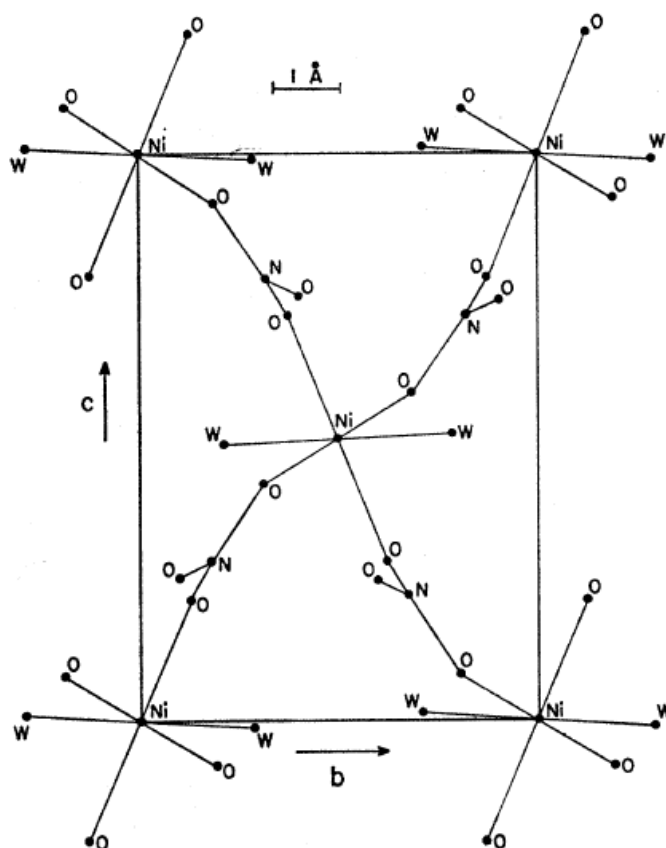


Рис. 1.34. Проекция элементарной ячейки дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость bc [148]. Символ W обозначает молекулы H_2O .

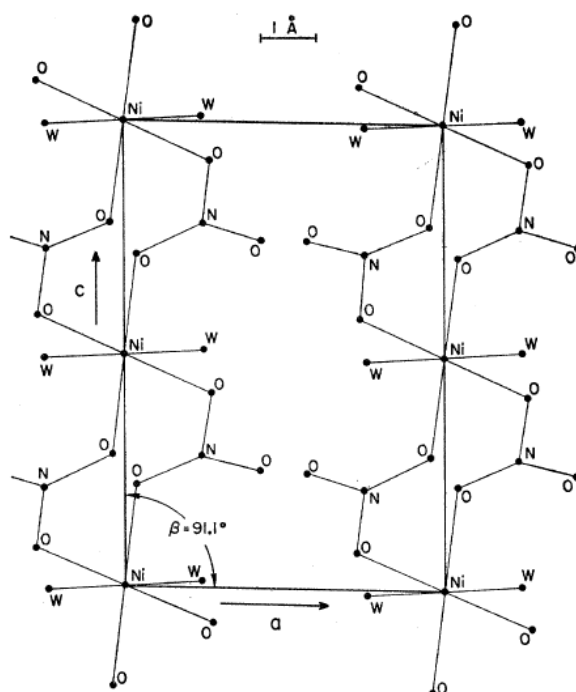


Рис. 1.35. Проекция элементарной ячейки дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ac [148].

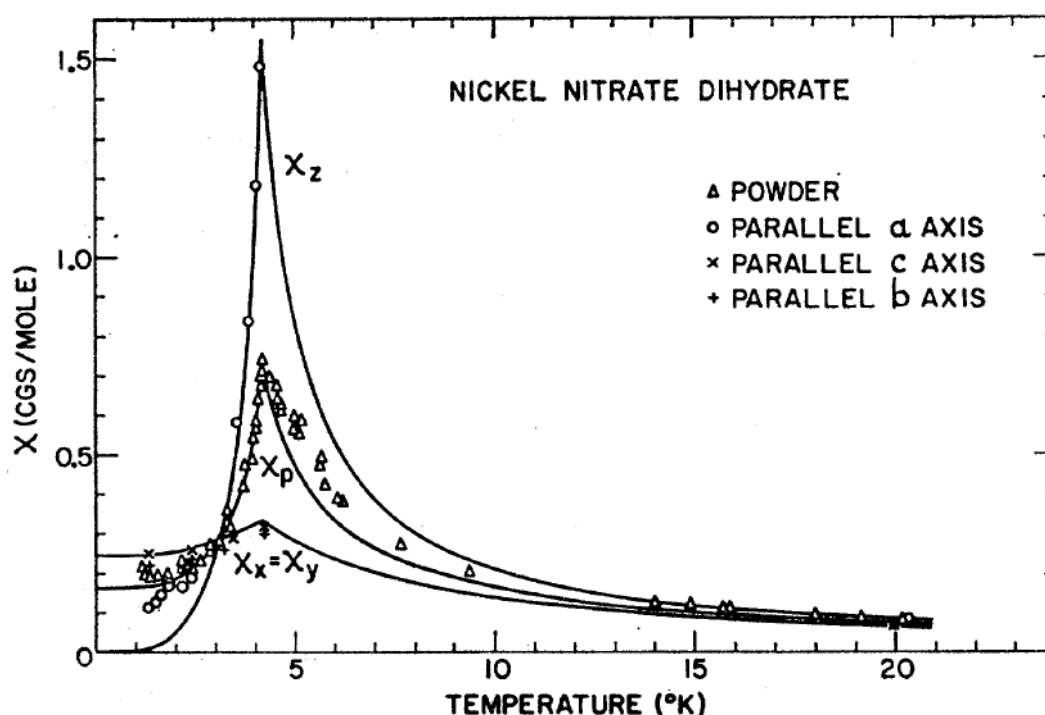


Рис. 1.36. Температурная зависимость магнитной восприимчивости дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренная для порошка χ_p (Δ) и для монокристалла χ_a ($\circ$) вдоль оси a , χ_b ($+$) вдоль оси b , χ_c ($\times$) вдоль оси c . Сплошными линиями показаны теоретические расчеты для метамгнетика со спином $S = 1$ [148].

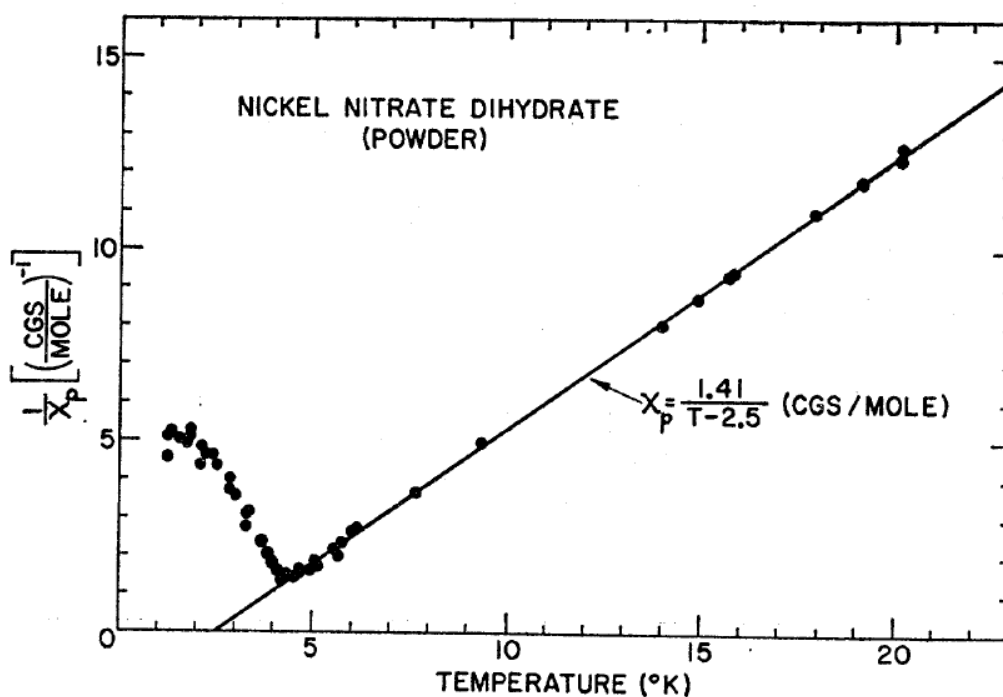


Рис. 1.37. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [148].

$$\hat{H} = DS_z^2 + g\mu_B \hat{S} \vec{H}, \quad (1.41)$$

где D – параметр, выражающий энергию одноионной анизотропии, μ_B – магнетон Бора, H – эффективное магнитное поле. Предполагалось, что $D < 0$, так как ось z является предпочитаемым направлением для спинов.

Полагая существование в дигидрате нитрата никеля двух магнитных подрешеток, которые представлены чередующимися слоями bc в работе [148], выведены аналитические выражения для описания магнитной восприимчивости вдоль оси z и вдоль осей x и y :

$$\chi_z = \frac{(M)_z}{(H_0)_z} = \left[\left(\frac{kT}{2Ng^2\mu_B^2} \right) \frac{[\exp(D/kT) + 2\cosh(g\mu_B(n_1 - n_2)M_0/kT)]^2}{2 + \exp(D/kT)\cosh(g\mu_B(n_1 - n_2)M_0/kT)} + (n_1 + n_2) \right]^{-1}, \quad (1.42)$$

$$\chi_x^{-1} = \chi_y^{-1} = \frac{(H_0)_x}{(M)_x} = \frac{1 + e^a + e^b}{Ng^2\mu_B^2[(e^a - 1)/akT + (e^b - 1)/bkT]} + (n_1 + n_2), \quad (1.43)$$

где H_0 – внешнее магнитное поле, M – наблюдаемая намагниченность, n_1 и n_2 – константы молекулярного поля для двух магнитных подрешеток, а величины a и b определяются из выражений:

$$a = (-D + g\mu_B(n_1 - n_2)M_0)/kT,$$

$$b = (-D - g\mu_B(n_1 - n_2)M_0)/kT.$$

Экспериментальные данные подгонялись под аналитические выражения, используя выражения (1.42) и (1.43) для магнитной восприимчивости вдоль различных осей монокристалла. Для магнитной восприимчивости порошка использовалось выражение $\chi_p = 1/3 \chi_z + 2/3 \chi_x$. Результаты моделирования показаны на Рис. 1.36 сплошными линиями. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и моделью двух магнитных подрешеток. Значения для параметров в выражениях для магнитной восприимчивости, полученные из подгонки составили: $D/k = -6,50$ К, $n_1 = +0,321$ моль/э.м.е., $n_2 = -2,122$ моль/э.м.е., $g = 2,250$. Теоретические расчеты предсказывают, что магнитная восприимчивость χ_z вдоль оси z должна спадать экспоненциально при низких температурах. Эксперимент показывает почти линейную зависимость при

понижении температуры ниже $T = 4,2$ К с возможно положительной остаточной величиной магнитной восприимчивости. Авторы [148] предположили, что введение в гамильтониан (1.41) слагаемого, учитывающего ромбическую анизотропию привело бы к положительной величине χ_z при $T = 0$ К и объяснило бы 5% различие магнитных восприимчивостей χ_x и χ_y . Также теория молекулярного поля не может описать в этом интервале температур спин-волновые коллективные возбуждения.

Таким образом, и авторы на основе измерения магнитной восприимчивости и теоретического моделирования предположили, что дигидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $T = 4,2$ К испытывает антиферромагнитное упорядочение. Упорядоченное состояние может быть описано двухподрешеточной моделью. Спины двух различных магнитных подрешеток ориентированы антипараллельно относительно слабым антиферромагнитным обменным взаимодействием. Спины, принадлежащие одной магнитной подрешетке, ориентированы параллельно более сильным ферромагнитным обменным взаимодействием. Магнитные решетки, вероятнее всего, представляют собой слои, ориентированные параллельно плоскости bc .

На основе теории молекулярного поля для двухподрешеточного антиферромагнетика авторы в работе [154] предположили, что дигидрат нитрата никеля должен обладать метамагнетизмом. Величину порогового магнитного поля при $T = 0$ К можно оценить из выражения:

$$H_c(0) = n_1 M_0, \quad (1.44)$$

где $M_0 = Ng\mu_B S$ величина момента насыщения одной из магнитных подрешеток. До температуры $T_C < T_N$ метамагнитный переход является переходом первого порядка. Выражение для T_C в приближении бесконечной анизотропии [155]:

$$T_C = T_N[1 + 1/3(n_1/n_2)]. \quad (1.45)$$

Можно выразить T_C через T_N и Θ [156]:

$$T_C = \frac{2 T_N (T_N + 2\Theta)}{3 T_N + \Theta} . \quad (1.46)$$

Вычисления в рамках теории молекулярного поля показывают, что между T_C и T_N фазовый переход является переходом второго порядка. Оценки на величины критического поля $H_C(0)$ и критическую температуру T_C из уравнений (1.44) и (1.45) составляют $H_C(0) = 4$ кЭ и $T_C = 3,97$ К. Из уравнения (1.46) можно получить значение $T_C = 3,86$ К при $T_N = 4,2$ К и $\Theta = 2,5$ К.

В работе [154] были проведены измерения намагниченности на монокристалле дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления z , показанные на Рис. 1.38. На кривой, измеренной при $T = 1,42$ К, виден резкий рост намагниченности в магнитном поле 3,4 кЭ, свидетельствующий о фазовом переходе первого рода. В полях 15 кЭ намагниченность насыщается до значения $2,22 \mu_B/\text{Ni}^{2+}$, что согласуется с величиной момента насыщения $M_S = ngS\mu_B = 2,25 \mu_B/\text{Ni}^{2+}$ для $g = 2,25$. При повышении температуры наблюдается закругление краев кривой намагниченности вблизи перехода и смещение значения поля перехода к меньшим значениям. При температуре $T = 3,85$ К и выше на кривой намагниченности вместо резкого возрастания наблюдается точка перегиба. Авторы работы [154] не наблюдали резкого изменения наклона в точке перегиба, свидетельствующего о фазовом переходе второго рода. Вместо этого в точке перегиба наблюдался большой наклон кривой намагниченности, из которого предположено, что переход является переходом λ -типа.

Из измерений намагниченности при постоянной температуре построена фазовая диаграмма $H - T$ для монокристалла дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления z , показанная на Рис. 1.39. При самой низкой доступной в эксперименте температуры значение критического поля составило 3,4 кЭ, что находится в хорошем соответствии со значением 4 кЭ, полученным из выражения (1.44). Изменение характера перехода при температурах выше $T = 3,85$ К отражается на Рис. 1.39 изменением сплошной

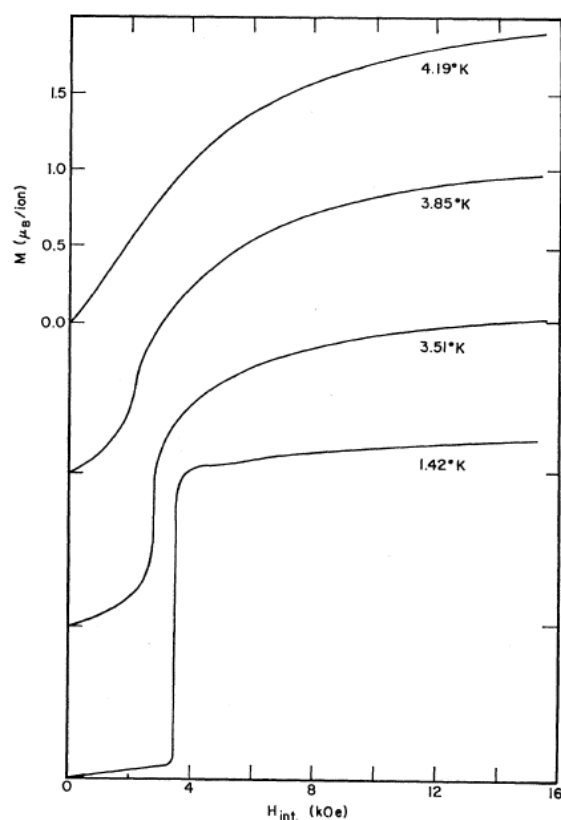


Рис. 1.38. Изотермы намагниченности дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [154]. Магнитно поле прикладывалось вдоль оси z . Кривые для удобства смещены по вертикали.

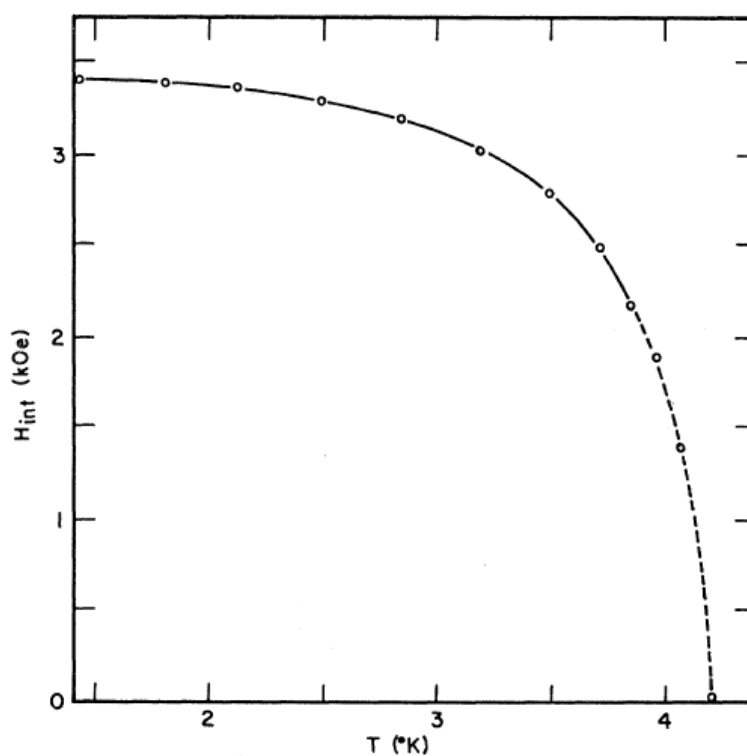


Рис. 1.39. Фазовая $H - T$ диаграмма для дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренная вдоль оси z монокристалла [154].

линии на штриховую линию. Величина критической температуры $T_C = 3,85$ К хорошо соответствует величинам 3,97 К и 3,86 К, полученным из выражений (1.45) и (1.46).

Теоретические расчеты намагниченности монокристалла дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для направления z показаны на Рис. 1.40 и Рис. 1.41 в рамках двух моделей. Модель I описывается гамильтонианом (1.41) и предполагает одноосную анизотропию одиночного иона. Для этой модели используются параметры, полученные из аппроксимации магнитной восприимчивости в нулевом магнитном поле из работы [148], приведенные выше. Для намагниченности двух подрешеток получены выражения:

$$\begin{aligned} M_A &= M_0 \left(\frac{2 \sinh(\mu_B H_A / kT)}{e^{D/kT} + 2 \cosh(\mu_B H_A / kT)} \right), \\ M_B &= M_0 \left(\frac{2 \sinh(\mu_B H_B / kT)}{e^{D/kT} + 2 \cosh(\mu_B H_B / kT)} \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

Модель II предполагает существование достаточно большой анизотропии, чтобы препятствовать спин-флоп переходу при любых температурах. Намагниченность подрешеток описывается выражениями:

$$\begin{aligned} M_A &= M_0 B_S(\mu_B H_A / kT), \\ M_B &= M_0 B_S(\mu_B H_A / kT), \end{aligned} \quad (1.48)$$

где B_S – функция Бриллюэна. При $g = 2,25$, $H_C(0) = 3,4$ кЭ и $T_N(0) = 4,2$ К можно получить значения для $n_1 = 0,377$ моль/э.м.е. и $n_2 = -2,94$ моль/э.м.е.

На Рис. 1.40 и Рис. 1.41 наблюдается хорошее качественное согласие между экспериментальными результатами и расчетами для двух моделей. При температуре $T = 3,97$ К на двух расчетных кривых намагниченности наблюдается скачок производной вблизи поля фазового перехода, в то время как на экспериментальной кривой наблюдается точка перегиба. Для $T = 3,51$ К расчетные и экспериментальная кривые претерпевают разрыв. Как видно из рисунков, модель II дает более близкие значения поля фазового перехода. В магнитных полях выше поля фазового перехода, расчетные значения модели I лучше соответствуют эксперименту, чем в модели II.

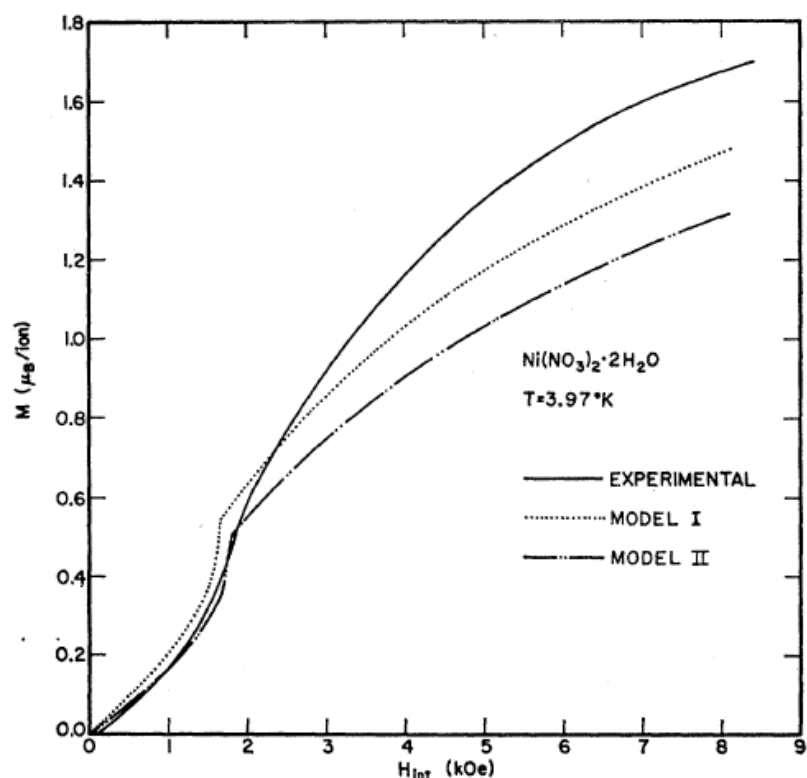


Рис. 1.40. Сравнение экспериментальных данных намагниченности дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренной вдоль оси z и расчетов для моделей I и II при $T = 3,97 \text{ K}$ [154].

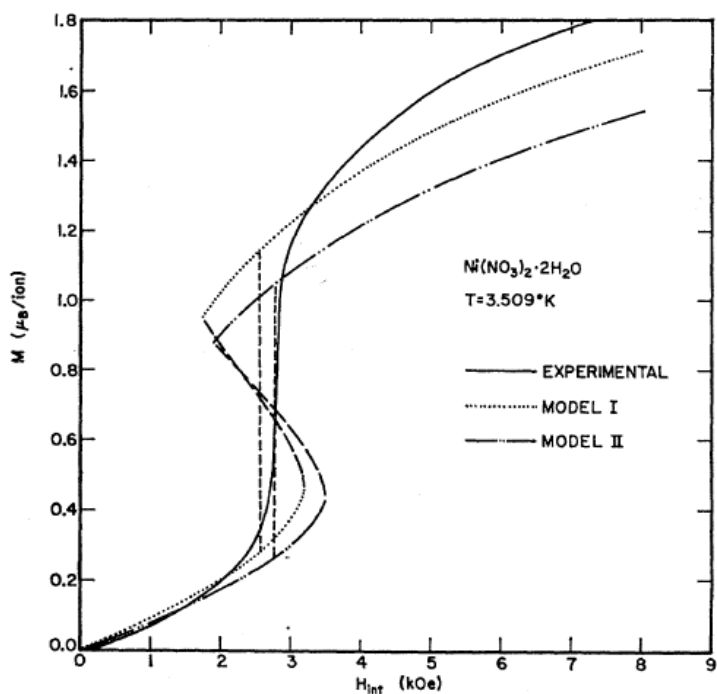


Рис. 1.41. Сравнение экспериментальных данных намагниченности дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренной вдоль оси z и расчетов для моделей I и II при $T = 3,51 \text{ K}$ [154].

На Рис. 1.42 показана температурная зависимость теплоемкости, измеренная в дигидрате нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах [157]. При температуре $T_{\text{max}} = 4,105 \text{ K}$ наблюдается острая аномалия λ -типа, откуда авторы делают вывод, что при температурах $T < T_{\text{max}} \approx T_N$ наступает дальний порядок. В температурном интервале $3,723 \text{ K} < T < 4,004 \text{ K}$ теплоемкость логарифмически зависит от $(T_N - T)$. При температурах ниже $T < 2,2 \text{ K}$ экспериментальные данные теплоемкости довольно хорошо описываются выражением:

$$C_p / R = 0,99(T / T_N)^2. \quad (1.49)$$

Выше температуры T_N теплоемкость быстро спадает, затем спадает более плавно. Минимум теплоемкости достигается при температуре около 10 K . При температурах $T > T_N$ решеточная часть теплоемкости пропорциональна T^3 , а магнитная часть пропорциональна T^{-2} [158]. Аппроксимация теплоемкости выражением:

$$C_p T^2 = a + bT^5 \quad (1.50)$$

дает значения $a = 27,6 \text{ кал} \cdot \text{K} / \text{моль}$, $b = 2,69 \cdot 10^{-4} \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{K}^4$. Температурная зависимость магнитного вклада в энтропию показана на Рис. 1.43. Из этого графика видно, что при температуре T_N выделяется только половина теоретического значения энтропии, которое для спина $S = 1$ составляет $\Delta S_{\text{max}} = R \ln(2S+1) = 1,098 R$. Значение магнитной энтропии $0,546 R$ при T_N существенно меньше значений, ожидаемых для трехмерного упорядочения [159]. Такие значения магнитной энтропии могут появиться в случае пониженной размерности магнитной подрешетки. Это косвенно подтверждается магнитными измерениями в дигидрате нитрата никеля, которые предполагают существование двумерных слоев bc , где спины внутри слоя связаны ферромагнитным обменным взаимодействием, а между слоями – антиферромагнитным обменным взаимодействием.

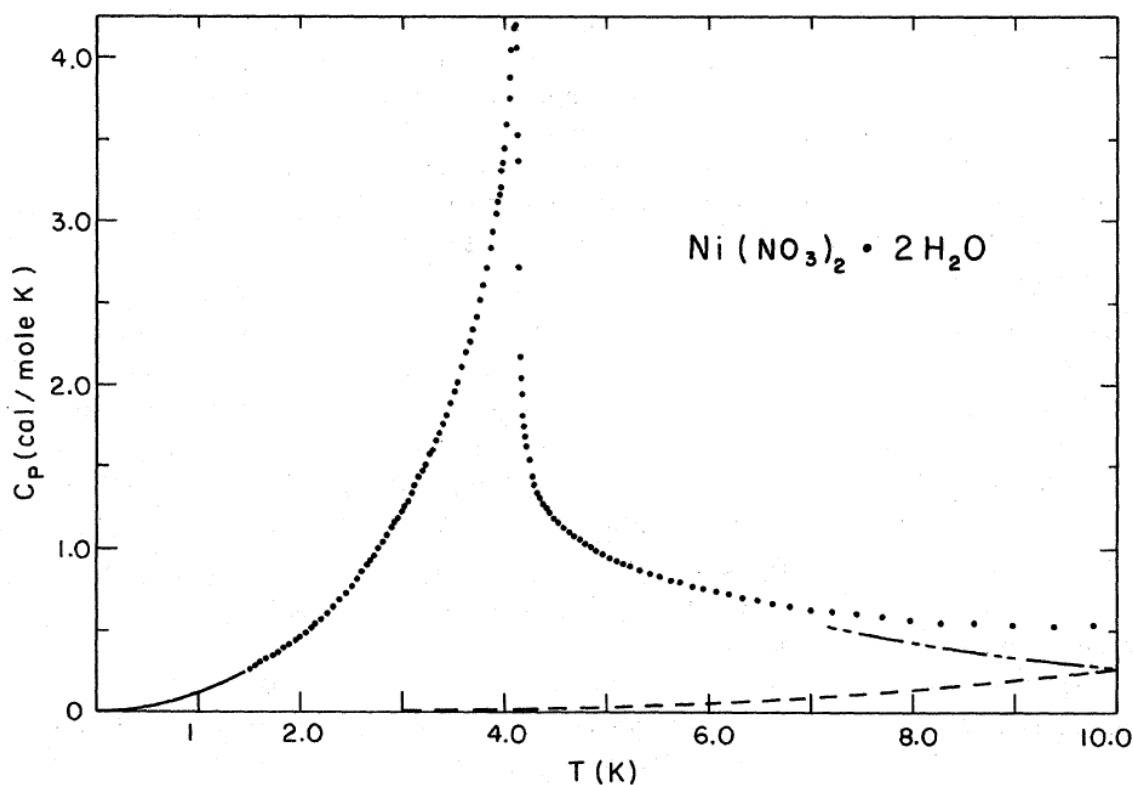


Рис. 1.42. Температурная зависимость теплоемкости C_p дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обозначена точками. Оценка решеточного вклада в теплоемкость показана штриховой линией. Оценка высокотемпературного магнитного вклада показана прерывистой линией. Сплошная линия – низкотемпературная интерполяция магнитного вклада [157].

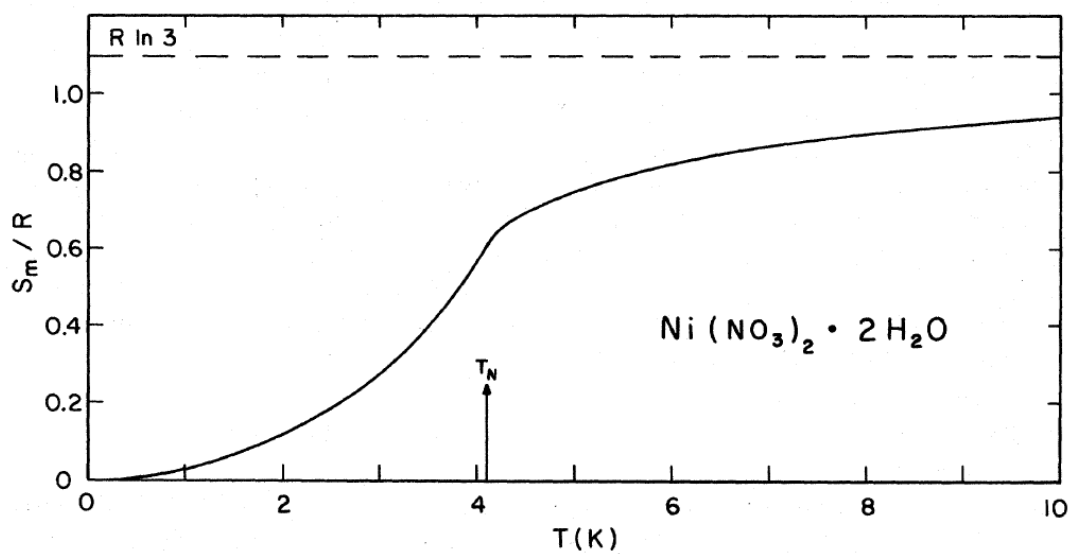


Рис. 1.43. Температурная зависимость магнитного вклада в энтропию дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [157].

1.4.2. Одноионная анизотропия в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура тетрагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ принадлежит к триклинной сингонии, пространственная группа $P - 1$. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 7,484 \text{ \AA}$, $b = 10,277 \text{ \AA}$, $c = 5,476 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,06^\circ$, $\beta = 101,53^\circ$, $\gamma = 68,77^\circ$ [160].

В работе [148] была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости тетрагидрата нитрата никеля, которая представлена на Рис. 1.44. Экспериментальные данные показаны черными кругами. Похожее поведение магнитной восприимчивости встречалось для других никелевых солей [161]. Для теоретического описания наблюдаемой температурной зависимости магнитной восприимчивости использовался гамильтониан для спина $S = 1$ без учета обменного взаимодействия между ионами никеля Ni^{2+} и с учетом ромбической симметрии:

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}. \quad (1.51)$$

Выражение для магнитной восприимчивости порошка χ_p следует из этого гамильтониана:

$$\chi_p = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3(D^2 - E^2)} \frac{2D - \exp(-D/kT)[(3E^2 - D^2/E)\sinh(E/kT) + 2D\cosh(E/kT)]}{1 + 2\exp(-D/kT)\cosh(E/kT)}. \quad (1.52)$$

Аппроксимация экспериментальных данных выражением (1.52) показана на Рис. 1.44 сплошной линией. Для параметров получены следующие значения: $E/k = -2,66 \text{ K}$, $D/k = -8,67 \text{ K}$, $g = 2,25$. Величина D для тетрагидрата нитрата никеля превосходит соответствующие величины для других солей никеля. Это возможно из-за низкосимметричного окружения иона никеля в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Как видно из Рис. 1.44, экспериментальная зависимость хорошо подгоняется под экспериментальные точки. Таким образом, на основе аппроксимации авторы [148] заключили, что обменные взаимодействия в тетрагидрате нитрата никеля намного меньше, чем энергия анизотропии.

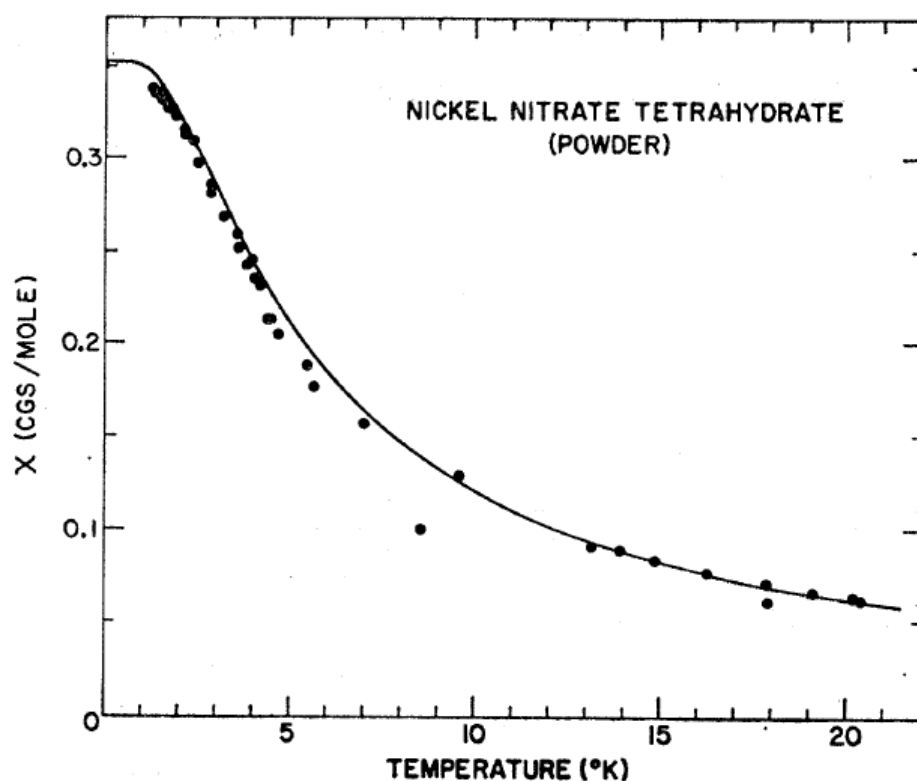


Рис. 1.44. Температурная зависимость магнитной восприимчивости тетрагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (●), измеренная на порошке. Сплошная линия – теоретические расчеты [148].

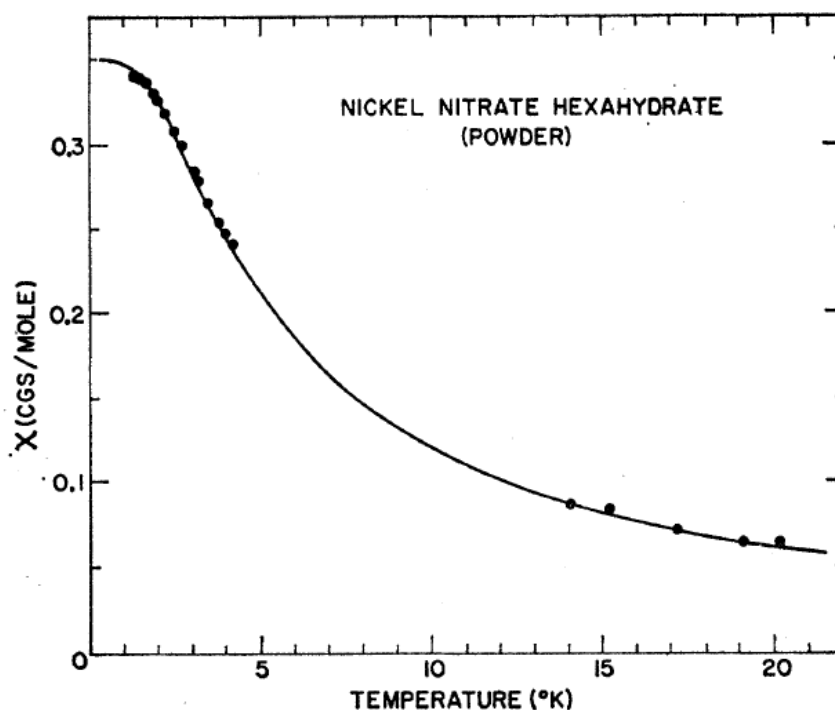


Рис. 1.45. Температурная зависимость магнитной восприимчивости гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (●), измеренная на порошке. Сплошная линия – теоретические расчеты [148].

1.4.3. Антиферромагнитные взаимодействия в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ принадлежит к тригональной сингонии и имеет параметры решетки: $a = 7,694 \text{ \AA}$, $b = 11,916 \text{ \AA}$, $c = 5,817 \text{ \AA}$, $\alpha = 102,3^\circ$, $\beta = 102,4^\circ$ и $\gamma = 105,9^\circ$, пространственная группа $R - 1$ [162].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показана на Рис. 1.45 [148]. Черными точками показаны экспериментальные данные. Для теоретического описания зависимости магнитной восприимчивости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовался гамильтониан (1.50) и формула (1.51). Для параметров E/k , D/k и g получены те же значения, что и в случае тетрагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти величины получены в предположении пренебрежимо малых обменных взаимодействий и ромбического поля, в котором находится ион никеля Ni^{2+} . Полученная теоретическая температурная зависимость магнитной восприимчивости показана на Рис. 1.45 сплошной линией. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретической зависимостью. Магнитная восприимчивость гексагидрата нитрата никеля изучалась ранее в работе [163] в температурном диапазоне от 80 до 300 К. В этой работе получено значение для $g = 2,26$ и температуры Вейсса Θ между -4 до 0 К, что находится в соответствии с данными работы [148].

На Рис. 1.46 точками показана температурная зависимость теплоемкости гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, измеренная в работе [164]. Теплоемкость проходит через широкий максимум при $T_{\text{max}} = 2,35 \text{ К}$. Этот максимум объясняется аномалией Шоттки, связанной с постепенным заполнением уровней энергии компонент спина иона Ni^{2+} с повышением температуры. При пренебрежимо малых величинах обменных взаимодействий гамильтониан для одиночного иона никеля Ni^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле с ромбическими искажениями описывается выражением (1.51). При положительных D и E , собственные

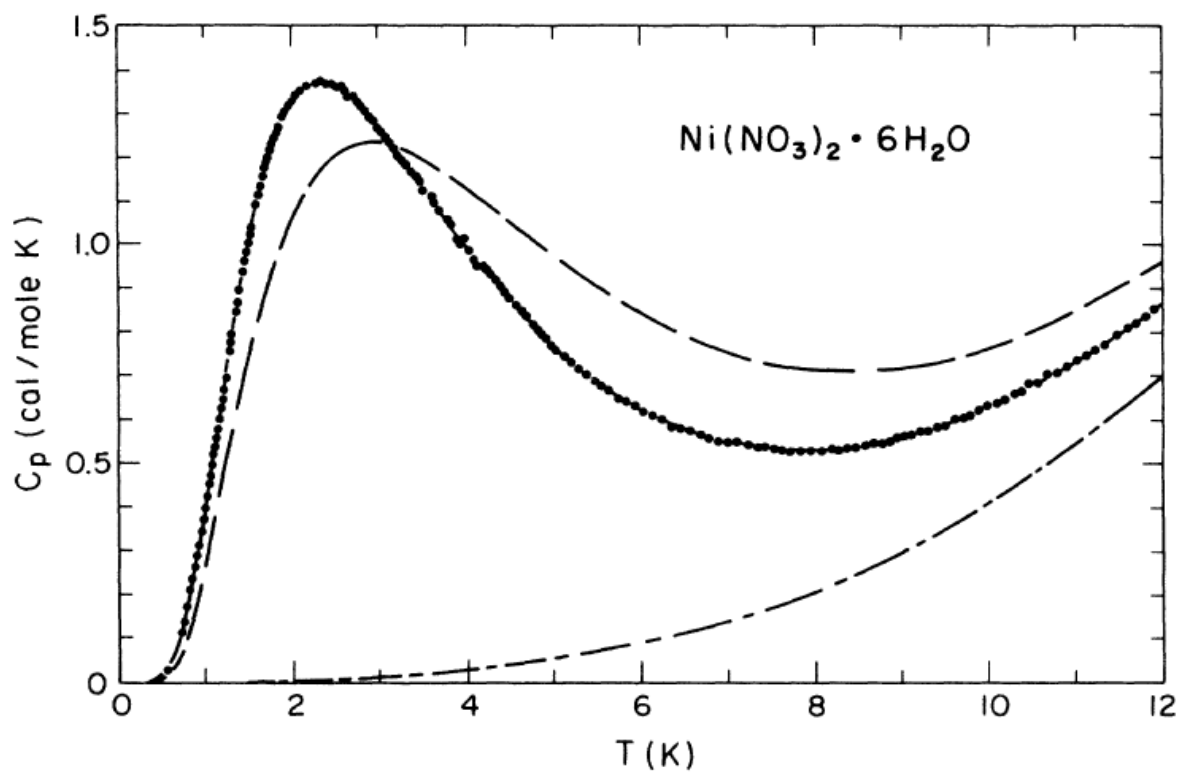


Рис. 1.46. Температурная зависимость теплоемкости C_p гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [164]. Подробности в тексте.

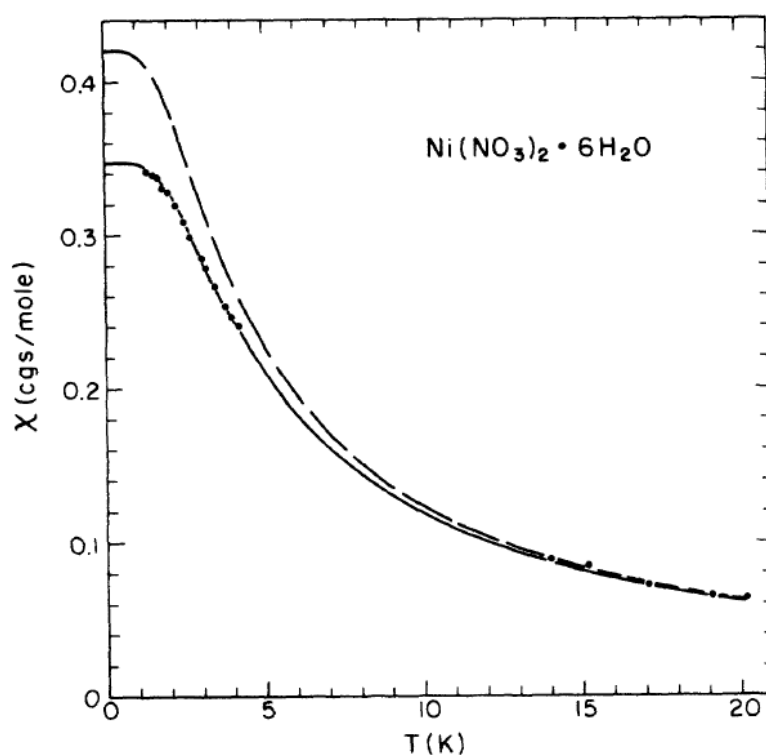


Рис. 1.47. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для порошка гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [164]. Подробности в тексте.

значения энергии в нулевом магнитном поле $H = 0$ будут 0, $(D - E)$ и $(D + E)$. Теплоемкость в этом случае определяется по формуле:

$$C_{mag} = \frac{\partial}{\partial T} \left(NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right), \quad (1.53)$$

где Z – статистическая сумма. Общая теплоемкость будет состоять из решеточного вклада βT^3 и магнитного C_{mag} , обусловленного аномалией Шоттки:

$$C_p = \beta T^3 + C_{mag}. \quad (1.54)$$

Аппроксимация экспериментальных данных выражением (1.54) дает следующие параметры: $\beta = 4,11 \cdot 10^{-4}$ кал/моль·К⁴, $D/k = 6,43$ К и $E/k = 1,63$ К. Эта аппроксимация изображена на Рис. 1.46 сплошной линией. Как видно из рисунка аппроксимация выражением (1.54) хорошо описывает температурную зависимость теплоемкости. Штрих-пунктирной линией показан решеточный вклад в теплоемкость βT^3 . Штриховой линией на Рис. 1.46 показана теплоемкость с тем же решеточным вкладом βT^3 , но величины D и E брались из измерений магнитной восприимчивости. Как видно, расчетная кривая сильно отклоняется от экспериментальных значений.

При введении слагаемого $A\vec{S} \cdot \langle \vec{S} \rangle$, где $A = -zJ$, где z – число ближайших соседей, $\langle \vec{S} \rangle$ – средняя величина спина, в гамильтониан (15.1) для аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с параметрами $D/k = 6,43$ К, $E/k = 1,63$ К и $g = 2,25$ можно получить величину $A/k = 0,62$ К. Знак величины A соответствует антиферромагнитному обменному взаимодействию между ионами никеля Ni^{2+} . На Рис. 1.47 точками представлены экспериментальные данные для гексагидрата нитрата никеля, взятые из работы [148]. Сплошная линия – аппроксимация магнитной восприимчивости с параметрами $g = 2,25$, $D/k = 6,43$ К, $E/k = 1,63$ К, $A/k = 0,62$ К. Штриховой линией показана аппроксимация с теми же параметрами, кроме A/k , которое равно нулю $A = 0$ в данном случае. Видно, что подгоночная кривая, учитывающая ненулевое

значение A хорошо описывает экспериментальную зависимость, в то время как, линия с $A = 0$ отклоняется от экспериментальных данных.

Таким образом, в случае гексагидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается дальнего магнитного порядка в исследованном интервале температур. Это связано с тем, что величина обменного взаимодействия намного меньше величины расщепления в нулевом поле для иона Ni^{2+} . Между ионами Ni^{2+} существуют достаточно слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия, которые удовлетворяют соотношению $A < \frac{1}{2} |D - E|$. В рамках теории молекулярного поля Мория показал [165], что при таком условии не должно наблюдаться дальнего магнитного порядка до абсолютного нуля температур.

Глава 2. Экспериментальные методики

При выполнении данной работы были использованы различные экспериментальные методики. Для синтеза образцов была использована методика кристаллизации из азотнокислых растворов, разработанная на химическом факультете МГУ. Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра. Магнитные измерения проводились на СКВИД - магнитометре и вибрационном магнитометре. Тепловые измерения были проведены на системе для измерения физических свойств (PPMS, Physical Properties Measurement System) и на квазиadiaбатическом калориметре “Термис”. Резонансные свойства изучались на ЭПР спектрометре фирмы Bruker, на ЭПР спектрометре ADANI, а также на ЯМР спектрометре Techmag в различных температурных интервалах.

2.1. Синтез и характеристика образцов

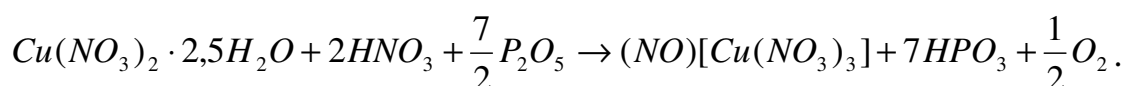
Все изучаемые образцы в данной работе были синтезированы в сотрудничестве с группой И.В. Морозова на химическом факультете МГУ. После синтеза проводилась идентификация фаз полученных образцов с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА).

2.1.1. Кристаллизация из азотнокислых растворов над фосфорным ангидридом

Для получения всех исследуемых в настоящей работе соединений применялся новый метод синтеза нитратных комплексов, который отличается высоким выходом и простотой экспериментального оборудования [166]. Гидрат нитрата переходного металла (обычно 1-3 г) или его смесь с нитратом одновалентного металла растворяют в 5-10 мл безводной азотной кислоты и помещают в реактор–эксикатор над осушителем – фосфорным ангидридом P_2O_5 . Затем реактор вакуумируют и выдерживают реакционную смесь вплоть до полного удаления жидкой фазы.

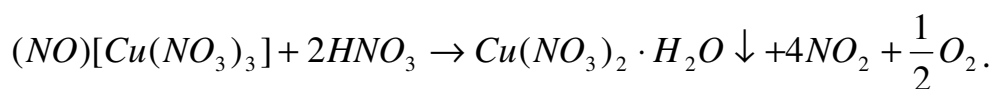
При испарении азотной кислоты ее пары взаимодействуют с фосфорным ангидридом, в результате чего образуются оксиды азота: N_2O_5 , N_2O_4 , NO_2 , которые поглощаются исходным раствором, необратимо связывая остающиеся молекулы воды. Кроме того, эти оксиды являются источником катионов NO_2^+ и NO^+ . Химическая реакция протекает в течение 5 – 20 дней, вплоть до полного удаления жидкой фазы и формирования кристаллов синтезируемых соединений. Эксикатор периодически вакуумируют, а фосфорный ангидрид заменяют свежим. В зависимости от исходных реагентов и мольного соотношения осушителя и азотной кислоты, а также продолжительности выдерживания растворов можно получать различные соединения: нитраты с небольшим содержанием воды, безводные нитраты или нитратометаллаты.

Для синтеза нитратокупрата нитрозония $(NO)[Cu(NO_3)_3]$ навеску гидрата нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ растворяли в безводной азотной кислоте HNO_3 и полученный раствор помещали в вакуумированный реактор-эксикатор над P_2O_5 :



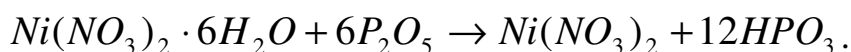
В течение недели из раствора выпадали кристаллы нитратокупрата нитрозония, а жидкая фаза исчезала. Выпавшие кристаллы растворяли в предварительно выдержанной в реакторе-эксикаторе азотной кислоте и полученный раствор повторно помещали в эксикатор. В течение двух-трех недель из раствора выпадали крупные (до 1 см) изумрудно-зеленые прозрачные кристаллы нитратокупрата нитрозония в форме вытянутых параллелепипедов.

Для синтеза моногидрата нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ навеску нитратокупрата нитрозония $(NO)Cu(NO_3)_3$ растворяли в безводной азотной кислоте. Раствор помещали в ампулу, ампулу запаивали и помещали в сосуд Дьюара с горячей водой. При медленном охлаждении до комнатной температуры из раствора выпадали кристаллы моногидрата нитрата меди:

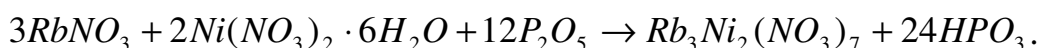


Кристаллы представляли собой голубые прозрачные пластинки, нормаль к плоскости которых ориентирована вдоль оси *a*. Поперечные размеры пластин составляли 1 – 3 мм, а их толщина была намного меньше (0,1 – 0,3 мм).

Для получения безводного нитрата никеля $Ni(NO_3)_2$ к навеске гексагидрата $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ добавляли безводную азотную кислоту и помещали полученную смесь в вакуумированный реактор-эксикатор. По прошествии двух недель жидкая фаза полностью исчезала, а на дне сосуда оставались светло-зеленые мелкие кристаллы безводного нитрата никеля $Ni(NO_3)_2$:



Для синтеза нитратоникелата рубидия $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ навеску гексагидрата нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и нитрата рубидия $RbNO_3$ в мольном соотношении 1:2 помещали в стеклянный стакан и добавляли безводную азотную кислоту. Далее, стакан помещали в вакуумируемый эксикатор. В течение двух недель выпадали зеленые кристаллы нитратоникелата рубидия:



В ходе отработки методики оказалось, что при использовании стехиометрического соотношения нитратов рубидия и никеля ($RbNO_3:Ni(NO_3)_2 = 3:2$) образующиеся кристаллы $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ содержат примесь $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Избыток нитрата рубидия $RbNO_3$ ($RbNO_3:Ni(NO_3)_2 = 2:1$) способствовал образованию кристаллов $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ без примесей других нитратов никеля. Образующиеся в этом случае бесцветные кристаллы $RbNO_3$ отделяли механически.

Все полученные соединения являются очень гигроскопичными и быстро гидратируются на открытом воздухе, образуя кристаллогидраты. Поэтому исследование их свойств возможно только в условиях, исключающих доступ влаги воздуха. Образцы для магнитных, тепловых и

резонансных исследований готовились в специальном боксе в атмосфере сухого азота. Далее с помощью стеклянной палочки они помещались в тонкостенные стеклянные ампулы, некоторые из которых смачивали вазелиновым маслом, фиксирующим образцы во время измерений. После чего ампулы герметично заклеивались пластилином, извлекались из бокса и запаивались. Фотография одного из образцов моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подготовленного к физическим измерениям, описанным выше способом, приведена на Рис. 2.1. В отсутствие крупных кристаллов в стеклянные ампулы помещались поликристаллические образцы, смачивались вазелиновым маслом и герметично запаивались. В случае с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ из мелкокристаллических образцов прессовались таблетки. Для этого порошкообразный нитрат никеля засыпался в пресс-форму внутри бокса, затем пресс-форма с образцом герметично упаковывалась в двойные полиэтиленовые пакеты, заполненные сухим азотом. После этого пресс-форма извлекалась из бокса и проводилось прессование таблеток. Их извлечение из пресс-форм проводилось в сухом боксе. Полученные таблетки хранились в ампуле.

2.1.2. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав полученных образцов проверялся методом рентгенофазового анализа (РФА). Для проведения РФА кристаллы измельчали в ступке внутри бокса, содержащего инертную атмосферу для предотвращения гидратации. Образцы помещались на держатель под тонкую полистирольную пленку. Съёмка образцов проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (НПО «Буревестник», СССР) и Радиан ДР-02, при использовании излучения Cu K_α в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано).

Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ фирмы STOE (программа WinXPOW). Идентификация фаз проводилась с использованием банка данных ICDD. В случае отсутствия рентгенограмм в банке данных строились теоретические рентгенограммы с



Рис. 2.1. Фотография монокристаллического $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в стеклянной ампуле, подготовленного к физическим измерениям.

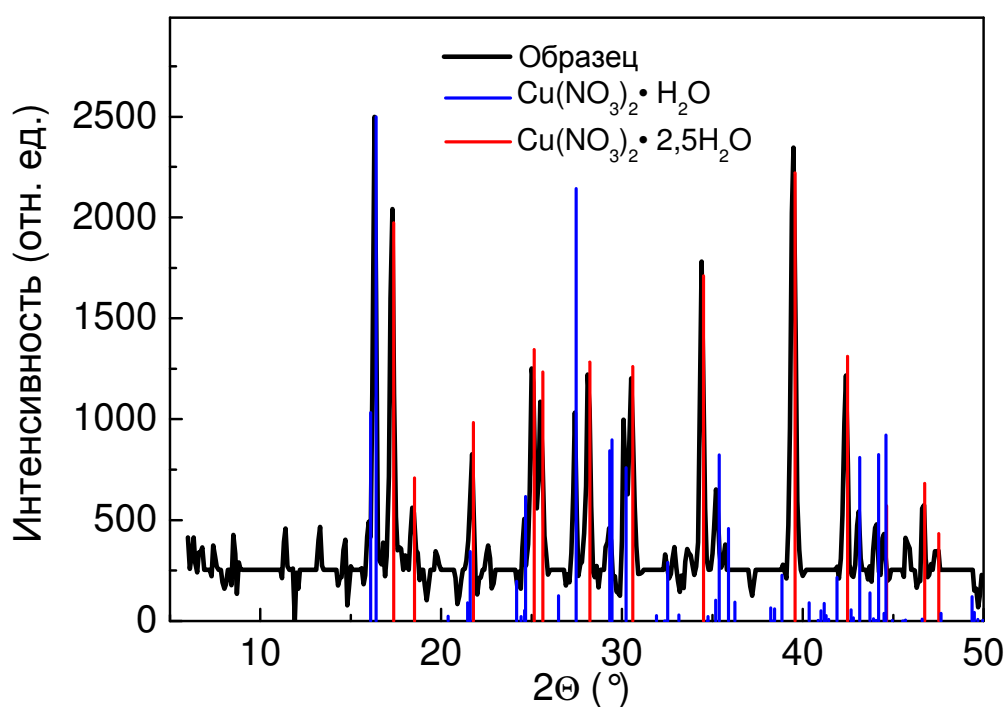


Рис. 2.2. Рентгенограмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сплошная линия черного цвета – эксперимент. Линиями синего цвета отмечены пики, соответствующие моногидрату нитрата меди, красными – тригидрату нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

помощью программы Diamond, рассчитанные по рентгеноструктурным данным. В настоящей работе исследовались монокристаллические образцы нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и поликристаллические образцы нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ и безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты рентгенофазового анализа моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведены на Рис. 2.2. Преимущественно в исследованном образце присутствует заявленная фаза моногидрата нитрата меди. Здесь также присутствуют дополнительные пики, которые можно отнести к тригидрату нитрата меди. Присутствие примесной фазы может быть связано с тем, что в процессе пробоподготовки и дальнейшей съемки образец поглощает влагу из воздуха, частично превращаясь в тригидрат нитрата меди. Нужно заметить, однако, что примесная фаза тригидрата нитрата меди не могла присутствовать в исходном образце в силу условий химического синтеза, проведенного в безводной азотной кислоте.

Рентгенограмма нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ представлена на Рис. 2.3. Можно видеть, что преимущественно в исследованном образце присутствует заявленная фаза нитратокупрата нитрозония. Появление примесной фазы моногидрата нитрата меди на рентгенограмме, объясняется той же причиной, что и в вышерассмотренном случае. Однако, примесная фаза моногидрата нитрата меди не могла присутствовать в исходном образце.

На Рис. 2.4 представлена рентгенограмма нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Как видно из рисунка, полученная рентгенограмма соответствует однофазному образцу. Практически все рефлексы на экспериментальной рентгенограмме соответствуют теоретической рентгенограмме поликристаллического образца $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Хорошее соответствие говорит об однофазности этих образцов.

На Рис. 2.5 изображена рентгенограмма безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Сплошной кривой синего цвета показаны экспериментальные

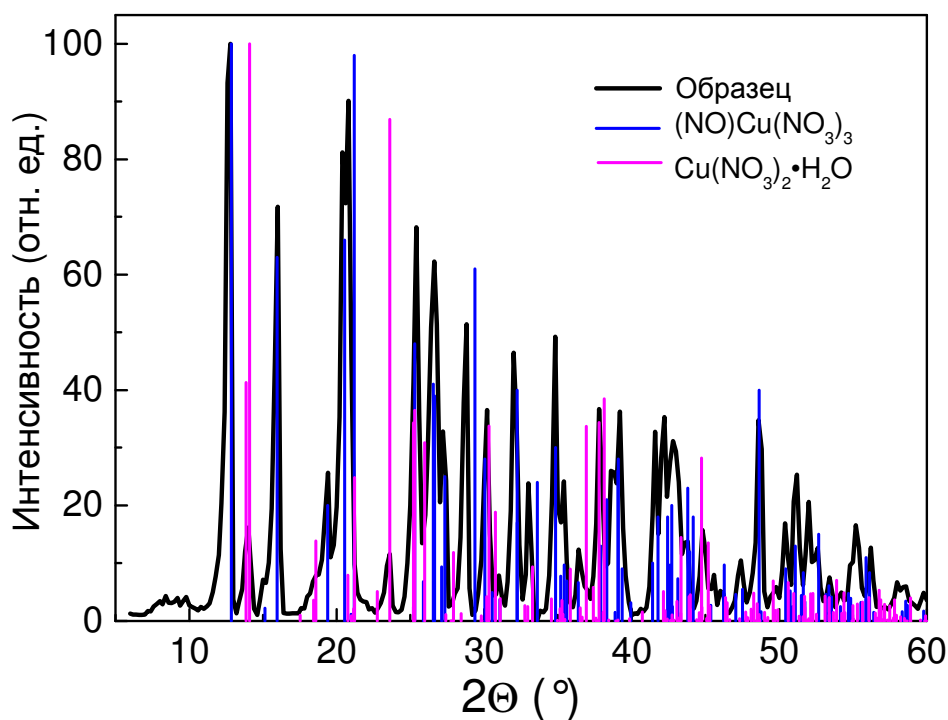


Рис. 2.3. Рентгенограмма нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Сплошная линия черного цвета – эксперимент. Линиями розового цвета отмечены пики моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, линиями синего цвета – нитратокупрата нитрозония.

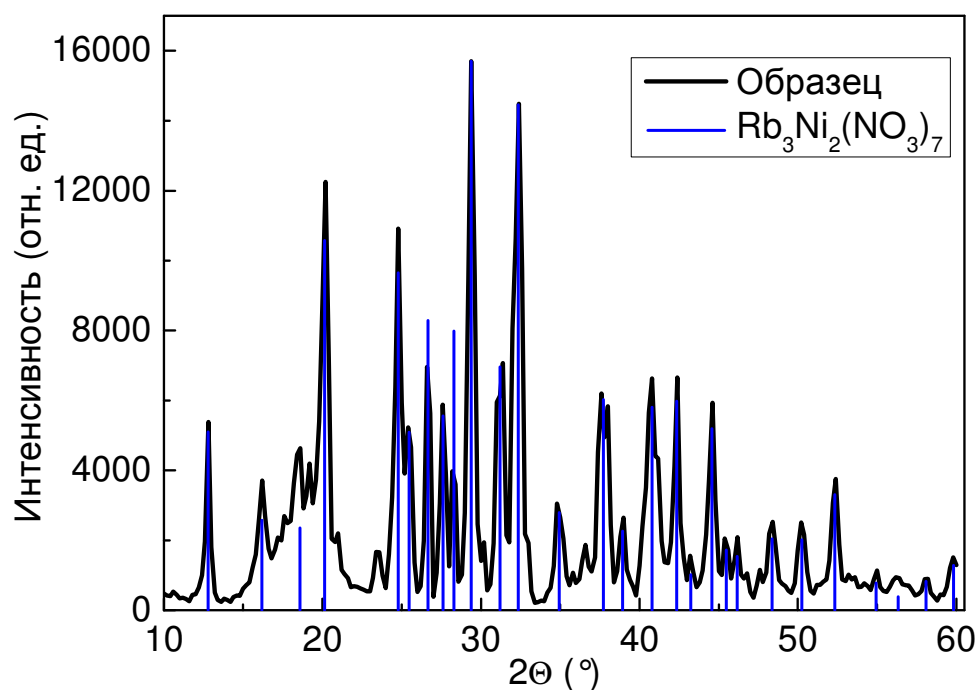


Рис. 2.4. Рентгенограмма нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Линией черного цвета показаны экспериментальные данные. Линиями синего цвета отмечены пики, соответствующие нитратоникелату рубидия.

данные, а вертикальными линиями – теоретические пики, рассчитанные для поликристаллического образца $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Как видно из рентгенограммы, теоретические пики практически полностью соответствуют экспериментальным, что говорит об однофазности полученного образца. Таким образом, можно видеть, что никельсодержащие образцы несколько более устойчивы к гидратации.

Из рентгенофазового анализа можно заключить, что получены относительно чистые монокристаллы (образцы нитратов меди), и поликристаллы (образцы нитратов никеля), из которых нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ был получен впервые. Также нужно заметить, что все полученные образцы сильно гигроскопичны и вступают в химическую реакцию с влагой, содержащейся в окружающем воздухе. Поэтому они требуют особых условий хранения и исследование их физических свойств возможно только в ампулах, заполненных нереакционноспособным сухим газом. Однако, из-за неидеальности условий монтажа возможно незначительное попадание влаги в ампулы, которое при длительном хранении образцов даже в безводной атмосфере может привести к их разрушению. Поглощение воды из воздуха образцами, содержащими никель, в процессе рентгеновской съемки происходило значительно меньше по сравнению с образцами на базе меди.

2.2. Магнитные измерения

При выполнении диссертационной работы магнитные свойства изучаемых образцов исследовались в диапазоне температур 2 – 300 К на СКВИД - магнитометре “Quantum Design” в магнитных полях до $B < 5$ Тл, и на вибрационном магнитометре “EG&G PARC” в магнитных полях до $B < 15$ Тл в Институте Физики Твердого Тела в Дрездене, Германия.

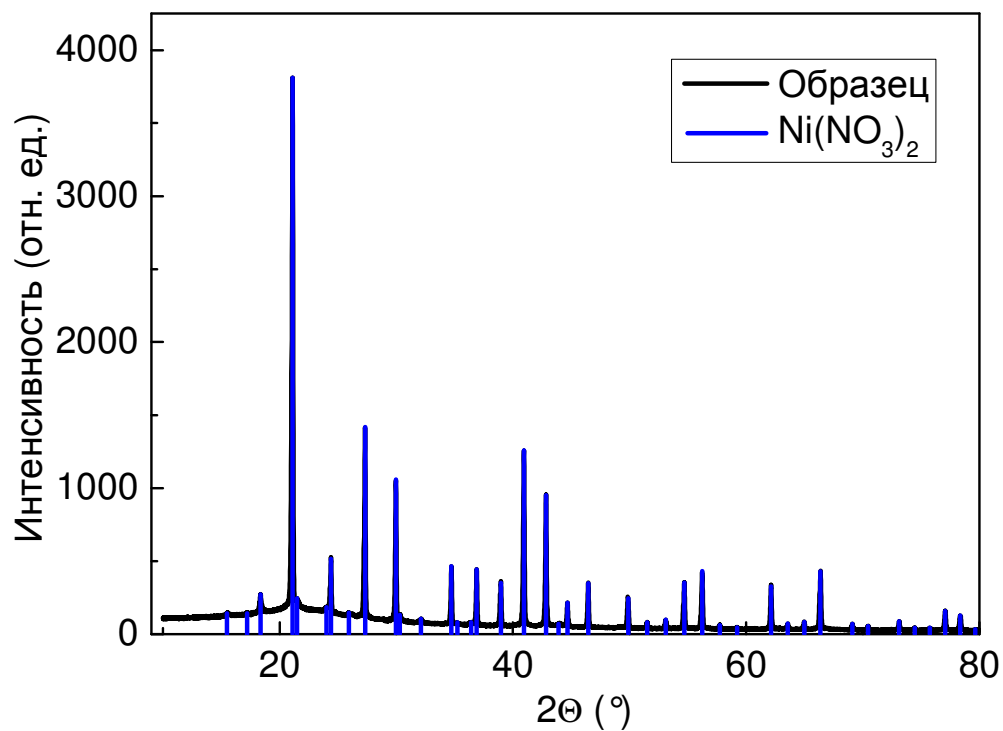


Рис. 2.5. Рентгенограмма безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Сплошная линия черного цвета – эксперимент. Линиями синего цвета отмечены пики, соответствующие нитрату никеля.

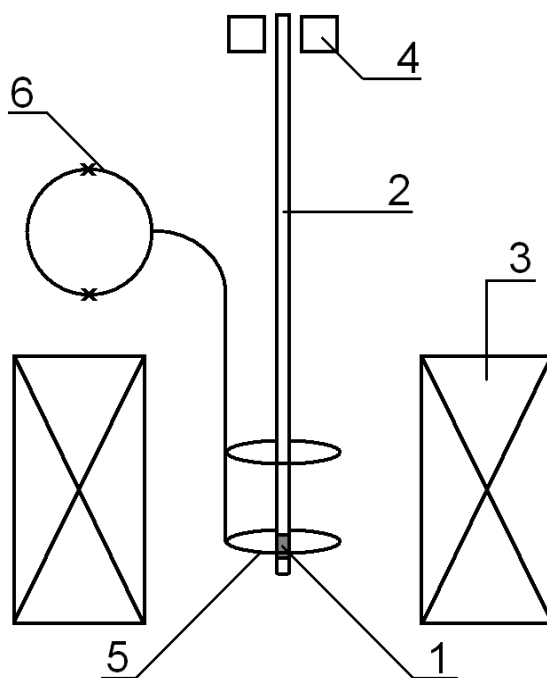


Рис. 2.6. Принципиальная схема СКВИД магнитометра. Описание деталей в тексте.

2.2.1. СКВИД-магнитометр

Температурные и полевые зависимости намагниченности образцов исследовались на СКВИД - магнитометре фирмы “Quantum Design” (Magnetic Property Measurement System MPMS XL 5). Эта установка позволяет проводить измерения в магнитных полях до $B < 5$ Тл. Однородность распределения поля составляет 0,01 % на длине 4 см (± 2 см от центра принимающих катушек). Максимальная длина образца может составлять 9 мм. Величина измеряемого сигнала может варьироваться от $1 \cdot 10^{-8}$ э.м.е. до 5 э.м.е. В случае сильномагнитных веществ возможно измерение сигнала до 300 э.м.е. Возможны измерения в температурном интервале 1,8 – 350 К, стабильность температуры составляет $\sim 0,5$ %.

Установка MPMS XL 5 имеет модульную конструкцию. Основные модули: дьюар с жидким гелием, сверхпроводящий магнит, вставка с образцом, насос для создания высокого вакуума, а также блок контроля температуры и управляющий блок, соединенный с компьютером. Программное обеспечение компьютера позволяет выполнять юстировку установки, задавать параметры измерений и проводить основные измерения.

Принципиальная схема СКВИД - магнитометра представлена на Рис. 2.6. Образец (1), плотно закрепленный на вставке (2) находится внутри сверхпроводящих катушек (3), создающих внешнее магнитное поле. С помощью шагового электродвигателя (4) образец (1) протягивается через принимающие катушки (или градиентометр 5), последовательно намотанные навстречу друг другу из сверхпроводящей проволоки.

На Рис. 2.7 показана общая схема устройства магнита, принимающих катушек и образца. Все элементы магнитометра из сверхпроводящих материалов находятся в дьюаре с жидким гелием-4. Гелиевый дьюар, в свою очередь, охлаждается жидким азотом. Установка снабжена насосом, который позволяет достигать температуру до 1,8 К, при откачке паров гелия-4. Развертка по температуре может осуществляться как в режиме со стабилизацией температуры, так и в непрерывном режиме.

Так как образцы чувствительны к парам воды, находящимся в окружающем воздухе, на вставку монтировались образцы, помещенные в запаянные ампулы из специального стекла, не содержащего магнитных примесей.

2.2.2. Вибрационный магнитометр

Полевые зависимости намагниченности образцов нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ исследовались при фиксированных температурах $T = 2,4 \text{ К}$ и $T = 4,25 \text{ К}$ в полях $B < 15 \text{ Тл}$ на вибрационном магнитометре фирмы “EG&G PARC” M155. Данная установка позволяет измерять сигнал от $5 \cdot 10^{-4}$ э.м.е., точность измерения составляет 2 %. Максимально возможные размеры исследуемого образца составляют $3 \times 5 \times 8 \text{ мм}^3$.

Блок-схема вибрационного магнитометра представлена на Рис. 2.8. Постоянное магнитное поле создается с помощью сверхпроводящего магнита (1), охлаждаемого гелием. Между полюсами электромагнита расположены приемные катушки (2). На стержне (4), жестко связанном с колебательной системой (7), установлен держатель с образцом (3). Образец, намагниченный в постоянном поле электромагнита, осциллирует, создавая в приемных катушках переменную ЭДС.

Вследствие нестабильности частоты и амплитуды вибраций колебательной системы, сигнал, возбуждаемый в приемных катушках, содержит паразитные составляющие. С целью выделения сигнала, пропорционального величине измеряемого момента образца, в модели PARC 155 магнитометра предусмотрена система компенсации паразитных сигналов, состоящая из подвижных и фиксированных пластин плоского конденсатора (5, 6) и усилителя-согласователя (9). На подвижные пластины вибрационного конденсатора, жестко связанные с колебательной системой магнитометра, подается постоянное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Переменный сигнал, поступающий с фиксированных пластин конденсатора, содержит информацию о величине и

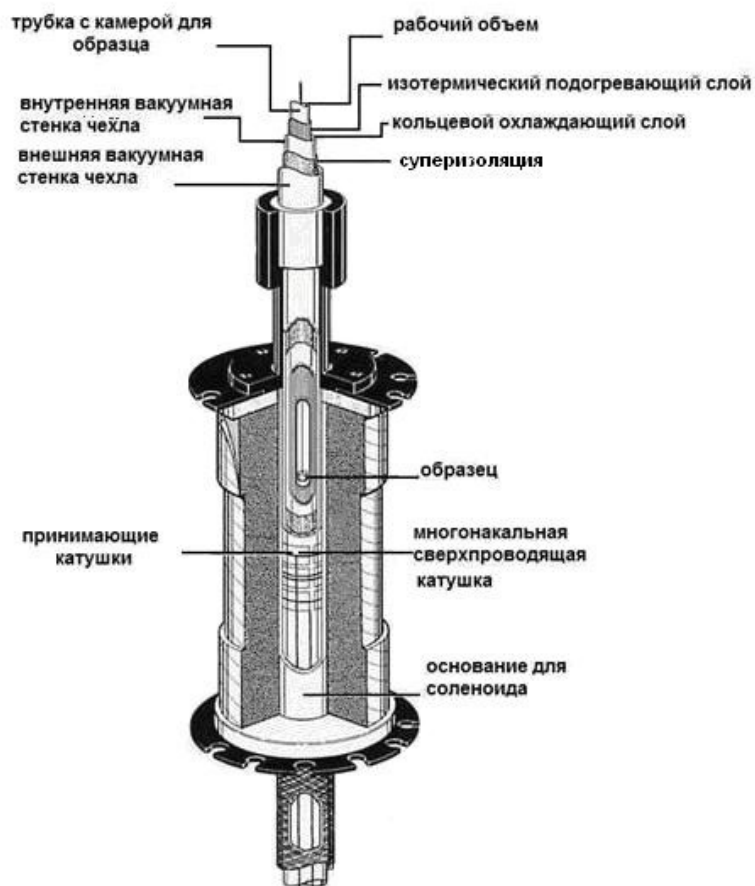


Рис. 2.7. Устройство магнита, принимающих катушек и камеры для образца.

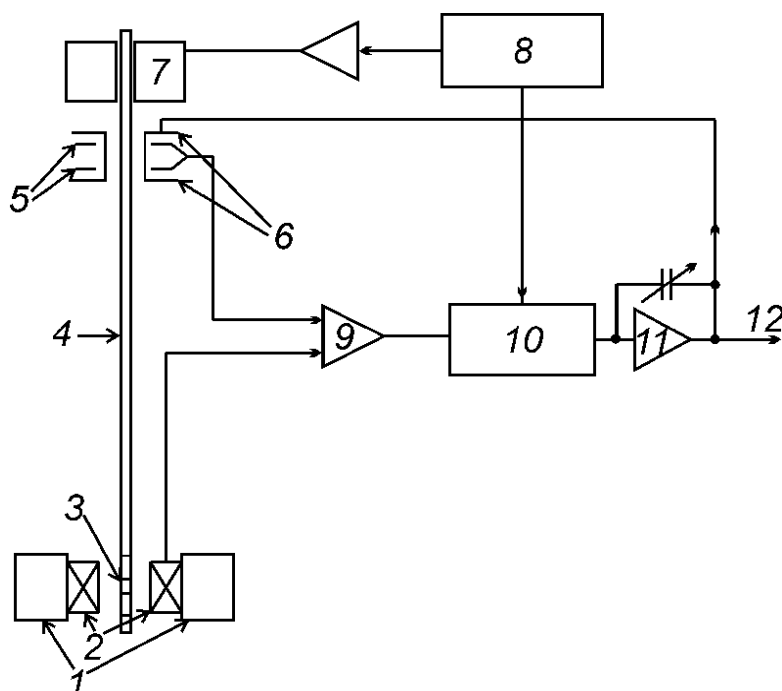


Рис. 2.8. Блок – схема вибрационного магнитометра фирмы “EG&G PARC”.

Описание деталей в тексте.

характере изменений частоты и амплитуды вибраций колебательной системы. Для выделения полезного сигнала, пропорционального магнитному моменту исследуемого образца, на один из входов дифференциального усилителя подается напряжение с приемных катушек, а на другой вход усилителя - напряжение с фиксированных пластин вибрационного конденсатора.

С выхода дифференциального усилителя напряжение, пропорциональное величине магнитного момента исследуемого образца, поступает на синхронный детектор (10), где сравнивается с опорным сигналом с генератора (8), питающего звуковую катушку колебательной системы (7). Далее постоянное напряжение с выхода синхронного детектора усиливается с помощью усилителя (11) и регистрируется вольтметром измерительной системы (12).

2.3. Тепловые измерения

При выполнении данной работы тепловые свойства образцов изучались на примере теплоемкости в низкотемпературной области от 0,5 К до 25 К. Теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ измерялась с помощью установки для измерения физических свойств “Quantum Design” Physical Property Measurement System (PPMS) P640 в Институте Физики Твердого Тела в Дрездене, Германия. Измерения при сверхнизких температурах до 0,5 К проводились с помощью He-3 системы. Теплоемкость нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ измерялась на квазиadiaбатическом калориметре “Термис” на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ.

2.3.1. Установка для измерения физических свойств PPMS

Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ измерялись на установке “Quantum Design”

PPMS R640 в диапазоне температур 0,5 К до 25 К при различных магнитных полях.

Установка состоит из следующих основных компонентов: сосуд Дьюара для заливки жидкого гелия общим объемом около 100 литров, который охлаждается жидким азотом, вставки, на которую монтируется камера с образцом, собственно, камеры для монтажа образца, сверхпроводящего магнита для создания магнитного поля, турбомолекулярного насоса для создания высокого вакуума в измеряемом пространстве, управляющего блока, блока контроля температуры, имеющего возможность непрерывной развертки по температуре и компьютера. На компьютер установлено программное обеспечение, позволяющее полностью автоматизировать процесс измерений. Также имеется дополнительный блок для достижения сверхнизких температур – He-3 система. Устройство системы PPMS показано на Рис. 2.9.

Система для измерения физических свойств PPMS R640 позволяет проводить измерения в температурном интервале 1,9 – 400 К и в интервале магнитных полей $B < 9$ Т. Однородность магнитного поля составляет $\pm 0,01$ % в цилиндрическом объеме 5,5 см $\times$ 1 см (диаметр). Скорость развертки магнитного поля составляет 1 – 19 мТ/с. Разрешение по полю составляет 0,02 мТ в полях до 1 Т и 0,2 мТ в полях до 9 Т. Возможные режимы работы магнитного поля: постоянное магнитное поле, линейно изменяемое, осциллирующие и режим без превышения заданного значения. Точность температурного контроля составляет $\pm 1\%$ при всех значениях магнитного поля. Скорость изменения температуры 0,01 – 6 К/мин. Стабильность температуры составляет $\pm 0,2\%$ для температур $T \leq 10$ К и $\pm 0,02$ % для температур $T > 10$ К. Масса исследуемого образца может находиться в диапазоне 1 – 500 мг. Чувствительность по теплоемкости составляет 10 нДж/К.

Монтаж образца производится на специальный съемный “столик” (sample “puck”) с помощью пасты Arpiezon N. Данный столик имеет

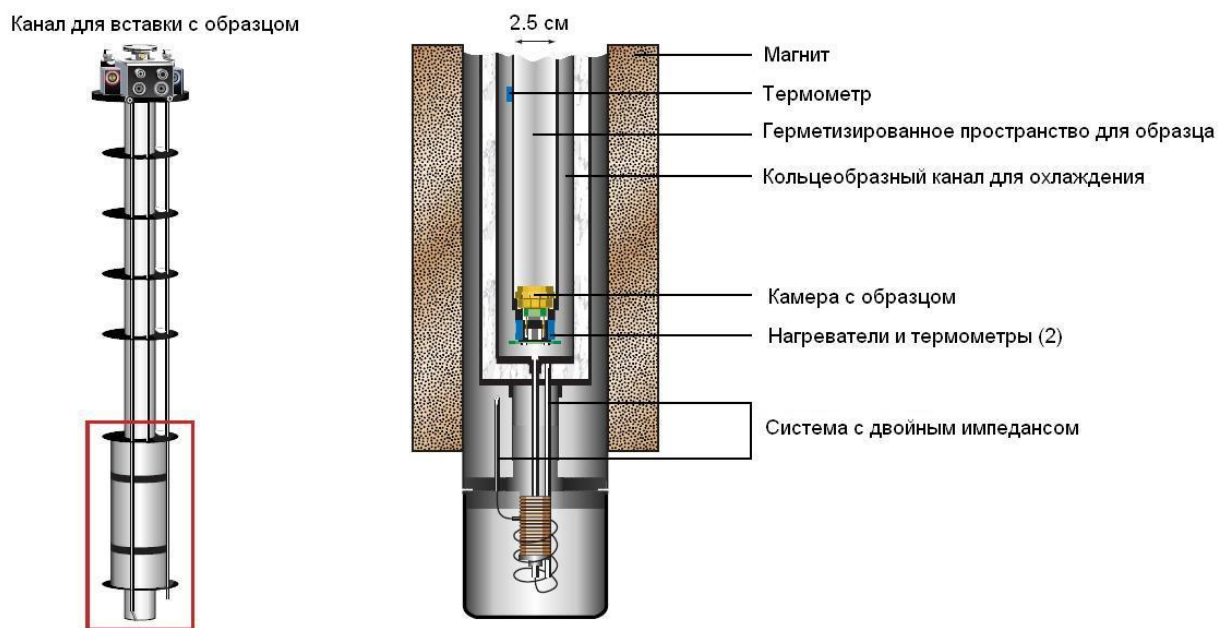


Рис. 2.9. Устройство системы PPMS. На рисунке слева показан канал внутри дьюара для вставки с образцом, а справа его увеличенное изображение. Иллюстрация взята из официально распространяемой брошюры фирмы “Quantum Design”.

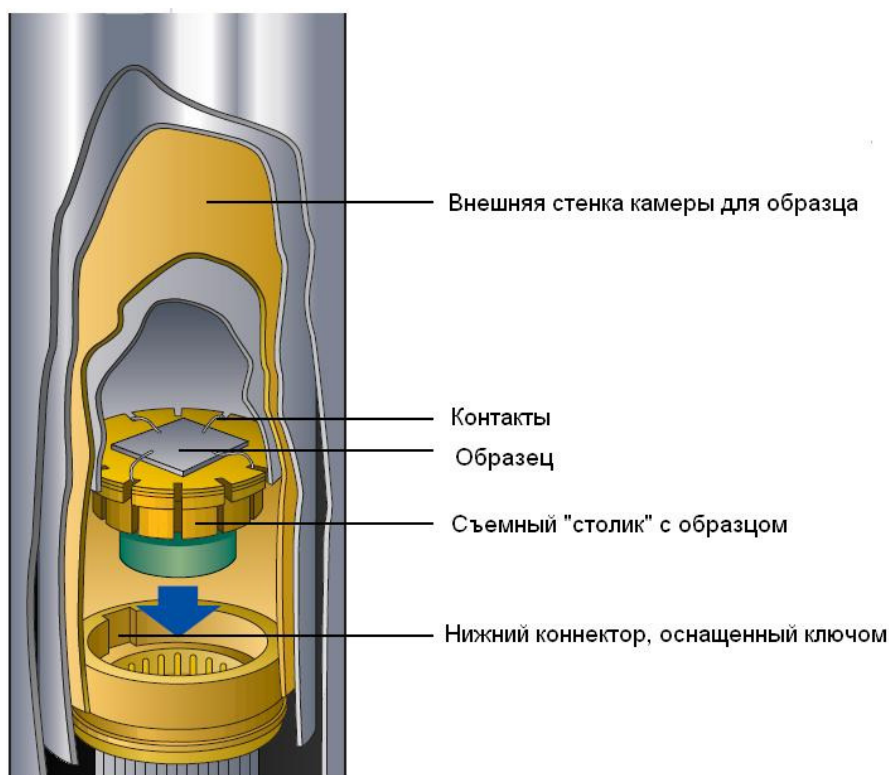


Рис. 2.10. Схема камеры для образца. Иллюстрация взята из официально распространяемой брошюры фирмы “Quantum Design”.

коннектор с 12 пинами, позволяющий отсоединять его от вставки и монтировать образец отдельно от вставки (Рис. 2.10). Из-за большой гигроскопичности образцов они монтировались в специальном боксе в нейтральной среде, предотвращающей деградацию образцов. Размеры образцов составляли до 5 мм. Герметизированная камера с образцом имеет в диаметре 2,4 см.

Измерения теплоемкости выполняются в полностью автоматическом режиме. Для получения значений теплоемкости используется метод релаксации, в котором предполагается, что образец и платформа для образца находятся в хорошем тепловом контакте и имеют одинаковую температуру в процессе измерения. Температура платформы как функция времени подчиняется уравнению:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t), \quad (2.1)$$

где C_{total} – суммарная теплоемкость образца и платформы, K_w – теплопроводность подводящих проводов, T_b – температура камеры с образцом, $P(t)$ – мощность подводимая к нагревателю. Решая это уравнение можно найти теплоемкость образца. Более подробно этот случай рассмотрен при описании квазиadiaбатического калориметра.

В случае плохого теплового контакта между образцом и платформой, для измерения теплоемкости используется более сложный метод – метод двух времен релаксации (“two-tau model”). При использовании этого метода учитывается разность температур между образцом и платформой. Эта модель более точно учитывает эффект теплового потока между платформой микрокалориметра и образцом (время релаксации-2, τ_2) и эффект теплового потока между платформой микрокалориметра и камерой (время релаксации-1, τ_1). Уравнения для такой модели следующие:

$$\begin{aligned} C_{platform} \frac{dT_p}{dt} &= P(t) - K_w(T_p(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t)) \\ C_{sample} \frac{dT_s}{dt} &= -K_g(T_s(t) - T_p(t)), \end{aligned} \quad (2.2)$$

где C_{platform} – теплоемкость платформы, C_{sample} – теплоемкость образца, K_g – теплопроводность между образцом и платформой с учетом находящейся между ними пастой, $T_p(t)$ – температура платформы, $T_s(t)$ – температура образца.

Для достижения температур ниже 1,9 К используется система Helium-3, которая обеспечивает достижение температур ниже 0,4 К. Данная система представляет собой герметичный рефрижератор замкнутого цикла, в котором для достижения сверхнизких температур используется жидкий гелий-3, постоянно циркулирующий внутри с помощью насоса.

2.3.2. Квазиadiaбатический калориметр

Температурные зависимости теплоемкости образца нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в интервале 4,8 – 25 К исследовались на квазиadiaбатическом калориметре фирмы "Термис". Паспортная точность измерений при низких температурах (до 15 К) составляет 5%, при температурах вблизи комнатной она составляет 10 %.

Схема измерительной ячейки представлена на Рис. 2.11. Образец (1) монтируется с помощью пасты Arpiezon N ~ 0,5 мг на сапфировой подложке (2). Масса образца может варьироваться в интервале 100 – 500 мг. Ограничение массы образца снизу определяется соотношением масс образца и проводящей пасты ~ 100/1. Ограничение массы образца сверху определяется мощностью нагревателя. Сапфировая подложка ($10 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$) закреплена на медном блоке (3) с помощью медных проводов (4), которые выполняют роль нагревателя DAC5 и термопары. Таким образом, показания термопары дают разность температур между образцом (1), закрепленным на подложке, и блоком (3). Для изменения и контроля температуры блока (3) используются нагреватель DAC3 и термометры из платины и кремния. Рабочее пространство калориметра ограничено медной ширмой (5). Для изменения и контроля температуры ширмы используются нагреватель DAC4 и дифференциальная термопара

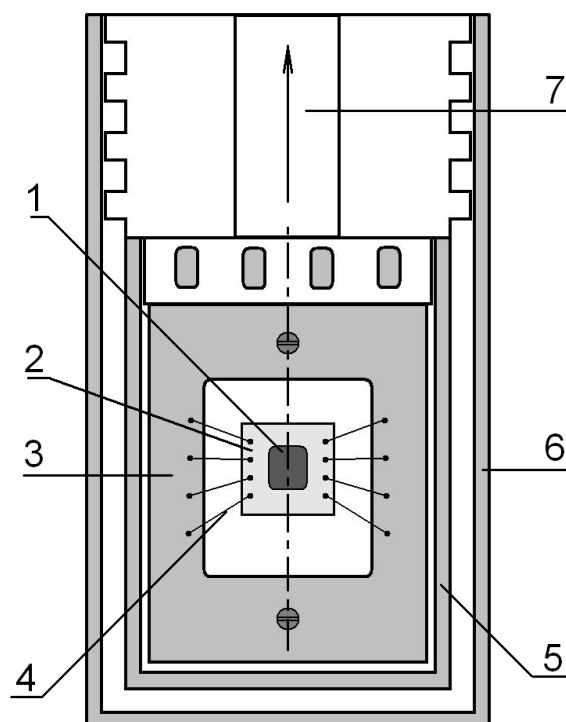


Рис. 2.11. Схема измерительной ячейки микрокалориметра. Описание деталей в тексте.

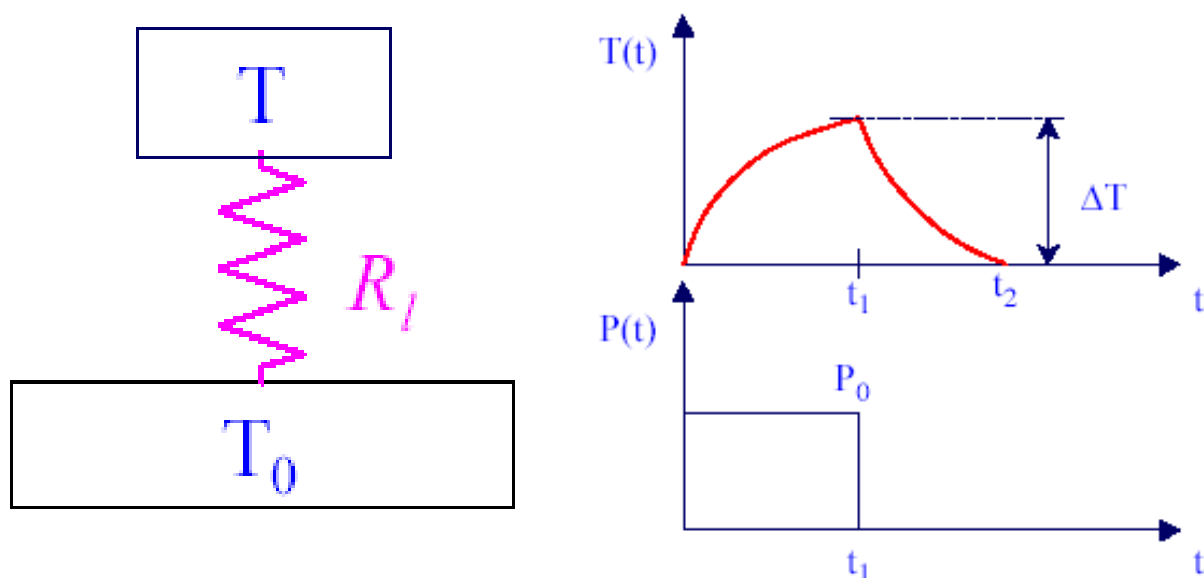


Рис. 2.12. Принцип релаксационного метода измерения теплоемкости в интервале температур $T < 15$ K.

блок (3) – ширма (5). Низкотемпературная часть калориметра закрыта внешним стаканом из меди (6) и откачивается до 10^{-1} мм.рт.ст. через линию откачки (7). Квазиadiaбатический режим измерений поддерживается с помощью сигнала многоспайной термопары между измерительным блоком и ширмой. Стабильность температуры блока составляет ~ 1 мК.

Измерения проводились в транспортном гелиевом дьюаре. Охлаждение системы проводилось без использования теплообменного газа за счет теплового излучения от внешней камеры калориметра.

Измерения теплоемкости и контроль температуры осуществляются при помощи аппаратных средств системы управления и сбора данных АК – 6.25. Эта система содержит набор измерительных и управляющих модулей, работу которых организует компьютерная программа, написанная в среде Turbo Pascal 7.0.

В низкотемпературном интервале ($T < 15$ К) для определения теплоемкости используется релаксационный метод. Энергия для нагрева образца P_0 подается в виде прямоугольных импульсов: во временном интервале времени от 0 до t_1 на нагреватель подается напряжение, при t_1 происходит выключение нагревателя. Между подложкой с температурой T_0 и образцом с температурой T существует идеальный в первом приближении тепловой контакт с сопротивлением R_l , как показано на Рис. 2.12. Тогда температура образца при нагреве и последующем охлаждении изменяется по экспоненциальному закону:

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})), \quad P(t) \neq 0 \quad (2.3)$$

$$T(t) = \Delta T(1 - \exp(-\frac{t_1}{\tau})) \exp(-\frac{(t-t_1)}{\tau}), \quad P(t)=0 \quad (2.4)$$

причем время релаксации τ определяется теплоемкостью C : $\tau = R_l/C$, а термическое сопротивление определяется по формуле $R_l = T/P_0$. Тогда теплоемкость описывается уравнением:

$$C = \frac{\tau}{R_l} = \frac{\tau \cdot P_0}{T}, \quad (2.5)$$

то есть определяется временем релаксации τ , которое определяется из аппроксимации экспоненциального хода температуры. Однако, при более высоких температурах ($15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) τ резко возрастает и подобный метод измерения оказывается неприменим.

В высокотемпературном интервале для измерения теплоемкости применяется метод дискретного ввода тепла. Температура образца T_1 фиксируется. Затем на образец подается определенное количество теплоты P_0 . После времени, необходимого для установления новой температуры образца T_2 проводится ее измерение. Тогда теплоемкость определяется по формуле:

$$C = \frac{P_0}{T_2 - T_1}. \quad (2.6)$$

Так как для измерения теплоемкости необходим непосредственный тепловой контакт образца и подложки, ампула с предварительно запрессованным в инертной среде в таблетку диаметром $d = 4 \text{ мм}$ образцом аккуратно раскалывалась. Образец быстро монтировался на измерительный столик с помощью пасты Arpison N. Затем вставка быстро (в течение одной минуты) собиралась, одевался медный стакан и рабочий объем калориметра откачивался форвакуумным насосом, что предотвращало дальнейшее разложение нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Таким образом, полученная теплоемкость может содержать компоненту, обусловленную присутствием дигидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, величина которой определяется продолжительностью монтажа.

2.4. Методика измерения резонансных свойств

Резонансные свойства образцов моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ изучались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур $T = 3,4 - 300 \text{ K}$ на ЭПР-спектрометре Bruker EMX-Series, работающем в X-диапазоне (X-band, $f = 9,5 \text{ ГГц}$) в Институте Физики

Твердого Тела в Дрездене, Германия. Также свойства моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучались на ЭПР-спектрометре ADANI CMS 8400 в интервале температур $T = 95 - 300 \text{ К}$ в X-диапазоне при различных ориентациях монокристаллов относительно магнитного поля в резонаторе на кафедре физики низких температур физического факультета МГУ.

Портативный спектрометр электронного парамагнитного резонанса CMS 8400 (ADANI), включает в себя следующие компоненты: ЭПР-спектрометр PS100.X-8400, термостат, угольный насос, азотный дьюар СДС-35, транспортную линию для азота и терморегулятор tSTAT335k (Рис. 2.13).

Данный ЭПР-спектрометр работает в X-диапазоне на постоянной частоте, которая может варьироваться в интервале частот $f = 9,1 - 9,6 \text{ ГГц}$ при сканировании по магнитному полю. Чувствительность составляет $5 \cdot 10^{10}$ спин/(Тл $\cdot 10^{-4}$). Максимальная амплитуда развертки поля – 0,7 Тл. Однородность магнитного поля, направленного горизонтально, вычисленная как отношение отклонения магнитного поля в объеме $10 \times 4 \text{ мм}^3$ к полю в центре резонатора составляет $2 \cdot 10^{-5}$. Резонатор имеет прямоугольную форму и относится к типу H_{102} . Добротность ненагруженного резонатора $Q = 5000$. Максимальное ослабление мощности микроволнового излучения, подаваемого к резонатору, равняется 40 дБ. Максимальная мощность микроволнового излучения, подаваемого к резонатору, составляет 100 мВт. Диапазон коэффициентов усиления: $1 - 16 \cdot 10^3$.

Блок термостата включает в себя: собственно термостат, двустенную кварцевую ампулу, транспортный сосуд Дьюара и транспортную линию для азота. Термостат выполнен из нержавеющей стали и состоит из двух коаксиальных корпусов, внутреннего и наружного, пространство между которыми откачано до остаточного давления 0,1 Па. К термостату присоединен криогенный угольный насос, поддерживающий необходимый вакуум во время работы системы.

Кварцевая ампула для исследуемых образцов вставляется сверху в корпус термостата. Пространство между стенками ампулы-дьюара,

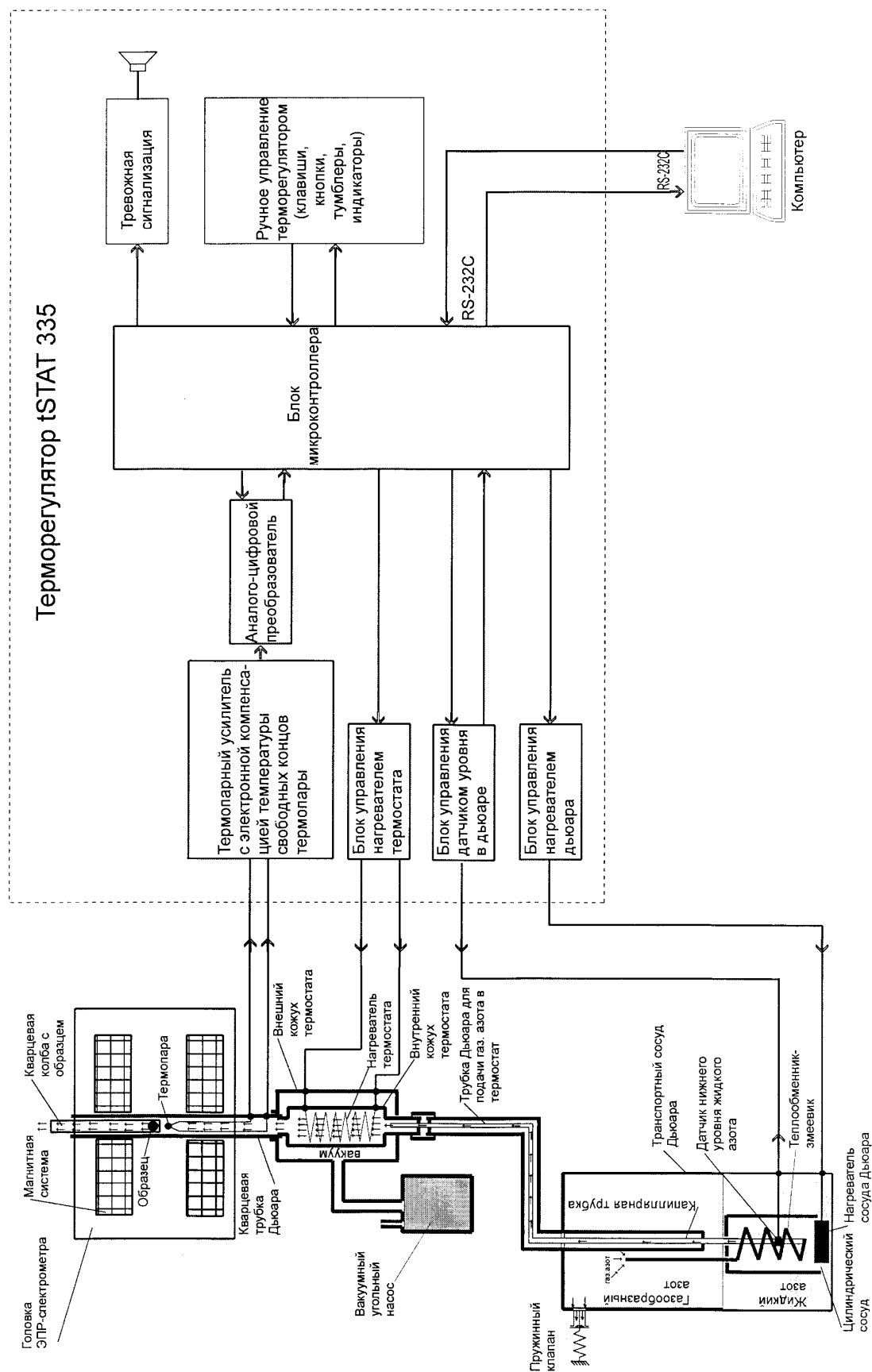


Рис. 2.13. Схема установки для измерения резонансных свойств.

проходящей через резонатор, составляет одно целое с вакуумным пространством между внешним/внутренним корпусами термостата и откачивается насосом.

Азотный дьюар СДС-35 соединен гибкой транспортной линией для азота с термостатом. Гибкая транспортная линия является двустенной: пространство между стенками откачено до остаточного давления 0,1 Па. Внутри дьюара размещены цилиндрический кожух теплообменника, внутри которого расположен змеевик, а также нагреватель сосуда Дьюара и датчик нижнего уровня жидкого азота.

Блок электронного контроля температуры предназначен для установления и стабилизации заданной температуры вблизи исследуемого образца. Это осуществляется управлением интенсивностью и температурой потока газообразного азота через термостат и кварцевую ампулу. Задание температуры образца, интенсивности потока и других параметров осуществляется клавиатурой на передней панели терморегулятора или с помощью компьютера. Нагреватель внутри азотного дьюара управляется блоком микроконтроллера.

Диапазон рабочих температур составляет 85 – 473 К, точность регулирования температуры $\pm 0,3$ К, расход азота в режиме термостатирования $< 0,9$ литров/час, дискретность задания температуры 0,1 К.

Существует два основных параметра, которые влияют на чувствительность и разрешающую способность спектрометра. Эти параметры – амплитуда модуляции и мощность СВЧ-излучения, подбираются индивидуально для каждого образца перед началом измерений для достижения максимальной чувствительности без искажения формы линии. Увеличение разрешающей способности спектрометра часто приводит к уменьшению чувствительности. Увеличение чувствительности, в свою очередь, может уменьшить разрешающую способность или исказить форму линии. Поэтому перед началом эксперимента необходимо найти

компромиссные значения параметров эксперимента в соответствии с поставленной задачей.

Для повышения чувствительности в спектрометрах используется метод низкоамплитудной модуляции. Однако, в случае слишком большой амплитуды модуляции V_m (большей или сравнимой с шириной линии ΔV спектра ЭПР), линии спектра могут искажаться. Оптимальное значение V_m зависит от того, какой долей чувствительности можно пожертвовать для получения надежных данных о форме линии и наоборот. Если важно получить высокое разрешение и правильную форму линии, то амплитуда модуляции должна удовлетворять условию $V_m \leq 0,2\Delta V$. Однако, если нас прежде всего интересует чувствительность, и можно примириться с некоторым искажением линии, то следует увеличить V_m до достижения максимальной амплитуды производной поглощения. Разумный компромисс между чувствительностью и разрешающей способностью соответствует диапазону значений $V_m = 0,4 - 0,5 \Delta V$. На практике определить оптимальное значение амплитуды модуляции можно так: надо прописать серию спектров, постепенно уменьшая V_m , начиная от максимального значения, каждый раз при этом измеряя ширину линии. Начиная с некоторого значения V_m , ширина линии перестанет изменяться. Это и есть правильно подобранное значение амплитуды модуляции, не уширяющее линию.

Другим параметром, влияющим на чувствительность спектрометра, является мощность микроволнового излучения в резонаторе. Чем больше мощность, тем больше чувствительность прибора, однако, при регистрации спектров необходимо избегать эффекта насыщения. Насыщение может проявляться, если мощность СВЧ-поля слишком велика. Поэтому перед началом эксперимента для каждого образца необходимо определить максимальное значение мощности, подводимой к резонатору, при котором насыщение еще не достигается. Для этого следует снять набор спектров при разных значениях мощности и построить график зависимости интенсивности

сигнала ЭПР от уровня мощности $I(\sqrt{P})$. В отсутствие насыщения эта зависимость носит линейный характер.

При работе со спектрометром ADANI задается не величина самой мощности, а величина ослабления мощности, выраженная в децибелах. Для перехода от децибел к обычным единицам измерения мощности, ваттам, можно использовать выражение:

$$P = \frac{P_{\max}}{10^{P_x/10}}, \quad (2.7)$$

где $P_{\max}$ – максимальная мощность СВЧ-излучения, подводимая к резонатору, а P_x – текущее значение мощности, выраженное в децибелах.

Следует отметить, что интенсивность сигнала ЭПР растет прямо пропорционально увеличению амплитуды модуляции и пропорционально квадратному корню из подводимой мощности. Это необходимо учитывать при сравнении интенсивностей спектров, измеренных с разными параметрами.

Глава 3. Дальний антиферромагнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Как отмечалось ранее (см. главу 1 настоящей работы), существует целый ряд соединений на базе нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, для которых определена кристаллическая структура. Однако, данные результатов физических измерений для большинства из этих соединений отсутствуют. Так, наряду с устойчивым на воздухе тригидратом нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ существует, составленное из тех же элементов и крайне неустойчивое на воздухе, соединение – моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [167]. Информация о физических свойствах данного соединения отсутствовала до настоящего исследования. Для изучения физических свойств данного вещества использовались различные методы. Теплоемкость была измерена в низкотемпературном интервале 0,7 – 25 К с помощью системы для измерения физических свойств “Quantum Design” PPMS (Physical Property Measurement System) P640 с использованием He-3 системы для достижения сверхнизких температур. Температурные и полевые зависимости намагниченности измерялись на СКВИД-магнитометре “Quantum Design” MPMS XL5 в интервале температур 1,8 – 300 К и интервале полей до 5 Тл. Также были изучены резонансные свойства с помощью ЭПР спектрометра ADANI CMS 8400 при различных ориентациях магнитного поля, относительно магнитоактивных плоскостей монокристалла при 95 К и 300 К в X-диапазоне ($f = 9,1\text{--}9,6$ ГГц). Более подробное изучение резонансных свойств было проведено с помощью ЭПР-спектрометра AV Millimetre на частоте $f = 83$ ГГц в интервале температур 2,5 – 275 К и на импульсном ЯМР-спектрометре Techmag в температурном интервале 4,2 – 80 К.

3.1. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из рентгенографических исследований [167] известно, что моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относится к моноклинной сингонии с

пространственной группой симметрии $P2_1/c$ (номер группы 14). Параметры кристаллической решетки: $a = 6,377(1) \text{ \AA}$, $b = 8,548(1) \text{ \AA}$, $c = 9,769(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100,41(1)^\circ$, $Z = 4$. В этой структуре, показанной на Рис. 3.1, катионы меди Cu^{2+} находятся в квадратном окружении четырех анионов кислорода O^{2-} на расстояниях от 1,928 до 1,986 $\text{\AA}$. Пятый апикальный кислород находится на расстоянии 2,332 $\text{\AA}$. Квадраты CuO_4 соединяются между собой в зигзагообразные однородные, с магнитной точки зрения, цепочки со полуцелочисленным спином $S = 1/2$ посредством треугольных нитратных групп NO_3 . Эти цепочки связываются в слои в плоскости bc с помощью длинных Cu-O связей. Вдоль оси a магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи.

На Рис. 3.2 представлены структура магнитного димера (а) и топология магнитной подсистемы в плоскости bc (б). В данном случае, магнитный димер представляет собой два катиона меди Cu^{2+} , взаимодействующие через пятый апикальный анион кислорода O^{2-} и расположенные на расстоянии 3,471 $\text{\AA}$. Угол взаимодействия $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ составляет 107° . Топология магнитной подсистемы в слое bc представляет собой гексагональную структуру. В этой структуре можно выделить два пути обменного взаимодействия. Первое обменное взаимодействие J_1 соответствует взаимодействию между катионами меди, расположенными в димере и взаимодействующими через пятый апикальный кислород (вдоль оси c). Второе обменное взаимодействие J_2 соответствует взаимодействию между димерами и происходит вдоль направления зигзагообразной цепочки (вдоль оси b). Расстояние между атомами, принадлежащими различным ближайшим димерам составляет 4,671 $\text{\AA}$.

3.2. Термодинамические свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.1. Теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена на Рис. 3.3. Как видно из рисунка, кривая

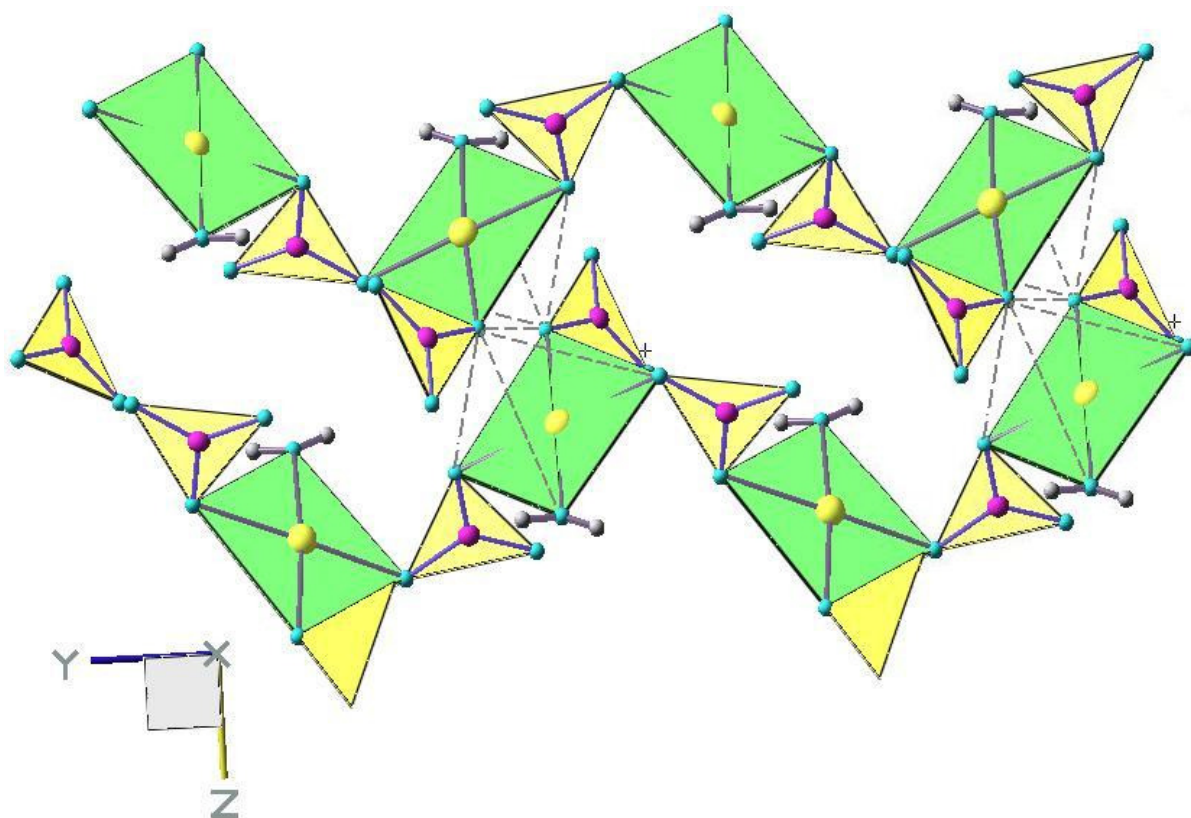


Рис. 3.1. Кристаллическая структура моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в полиэдрическом представлении. Катионы меди (желтые шары) находятся в квадратном окружении анионов кислорода (голубые шары). Квадраты CuO_4 соединены между собой через нитратные NO_3 группы в цепочки. Цепочки взаимодействуют между собой через пятый апикальный катион кислорода.

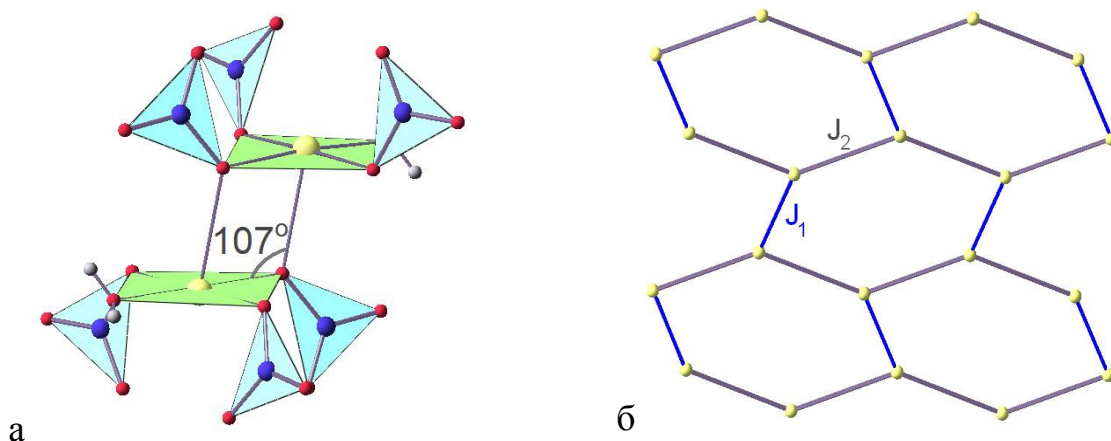


Рис. 3.2. (а) Структура магнитного димера $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc . (б) Топология магнитной подсистемы в плоскости bc . J_1 соответствует обменному взаимодействию внутри димера, а J_2 – междимерному обменному взаимодействию.

демонстрирует λ -пик при температуре $T_N = 3,6$ К, характерный для формирования дальнего порядка. При температурах $T \sim 2$ К можно наблюдать также плечо, которое обусловлено избыточным вкладом в теплоемкость типа Шоттки при низких температурах. При измерениях различных образцов вклад аномалии типа Шоттки менялся так, что при увеличении последнего величина λ -пика понижалась. На Рис. 3.3 приведены экспериментальные данные для тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, взятые из работы [140], которые были нормированы на предполагаемое его содержание. Из сравнения теплоемкости вклада типа Шоттки и экспериментальных данных по тригидрату нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ можно заключить, что вклад аномалии Шоттки, по-видимому, обусловлен наличием тригидрата нитрата меди, образующегося на поверхности исследуемого образца в процессе его монтажа.

Так как образцы моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются прозрачными в видимом диапазоне, то можно предположить, что они являются изоляторами и количество свободных электронов очень мало. Поэтому, при низких температурах мы пренебрегали электронным вкладом в теплоемкость. Общая теплоемкость может быть выражена суммой двух слагаемых: $C_1 = k_1 T^3$ и $C_2 = k_2 (\Delta/T)^2 \exp(-\Delta/T)$. Первое слагаемое описывает сумму фононного и магнетонного вкладов в теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а второе – вклад в теплоемкость аномалии Шоттки, обусловленной наличием фазы тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Аппроксимация вклада $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в теплоемкость зависимостью $C_2(T)$ при $\Delta' = 3,8$ К показана сплошной линией синего цвета на Рис. 3.3. Для сравнения на Рис. 3.3 приведены экспериментальные данные теплоемкости тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, взятые из работы [140]. Обработка теплоемкости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ из работы [140] зависимостью $C_2(T)$, приводит к другому значению $\Delta'' = 4,6$ К. Различие в Δ' и Δ'' может быть связано с тем, что аномалия типа Шоттки в исследованном образце наблюдается вблизи

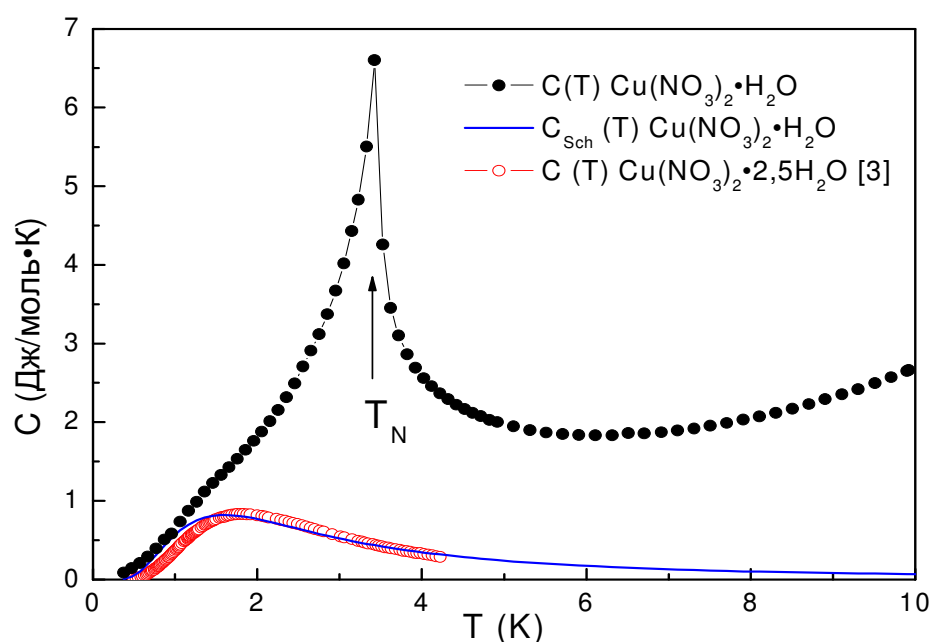


Рис. 3.3. Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Черными точками показаны экспериментальные данные. Сплошной кривой синего цвета показан вклад аномалии Шоттки в теплоемкость C_{Sch} . Для сравнения красными окружностями показана нормированная теплоемкость тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ из работы [140].

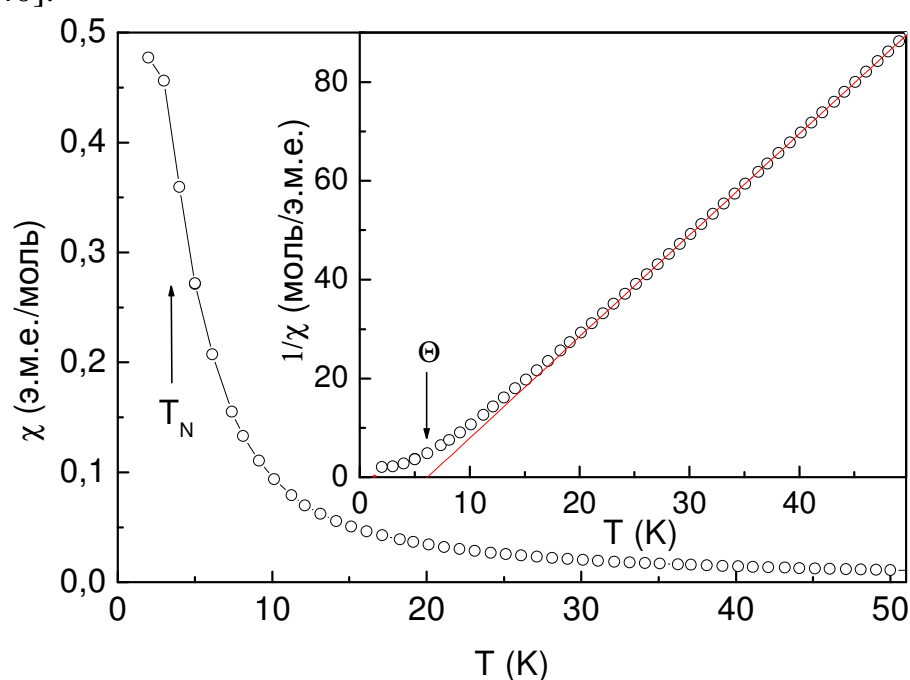


Рис. 3.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, измеренная в магнитном поле напряженностью $B = 1$ Тл, ориентированном в плоскости bc . На вставке изображена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Прямой красного цвета показана аппроксимация обратной магнитной восприимчивости при высоких температурах. Стрелкой показана температура Вейсса Θ .

фазового перехода в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где зависимость $C_1(T)$ уже заметно отклоняется от кубической.

3.2.2. Намагниченность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Намагниченность моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ измерялась в магнитном поле $B = 1$ Тл, направленном в плоскости bc . На Рис. 3.4. показана температурная зависимость магнитной восприимчивости, которая в широком интервале температур хорошо описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (3.1)$$

где χ_0 – температурно-независимый вклад, C – константа Кюри, Θ – температура Вейсса. Полученные из высокотемпературной аппроксимации параметры закона Кюри-Вейсса имеют следующие значения: $\chi_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ э.м.е./моль, $C = 0,49$ э.м.е.·К/моль, $\Theta = 6,5$ К. Положительная величина температуры Вейсса свидетельствует о доминировании в системе ферромагнитного обменного взаимодействия. Эффективный магнитный момент, рассчитанный из экспериментальных данных по формуле:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k_B C}{N_A} = 7.9971 \cdot C \mu_B^2, \quad (3.2)$$

где N_A – число Авогадро, а k_B – константа Больцмана, составляет $\mu_{\text{eff}} = 1,97 \mu_B$. При низких температурах зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ существенно отклоняется от линейной. Этот факт указывает на проявление антиферромагнитного обменного взаимодействия.

Магнитное поле напряженностью 1 Тл, как позже станет видно, оказывает большое влияние на магнитную подсистему $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому на зависимости магнитной восприимчивости от температуры, представленной на Рис. 3.4, не наблюдается характерный для антиферромагнитного упорядочения пик восприимчивости при температуре Нееля T_N . Для уточнения свойств моногидрата нитрата меди были проведены исследования магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях при низких температурах, которые представлены на Рис. 3.5. При $T_N = 3,6$ К на

зависимостях $\chi_{bc}(T)$ наблюдался максимум. Это обстоятельство согласуется с появлением λ -пика на температурной зависимости теплоемкости и отвечает установлению дальнего антиферромагнитного порядка в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T = 3,6$ К. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости также видна дополнительная аномалия при температуре $T_{\text{SR}} = 2,7$ К. Эта аномалия практически полностью подавляется слабым магнитным полем $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Тл. На вставке к Рис. 3.5 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_a(T)$, измеренной вдоль направления a . При T_{SR} наблюдается слабо выраженная аномалия. Из полученных измерений видно, что спад магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры Нееля T_N в сторону уменьшения температуры в целом наиболее ярко выражен при ориентации магнитного поля вдоль плоскости bc , примерно совпадающей с плоскостями, в которых находятся квадраты CuO_4 , по сравнению с ориентацией вдоль оси a .

Такое поведение магнитной восприимчивости позволяет предположить, что магнитные моменты катионов меди Cu^{2+} направлены в плоскости bc . Наличие аномалии в зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при температуре $T_{\text{SR}} = 2,7$ К может интерпретироваться как проявление спиновой переориентации в плоскости bc . Возможно, что магнитокристаллическая анизотропия в плоскости bc мала, поскольку пик $\chi_{bc}(T)$ при T_{SR} подавляется слабым магнитным полем. Слабость этого магнитного перехода проявляется также в том, что на температурной зависимости теплоемкости при T_{SR} не наблюдается никаких особенностей.

Полевые зависимости намагниченности $M(B)$ моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, измеренные при температуре $T = 1,8$ К при ориентации магнитного поля вдоль плоскости bc и вдоль направления a представлены на Рис. 3.6. Можно заметить, что эти зависимости выходят на различные уровни насыщения при несколько отличающихся значениях внешнего поля. Так, для магнитного поля, ориентированного вдоль плоскости bc намагниченность насыщения равна $M_S = 1,1 \mu_B/\text{f.u.}$ (f.u. = formula unit, формульная единица,

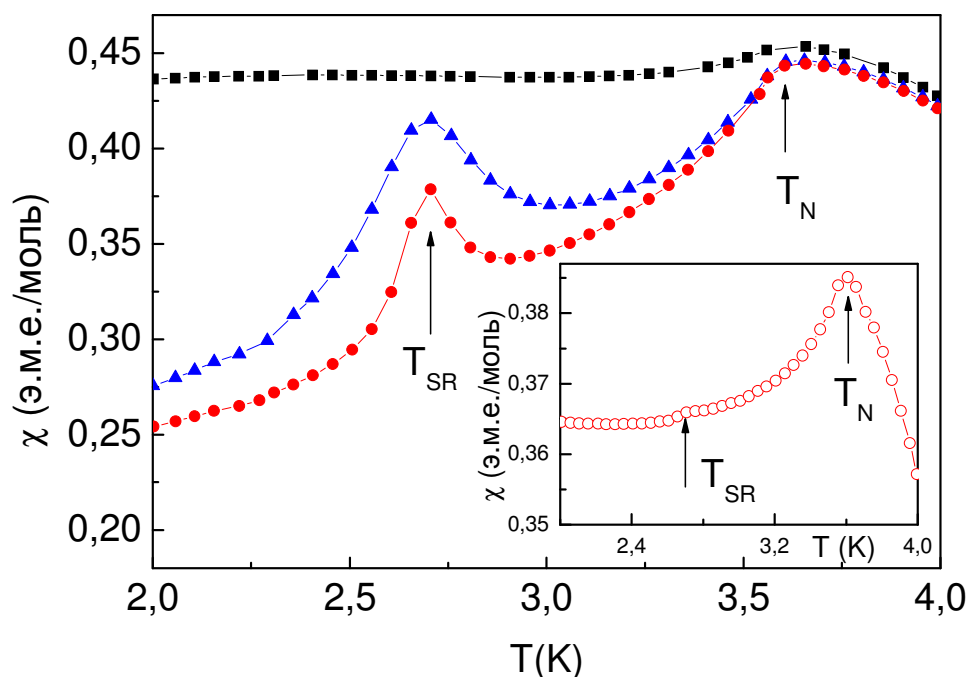


Рис. 3.5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в слабых магнитных полях: 0,01 Тл (●), 0,02 Тл (▲), 0,1 Тл (■) при низких температурах. На вставке показана температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль оси a в поле 0,01 Тл (○).

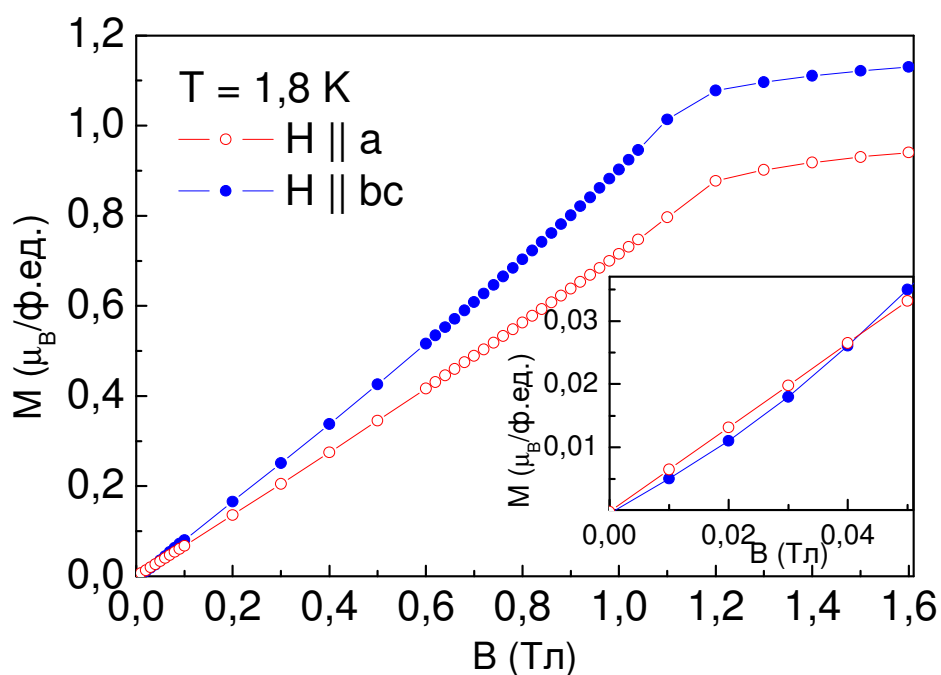


Рис. 3.6. Полевые зависимости намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc (●) и вдоль оси a (○) при $T = 1,8$ К. На вставке показаны начальные участки этих зависимостей.

ф. ед., количество магнитных атомов в химической формуле), а для направления a намагниченность насыщения достигает величины $M_S = 0,9 \mu_B/\text{f.u.}$ На вставке показаны начальные участки зависимостей $M_a(B)$ и $M_{bc}(B)$. Видно, что зависимость $M_a(B)$ практически линейна, в то время как $M_{bc}(B)$ демонстрирует в слабых полях сублинейное поведение.

Особенности магнитного отклика на внешнее магнитное поле наиболее ярко проявляются на полевых зависимостях производных намагниченности dM/dB при низких температурах, представленных на Рис. 3.7. На зависимостях dM_{bc}/dB от B видны аномалии как в слабых магнитных полях $B_{C1} \sim 0,06$ Тл, так и в сильных магнитных полях $B_{C2} \sim 1,1$ Тл. Однако, на зависимости dM_a/dB от B , которая показана на вставке, максимум в сильных полях также наблюдается, а максимум в слабых полях практически не наблюдается.

Из полевых зависимостей намагниченности можно заключить, что в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc , магнитная подсистема моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ испытывает сначала спин-флоп переход при $B_{C1} = 0,06$ Тл, а затем спин-флип переход при $B_{C2} = 1,1$ Тл. Однако, в магнитном поле, ориентированном вдоль направления a , на полевых зависимостях виден только спин-флип переход. Из полученных величин магнитных полей спин-флоп и спин-флип переходов можно также оценить значения полей анизотропии и обменного поля по следующим формулам:

$$\begin{aligned} B_E &\approx B_{C2}, \\ B_{C1} &= \sqrt{B_E B_A - B_A^2}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где B_{C1} – поле спин-флоп перехода, B_{C2} – поле спин-флип перехода, B_E – обменное поле, B_A – поле анизотропии. Полученные значения следующие: обменное поле $B_E = 1,1$ Тл, а поле анизотропии $B_A = 3 \cdot 10^{-3}$ Тл.

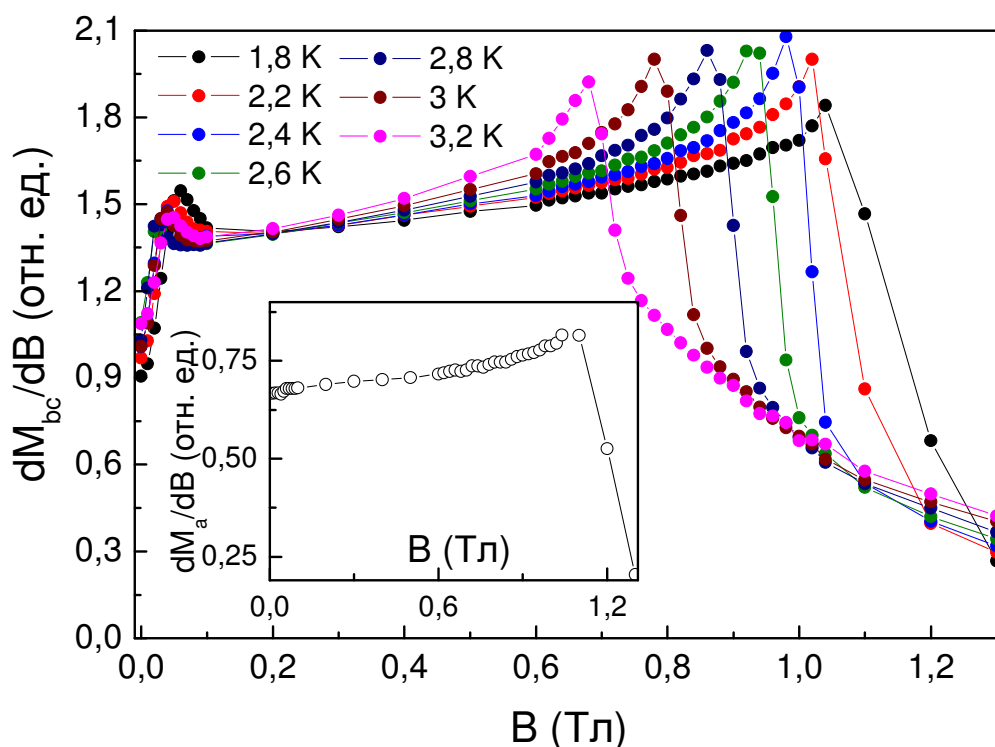


Рис. 3.7. Производные полевых зависимостей намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc при различных температурах. На вставке показана производная полевой зависимости намагниченности вдоль оси a при $T = 1,8$ К.

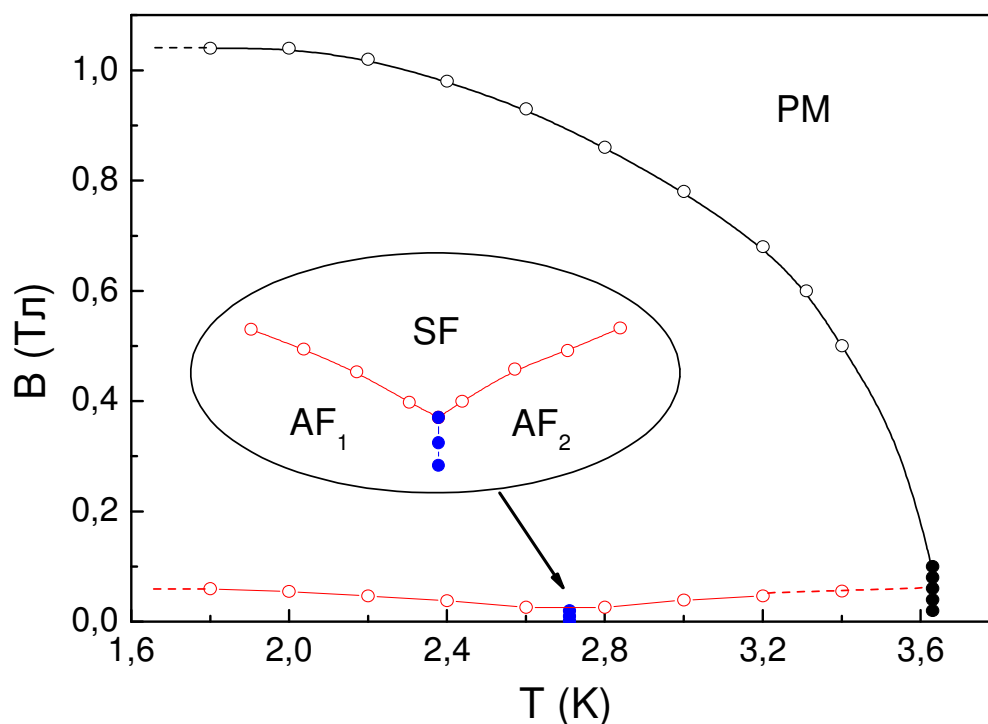


Рис. 3.8. Магнитная фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в bc плоскости. Незакрашенные точки ($\circ, \circ$) получены из измерений кривых намагничивания при фиксированной температуре, закрашенные точки ($\bullet, \bullet$) получены из измерений температурных зависимостей намагниченности в фиксированном магнитном поле.

3.3. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На основании полевых и температурных зависимостей намагниченности, измеренных вдоль плоскости bc , можно построить фазовую диаграмму $B - T$ моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая представлена на Рис. 3.8. При понижении температуры до $T_N = 3,6 \text{ K}$ в малых магнитных полях происходит фазовый переход из парамагнитной фазы РМ в антиферромагнитную фазу AF_2 . При дальнейшем понижении температуры ниже T_{SR} происходит переход в антиферромагнитную фазу AF_1 , сопровождающийся спин-переориентационным переходом в плоскости bc . При достаточно низких температурах, как видно из Рис. 3.8 при превышении напряженности магнитного поля отметки $B_{C1} = 0,06 \text{ Тл}$ происходит переход из антиферромагнитной фазы AF_1 или AF_2 (в зависимости от температуры) в спин-флоп фазу, в которой реализуется скошенное магнитное состояние. При дальнейшем повышении магнитного поля выше отметки $B_{C2} = 1,1 \text{ Тл}$ (которая может быть меньше и зависит от температуры, см. Рис. 3.8) реализуется парамагнитное состояние РМ.

3.4. Резонансные свойства $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Монокристалл ориентировался в резонаторе так, чтобы при его вращении менялся угол между вектором магнитного поля в резонаторе и плоскостью двумерных слоев в монокристалле, а именно плоскость bc образца вращалась вдоль направления c , а магнитное поле было направлено по оси a . Сравнение спектров при температурах 95 К и 300 К показано на Рис. 3.9. При уменьшении температуры интенсивность линии уменьшается примерно в семь раз, а центр линии незначительно смещается в сторону меньших значений g -фактора. Угловые зависимости g -фактора, вычислялись по формуле:

$$g_x = g_{et} \cdot \frac{B_{et}}{B_x}, \quad (3.4)$$

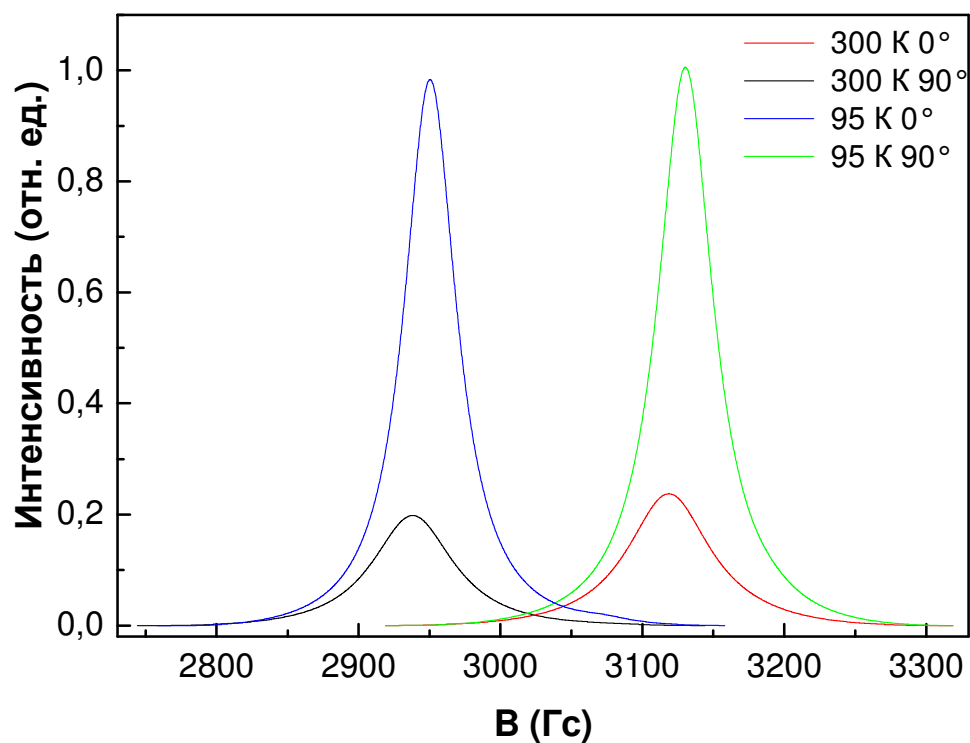


Рис.3.9. Сравнение ЭПР-спектров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T = 95 \text{ K}$ и $T = 300 \text{ K}$ в положениях 0° и 90° , измеренных на ЭПР-спектрометре ADANI. Угол 0° соответствует расположению вектора магнитного поля в плоскости bc монокристалла, а угол 90° – перпендикулярно плоскости bc .

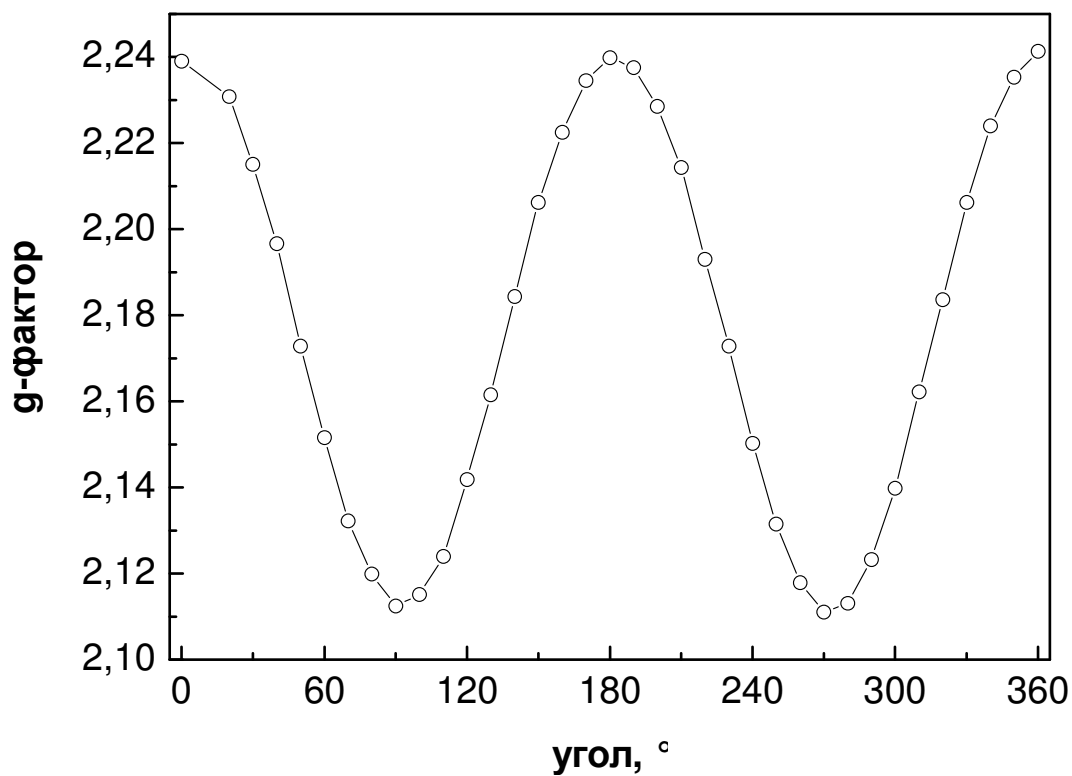


Рис. 3.10. Угловая зависимость g -фактора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T = 95 \text{ K}$.

где g_x – g -фактор образца, g_{et} – g -фактор эталона, B_{et} – центральное поле в спектре эталона, которое равнялось $B_{et} = 3305,98$ Гс (эталон α,γ -бисдифенилен- β -фенилаллил (BDPA)), B_x – центральное поле в спектре образца, и представлены на Рис. 3.10. При понижении температуры от комнатной до $T = 95$ К характер зависимости g -фактора от угла почти не меняется. Однако, наблюдается сильная анизотропия g -фактора при вращении монокристалла $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ в резонаторе ЭПР-спектрометра. Когда магнитное поле составляет 0° с плоскостью кристалла, то есть вектор магнитного поля лежит в плоскости bc , то наблюдается максимум g -фактора, который составляет $g = 2,24$, а если магнитное поле составляет 90° с плоскостью слоев – минимум g -фактора $g = 2,11$.

Для более подробного изучения ЭПР спектров образцы исследовались с помощью ЭПР-спектрометра ABMillimetre в сотрудничестве с нашими коллегами [168]. ЭПР спектры монокристаллов $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ были исследованы на частоте $f = 83$ ГГц в температурном интервале $T = 2,5 - 275$ К и показаны на вставке к Рис. 3.11. Магнитное поле было направлено вдоль направления b . При температурах выше $T^* \sim 70$ К сигнал ЭПР содержит одну линию лоренцевской формы, связанную с резонансом катионов Cu^{2+} . При температурах ниже, чем T^* на спектрах появляется вторая линия поглощения, которая предполагает наличие двух неэквивалентных положений катионов Cu^{2+} . При понижении температуры ниже $T^* \sim 70$ К, начинает формироваться ближний порядок и в спектрах ЭПР появляется вторая линия. Температурная зависимость резонансного поля B_{res} показана на верхней части Рис. 3.12. Для температур выше 70 К ширина единственной ЭПР линии почти постоянна. Ниже 70 К, ширина этой линии B_{res1} сдвигается к более высоким полям. Вторая линия сдвигается в область меньших полей. При понижении температуры ниже 70 К ширина обеих линий поглощения ΔB_{ESR1} и ΔB_{ESR2} увеличивается как показано на Рис. 3.11. Рост ΔB_{ESR2} больше, чем для ΔB_{ESR1} . На нижней части Рис. 3.12 показана температурная зависимость ширины линии в ЯМР эксперименте, проводившимся на частоте

$f = 28,244$ МГц в сотрудничестве с нашими коллегами. На вставке к Рис. 3.12 показана температурная зависимость резонансного магнитного поля. Резонансное поле ЯМР является почти постоянным при температуре выше 20 К. При температурах ниже 20 К, оно постепенно увеличивается. Сдвиг резонансного поля ЯМР согласуется с увеличением ширины линии ЭПР ΔB_{ESR1} , что можно отнести к формированию ближнего порядка в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 20 К.

При приближении температуры измерений к температуре упорядочения $T_N = 3,6$ К уширение линии становится пропорционально $[(T - T_N)/T_N]^{-P}$, где P – критическая экспонента, характеризующая анизотропию и размерность системы [169]. Можно дать оценку на величину критической экспоненты P , из температурной зависимости ширины ЯМР линии. Согласно фазовой магнитной $B - T$ диаграмме для моногидрата нитрата меди при магнитном поле $B = 0,6$ Тл значение температуры упорядочения равно $T_N = 3,25$ К. Подставляя эту температуру в вышеприведенную формулу для уширения линии, из аппроксимации находим, что $P = 0,73$. Такое значение находится в хорошем согласии с теоретическим значением, ожидаемым для двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика [169]. Таким образом, данные ЭПР и ЯМР указывают на ярко выраженные спин-спиновые корреляции при температурах выше температуры упорядочения. Хорошая аппроксимация ширины линии критической экспонентой с $P = 0,73$ предполагает двумерный характер магнитных взаимодействий в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

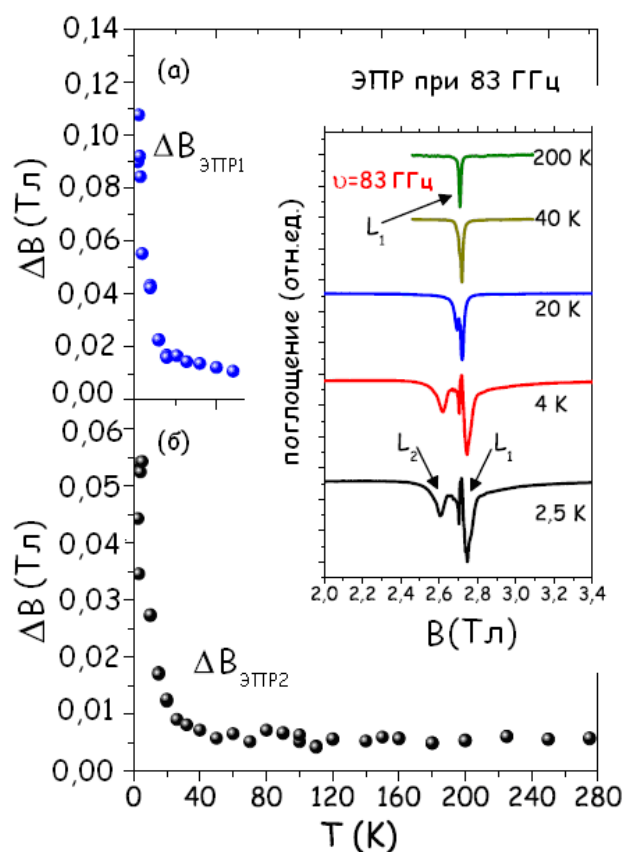


Рис. 3.11. Температурные зависимости ширины линии ЭПР в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для $\text{H} \parallel b$, измеренные на ЭПР-спектрометре АВМиллиметре на частоте $f = 83$ ГГц. На вставке показана температурная зависимость линии поглощения ЭПР.

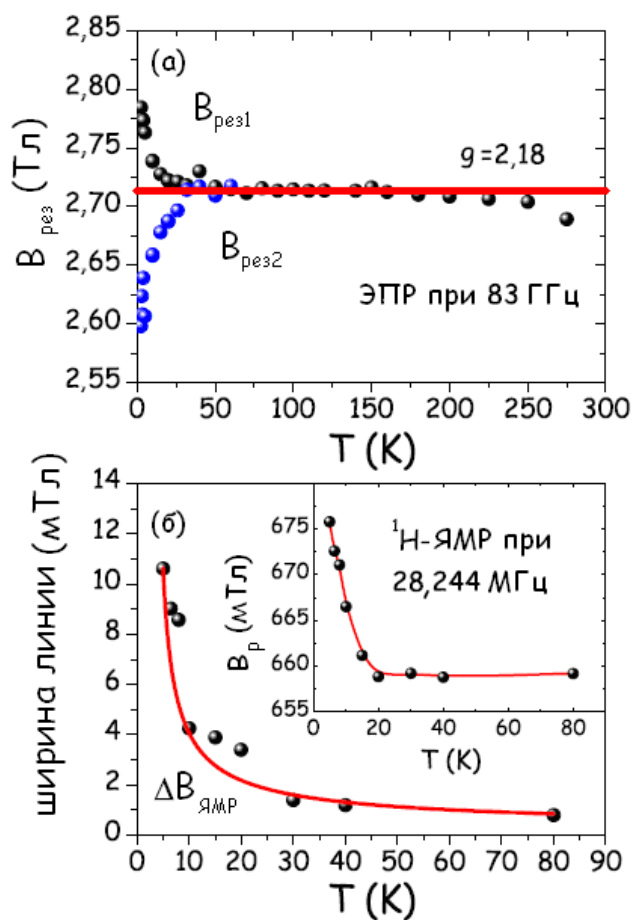


Рис. 3.12. На верхней части рисунка показана температурная зависимость резонансного поля линий ЭПР в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На нижней части рисунка показана температурная зависимость ширины линии в ЯМР эксперименте на протонах. Сплошной линией показана аппроксимация ширины линии. На вставке показана температурная зависимость резонансного поля.

Глава 4. Спиновая жидкость в нитратокупрате нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$.

Соединение нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ было получено в работе [166], где также была определена его структура. Однако, информации о его физических свойствах до настоящего момента не было. Безусловно, что данное соединение является важным звеном в понимании физики низкоразмерных явлений, происходящих в семействе нитратов переходных металлов. Для изучения его магнитных свойств измерялись температурные и полевые зависимости намагниченности на установке СКВИД-магнитометре “Quantum Design” MPMS XL5 в интервале температур 2 – 300 К и интервале магнитных полей $B < 5$ Тл. Теплоемкость измерялась на установке для измерения физических свойств “Quantum Design” PPMS (Physical Property Measurement System) P640 в интервале температур 2 – 20 К в магнитных полях $B = 0$ и 1,5 Тл. Также были исследованы резонансные свойства в интервале температур 3,4 – 300 К на ЭПР-спектрометре Bruker EMX-Series в X-диапазоне на частоте $f = 9,5$ ГГц. Кроме того, была проанализирована кристаллическая структура нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ и проведены теоретические расчеты для извлечения информации о магнитных взаимодействиях в модели Нерсесяна-Цвелика.

4.1. Кристаллическая структура $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$.

Из работы [166] известна кристаллическая структура нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, которая относится к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ (номер группы 11). Элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 4,658(1) \text{ \AA}$, $b = 11,102(3) \text{ \AA}$, $c = 7,009(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100,83(2)^\circ$, $Z = 2$. Кристаллическая структура $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ представлена слабо взаимодействующими слоями, расположенными в плоскости bc , показанными на Рис. 4.1. Наиболее сильное обменное взаимодействие J , показанное на Рис. 4.1 синей линией, между катионами Cu^{2+} обеспечивается взаимодействием через нитратные NO_3^- группы и формирует бесконечные

горизонтальные цепочки вдоль оси b . Эти цепочки взаимодействуют между собой через NO_3^- и NO^+ группы и формируют слои, расположенные в плоскости bc . Обменное взаимодействие по горизонтали между ближайшими катионами Cu^{2+} обозначено как J' , а обменное взаимодействие по диагонали – как J_2 . Заметим, что вертикальное обменное взаимодействие J' должно быть ровно в два раза больше, чем диагональное обменное взаимодействие J_2 в силу геометрической симметрии в расположении NO^+ и NO_3^- групп. Это можно объяснить следующим образом. Предполагая, что основной вклад в обменное взаимодействие между горизонтальными цепочками вносится взаимодействием, проходящим через NO^+ группы, можно сказать, что для обменного взаимодействия по вертикали J' существуют два симметричных суперобменных пути, дающих вклад в общий обмен J' , обозначенных на Рис. 4.1 двумя красными дугами. В это же время, для обменного взаимодействия по диагонали J_2 , показанного красной диагонально изогнутой линией, существует только один вклад в общее обменное взаимодействие по диагонали. Кроме того, из Рис. 4.1 можно заметить, что путь обменного взаимодействия по диагонали J_2 , при отражении его второй половины (от аниона O^{2-} в NO^+ группе и до катиона Cu^{2+}) относительно вертикали, проведенной через NO^+ группу, совпадает с обменным путем по вертикали J' в силу симметрии кристаллической структуры, что позволяет предположить, что вклады в обменные взаимодействия по вертикали и диагонали соотносятся как $J_2/J' = 1/2$. Кроме того, здесь мы пренебрегаем взаимодействием между двумя катионами меди Cu^{2+} в различных цепочках через две треугольные нитратные группы NO_3^- , минуя нитратную группу NO^+ , так как они развернуты друг относительно друга в разные стороны: одна из них смотрит вниз относительно плоскости bc , а другая – вверх. Предполагается, что взаимодействие между плоскостями bc вдоль направления a мало. Обменные пути вдоль оси a проходят через нитратные NO_3 группы с помощью апикальных анионов O^{2-} с длиной связи $\text{Cu} - \text{O}$ 2,539 Å, которая заметно больше, чем расстояние $\text{Cu} - \text{O}$ 1,985 Å вдоль оси b

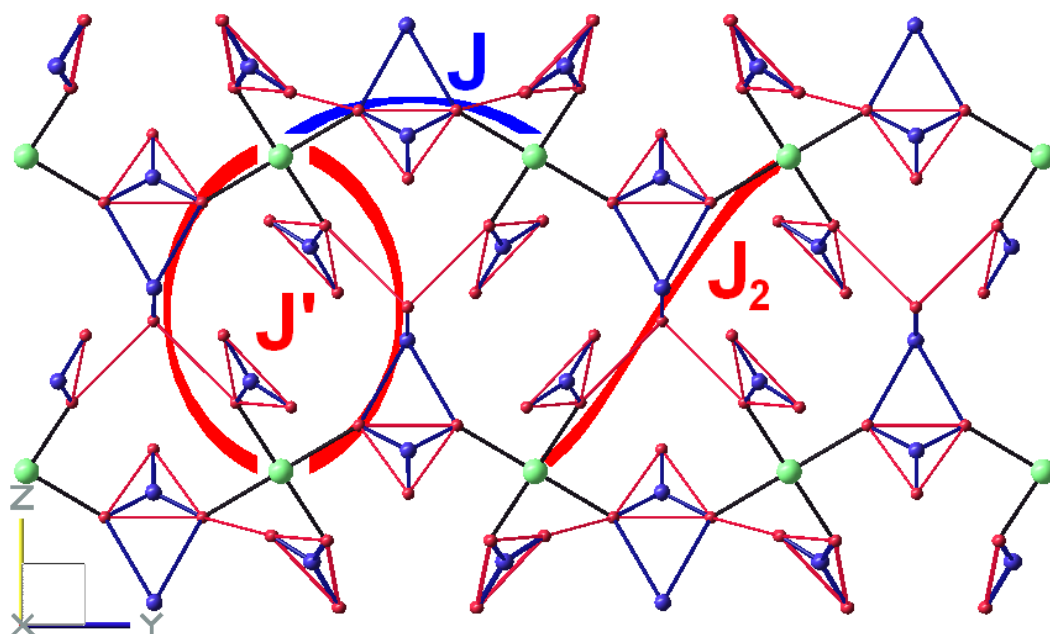


Рис. 4.1. Кристаллическая структура нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ в плоскости bc . Зелеными сферами показаны катионы Cu^{2+} , находящиеся в квадратном окружении четырех анионов O^{2-} , представленных красными сферами. Треугольниками показаны нитратные NO_3^- группы. Гантели из двух атомов: N (синие сферы) и O (красные сферы) – представляют NO^+ катионные группы. Предполагаемые обменные пути и их обозначения между ближайшими катионами Cu^{2+} вдоль цепочек (направление b) показаны синими линиями и обозначаются J , вдоль направления c (обозначаются J') и по диагонали (обозначаются J_2) – показаны красными линиями.

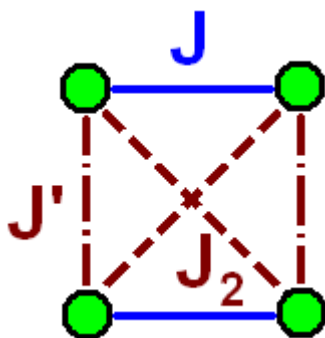


Рис. 4.2. Схематическое представление модели “флага конфедераций”. Зелеными кругами показаны катионы Cu^{2+} . Обмен J соответствует сильному обмену в цепочке. Обмены J' и J_2 – слабые обмены по вертикали и диагонали между цепочками, с отношением $J' = 2J_2$ и $J \gg J'$.

и осуществляется через базальные анионы O^{2-} . Кроме того, слабость межплоскостного взаимодействия следует из магнитной неактивности орбитали d_{z^2} , ориентированной вдоль оси a . Таким образом, топология магнитной подсистемы нитратокупрата нитрозония $(NO)Cu(NO_3)_3$ предполагает двумерный характер взаимодействия с сильным взаимодействием J вдоль направления b и более слабыми взаимодействиями J' вдоль направления c и J_2 по диагонали, как показано на Рис. 4.2, для которых выполнено соотношение $J \gg J' = 2J_2$. Такая модель называется моделью “флага конфедераций” и была рассмотрена в работе [124] Нерсесяном и Цвеликом.

4.2. Термодинамические свойства $(NO)Cu(NO_3)_3$.

4.2.1. Теплоемкость $(NO)Cu(NO_3)_3$.

Температурная зависимость теплоемкости нитратокупрата нитрозония $(NO)Cu(NO_3)_3$ измерялась при низких температурах в магнитных полях $B = 0$ Тл и $B = 1,5$ Тл и показана на Рис. 4.3. При понижении температуры ниже 4 К наблюдается рост теплоемкости, который уменьшается при увеличении внешнего магнитного поля. Этот подъем можно попытаться обработать как аномалию Шоттки. Так как образец был полупрозрачен, предполагалось, что в нем относительно мало электронов проводимости. Общая теплоемкость в нулевом магнитном поле складывается из линейного вклада γT , обязанного тепловым возбуждениям одномерных антиферромагнитных магнонов, кубического слагаемого βT^3 , связанного с фононами, а также вклада от аномалии Шоттки, отражающего заселенность дискретных уровней энергии. Результирующая формула имеет следующий вид:

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha \frac{3}{2} R \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^2}, \quad (4.1)$$

где α – весовой множитель, R – газовая постоянная, k_B – постоянная Больцмана, Δ – энергетическая щель, связанная с аномалией Шоттки. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных дает следующие параметры: $\gamma = 0,54$ Дж/(моль·К²), $\beta = 0,0016$ Дж.(моль·К⁴), $\alpha = 0,33$ и $\Delta = 5$ К. Описание в терминах аномалии Шоттки подкрепляется тем фактом, что при приложении магнитного поля $B = 1,5$ Тл экспериментальные данные, могут быть хорошо описаны с теми же параметрами, если учесть, что энергетическая щель равна $\Delta = \Delta(H = 0) - g\mu_B B$. Изменение аномалии Шоттки во внешнем магнитном поле показывает, что ее магнитный источник относится к двухуровневой системе. Однако, величина весового множителя $\alpha = 0,33$ не позволяет отнести однозначно эту двухуровневую систему к внутреннему или внешнему вкладу. В тоже время, можно заключить, что форма, кривизна и полевая зависимость температурного хода теплоемкости не предполагают, что система проходит через фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние.

4.2.2. Намагниченность (NO)Cu(NO₃)₃.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ нитратокупрата нитрозония (NO)Cu(NO₃)₃, измеренная в магнитном поле $B = 0,1$ Тл, ориентированном в плоскости bc , показана на Рис. 4.4 символами $\circ$. При понижении температуры магнитная восприимчивость сначала слегка увеличивается, проходя через широкий максимум, а затем более резко увеличивается, показывая Кюри-Вейссовское поведение при достаточно низких температурах. Источник этого резкого подъема при низких температурах не вполне понятен, так как метод синтеза исключает присутствие каких либо других катионов, отличных от Cu²⁺ и NO⁺, а также других анионов кроме NO₃⁻ в структуре. Заметим также, что ярко выраженный рост типа Кюри, не может быть объяснен аномалией Шоттки с величиной щели $\Delta = 5$ К. Широкий максимум, наблюдаемый на температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T \sim 100$ К,

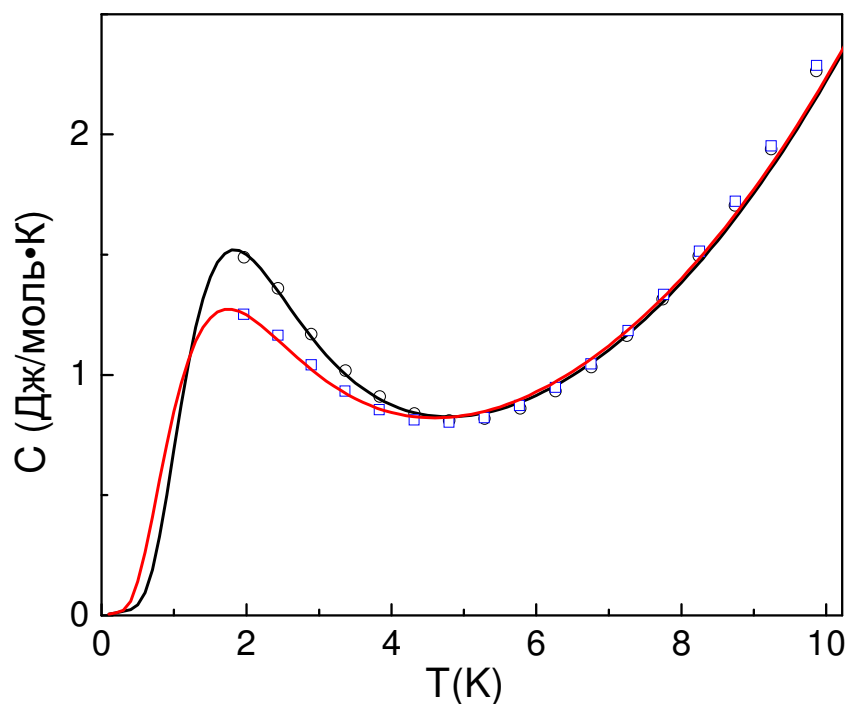


Рис. 4.3. Температурная зависимость теплоемкости нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, измеренная в различных магнитных полях. Символами ($\circ$) представлены экспериментальные данные при $B = 0$ Тл, а символами ($\square$) при $B = 1,5$ Тл. Сплошными линиями показаны аппроксимации. Подробности в тексте.

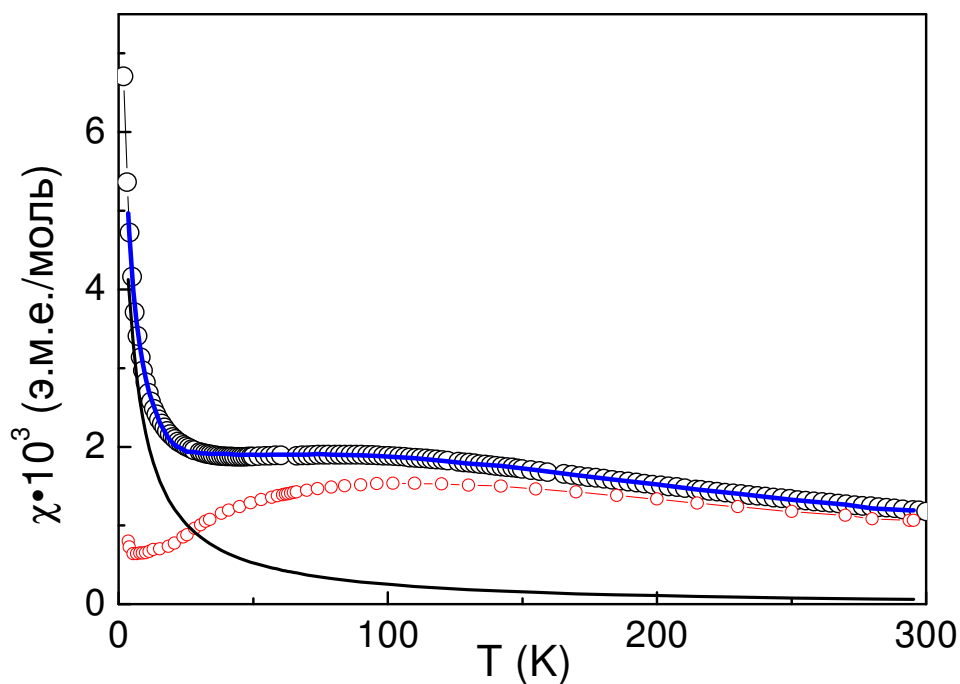


Рис. 4.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в магнитном поле $B = 0,1$ Тл ($\circ$) и приведенная магнитная восприимчивость из данных ЭПР ($\circ$) нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Линией черного цвета приведен Кюри-Вейссовский вклад, а линией синего цвета сумма Кюри-Вейссовского вклада и приведенной восприимчивости из данных ЭПР.

является характерным особенностью, присущей низкоразмерным системам и поэтому может рассматриваться как признак пониженной размерности магнитной подсистемы в нитратокупрате нитрозония.

Для того чтобы изучить поведение магнитной восприимчивости, обусловленное внутренними свойствами образца, были выполнены измерения резонансных свойств монокристаллических образцов при двух ориентациях магнитного поля: вдоль плоскости квадратов CuO_4 ($\parallel$) и перпендикулярно к плоскости квадратов CuO_4 ($\perp$). Приведенные температурные зависимости интенсивности ЭПР спектров показаны на Рис. 4.5. На вставке показаны температурные зависимости g-фактора при параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного поля в резонаторе относительно плоскости квадратов CuO_4 . Для обоих направлений магнитного поля спектры содержат одну линию (производная от поглощения) по форме близкую к лоренцевой. Аппроксимация экспериментального сигнала производной от лоренцевой формы линии позволяет достаточно точно определить интенсивность ЭПР сигнала I_{ESR} , ширину линии от пика до пика ΔB_{pp} и резонансное поле B_{res} . Компоненты тензора g-фактора, рассчитанные из резонансного поля по формуле:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_{\text{res}}}, \quad (4.2)$$

где h – постоянная Планка, μ_B – магнетон Бора, B_{res} – резонансное поле составляют: $g_{\parallel} = 2,06$ и $g_{\perp} = 2,36$. Полученные значения g-фактора являются типичными для катионов Cu^{2+} в плоском квадратном окружении лигандов [170]. Заметим, что B_{res} и соответствующие величины g-фактора практически не зависят от температуры (см. вставку на Рис. 4.5). Таким образом, нет никаких указаний на установление дальнего магнитного порядка во всем исследованном температурном интервале. Это наблюдение подкрепляет предположение о низкоразмерности магнитной подсистемы, содержащей полуцелочисленные гейзенберговские спины $S = 1/2$, в нитратокупрате

нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, которая, как известно из теории [3-5], не должна упорядочиваться при конечных температурах.

В общем случае интеграл от интенсивности ЭПР спектров прямо пропорционален концентрации парамагнитных центров, участвующих в резонансе [40, 170]. Поэтому анализ ЭПР спектров позволяет отделить магнитную восприимчивость, обусловленную внутренними свойствами вещества, или магнитную восприимчивость “матрицы” от магнитной восприимчивости “примесей”. Опираясь на эту идею была проведена серия процедур аппроксимации с помощью программы Origin 8.0, используя данные $\chi_{\text{ESR}}(T)$ и формулу:

$$\chi(T) = A \cdot \chi_{\text{ESR}}(T) + \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (4.3)$$

где $\chi(T)$ – экспериментальные данные магнитной восприимчивости, исследованной с помощью СКВИД-магнитометра, χ_{ESR} – магнитная восприимчивость “матрицы”, рассчитанная интегрированием спектров ЭПР, A – параметр подгонки, χ , C , Θ – параметры подгонки, относящиеся к Кюри-Вейссовскому росту при низких температурах. Полученные значения параметров представлены в Табл. 4.1. Подгоночная кривая, показанная на Рис. 4.4 сплошной синей линией, наилучшим образом ложилась на экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной на СКВИД-магнитометре и изображенной черными окружностями на Рис. 4.4, при значениях $A = 0,9 \cdot 10^{-8}$ э.м.е./моль, $\chi_0 = -4 \cdot 10^{-5}$ э.м.е./моль, $C = 0,03037$ э.м.е.·К/моль, $\Theta = -3,59453$ К. Приведенная магнитная восприимчивость, изображенная красными квадратами на Рис. 4.4, представляет собой произведение $A \cdot \chi_{\text{ESR}}(T)$, а пунктирная линия представляет собой Кюри-Вейссовский вклад в восприимчивость $\chi_{\text{CW}}(T)$ при низких температурах и выражается разностью $\chi(T) - A \cdot \chi_{\text{ESR}}(T)$. Полученная из аппроксимации кривая $A \cdot \chi_{\text{ESR}}(T)$ выражает магнитную восприимчивость, обусловленную внутренними свойствами, то есть магнитную восприимчивость “матрицы”. Как видно из Рис. 4.4, магнитная восприимчи-

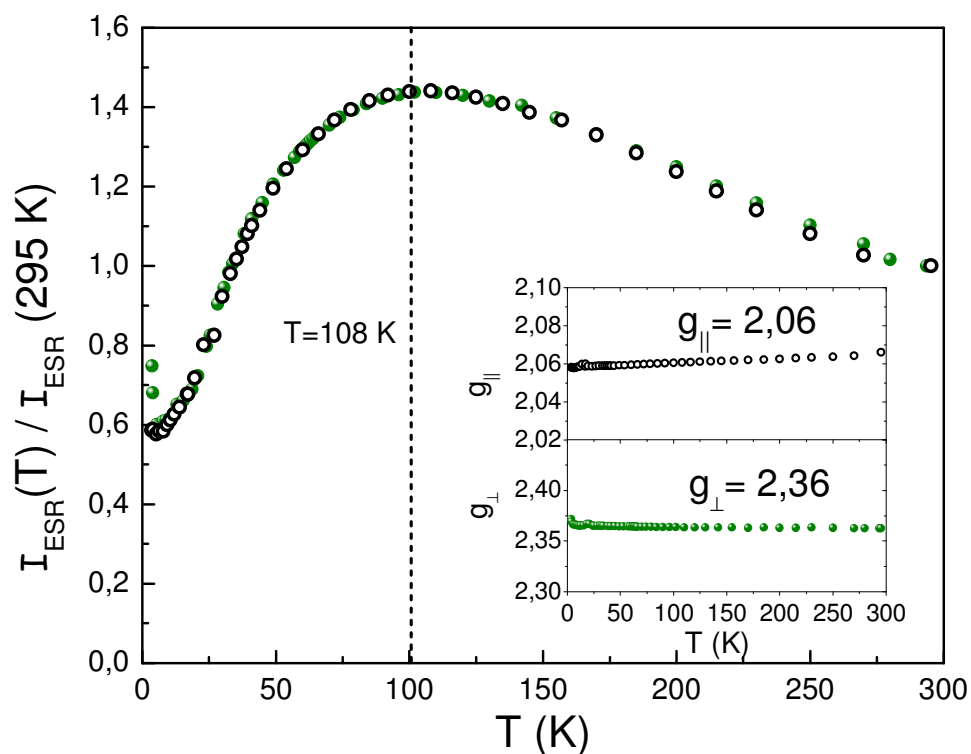


Рис. 4.5. Приведенная температурная зависимость интенсивности ЭПР линии спектра нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ для магнитного поля, направленного вдоль ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) плоскости bc . На вставке показаны температурные зависимости компонент тензора g-фактора образца: $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$.

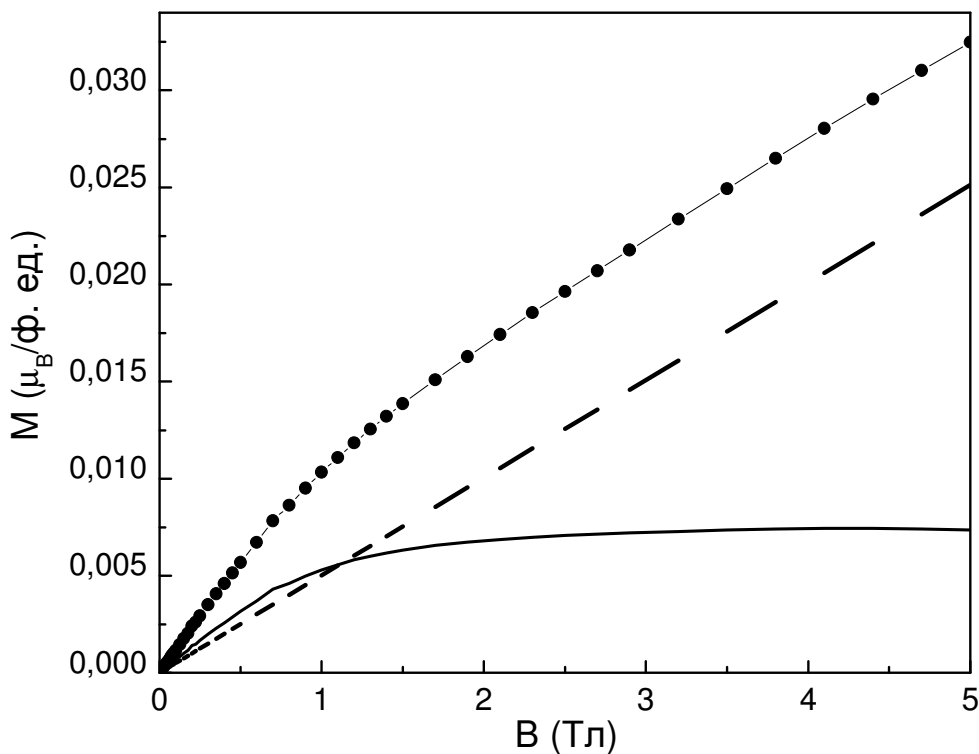


Рис. 4.6. Намагниченность $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Точками показаны экспериментальные данные, штриховой линией – линейный вклад, выделенный при больших магнитных полях. Сплошной линией показана разница экспериментального вклада и штриховой линии.

Табл. 4.1. Параметры аппроксимации экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости формулой (4.3). Наилучшее соответствие параметров аппроксимации и экспериментальной зависимости показано в таблице жирным шрифтом.

№	A, э.м.е./моль	χ_0 , э.м.е./моль	C, э.м.е.·K/моль	Θ, K
1	$0,6 \cdot 10^{-8}$	0,00046	0,02661	-3,28007
2	$0,7 \cdot 10^{-8}$	0,00029	0,02788	-3,39874
3	$0,8 \cdot 10^{-8}$	0,00013	0,02913	-3,50271
4	$0,84 \cdot 10^{-8}$	0,00006	0,02963	-3,54087
5	$0,85 \cdot 10^{-8}$	0,00004	0,02975	-3,55007
6	$0,86 \cdot 10^{-8}$	0,00003	0,02988	-3,55915
7	$0,9 \cdot 10^{-8}$	-0,00004	0,03037	-3,59453
8	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-0,00021	0,03159	-3,67596

вость, извлеченная из ЭПР спектров, обладает даже более широким максимумом, присущим низкоразмерным системам, по сравнению с измерениями статической магнитной восприимчивости на СКВИД-магнитометре.

Полевая зависимость намагниченности, измеренная при $T = 2$ К, показана на Рис. 4.6 черными точками. Видно, что при высоких магнитных полях намагниченность показывает линейный рост. При понижении магнитного поля от ~ 1 Тл до нуля наблюдается более быстрый спад. Можно предположить, что в этой системе намагниченность можно разложить на два независимых вклада: один насыщается при высоких магнитных полях, и показан на Рис. 4.6. сплошной линией, а второй зависит линейно от магнитного поля, и показан штриховой линией. Однако, линейный вклад в намагниченность соответствует парамагнитному поведению, что не вполне понятно, так как метод приготовления образцов исключает присутствие каких либо парамагнитных ионов, кроме имеющихся в структуре Cu^{2+} .

4.3. Ширина линии ЭПР.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР ΔB_{pp} для вектора магнитного поля, направленного параллельно и перпендикулярно плоскости квадратов CuO_4 показана на Рис. 4.7. Ширина линии ЭПР, особенно в системах со спином $S = 1/2$, определяется, главным образом, скоростью релаксации спиновых флуктуаций перпендикулярно приложенному магнитному полю. Из Рис. 4.7 видно, что для двух различных ориентаций вектора магнитного поля относительно плоскости квадратов CuO_4 , ширина линии ЭПР сильно зависит от температуры. Ниже температуры $T \sim 100$ К ширина линии уменьшается почти на один порядок величины. Это можно было бы интерпретировать как сильное уменьшение плотности спиновых флуктуаций из-за открытия щели в спектре спиновых возбуждений. В этом температурном интервале зависимость ширины ЭПР линии может быть хорошо описана экспоненциальной функцией $\sim e^{-\Delta/T}$ с энергетической щелью

$\Delta_{\parallel} = \Delta_{\perp} \sim 77$ К. Однако, конечная величина собственной магнитной восприимчивости, обсуждавшаяся выше, при низких температурах не соответствует наличию в системе спиновой щели. Кроме того, известно, что в двумерном антиферромагнетике при температурах намного выше температуры магнитного упорядочения T_N ширина линии ЭПР описывается в основном длинноволновыми модами флуктуаций с $q \approx 0$, вклад которых понижается при понижении температуры как $\chi_{\text{spin}}T$ [171]. Если конкурирующий вклад коротковолновых спиновых флуктуаций остаются малым, то есть, если спиновая система находится в режиме $T \gg T_N$, можно было бы ожидать даже при отсутствии спиновой щели сильного сужения линии ЭПР сигнала благодаря уменьшению как χ_{spin} , так и температуры T . На Рис. 4.7 штриховой линией показано произведение приведенной интенсивности ЭПР сигнала на температуру. Коэффициенты масштабирования подбирались так, чтобы произведение $\chi_{\text{spin}}T$ наилучшим образом соответствовало кривым $\Delta B_{\text{pp}}(T)$. Можно заметить, что наблюдается хорошее качественное соответствие между зависимостями произведения $\chi_{\text{spin}}T$ и шириной ЭПР линии $\Delta B_{\text{pp}}(T)$. Также можно заметить, что существенная анизотропия ширины линии при высоких температурах уменьшается при понижении до низких температур. Однако, анизотропия g -фактора остается до низких температур. Такое поведение ширины линии ЭПР можно ожидать, если вклад длинноволновых флуктуаций $q \approx 0$ уменьшается.

4.4. Оценка обменных взаимодействий из модели “флага конфедераций”.

Для получения информации о магнитных взаимодействиях нашими коллегами была рассчитана магнитная восприимчивость методом точной диагонализации модели Нерсесяна-Цвелика. Для вычислений использовались кластеры, содержащие до 24 ионов Cu^{2+} с различной геометрией: квадрат 4×4 , лестница 8×2 , кластер 6×4 с периодическими граничными условиями. Из-за того, что для вычислений использовались кластеры конечных

размеров, магнитная восприимчивость хорошо описывается только при $T > 2T_{\max}$, где $T_{\max}$ – температура широкого максимума на зависимости магнитной восприимчивости (Рис. 4.8, правая часть, сплошные и штриховые линии). Тем не менее, оказалось, что произведение $\chi_{\max}T_{\max}$ менее чувствительно к размерам системы. Для слабо связанных цепочек ($\alpha \neq 0$, где $\alpha = J'/J$), произведение $\chi_{\max}T_{\max}$ является только функцией от α и показано на левой части Рис. 4.8. Как видно из Рис.4.8, $\chi_{\max}T_{\max}$ примерно линейно зависит от α . Величина наклона составляет $-0,0558$ для лестницы 8×2 , $-0,0614$ для квадрата 4×4 и $-0,0607$ для кластера 6×4 и слабо зависит от размеров системы. Заметим, что результат для невзаимодействующих цепочек $\alpha = 0$ почти совпадает с расчетами Боннер-Фишера [39] для лестницы 8×2 . Объединяя эти результаты, получаем $\chi_{\max}T_{\max}/(N_A g^2 \mu_B^2/k_B) = 0,0941 - 0,060\alpha$. Сравнение с экспериментальными данными, используя усредненное значение $g^2 = 4,68$ из эксперимента ЭПР, и перевод в Гауссову систему единиц приводит к выражению $\chi_{\max}T_{\max} = 0,165 - 0,105\alpha$ э.м.е.·К/моль. Из эксперимента известно $\chi_{\max}T_{\max} = 0,163 \pm 0,007$ э.м.е.·К/моль. Отсюда следует, что величина α лежит в интервале $-0,05 < \alpha < 0,09$, что подразумевает слабое взаимодействие между цепочками антиферромагнитного, либо ферромагнитного типа. Температурная зависимость теплоемкости позволяет оценить величину главного магнитного обменного взаимодействия вдоль цепочки J (направление b , см. Рис. 1) из положения широкого максимума, используя соотношение для бесконечных несвязанных цепочек $T_{\max} = 0,6408J$, которое дает значение $J = 170$ К [1].

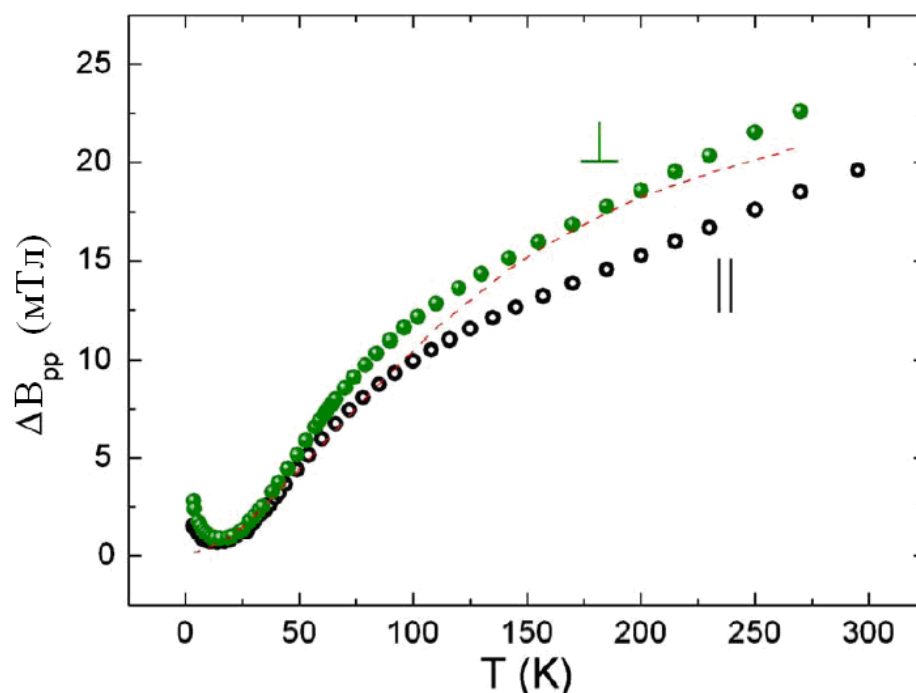


Рис. 4.7. Температурная зависимость ширины линии ΔB_{pp} ЭПР для магнитного поля параллельного (||) и перпендикулярного ($\perp$) плоскости квадратов CuO_4 . Штриховой линией показано нормированное произведение $\chi_{\text{spin}}(T) \cdot T$.

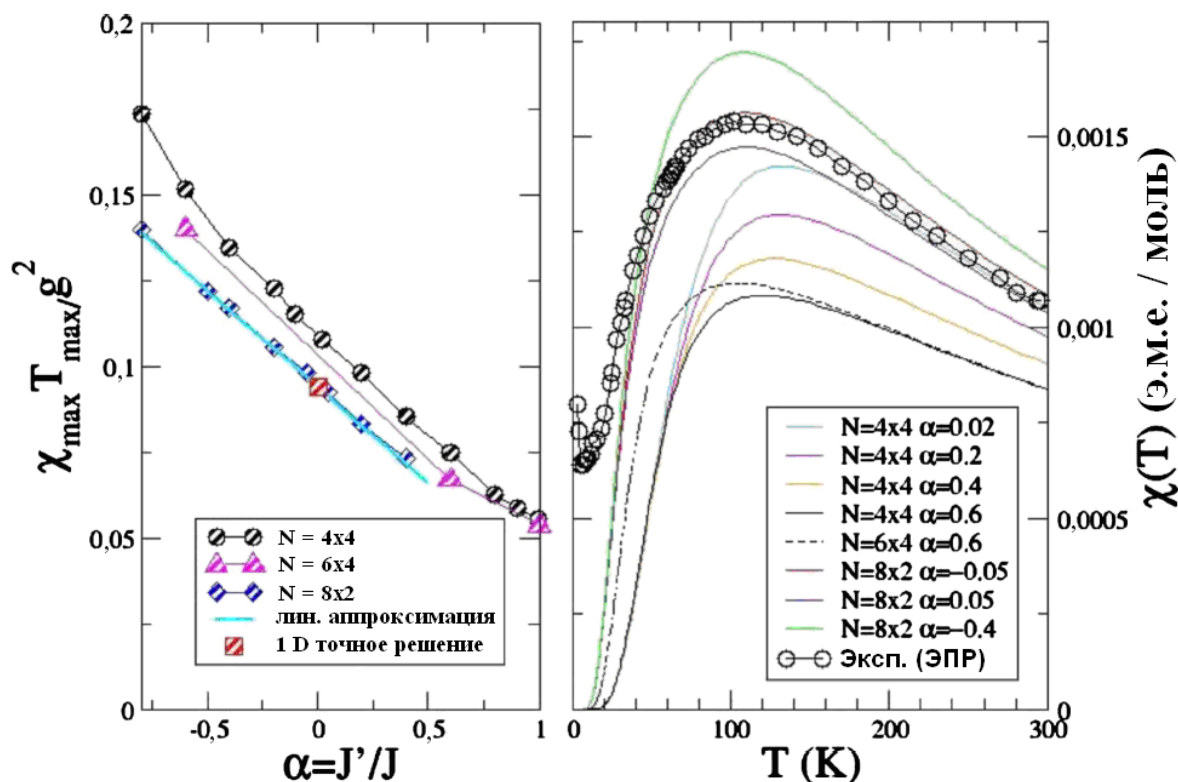


Рис. 4.8. На правом рисунке показана магнитная восприимчивость, рассчитанная из точной диагонализации модели Нерсесяна-Цвелика. Параметр $\alpha = J'/J$ характеризует межцепочечное взаимодействие, параметр N характеризует размеры системы $[4 \times 4, 8 \times 2, 6 \times 4]$. Слева: $\chi_{\text{max}} T_{\text{max}} / (N_A g^2 \mu_B^2 / k_B)$ как функция α . Точное решение для невзаимодействующих цепочек ($\alpha = 0$) показано красным квадратом.

Глава 5. Ближний порядок в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$.

Нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ впервые был получен в группе И.В. Морозова на химическом факультете МГУ. Информации о физических свойствах данного соединения не было. Для изучения его магнитных свойств были измерены температурные и полевые зависимости намагниченности на СКВИД-магнитометре “Quantum Design” MPMS XL5 в интервале температур 2 – 300 К. Теплоемкость измерялась на установке для измерения физических свойств “Quantum Design” PPMS (Physical Property Measurement System) P640 в интервале температур 2 – 80 К в магнитных полях от 0 до 9 Тл.

5.1. Кристаллическая структура.

Кристаллическая структура нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ показана на Рис. 5.1. Данное соединение принадлежит к орторомбической сингонии с пространственной группой Pnma . Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения $a = 8,969 \text{ \AA}$, $b = 27,923 \text{ \AA}$, $c = 7,199 \text{ \AA}$. Катионы Ni^{2+} , показанные на Рис. 5.1. зеленым цветом, находятся в октаэдрическом окружении шести анионов кислорода O^{2-} . Октаэдры NiO_6 соединены между собой с помощью треугольных нитратных групп NO_3 и образуют зигзагообразные лестничные структуры с двумя направляющими, как показано на Рис. 5.1. Расстояния вдоль направляющей между катионами Ni^{2+} составляют $4,996 \text{ \AA}$, вдоль ранга – $6,135 \text{ \AA}$. Катион никеля Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^8$ в высокоспиновом состоянии, то есть электронный спин для Ni^{2+} равен $S = 1$. Таким образом, исходя из мотивов кристаллической структуры, можно предположить, что может реализоваться два сценария магнитного поведения при низких температурах: димеры из двух катионов с $S = 1$ или слабо взаимодействующие цепочки с $S = 1$.

5.2. Термодинамические свойства $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$.

5.2.1. Намагниченность $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости представлена на Рис. 5.2. Как видно из Рис. 5.2, при температуре $T_M = 11$ К магнитная восприимчивость проходит через широкий максимум, что характерно для низкоразмерных магнитных систем. Температура этого максимума не является температурой магнитного фазового перехода, а указывает лишь на масштаб магнитных обменных взаимодействий. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}. \quad (5.1)$$

где $\chi_0 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ э.м.е./моль, $C = 2,28$ э.м.е.·К/моль, $\Theta = -27$ К. Отрицательная величина температуры Вейсса Θ указывает на доминирование антиферромагнитных взаимодействий в системе. Эффективный магнитный момент, рассчитанный из экспериментальных данных по формуле:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k_B C}{N_A} = 7.9971 \cdot C \mu_B^2, \quad (5.2)$$

где N_A – число Авогадро, а k_B – константа Больцмана, теоретическое значение эффективного момента составляет $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu_B/\text{Ni}^{2+}$. Экспериментальное значение составляет $\mu_{\text{eff}} = 3,02 \mu_B/\text{Ni}^{2+}$. На вставке к Рис. 5.2 показана зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры. При высоких температурах эта зависимость линейна. При понижении температуры наблюдается отклонение от линейного хода.

Для димеров энергия в зависимости от суммарного спина димера S выражается формулой [172]:

$$E(S) = -J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)], \quad (5.3)$$

где J – обменное взаимодействие в димере, S_1 и S_2 – спины отдельных ионов, которые равны $S_1 = S_2 = 1$, составляющих димер, суммарный спин димера. Суммарный спин S может принимать значения $S = S_1 + S_2, \dots, |S_1 - S_2|$, то есть $S = 0, 1, 2$. Таким образом, получаем три уровня: 0 для $S = 0$, $2J$ для $S = 1$, $6J$ для

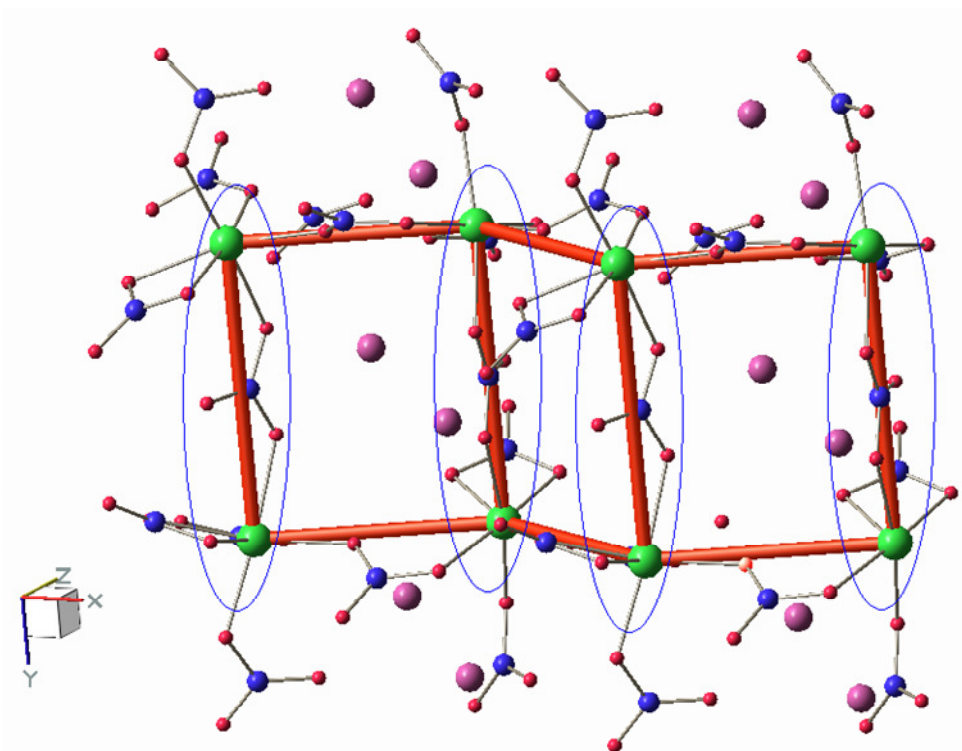


Рис. 5.1. Кристаллическая структура нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. Катионы Ni^{2+} показаны зеленым цветом. Атомы азота показаны синими сферами, кислорода – красными, рубидия – малиновыми. Овалами синего цвета отмечены димеры, составленные из пары ионов Ni^{2+} .

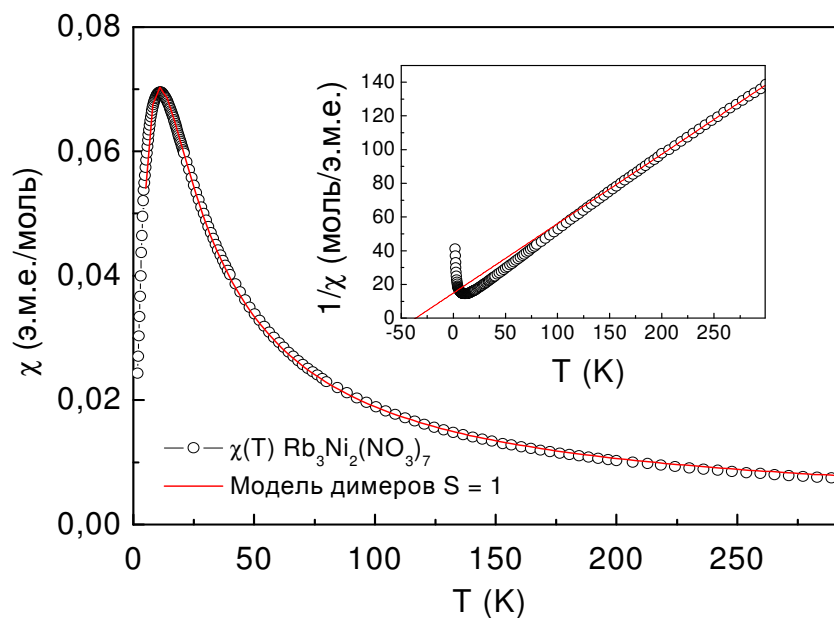


Рис. 5.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при $B = 0,1$ Тл. Линией красного цвета показана аппроксимация для модели димеров с $S = 1$. На вставке показана зависимость обратной магнитной восприимчивости и линейная высокотемпературная аппроксимация.

$S = 2$ (см. Рис. 5.3). Путем несложных преобразований можно получить соотношение для магнитной восприимчивости такого димера [26]:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 5 \exp\left(\frac{6J}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 5 \exp\left(\frac{6J}{kT}\right)}. \quad (5.4)$$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости димеров с $S = 1$ имеет широкий максимум при температуре $kT_{\max}/|J| = 2,05$, в чем можно убедиться, продифференцировав правую часть формулы (5.4). Из аппроксимации экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости формулой (5.4) можно получить следующие значения $\chi_0 = 0,0016$ э.м.е./моль, $C = 0,82$ э.м.е.·К/моль, $J/k = 5,36$ К. Аппроксимация моделью димеров с $S = 1$ показана на Рис. 5.2 линией красного цвета. Как видно, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными точками и моделью в большом интервале температур. Пользуясь соотношением для температуры максимума и обменного взаимодействия димеров с $S = 1$, получаем также $J/k = 5,36$ К. Таким образом, из измерений магнитной восприимчивости можно заключить, что для экспериментальных данных наблюдается хорошее соответствие с моделью невзаимодействующих димеров с $S = 1$.

Полевая зависимость намагниченности $M(B)$, измеренная при температуре $T = 2$ К представлена на Рис. 5.4. Как видно из рисунка, намагниченность демонстрирует тенденцию к достижению плато в сильных магнитных полях. В магнитном поле 15 Тл значение намагниченности достигает $\sim 2\mu_B/\text{f.u.}$ (f.u. = formula unit, формульная единица, ф. ед., количество магнитных атомов в химической формуле). Теоретическое значение момента насыщения равно $4\mu_B/\text{f.u.}$ Отличие наблюдаемых значений намагниченности от теоретического значения намагниченности насыщения объясняется тем, что экспериментально достижимых магнитных полей недостаточно для полного насыщения. На нижней части Рис. 5.4 показана полевая зависимость для производной от намагниченности dM/dB . Видно, что в магнитных полях

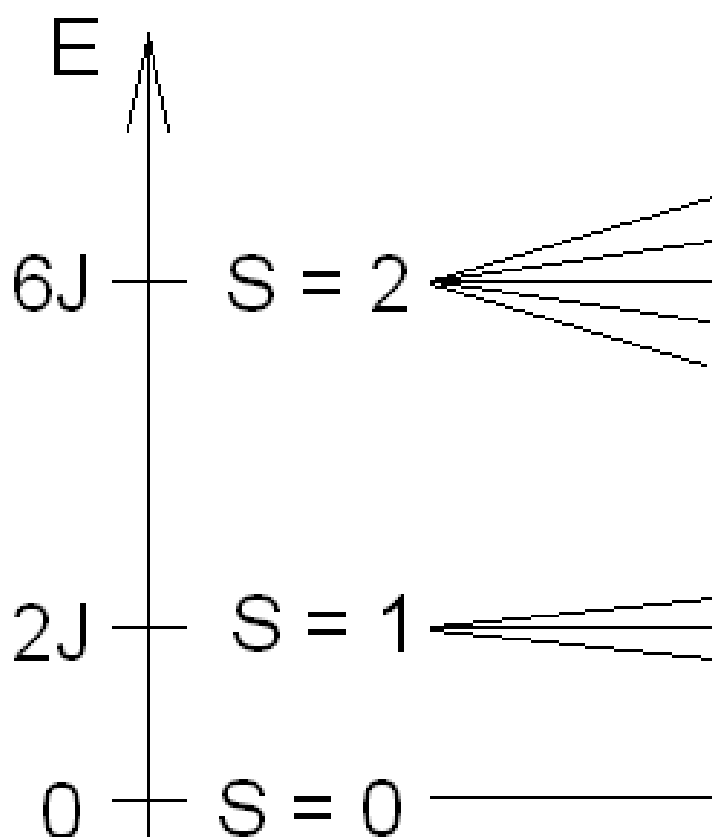


Рис. 5.3. Схема уровней для димера, составленного из ионов со спином $S = 1$. Справа показано схематически расщепление уровней димера во внешнем магнитном поле.

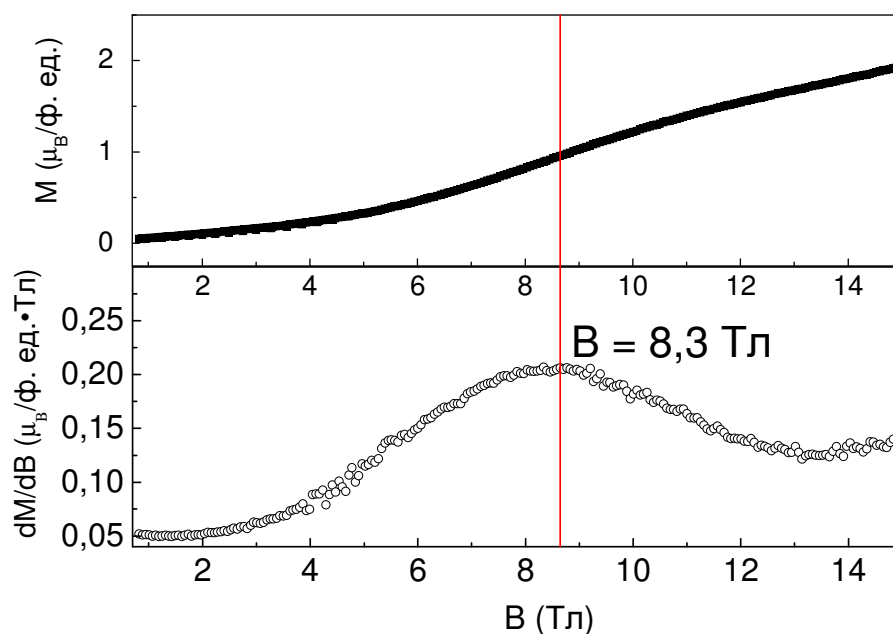


Рис. 5.4. На верхней части рисунка показана зависимость намагниченности образца от внешнего магнитного поля. На нижней части рисунка показана производная от намагниченности. Вертикальной линией красного цвета показано положение максимума на производной намагниченности.

$B \sim 8,3$ Тл наблюдается максимум. На зависимости намагниченности при $B \sim 8,3$ Тл также наблюдается особенность – перегиб. Такое поведение можно объяснить тем, что при приложении внешнего магнитного поля энергетические уровни димера расщепляются, как показано на Рис. 5.3 и при некотором значении внешнего магнитного поля происходит пересечение уровня $S = 1, m_S = -1$ с уровнем $S = 0, m_S = 0$. Оценка на величину пересечения может быть получена из формулы:

$$g\mu_B B = 2J, \quad (5.5)$$

где $J/k = 5,36$ К из измерений магнитной восприимчивости. Величина магнитного поля, при котором должно происходить пересечение уровней, составляет $B = 7,9$ Тл. Что находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением $B = 8,3$ Тл. Этот факт может свидетельствовать в пользу модели димеров с $S = 1$ в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$. При пересечении уровня $S = 2, m_S = -2$ с уровнем $S = 0, m_S = 0$ должно наблюдаться насыщение. Оценка на величину внешнего магнитного поля, при котором должно происходить пересечение уровней составляет $B \sim 28$ Тл.

Для случая слабо взаимодействующих цепочек со спином $S = 1$ из соотношения температуры максимума и обменного взаимодействия (1.25) получаем значение на величину обменного взаимодействия $J = 8,1$ К. Величина спиновой щели $\Delta = 3,3$ К. В этом случае для температурной зависимости магнитной восприимчивости экспериментальные точки при низких температурах хуже соответствует модели цепочки целочисленных спинов, описываемой выражением (1.24). Этот факт косвенно свидетельствует в пользу модели димеров со спином $S = 1$.

5.2.2. Теплоемкость $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$.

Температурные зависимости теплоемкости измерялись в широком интервале температур. На Рис. 5.5 показана низкотемпературная область от 0 до 20 К. Видно, что при низких температурах $T \sim 4$ К на температурной

зависимости теплоемкости присутствует плечо, которое, вероятно, обусловлено присутствием димеров. Для димеров с $S = 1$ температурная зависимость теплоемкости описывается следующим выражением:

$$C_{\text{dim}} = 6R \cdot \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 15\exp\left(\frac{6J}{kT}\right) + 20\exp\left(\frac{8J}{kT}\right)}{\left[1 + 3\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 5\exp\left(\frac{6J}{kT}\right) \right]^2}. \quad (5.6)$$

Данная зависимость показана на Рис. 5.5 линией красного цвета. Для обменного взаимодействия в димере J использовалось значение $J/k = 5,36$ К, полученное из магнитных измерений. Так как образцы нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ являются прозрачными в видимом интервале температур, то можно предположить, что количество свободных электронов мало, что позволяет пренебречь вкладом свободных электронов в общую теплоемкость. Общую теплоемкость $C(T)$ можно записать в виде:

$$C(T) = C_{\text{dim}}(T) + \gamma \cdot T^3, \quad (5.7)$$

где $C_{\text{dim}}(T)$ – вклад в теплоемкость, обусловленная присутствием димеров, которая выражается формулой (5.6), $\gamma \cdot T^3$ – фононный вклад в теплоемкость. Из обработки $C(T)/T^2$ от T можно получить коэффициент $\gamma = 0,00387$ Дж/(моль·К⁴). Оценка для температуры Дебая Θ_D нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, полученная из формулы:

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 R s}{5\gamma}}, \quad (5.8)$$

где R – газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), s – количество атомов на формульную единицу, $s = 33$, составляет $\Theta_D = 255$ К, что позволяет описывать фононный вклад в теплоемкость при температурах $T \leq 0,1 \Theta_D = 25$ К кубическим слагаемым. Теплоемкость решетки при учете $C = 0$ при $T = 0$ К показана на Рис. 5.5. линией зеленого цвета. Разность экспериментальной теплоемкости C и теплоемкости димеров C_{dim} показана на Рис. 5.5 синей линией. Видно хорошее согласие между $C - C_{\text{dim}}$ и теплоемкостью решетки $\gamma \cdot T^3$, откуда следует, что общая теплоемкость хорошо описывается формулой

(5.7) при низких температурах. Этот факт подкрепляет наше предположение о наличии димеров в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$.

Теплоемкость нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная в различных магнитных полях, представлена на Рис. 5.6. Черными символами отмечены экспериментальные данные в нулевом магнитном поле. Видно, что при температурах $T > 10 \text{ K}$ теплоемкость нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ совпадает при измерениях в различных магнитных полях. При температурах $T < 10 \text{ K}$ теплоемкость немонотонно зависит от температуры и существенно зависит от величины магнитного поля. При увеличении поля максимум на температурной зависимости теплоемкости уменьшается и смещается в область более высоких температур. Также, интересно отметить, что при увеличении магнитного поля выше отметки $B = 7,5 \text{ Тл}$ теплоемкость снова начинает увеличиваться. Описание теплоемкости при различных магнитных полях требует учета многих уровней энергии для димера, расщепление которых во внешнем магнитном поле показано схематически на Рис. 5.3, что усложняет анализ поведения теплоемкости.

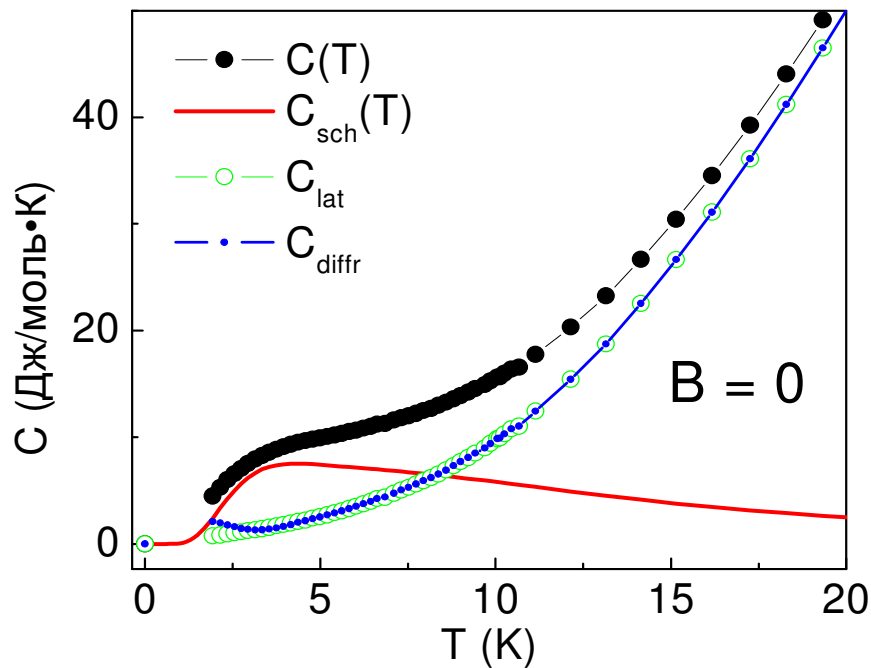


Рис. 5.5. Температурная зависимость теплоемкости нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ показана черными кругами. Линией красного цвета показана теплоемкость димеров с $S = 1$. Кривой зеленого цвета показан решеточный вклад в теплоемкость. Кривой синего цвета показана разность между экспериментальными данными и теплоемкостью димеров.

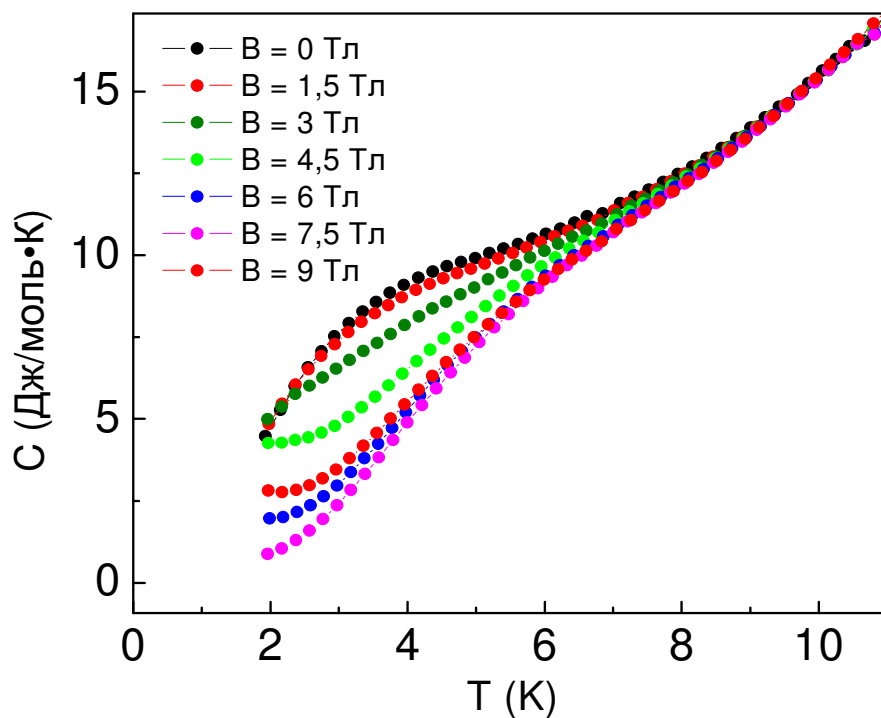


Рис. 5.6. Температурные зависимости теплоемкости нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренные в различных внешних магнитных полях.

Глава 6. Дальний ферромагнитный порядок в безводном нитрате никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Безводный нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ был получен в группе И.В. Морозова на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова по методике, описанной в работе [173]. Данные о физических свойствах отсутствовали до настоящего времени. Даже кристаллическая структура безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ была определена неправильно до недавнего времени [174]. Уточненные данные приведены в работе [173]. Для изучения физических свойств данного вещества использовались магнитные и тепловые измерения. Температурные и полевые зависимости намагниченности измерялись на СКВИД-магнитометре “Quantum Design” в интервале температур 2 – 300 К и интервале полей до 5 Тл. Теплоемкость была измерена в низкотемпературном интервале 4,8 – 23,5 К на квазиadiaбатическом калориметре “Термис”. Также была предпринята попытка изучения резонансных свойств с помощью ЭПР спектрометра ADANI CMS 8400 в X-диапазоне при $f = 9,5$ ГГц. Но из-за того, что ион Ni^{2+} имеют четное количество неспаренных электронов на внешней оболочке и целочисленный спин $S = 1$, и поэтому является некрамерсовым ионом, его уровни сильно расщепляются кристаллическим полем. По этой причине невозможно соблюдение резонансных условий в X-диапазоне и, соответственно, наблюдение спектров ЭПР.

6.1. Кристаллическая структура $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Впервые кристаллическая структура безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ была определена в 1964 году в работе [174]. Однако, более поздние исследования кристаллической структуры в 2008 году [173] не подтвердили выводы работы [174]. Новые данные о кристаллической структуре следующие. Кристаллическая структура нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ обладает дважды объемно-центрированной ячейкой с инверсионной осью третьего порядка, федоровская группа номер 148, пространственная группа $R - 3$.

Элементарная ячейка принадлежит к тригональной сингонии, в отличие от ранее определенной кубической. Параметры элементарной ячейки: $a = b = 10,332 \text{ \AA}$, $c = 12,658 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$.

Катионы Ni^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении и соединяются между собой в трехмерный каркас с помощью треугольных нитратных NO_3 групп. Общий вид структуры показан на Рис. 6.1. Фрагмент кристаллической структуры нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ показан на Рис. 6.2. Видно, что каждый октаэдр NiO_6 , в центре которого находится катион Ni^{2+} , имеет шесть вершин, к которым присоединены шесть нитратных NO_3 групп. Каждая такая нитратная группа имеет еще две вершины, с помощью которых она соединяется с двумя октаэдрами NiO_6 . Таким образом, у иона Ni^{2+} имеется двенадцать ближайших соседей $Z = 12$. Расстояния между ближайшими катионами Ni^{2+} в плоскости ab составляют $5,166 \text{ \AA}$, в то время как вдоль направления c расстояния равны $5,167 \text{ \AA}$. Заметим, что в кристаллической структуре безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ имеется два неэквивалентных положения ионов Ni^{2+} с кристаллографической точки зрения. Все шесть расстояний Ni-O для октаэдров, в центре которых находится Ni2, составляют $2,082 \text{ \AA}$, а для октаэдров Ni1 расстояния Ni-O равны соответственно $2,04 \text{ \AA}$, $2,05 \text{ \AA}$ и $2,094 \text{ \AA}$.

Элементарная ячейка нитрата никеля показана на Рис. 6.3. Как видно из Рис. 6.3 ионы Ni^{2+} во втором положении находятся в вершинах элементарной ячейки и на пространственной диагонали. Соотношение между количеством ионов Ni^{2+} в первом и втором положениях $\text{Ni1:Ni2} = 3:1$. Также видно, что изображенная элементарная ячейка имеет центр инверсии, находящейся в середине пространственной диагонали, проходящей через ионы Ni^{2+} во втором положении.

При более детальном анализе кристаллической структуры безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в плоскости ab можно увидеть слои, напоминающие кагоме решетку, составленную из ионов Ni^{2+} в положении 1, показанную на Рис. 6.4. В центре правильных шестиугольников со стороной $5,166 \text{ \AA}$

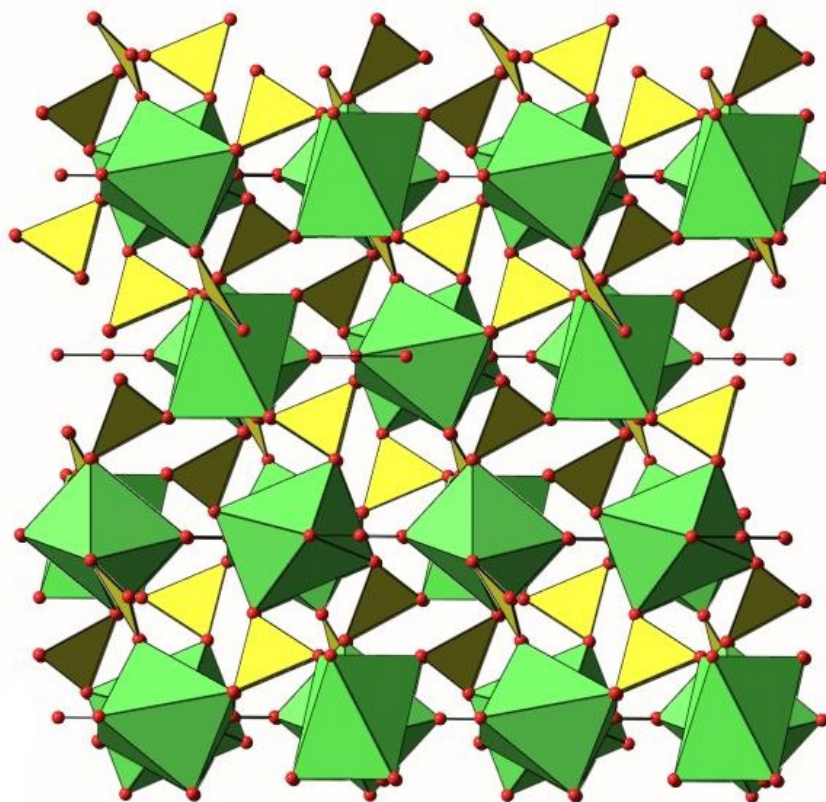


Рис. 6.1. Общий вид кристаллической структуры безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Зеленые октаэдры NiO_6 соединены между собой в трехмерный каркас с помощью желтых треугольников NO_3 .

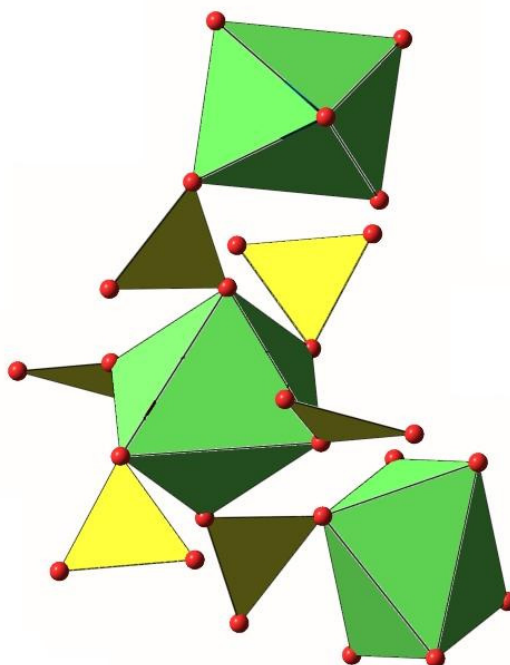


Рис. 6.2. Фрагмент кристаллической структуры безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Каждый октаэдр NiO_6 соединен с двенадцатью ближайшими октаэдрами NiO_6 с помощью шести нитратных треугольных NO_3 групп.

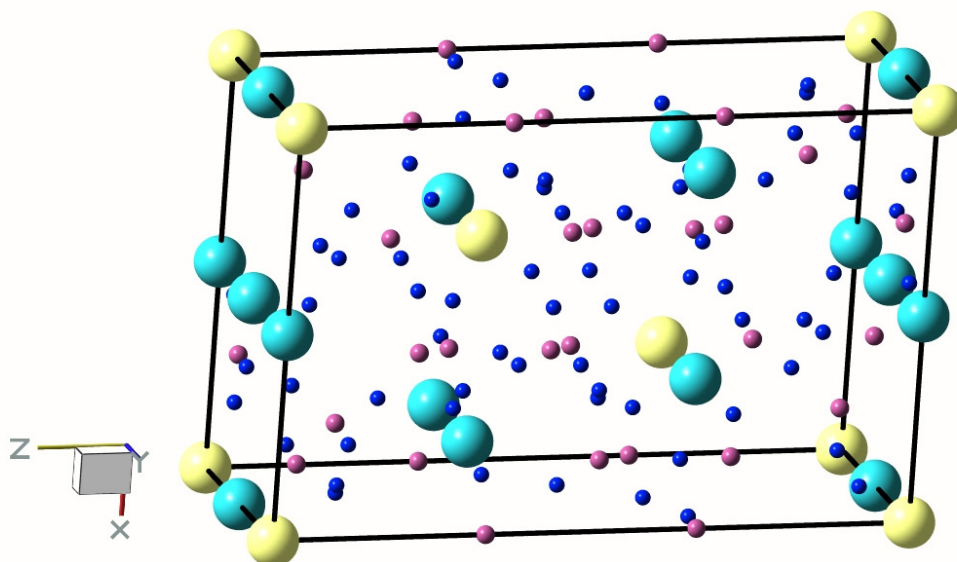


Рис. 6.3. Элементарная ячейка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В структуре имеется два неэквивалентных положения катионов Ni^{2+} . Голубыми сферами показаны катионы в положении Ni1, а желтыми сферами – катионы в положении Ni2. Желтые сферы расположены на пространственной диагонали, проходящей через вершины элементарной ячейки. Маленькими малиновыми сферами показаны ионы азота, а темно-синими сферами – ионы кислорода.

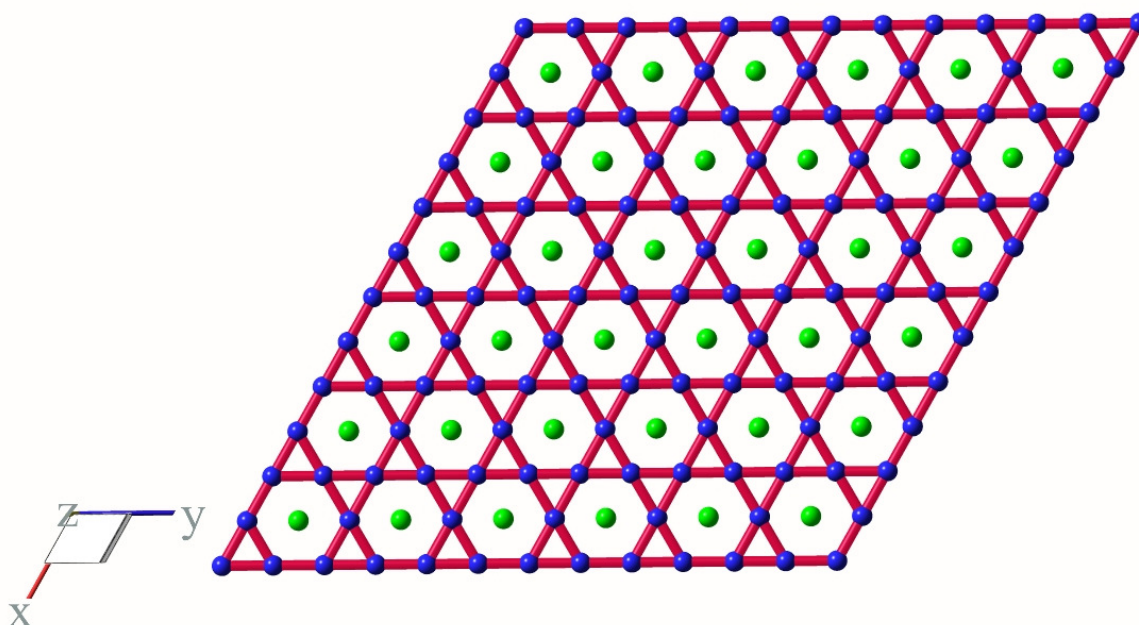


Рис. 6.4. Слои в структуре безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в плоскости bc . Кристаллическая структура имеет два неэквивалентных положения атомов никеля. Синими сферами показаны атомы Ni в положении 1, а зелеными – в положении 2.

находятся ионы Ni^{2+} в положении 2, расстояния между которыми в два раза больше и составляют 10,332 Å. Таким образом, ионы Ni^{2+} в двух положениях формируют треугольную двумерную решетку. Устройство *ab* слоев вдоль направления *c* показано на Рис. 6.5. Соседние слои сдвинуты друг относительно друга вдоль некоторого направления вдоль плоскости *ab*. Расстояния между ближайшими слоями составляют 4,219 Å и 4,220 Å. Расстояние между первым и четвертым слоем равно одной трансляции элементарной ячейки вдоль направления *c*. Поэтому эти слои не сдвинуты друг относительно друга.

6.2. Термодинамические свойства $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

6.2.1. Намагниченность $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, измеренная при значении магнитного поля $B = 0,1$ Тл в температурном интервале 2 – 300 К, представлена на Рис. 6.6. Магнитная восприимчивость измерялась в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC, zero field cooling) и охлаждения в поле (FC, field cooling). Как видно из Рис. 6.6 эти зависимости совпадают, что позволяет сделать вывод об отсутствии состояния спинового стекла в исследованном соединении. На вставке к Рис. 6.6 показана низкотемпературная часть магнитной восприимчивости нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Как видно из рисунка, температурная зависимость магнитной восприимчивости демонстрирует ферромагнитный ход с температурой Кюри $T_C \sim 5$ К. При высоких температурах зависимость магнитной восприимчивости находится в хорошем согласии с законом Кюри-Вейсса с параметрами $\chi_0 = 1,04 \cdot 10^{-4}$ э.м.е./моль, $C = 0,91$ э.м.е.·К/моль, $\Theta = 3$ К. Положительное значение константы Вейсса свидетельствует о доминирующем ферромагнитном обменном взаимодействии, однако, ее сильное отличие от T_C может говорить о наличии конкурирующих антиферромагнитных взаимодействий, начинающих играть заметную роль при низких температурах.

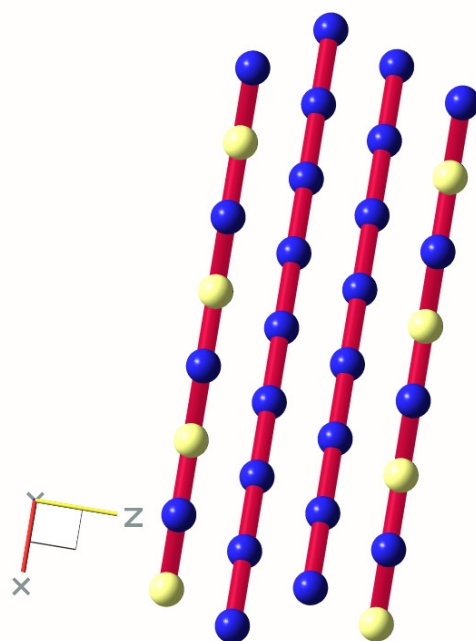


Рис. 6.5. Устройство слоев в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Синими сферами показаны катионы Ni^{2+} в положении Ni1, желтыми сферами показаны Ni^{2+} катионы в положении Ni2. Красными сплошными линиями показаны связи между катионами в положении Ni1 в плоскости ab . Соседние слои сдвинуты вдоль некоторого направления в плоскости ab . Расстояние между первым и четвертым слоями равно одной трансляции элементарной ячейки вдоль направления c , поэтому эти слои не сдвинуты друг относительно друга.

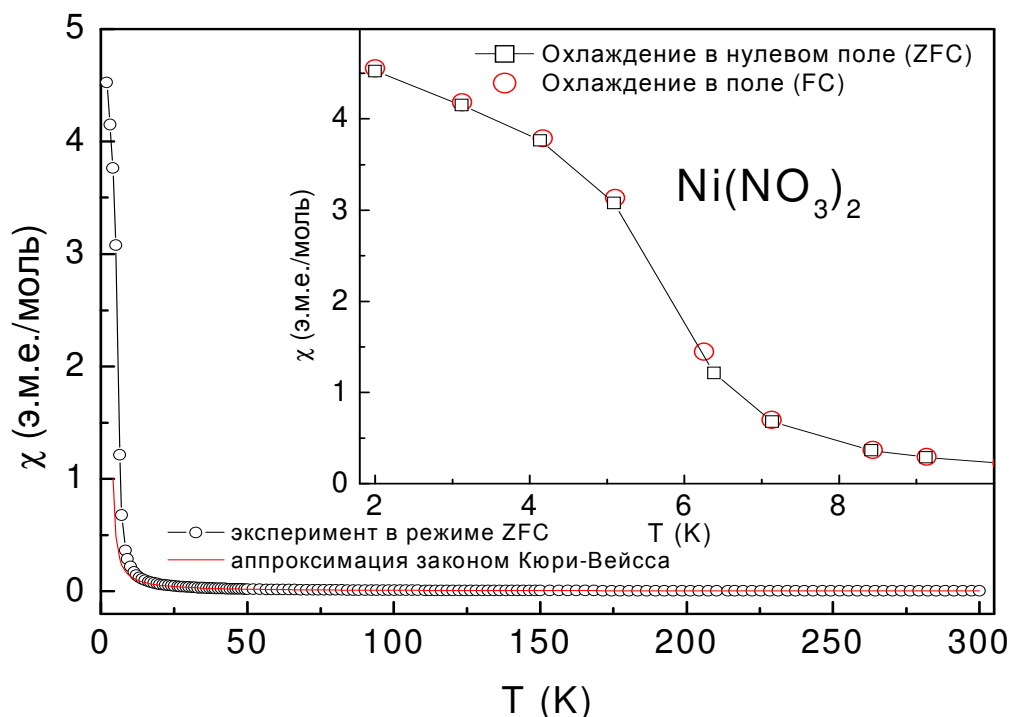


Рис. 6.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, измеренная в магнитном поле $B = 0,1$ Тл. Черными точками показаны экспериментальные данные. Красной линией показана аппроксимация законом Кюри-Вейсса. На вставке показана низкотемпературная область магнитной восприимчивости.

Экспериментальное значение эффективного момента при высоких температурах составляет $\mu_{\text{eff}} = 2,71 \mu_B$, что неплохо соответствует теоретическому значению эффективного момента $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu_B$, рассчитанному для $g = 2$.

Кривая намагничивания $M(B)$ безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ измерялась при температуре $T = 2 \text{ К}$ и показана на Рис. 6.7. На вставке к рисунку показана петля гистерезиса, измеренная при $T = 2 \text{ К}$. Коэрцитивная сила составила $H_C = -8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Тл}$, а остаточная индукция $B_R = 0,27 \mu_B/\text{f.u.}$ (f.u. = formula unit, формульная единица, ф. ед., количество магнитных атомов в химической формуле). Как видно из Рис. 6.7 намагниченность $M(B)$ сначала резко возрастает, а затем растет более плавно, показывая тенденцию к насыщению во внешних магнитных полях $B \sim 5 \text{ Тл}$ со значением момента насыщения $M_S = 1,38 \mu_B/\text{f.u.}$ Такое поведение очень характерно для ферромагнетика в магнитном поле. Теоретическое оценочное значение момента насыщения, рассчитанное по формуле:

$$M_S^{\text{theor}} = ngS\mu_B, \quad (6.1)$$

где n – число магнитных ионов на формульную единицу, g – g -фактор, S – спин иона Ni^{2+} , при g -факторе $g = 2$ составляет $2 \mu_B/\text{f.u.}$ Хотя при полях $B \sim 5 \text{ Тл}$ не наблюдается полного насыщения, заметна значительная редукция экспериментального значения момента насыщения. Наиболее вероятным объяснением, может служить факт, что температура фазового перехода $T_C \sim 5 \text{ К}$ в безводном нитрате никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ близка к температуре магнитных измерений $T = 2 \text{ К}$, из-за чего значение функции Бриллюэна становится меньше единицы, в то время как момент насыщения, рассчитанный по формуле (6.1), соответствует температуре $T = 0 \text{ К}$, при которой значение функции Бриллюэна равно единице. С другой стороны, сам факт расположения магнитных ионов Ni^{2+} в виде решетки кагOME предполагает, так называемую, квантовую редукцию магнитного момента, когда нулевые флуктуации не позволяют полностью наблюдать упорядочение магнитных моментов ионов Ni^{2+} .

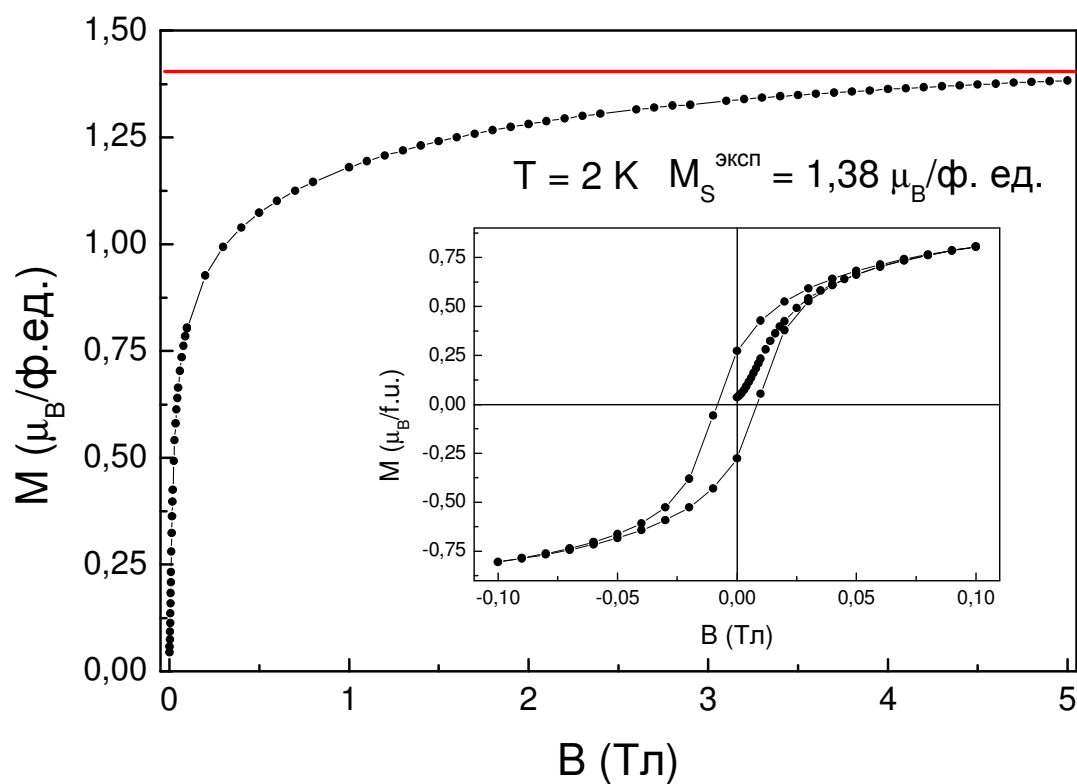


Рис. 6.7. Полевая зависимость намагниченности, измеренная при $T = 2 \text{ K}$. Красной горизонтальной линией показан момент насыщения. На вставке изображена петля гистерезиса при $T = 2 \text{ K}$.

6.2.2. Теплоемкость $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Теплоемкость измерялась в интервале 4,8 – 23 К. На температурной зависимости наблюдался пик теплоемкости при $T = 5,1$ К, свидетельствующий о фазовом переходе в ферромагнитное состояние. Так как доступная минимальная температура измерений находится вблизи фазового перехода, полностью удалось измерить только температурную область выше перехода. Из полученной зависимости сложно извлечь правильный фононный вклад, однако она качественно подтверждает данные магнитных измерений, в которых наблюдается переход в ферромагнитную фазу. Таким образом, можно заключить, что в безводном нитрате никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при температуре $T_C \sim 5$ К происходит ферромагнитное трехмерное упорядочение за счет взаимодействия трехмерного каркаса из ионов никеля Ni^{2+} .

Заключение.

В нитратах переходных металлов проявляется все богатство явлений физики низкотемпературного магнетизма. Так, было обнаружено соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 3,6$ К. Для этого соединения была установлена магнитная фазовая В – Т диаграмма вдоль плоскости bc , а также определено направление, в котором находятся магнитные моменты. Безводный нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ упорядочивается ферромагнитно при $T_C \sim 7$ К. Нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ не упорядочивается до температуры 1,8 К и демонстрирует ближний порядок. Однако, в его магнитной подсистеме обнаруживаются признаки формирования спиновой щели благодаря наличию димеров с целочисленным спином $S = 1$. Вероятно, самым интересным соединением явился нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, не упорядочивающийся до температуры 1,8 К и демонстрирующий спин-жидкостное поведение. В силу особенностей его кристаллической структуры можно предположить, что оно может явиться первой известной реализацией модели “флага конфедераций”, предложенной Нерсесяном и Цвеликом для двумерной системы.

При удалении 1,5 H_2O из тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ происходит формирование очень неустойчивого на воздухе соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, магнитные свойства которого в корне отличаются от исходного соединения. В тригидрате нитрата меди катионы Cu^{2+} находятся в квадратном окружении четырех анионов O^{2-} , два из которых принадлежат нитратным группам NO_3 , а два других – молекулам воды H_2O . При дегидратации тригидрата нитрата меди удаляются молекулы воды, расположенные между магнитоактивными слоями, а также по одной молекуле воды у каждого катиона меди, участвующей в организации основного обменного взаимодействия. Из-за этого происходит перестройка структуры магнитоактивного слоя таким образом, что ионы Cu^{2+} оказываются координированными по-прежнему четырьмя анионами O^{2-} , но в

моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ три из них принадлежат нитратным группам NO_3 , а один – молекуле воды H_2O .

Из магнитных и тепловых измерений видно, что это соединение упорядочивается антиферромагнитным образом за счет взаимодействия между слоями при $T_N = 3,6$ К. В отсутствие прямых исследований магнитной структуры моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью рассеяния нейтронов, из приведенных экспериментальных данных можно предположить, что магнитные моменты катионов Cu^{2+} ориентированы в плоскости bc и связаны между собой ферромагнитным образом. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны между собой, по-видимому, антиферромагнитным взаимодействием. При $T_{\text{SR}} = 2,7$ К происходит спин-переориентационный переход, связанный со спонтанным изменением направления вектора намагниченности в магнитоактивном слое. В полях $H_{C1} = 0,06$ Тл происходит спин-флоп переход, а в поле $B_{C2} = 1,1$ Тл – спин-флип переход. На основе магнитных измерений установлена магнитная фазовая диаграмма $B - T$ для магнитного поля, направленного вдоль плоскости bc .

Нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, вероятно, является первой реализацией двумерной модели Нерсесяна-Цвелика, в которой главное обменное взаимодействие вдоль цепочки (направление b) J много больше, чем обменное взаимодействие между цепочками J' (направление c). Обменное взаимодействие по диагонали между катионами меди Cu^{2+} $J_2 = J'/2$. Из теоретических расчетов получено значение $J = 170$ К и оценка $-0,05 < \alpha = J'/J < 0,09$.

Из измерений температурных зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости следует, что вплоть до температур 1,8 К в нитратокупрате нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ не наблюдается дальний магнитный порядок. Из тепловых измерений в магнитных полях следует, что имеется вклад в общую теплоемкость, отражающий заселенность дискретных уровней энергии. Изменение аномалии Шоттки внешним магнитным полем указывает на ее магнитный источник, обусловленный наличием двухуровневой системы.

Однако, большая величина весового множителя α не позволяет однозначно приписать этот вклад к внешним или внутренним свойствам исследуемого вещества. Отсутствие на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости острых аномалий свидетельствует о том, что система не испытывает фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние в исследованном интервале температур, тогда как корреляционные максимумы на этих зависимостях характерны для низкоразмерных систем.

Из измерений ЭПР очевидна анизотропия g-фактора, а также анизотропия ширины ЭПР линии ΔB_{pp} при температурах выше $T > 100$ К. Анизотропия ширины ЭПР линии ΔB_{pp} при низких температурах уменьшается, что может быть связано с уменьшением вклада длинноволновых мод. Следует обратить внимание на то, что имеется сходство температурной зависимости ширины линии ЭПР для нитратокупрата нитрозония с некоторыми квазиодномерными системами с $S = 1/2$, такими как $KCuF_3$ [175-176], $CuGeO_3$ [177] и NaV_2O_5 [178]. Во всех перечисленных соединениях имеется сильная температурная зависимость ширины ЭПР линии ΔB_{pp} , которая связана с взаимодействием Дзялошинского-Мория, которое может существовать в этих соединениях исходя из анализа кристаллической симметрии.

В модели анизотропной квадратной решетки, где главный обмен J вдоль цепочки спинов существенно превышает как взаимодействие по рангу J_1 , так и взаимодействие по диагонали J_2 возможны коллинеарные неелевские решения либо по рангу либо по диагонали в зависимости от соотношения J_2/J_1 . Спин-жидкостные состояния реализуются в интервале $0,4 < J_2/J_1 < 0,6$. В этой ситуации магнитного упорядочения не наступает и обсуждается либо наличие состояния спиновой жидкости либо VBC состояния.

На основе имеющихся экспериментальных данных трудно установить природу основного состояния в нитратокупрате нитрозония $(NO)Cu(NO_3)_3$. В соответствии с моделью Нерсесяна-Цвелика основное состояние должно

быть разупорядочено и при нулевой температуре реализуется состояние либо спиновой RVB жидкости [124, 179], либо VBC кристалла [180-181]. В некоторых работах [182] не поддерживается идея о формировании VBC состояния, тогда как в других работах [183] утверждается, что это состояние может являться основным состоянием, особенно если междоузельный обмен является ферромагнитным [184], что не исключается для нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$. Бесщелевое состояние спиновой жидкости должно быть нестабильно по отношению к другим взаимодействиям, таким как нефрустрированные междоузельные взаимодействия, взаимодействия Дзялошинского-Мория, которые могут привести к формированию дальнего магнитного порядка при более низких температурах.

По нитратоникелату рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ можно сделать следующие выводы. Из двух сценариев возможных на основе анализа кристаллической структуры этого соединения – димеры по рангам спиновой лестницы и почти изолированные Халдейновские цепочки – реализуется, по-видимому, случай димеров с $S = 1$. Подобные структуры являются относительно редкими в физике низкоразмерного магнетизма и менее изученными по отношению к димерам с $S = 1/2$, ввиду особой структуры энергетических уровней димера с $S = 1$, что делает их интересным объектом для изучения. В таких системах в спектре спиновых возмущений должна присутствовать щель, что должно проявляться на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, которая при понижении температуры ниже T_M должна быстро спадать до нуля при $T = 0$ К. Из измерений магнитной восприимчивости установлено значение обменного взаимодействия $J/k_B = 5,4$ К в димере. Из полевой зависимости намагниченности в высоких полях установлено поле $B = 8,3$ Тл, так называемого “кроссовера” уровней, при котором уровень энергии димера с $S = 1$, $m_s = -1$ пересекает уровень энергии $S = 0$, $m_s = 0$. Также дана оценка на магнитное поле следующего пересечения уровней $B \sim 28$ Тл. Из температурной зависимости теплоемкости в нулевом магнитном поле видно хорошее согласие с моделью димеров. При измерениях в различных

магнитных полях видно немонотонное поведение теплоемкости при низких температурах. Описание теплоемкости в магнитных полях требует учета девяти уровней энергии, что делает выражения для теплоемкости очень громоздкими.

Безводный нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ упорядочивается ферромагнитным образом при $T_C \sim 5$ К. Измеренная петля гистерезиса при $T = 2$ К подтверждает это. Ферромагнитное трехмерное упорядочение наступает за счет взаимодействия трехмерного каркаса из ионов никеля Ni^{2+} . Вместе с этим наблюдается существенная редукция магнитного момента, которая обязана, по-видимому, близости температуры фазового перехода и температуры магнитных измерений. Тепловые измерения подтверждают наблюдаемый фазовый переход в ферромагнитное состояние. В структуре безводного нитрата никеля обнаружено два неэквивалентных кристаллографических положения ионов Ni^{2+} , которые формируют в плоскости ab треугольную решетку. Можно также предположить, что эти два обстоятельства лежат в основе наблюдаемой редукции магнитного момента.

Данная работа распространяет представление физики низкоразмерных систем на нитраты переходных металлов. В ней рассматривается косвенное обменное взаимодействие между ионами переходных металлов как обменное взаимодействие через промежуточные группы атомов – треугольные группы NO_3 . Дальнейшие исследования в данной области должны быть направлены на усовершенствование существующих физических моделей, а также на более глубокое понимание механизмов взаимодействия через промежуточные группы. Дальнейшие исследования этой группы материалов могут привести к наблюдению квантовых критических переходов при сравнительно слабых изменениях внешних управляющих параметров.

Результаты и выводы.

По результатам проведенных исследований нитратов переходных металлов можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован ряд нитратов переходных металлов: моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитратокупрат нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ и безводный нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, и впервые исследованы их магнитные, тепловые и резонансные свойства.
2. Для моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлено, что основное состояние является двумерным гейзенберговским антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 3,6$ К. Переход в состояние с дальним магнитным порядком наступает за счет взаимодействия между слоями bc . Для моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кривых намагничивания обнаружены спин-флоп и спин-флип переходы. Также установлены базовые параметры: обменное поле $B_E = 1,1$ Тл, поле анизотропии $B_A = 3 \cdot 10^{-3}$ Тл и определено, что магнитные моменты лежат в плоскости bc . Обнаружен максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T_{SR} = 2,7$ К вдоль направления bc , который подавляется внешним магнитным полем. Установлена магнитная фазовая диаграмма $B - T$ для магнитных полей вдоль плоскости bc для моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Установлено, что основное состояние для безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ является ферромагнитным с температурой Кюри $T_C \sim 5$ К и определены базовые магнитные характеристики этого вещества.
4. На основе магнитных и тепловых измерений установлено, что в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ реализуется состояние спниовой жидкости по сценарию димеров, составленных из ионов Ni^{2+} со спином $S = 1$, расположенных на перекладинах лестничной

структуры. В магнитном поле $B = 8,3$ Тл в нитратоникелате рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ наблюдается “кроссовер” уровней энергии димера, что выражается в виде максимума на производной намагниченности dM/dB .

5. На основе анализа кристаллической структуры нитратокупрата нитрозония $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ установлена уникальность топологии магнитной подсистемы: обменное взаимодействие между ионами меди Cu^{2+} в плоскости bc по вертикали в два раза больше, чем обменное взаимодействие между ионами Cu^{2+} в плоскости bc по диагонали в силу симметричных соображений. Это позволяет рассматривать данное соединение как первую экспериментальную реализацию двумерной модели “флага конфедераций”, предложенную Нерсисяном и Цвеликом. Основное состояние нитратокупрата нитрозония – спиновая жидкость. Из численного моделирования даны оценки на параметр главного обменного взаимодействия вдоль цепочек (направление b) $J = 170$ К и на отношение главного обменного взаимодействия к обменному взаимодействию между цепочками (направление c) $-0,05 < J'/J < 0,09$.

Литература.

1. L.J. de Jongh and A.R. Miedema. Experiments on simple magnetic model systems // *Adv. Phys.* **50**, 947 (2001).
2. А.Н. Васильев, М.М. Маркина, Е.А. Попова. Спиновая щель в низкоразмерных магнетиках. // *ФНТ* **31**, 272 (2005).
3. N. Majlis. The quantum theory of magnetism (Singapore, World Scientific Publishing, 2007).
4. N.D. Mermin, H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models // *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
5. N.D. Mermin, H. Wagner. Erratum // *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1307 (1966).
6. A.N. Vasil'ev, L.A. Ponomarenko, A.I. Smirnov, E.V. Antipov, Yu. A. Velikodny, M. Isobe and Y. Ueda. Short-range and long-range magnetic ordering in α -CuV₂O₆ // *Phys. Rev.* **B 60**, 3021 (1999).
7. A. N. Vasil'ev, L. A. Ponomarenko, H. Manaka, I. Yamada, M. Isobe and Y. Ueda. Magnetic and resonant properties of quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO₄ // *Phys. Rev.* **B 64**, 024419 (2001).
8. A. N. Vasil'ev, V. I. Marchenko, A. I. Smirnov, S. S. Sosin, H. Yamada and Y. Ueda. Magnetic ordering in the mixed-valence compound β -Na_{0,33}V₂O₅ // *Phys. Rev.* **B 64**, 174403 (2001).
9. L.A. Bosch, C.H.W Swiste, A.C. Phaff and W.J.M. de Jonge. Magnetic interactions in the ferromagnetic chain compound CuCl₂.TMSO studied by (anti)ferromagnetic resonance and magnetisation measurements // *J. Phys. C* **20**, 2307 (1987).
10. L. K. Thompson, S. S. Tandon, F. Lloret, J Cano, and M. Julve. An Azide-Bridged Copper(II) Ferromagnetic Chain Compound Exhibiting Metamagnetic Behavior // *Inorg. Chem.* **36**, 330 (1997).

11. P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu. Resonating-Valence-Bond Theory of Phase Transitions and Superconductivity in La_2CuO_4 -Based Compounds // *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790 (1987).
12. G. Shirane, Y. Endoh, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, and T. Murakami. Two-dimensional Antiferromagnetic Quantum Spin Fluid State in La_2CuO_4 // *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613 (1987).
13. P.W. Anderson. Comment on “Two-dimensional Antiferromagnetic Quantum Spin Fluid State in La_2CuO_4 ” // *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2497 (1987).
14. P.W. Anderson. The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity // *Science* **235**, 1196 (1987).
15. F. Wang and A. Vishwanath. Spin-liquid states on the triangular and Kagomé lattices: A projective-symmetry-group analysis of Schwinger boson states. // *Phys. Rev.* **B74**, 174423 (2006).
16. M. B. Hastings. Dirac structure, RVB, and Goldstone modes in the kagomé antiferromagnet // *Phys. Rev.* **B63**, 014413 (2000).
17. Y. R., M. Hermele, P. A. Lee, and X.-G. Wen. Projected-Wave-Function Study of the Spin-1/2 Heisenberg Model on the Kagomé Lattice // *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117205 (2007).
18. S. Sachdev. Kagomé - and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets: Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons // *Phys. Rev.* **B45**, 12377 (1992).
19. L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. // *Nature* **464**, 199 (2010).
20. F. Mila. Quantum Spin Liquids // *Eur. J. Phys.* **21**, 499 (2000).
21. H. Bethe. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette // *Zeitschrift für Physik A* **71**, 205 (1931).
22. M.J.P. Gingras. Spin Ice // *arXiv*: 0903.2772 (2009).
23. S.T. Bramwell and M.J.P. Gingras. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials // *Science* **294**, 1495 (2001).

24. M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, and K.W. Godfrey. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
25. K. Matsuhira, Yu. Hinatsu, K. Tenya, H. Amitsuka and T. Sakakibara. Low-Temperature Magnetic Properties of Pyrochlore Stannates // *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1576 (2002).
26. Р. Карлин. Магнетохимия (Москва, Мир. 1989).
27. K. Hanke, V. Kupcik, and O. Lindqvist. The crystal structure of CuTe_2O_5 // *Acta Crystallogr.* **B29**, 963 (1973).
28. P.Lemmens, G.Guntherodt, C.Gros, Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems // *Phys. Rep.* **375**, 1 (2003).
29. M. Miljak, M. Herak, O. Milat, N. Tomašić and H. Berger. The magnetic state of the low dimensional CuTe_2O_5 compound below 20 K // *J. Phys. Condens. Matt.* **20**, 505210 (2008).
30. K. Waltersson and B. Forslund, A refinement of the crystal structure of CsV_2O_5 // *Acta Crystallogr.* **B33**, 789 (1977).
31. M. Isobe and Y. Ueda, Magnetic Susceptibilities of AV_2O_5 (A=Li and Cs) with Square Pyramidal V(IV) O_5 // *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3142 (1996).
32. R. Valenti and T. Saha-Dasgupta Electronic and magnetic structure of CsV_2O_5 // *Phys. Rev.* **B65**, 144445 (2002).
33. Y. Sasago, M. Hase, K. Uchinokura, M. Tokunaga, and N. Miura. Discovery of a spin-singlet ground state with an energy gap in $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ // *Phys. Rev.* **B52**, 3533 (1995).
34. A. Zheludev, G. Shirane, Y. Sasago, M. Hase, and K. Uchinokura. Dimerized ground state and magnetic excitations in $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ // *Phys. Rev.* **B53**, 11642 (1996).

35. M. Uchida, H. Tanaka, H. Mitamura, F. Ishikawa, and T. Goto. High-field magnetization process in the $S = 1$ quantum spin system $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ // *Phys. Rev.* **B66**, 054429 (2002).
36. E. Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus // *Z. für Physik* **31**, 253 (1925).
37. M.E. Fisher. Magnetism in One-Dimensional Systems—The Heisenberg Model for Infinite Spin // *Am. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
38. M.E. Fisher. The Perpendicular Susceptibility Of An Anisotropic Antiferromagnet // *Physica* **26**, 618 (1960).
39. J.C. Bonner, M.E. Fisher. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling // *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
40. Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. Современная магнетохимия (Санкт – Петербург, Наука, 1994).
41. H.J. Schulz. Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains // *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2790 (1996).
42. H. Vollenkle, A. Wittmann, and H. Nowothy. Zur kristallstruktur von CuGeO_3 // *Monatsh. Chem.* **98**, 352 (1967).
43. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 // *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
44. M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu. Neutron-scattering study on the spin-Peierls transition in a quasi-one-dimensional magnet CuGeO_3 // *Phys. Rev.* **B50**, 6508 (1994).
45. T. Lorenz, U. Ammerahl, R. Ziemens, B. Buchner, A. Revcolevschi, and G. Dhallen. Thermodynamic properties of the incommensurate phase of CuGeO_3 // *Phys. Rev.* **B54**, R15610 (1996).

46. K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, and I. Tanaka. Dimerization of CuGeO_3 in the Spin-Peierls State. // *Phys. Rev. Lett.* **73**, 736 (1994).
47. H. Ohashi, T. Fujita, and T. Osawa. The crystal structure of $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ pyroxene // *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **77**, 305 (1982).
48. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasil'ev and Yu. Ueda. Novel Phase Transition in Spin-1/2 Linear Chain Systems: $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ // *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1423 (2002).
49. Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida. Electronic states and magnetic properties of edge-sharing Cu-O chains // *Phys. Rev. B* **57**, 5326 (1998).
50. F. Sapina, J. Rodrigues – Carvajal, M.J. Sanchis. R. Ibanez, A. Beltran, D. Bertran. Crystal and magnetic-structure of Li_2CuO_2 // *Solid State Commun.* **74**, 779 (1990).
51. K. Yamada, J. Wada, S. Hosoya, Y. Endoh, S. Noguchic, S. Kawamatac and K. Okuda. Antiferromagnetic long range order of the $S = 1/2$ linear chain cuprate Ca_2CuO_3 // *Physica C* **253**, 135 (1995).
52. T. Ami, M. K. Crawford, R.L. Harlow, Z. R. Wang and D. C. Johnston, Q. Huang, R. W. Erwin. Magnetic susceptibility and low-temperature structure of the linear chain cuprate Sr_2CuO_3 // *Phys. Rev. B* **51**, 5994 (1995).
53. N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uccida. Magnetic Susceptibility of Ideal Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems, Sr_2CuO_3 and SrCuO_2 // *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3212 (1996).
54. M. Hase, H. Kuroe, K. Ozawa, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, and T. Sekine. Magnetic properties of $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ including a one-dimensional spin-1/2 Heisenberg system with ferromagnetic first-nearest-neighbor and antiferromagnetic second-nearest-neighbor exchange interactions // *Phys. Rev. B* **70**, 104426 (2004).

55. J.C. Bonner, S.A. Friedberg, H. Kobayashi, D.L. Meier, and H.W.J. Blöte. Alternating linear-chain antiferromagnetism in copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. **B 27**, 248 (1983).
56. W.E. Hatfield. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds (invited) // J. Appl. Phys. **52**, 1985 (1981).
57. P.T. Nguyen, R.D. Hoffman, and A.W. Sleight, Structure of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Mater. Res. Bull. **30**, 1055 (1995).
58. J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi, and Y. Ueda, Coexistence of double alternating antiferromagnetic chains in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: NMR study // Phys. Rev. **B60**, 6731 (1999).
59. A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales, and T. Barnes, Magnetic Excitations in the $S = 1/2$ Alternating Chain Compound $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. Lett. **79**, 745 (1997).
60. T. Yamauchi, Y. Narumi, J. Kikuchi, Y. Ueda, K. Tatani, T.C. Kobayashi, K. Kindo, and K. Motoya, Two Gaps in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: Observation Using High-Field Magnetization and NMR // Phys. Rev. Lett. **83**, 3729 (1999).
61. F.D.M. Haldane. Continuum Dynamics of the 1-D Heisenberg Antiferromagnet: Identification with $\text{O}(3)$ Nonlinear Sigma Model // Phys. Lett. **93A**, 464 (1983).
62. F.D.M. Haldane. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State // Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
63. R. Botet and R. Jullien. Ground-state properties of a spin-1 antiferromagnetic chain // Phys. Rev. **B 27**, 613 (1983).
64. J. B. Parkinson and J. C. Bonner. Spin chains in a field: Crossover from quantum to classical behavior // Phys. Rev. **B 32**, 4703 (1985).

65. M. P. Nightingale, H. W. J. Blöte. Gap of the linear spin-1 Heisenberg antiferromagnet: A Monte Carlo calculation // *Phys. Rev. B* **33**, 659 (1986).
66. W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach, and K. Hirakawa. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain // *Phys. Rev. Lett.* **56**, 371 (1986).
67. J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, J. Ribas, W. G. Stirling, and C. Vettier. Quantum energy gap in two quasi-one-dimensional $S=1$ Heisenberg antiferromagnets (invited) // *J. Appl. Phys.* **63**, 3538 (1988).
68. J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod and W. G. Stirling. Presumption for a Quantum Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional $S = 1$ Heisenberg Antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ // *Europhys. Lett.* **3**, 945 (1987).
69. I. Affleck. Model for Quasi-One-Dimensional Antiferromagnets: Application to CsNiCl_3 // *Phys. Rev. Lett.* **62**, 474 (1989).
70. T. Sakai and M. Takahashi. The Ground State of Quasi-One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets // *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3131 (1989).
71. H. Tasaki. Haldane gap in three dimensions: A rigorous example // *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2066 (1990).
72. I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets // *Phys. Rev. Lett.* **59**, 799 (1987).
73. I. Affleck. Quantum spin chains and the Haldane gap // *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 3047 (1989).
74. F.D.M. Haldane. $\text{O}(3)$ Nonlinear σ Model and the Topological Distinction between Integer- and Half-Integer-Spin Antiferromagnets in Two Dimensions // *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1029 (1988).
75. M. Takahashi. Monte Carlo calculation of elementary excitation of spin chains // *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2313 (1989).

76. M. Takahashi. Spin-correlation function of the $S=1$ antiferromagnetic Heisenberg chain at $T=0$ // Phys. Rev. **B 38**, 5188 (1988).
77. Erik S. Sørensen, Ian Affleck. Equal-time correlations in Haldane-gap antiferromagnets // Phys. Rev. **B 49**, 15771 (1994).
78. А.И. Смирнов. Беспорядок и порядок в квантовых спиновых цепочках (Москва, МФТИ, 2004).
79. S.V. Meshkov. Monte Carlo study of quantum spin chains // Phys. Rev **B 48**, 6167 (1993).
80. S. Miyashita, S. Yamamoto. Effects of edges in $S=1$ Heisenberg antiferromagnetic chains // Phys. Rev. **B 48**, 913 (1993).
81. T. Kennedy. Exact diagonalisations of open spin-1 chains // J. Phys. Condens. Matter **2**, 5737 (1990).
82. D.J. Buttrey, J.D. Sullivan, A.L. Rheingold. Phase-Equilibrium Study of the Y-Ba-Ni-O System and Structural Characterization of the New Quasi-One-Dimensional Oxide Y_2BaNiO_5 // J. Solid State Chem. **88**, 291 (1990)
83. S.V. Meshkov. Monte Carlo study of quantum spin chains // Phys. Rev **B 48**, 6167 (1993).
84. M. Troyer. Thermodynamics and spin gap of the Heisenberg ladder calculated by the look-ahead Lanczos algorithm // Phys. Rev. **B 50**, 13515 (1994).
85. S. Miyashita and S. Yamamoto. Thermodynamic Properties of $S=1$ Antiferromagnetic Heisenberg Chains // J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1459 (1993).
86. J. Darriet and L.P. Regnault. The Compound Y_2BaNiO_5 - a new example of a Haldane-gap in a $S = 1$ magnetic chain // Solid State Commun. **86**, 409 (1993).
87. T. Yokoo, T. Sakaguchi, K. Kakurai, and J. Akimitsu. Observation of the Haldane Gap in Y_2BaNiO_5 Single Crystal // J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3651 (1995).
88. Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Boni. Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett. **83**, 632 (1999).

89. T. Sakai and M. Takahashi, Effect of the Haldane gap on quasi-one-dimensional systems // *Phys. Rev.* **B42**, 4537 (1990).
90. M. Steiner, K. Kakurai, J. K. Kjems, D. Petitgrand, and R. Pynn. Inelastic neutron scattering studies on 1D near - Heisenberg antiferromagnets: A test of the Haldane conjecture // *J. Appl. Phys.* **61**, 3953 (1987).
91. H. Mutka, C. Payen, P. Molinié, J. L. Soubeyroux, P. Colombet, and A. D. Taylor. Dynamic structure factor $[S(Q,\omega)]$ of the $S=1$ quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet: Neutron-scattering study on AgVP_2S_6 // *Phys. Rev. Lett.* **67**, 497 (1991).
92. K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, and M. Date, A. Yamagishi, J. P. Renard. Magnetization process of an $S=1$ linear-chain Heisenberg antiferromagnet // *Phys. Rev. Lett.* **63**, 86 (1989).
93. Y. Ajiro, T. Goto, H. Kikuchi, T. Sakakibara, and T. Inami. High-field magnetization of a quasi-one-dimensional $S = 1$ antiferromagnet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$: Observation of the Haldane gap // *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1424 (1989).
94. E. Dagotto and T. M. Rice. Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials // *Science* **271**, 618 (1996).
95. S. White, R. Noack, and D. Scalapino. Resonating Valence Bond Theory of Coupled Heisenberg Chains // *Phys. Rev. Lett.* **73**, 886 (1994).
96. H. J. Schulz. Phase diagrams and correlation exponents for quantum spin chains of arbitrary spin quantum number // *Phys. Rev.* **B 34**, 6372 (1986).
97. G. Sierra. The nonlinear sigma model and spin ladders // *J. Phys. A* **29**, 3299 (1996).
98. M. Oshikawa, M. Yamanaka, and I. Affleck. Magnetization Plateaus in Spin Chains: “Haldane Gap” for Half-Integer Spins // *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1984 (1997).

99. K. Totsuka. Magnetization plateau in the $S=1/2$ Heisenberg spin chain with next-nearest-neighbor and alternating nearest-neighbor interactions // Phys. Rev. **B 57**, 3454 (1998).
100. F. Mila. Ladders in a magnetic field: a strong coupling approach // Eur. Phys. J. B **6**, 201 (1998).
101. T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, and E. Swanson. Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders // Phys. Rev. **B47**, 3196 (1993).
102. S. Gopalan, T.M. Rice, and M. Sigrist. Spin ladders with spin gaps: A description of a class of cuprates // Phys. Rev. **B49**, 8901 (1994).
103. R. Noack, S. White, and D. Scalapino. Correlations in a Two-Chain Hubbard Model // Phys. Rev. Lett. **73**, 882 (1994).
104. M. Azzouz, L. Chen, and S. Moukouri. Calculation of the singlet-triplet gap of the antiferromagnetic Heisenberg model on a ladder // Phys. Rev. **B50**, 6233 (1994).
105. S. Larochelle and M. Greven. Susceptibilities and Spin Gaps of Weakly-coupled Spin Ladders // arXiv: 0310714 (2004).
106. Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando. A new homologous series $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ found in the SrO-CuO system treated under high pressure // J. Solid State Chem. **95**, 230 (1991).
107. M. Azuma, Z. Hiroi, and M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka. Observation of a Spin Gap in SrCu_2O_3 Comprising Spin-1/2 Quasi-1D Two-Leg Ladders // Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
108. K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, and M. Takano. Spin Gap Behavior in Ladder-Type of Quasi-One-Dimensional Spin ($S=1/2$) System SrCu_2O_3 // J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3222 (1994).
109. M. Azuma, M. Takano, and R.S. Eccleston. Disappearance of the Spin Gap in a Zn-Doped 2-Leg Ladder Compound $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ // J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 740 (1998).

110. D.C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, A.V. Mahajan, and L.L. Miller. Magnetic Susceptibilities of Spin-1/2 Antiferromagnetic Heisenberg Ladders and Applications to Ladder Oxide Compounds // arXiv: 0001147 (2000).
111. K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Ueda, T. Nagata, and J. Akimitsu, Spin gap and dynamics in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ comprising hole-doped two-leg spin ladders: Cu NMR study on single crystals // Phys.Rev. **B57**, 11533 (1998).
112. K. Ishida, Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, S. Matsumoto, M. Azuma, Z. Hiroi, and M. Takano. Spin correlation and spin gap in quasi-one-dimensional spin-1/2 cuprate oxides: A ^{63}Cu NMR study // Phys. Rev. **B53**, 2827 (1996).
113. J.-C. Bouloux and J. Galy. Alkaline-Earth Hypovanadates - Structural Evolution Of CAV-NO-2N+1 SERIES (N=1,2,3,4) // J. Solid State Chem. **16**, 385 (1976).
114. H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda, and H. Yasuoka. Observation of Spin Gap in CaV_2O_5 by NMR // J.Phys. Soc. Jpn. **65**, 2397 (1996).
115. M. Onoda and N. Nishiguchi. Crystal structure and spin gap state of CaV_2O_5 // J. Solid State Chem. **127**, 359 (1996).
116. J.-C. Bouloux and J. Galy. Magnesium Hypovanadates, MgVO_3 and MgV_2O_5 – Crystal-Structure Of MgVO_3 // J. Solid State Chem. **16**, 393 (1976).
117. M. Isobe, Y. Ueda, K. Takizawa, and T. Goto. Observation of a Spin Gap in MgV_2O_5 from High Field Magnetization Measurements // J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 755 (1998).
118. P. Millet, C. Satto, J. Bonvoisin, B. Normand, K. Penc, M. Albrecht, and F. Mila. Magnetic properties of the coupled ladder system MgV_2O_5 // Phys. Rev. **B57**, 5005 (1998).

119. I. Radosavljevic, J.S.O. Evans, and A.W. Sleight. Synthesis and structure of bismuth copper vanadate, BiCu_2VO_6 // J. Solid State Chem. **141**, 149 (1998).
120. T. Masuda, A. Zheludev, H. Kageyama, and A.N.Vasiliev. BiCu_2VO_6 : A new narrow-band spin-gap material // Europhys. Lett. **63**, 757 (2003).
121. E. Manousakis. The spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides // Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).
122. H.T. Diep. Frustrated Spin Systems (Singapore, World Scientific Publishing, 2004).
123. P.W. Anderson. Resonating valence bonds: A new kind of insulator? // Materials Research Bulletin **8**, 153 (1973).
124. A.A. Nersesyan and A.M. Tsvelik. Spinons in more than one dimension: Resonance valence bond state stabilized by frustration // Phys. Rev. **B 67**, 024422 (2003).
125. N. Shannon, T. Momoi, and P. Sindzingre. Nematic Order in Square Lattice Frustrated Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. **96**, 027213 (2006).
126. N. Shannon, K. Penc, P. Thalmeier, B. Schmidt. Finite temperature properties and frustrated ferromagnetism in a square lattice Heisenberg model // Eur. Phys. J. **B 38**, 599 (2004).
127. B. Schmidt and P. Thalmeier, Nic Shannon. Magnetocaloric effect in the frustrated square lattice J_1 - J_2 model // arXiv: 0705.3094v2 (2007).
128. P. Chandra, B. Doucot. Possible spin-liquid state at large S for the frustrated square Heisenberg lattice // Phys. Rev. **B 38**, 9335 (1988).
129. N. Read and S. Sachdev. Valence-bond and spin-Peierls ground states of low-dimensional quantum antiferromagnets // Phys. Rev. Lett. **62**, 1694 (1989).
130. P. Chandra, P. Coleman and A. I. Larkin. Ising transition in frustrated Heisenberg models // Phys. Rev. Lett. **64**, 88 (1990).
131. X. G. Wen, Frank Wilczek, and A. Zee. Chiral spin states and superconductivity // Phys. Rev. **B 39**, 11413 (1989).

132. P. Sindzingre. Spin-1/2 frustrated antiferromagnet on a spatially anisotropic square lattice: Contribution of exact diagonalizations // *Phys. Rev. B* **69**, 094418 (2004).
133. O. A. Starykh, L. Balents. Dimerized Phase and Transitions in a Spatially Anisotropic Square Lattice Antiferromagnet // *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127202 (2004).
134. A. M. Tsvelik. Confinement and deconfinement of spinons in a frustrated spin-1/2 Heisenberg model // *arXiv: 0404541v2* (2004).
135. S.I. Troyanov, I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, Yu. M. Korenev. Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and β -Modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ // *Z. anorg. allg. Chem.* **621**, 1261 (1995).
136. L. Berger, S.A. Friedberg, J.T. Schriempf. Magnetic Susceptibility of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at Low Temperature // *Phys. Rev.* **132**, 1057 (1963).
137. R. Zibaseresht, R.M. Hartshorn. Hexaaquacopper(II) dinitrate: absence of Jahn-Teller distortion // *Acta Crystallographica E* **62**, 19 (2006).
138. B. Morosin. The crystal structure of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica B* **26**, 1203 (1970).
139. B.E. Myers, L. Berger, S.A. Friedberg. Low-Temperature Magnetization of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Appl. Phys.* **40**, 1149 (1969).
140. S.A. Friedberg, C.A. Raquet. The Heat Capacity of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ at Low Temperatures // *J. Appl. Phys.* **39**, 1132 (1968).
141. K. Amaya, Y. Tokunaga, R. Yamada, Y. Ajiro and T. Haseda. Paramagnetic relaxation and Adiabatic Cooling In $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Lett.* **28A**, 732 (1969).
142. K. Amaya, N. Yamashita. Adiabatic Magnetization Cooling in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ by Pulsed Magnetic Field // *J. Phys. Soc. Jap.* **42**, 24 (1977).
143. M.W. van Tol, L.S.J.M. Henkens, N.J. Poulis. High-Field Magnetic Phase Transition in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Rev. Lett.* **27**, 739 (1971).

144. M.W. van Tol, K.M. Diederix, N.J. Poulis. Specific-heat and NMR Of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ At High-Field Phase-Transition // *Physica* **64**, 363 (1973).
145. J.C. Bonner, S.A. Friedberg, H. Kobayashi. // *Proc. 12 Int. Conf. On Low temperature physics*, Tokyo, 691 (1971).
146. K.M. Diederix, J.P. Groen, L.S.J.M. Henkens, T.O. Klaassen, N.J. Poulis. An Experimental Study On The Magnetic Properties Of The Singlet Ground-State System In $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ // *Physica B* **94**, 9 (1978).
147. J. Eckert, D.E. Cox, G. Shirane, S.A. Friedberg, H. Kobayahi. Magnetic ordering in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{D}_2\text{O}$ // *Phys. Rev. B* **20**, 4596 (1979).
148. L. Berger and S.A. Friedberg. Low-Temperature Magnetic Susceptibilities of the Hydrated Nickel Nitrates // *Phys. Rev.* **136**, A158 (1964).
149. B. Ribar, N. Milinski. The crystal structure of nickel nitrate dihydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ // *Z. Fur Kristallogr.* **144**, 126 (1976).
150. C. Starr, F. Bitter, and A. R. Kaufmann. The Magnetic Properties of the Iron Group Anhydrous Chlorides at Low Temperatures. I. Experimental // *Phys. Rev.* **58**, 977 (1940).
151. M. K. Wilkinson, J. W. Cable, E. O. Wollan, and W. C. Koehler. Neutron Diffraction Investigations of the Magnetic Ordering in FeBr_2 , CoBr_2 , FeCl_2 , and CoCl_2 // *Phys. Rev.* **113**, 497 (1959).
152. L. Landau. Possible explanation of the dependence on the field of the susceptibility at low temperatures // *Physik. Z. Sowjetunion* **4**, 675 (1933).
153. S. Yomosa. Statistical Mechanics of Antiferromagnetic Layer Crystal, FeCl_2 // *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1068 (1960).
154. V.A. Shmidt and S.A. Friedberg. Metamagnetism of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Rev. B* **1**, 2250 (1970).
155. K. Motizuki. Metamagnetism of Methylamine Chrome Alum // *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 759 (1959).

156. R. Bidaux, P. Carrara and B. Vinet. Antiferromagnetism in a Magnetic Field. 1. Treatment of Molecular Field // J. Phys. Chem. Solids **28**, 2453 (1967).
157. L. G. Plogar and S.A. Friedberg. Low Temperature Heat Capacity of the Metamagnet $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. **B 4**, 3110 (1971).
158. J. H. Van Vleck. The Influence of Dipole-Dipole Coupling on the Specific Heat and Susceptibility of a Paramagnetic Salt // J. Chem. Phys. **5**, 320 (1937).
159. C. Domb, A. R. Miedema. Chapter VI Magnetic Transitions // Progr. Low Temp. Phys. **4**, 296 (1964).
160. B. Morosin, T. Haseda. Crystal structure of the beta-form of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_4$ // Acta Crystallographica B **35**, 2856 (1979).
161. T. Haseda and M. Date. The Paramagnetic Susceptibility of Some Nickel Salts // J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 175 (1958).
162. F. Bigoli, A. Braibanti, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini. The crystal structures of nitrates of divalent hexaquocations. III. Hexaquonickel nitrate // Acta Crystallographica B **27**, 1427 (1971).
163. R. B. Janes. Magnetic Susceptibilities of Salts of the Iron Group Elements // Phys. Rev. **48**, 78 (1935).
164. A. Herweijer and S.A. Friedberg. Low-Temperature Specific Heat of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Antiferromagnetic Interactions // Phys. Rev. **B 4**, 4009 (1971).
165. T. Moriya. Theory of Magnetism of NiF_2 // Phys. Rev. **117**, 635 (1960).
166. K.O. Znamenkov, I.V. Morozov, and S.I. Troyanov. Synthesis and Crystal Structure of Copper(II) Nitrate Complexes $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$, and $\text{Ag}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ // Rus. J. Inorg. Chem. **49**, 172 (2004).
167. S.I. Troyanov, I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, and Yu.M. Korenev. Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and β -modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 1261 (1995).
168. M. Yehia, E. Vavilova, V. Kataev, R. Klingeler, O. Volkova, E. Lapsheva, V. Shutov, O. Savelieva, A.N. Vasiliev, B. Bücher. High field ESR study of the

new low dimensional $S = \frac{1}{2}$ system: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // J. Low. Temp. Phys. **159**, 96 (2010).

169. H. Benner, J.P. Boucher. Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds (Kluwer Academic, Dordrecht, 1990).

170. J.R. Pilbrow. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance (Clarendon Press, Oxford, 1990); А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, том 1. (Издательство Мир, Москва, 1972).

171. P.M. Richards and M.B. Salamon. Exchange narrowing of electron spin resonance in a two-dimensional system // Phys. Rev. **B 9**, 32 (1974).

172. Д.Г. Келлерман. Магнетохимия (Екатеринбург, Уральский Государственный Университет имени А.М. Горького, 2008).

173. G. Giester, Ch.L. Lengauer, M. Wildner and J. Zemann. Investigation of anhydrous metal(II) nitrates. I. Syntheses and crystal structures of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, with a stereochemical discussion // Z. Kristallogr. **223**, 408 (2008).

174. D. Weigel, B. Imelik, M. Prettre. Préparation et détermination des structures des nitrates anhydres de métaux bivalents // Bull. Soc. Chim. Fr. 2600 (1964).

175. I. Yamada, H. Fujii, and M. Hidaka. Experimental evidence of the Dzyaloshinsky-Moriya antisymmetric exchange interaction in the one-dimensional Heisenberg antiferromagnet KCuF_3 : EPR measurements // J. Phys.: Condens. Matter **1**, 3397 (1989).

176. M.V. Eremin, D.V. Zakharov, H.-A. Krug von Nidda, R.M. Eremina, A. Shuvaev, A. Pimenov, P. Ghigna, J. Deisenhofer, and A. Loidl. Dynamical Dzyaloshinsky-Moriya Interaction in KCuF_3 // Phys. Rev. Lett. **101**, 147601 (2008).

177. I. Yamada, M. Nishi, and J. Akimitsu. Electron paramagnetic resonance governed by the Dzyaloshinsky-Moriya antisymmetric exchange interaction in CuGeO_3 // J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2625 (1996).

178. M. Lohmann, H.-A. Krug von Nidda, M.V. Eremin, A. Loidl, G. Obermeyer, and S. Horn. Charge Order in NaV_2O_5 Studied by EPR // Phys. Rev. Lett. **85**, 1742 (2000).
179. S. Moukouri. Renormalization-group method for weakly coupled quantum chains: Application to the spin-1/2 Heisenberg model // Phys. Rev. **B 70**, 014403 (2004).
180. P. Sindzingre. Spin-1/2 frustrated antiferromagnet on a spatially anisotropic square lattice: Contribution of exact diagonalizations // Phys. Rev. **B 69**, 094418 (2004).
181. O.A. Starykh and L. Balents. Dimerized Phase and Transitions in a Spatially Anisotropic Square Lattice Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett. **93**, 127202 (2004).
182. H.-H. Hung, C.-D. Gong, Y.-C. Chen, and M.-F. Yang. Search for quantum dimer phases and transitions in a frustrated spin ladder // Phys. Rev. **B 73**, 224433 (2006).
183. E.H. Kim, O. Legeza, and J. Solyom. Topological order, dimerization, and spinon deconfinement in frustrated spin ladders // Phys. Rev. **B 77**, 205121 (2008); G.-H. Liu, H.-L. Wang, and G.-S. Tian. Existence of dimerized phases in frustrated spin ladder models // Phys. Rev. **B 77**, 214418 (2008).
184. T. Hikihara and O.A. Starykh. Phase diagram of the frustrated spin ladder // Phys. Rev. **B 81**, 064432 (2010).

Список публикаций:

1. О.С. Волкова, И.В. Морозов, Е.А. Лапшева, В.В. Шутов, А.Н. Васильев, Р. Клингелер, Б. Бюшнер. Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Письма в ЖЭТФ **89**, 98 – 102 (2009).
2. M. Yehia, E. Vavilova, V. Kataev, R. Klingeler, O. Volkova, E. Lapsheva, V. Shutov, O. Savelieva, A. N. Vasiliev, B. Bücher. High field ESR study of the new low dimensional $S = 1/2$ system: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // J. Low. Temp. Phys. **159**, 96 – 100 (2010).
3. O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, E. Lapsheva, P. Shinzingre, O. Cépas, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Bücher, and A. Vasiliev. Realization of the Nersesyan-Tsvelik model in $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ // Phys. Rev. B **82**, 054413 (2010).

Труды конференций:

1. O. Volkova, I. Morozov, E. Lapsheva, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, V. Shutov, A.N. Vasiliev. Long - range magnetic order in quasi – one – dimensional copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Orbital 2007 6th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides, October 10-11, Stuttgart, Germany, 2007, p. 80.
2. O. Volkova, I. Morozov, E. Lapsheva, V. Shutov, R. Klingeler, B. Buchner, A. Vasiliev. Thermodynamic properties of new quasi – one dimensional cuprate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-25, Moscow, 2008, p. 681.
3. O. Volkova, E. Lapsheva, V. Shutov, O. Savelieva, I. Morozov, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner. New low – dimensional transition metal based nitrates // International Conference on Quantum transport and fluctuations at nanoscale, September 1 – 5, Montenegro, 2008, p. 20.
4. Е.Н. Лапшева, В.В. Шутов. Синтез и термодинамические свойства новых нитратов переходных элементов // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 13 – 18 апреля, Москва, 2009.
5. A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, V.V. Shutov, E.A. Lapsheva, I.V. Morozov, R. Klingeler, and B. Bücher. Magnetic order in copper nitrate monohydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Joint European Japanese conference: Frustration In Condensed Matter, May 12-15, Lyon, 2009, PS-71.
6. O. Volkova, V. Shutov, E. Lapsheva, I. Morozov, A. Vasiliev, M. Yehia, V. Kataev, O. Kataeva, R. Klingeler, B. Bücher, P. Sindzingre, and O. Cépas. Disordered ground state in low dimensional $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ // Joint European Japanese conference: Frustration In Condensed Matter, May 12-15, Lyon, 2009, PS-72.
7. V.V. Shutov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, E.A. Lapsheva, I.V. Morozov, N. Leps, R. Klingeler, B. Büchner, M. Yehia, V.E. Kataev. Spin-liquid

- behavior in $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ // XXXV Совещание по физике низких температур, 29 сентября – 2 октября, Черноголовка, 2009, L50.
8. O. Volkova, V. Shutov, E. Lapsheva, I. Morozov, A. Vasiliev, M. Yehia, V. Kataev, O. Kataeva, R. Klingeler, B. Bücher, P. Sindzingre, and O. Cépas. Disordered magnetic ground State in $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ // European School on Magnetism, September 1 – 10, Timisoara, 2009.
 9. А.Н. Васильев, О.С. Волкова, Е.Н. Лапшева, И.В. Морозов, В.В. Шутов. Ближний и дальний магнитный порядок в нитратах никеля при низких температурах // 7-ая Курчатовская молодежная научная школа, 10 – 12 ноября, Москва, 2009, с. 317.
 10. В.В. Шутов. Новые низкоразмерные металлооксиды на основе нитратов меди и никеля // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 12 – 15 апреля, Москва, 2010, с. 225.
 11. V.V. Shutov, O.S. Volkova, E.N. Lapsheva, I.V. Morozov. Magnetic properties of $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ // IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2010, June 28 – July 2, Ekaterinburg, 2010, с. 350.
 12. O. Volkova, I. Morozov, V. Shutov, H. Miki, P. Sindzingre, O. Cépas, M. Yehia, V. Kataev, R. Klingeler, B. Bücher and A. Vasiliev. Spin Liquid Behavior in Low-Dimensional Magnetic Systems // 7th International Conference on Flow Dynamics, November 1 – 3, Sendai, Japan, 2010, p. 400.

Благодарности.

В заключение, хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю Александру Николаевичу Васильеву, а также Волковой Ольге Сергеевне. Также выражаю огромную благодарность всем группам, сотрудничавшим с нашей лабораторией: Морозову Игорю Викторовичу и Лапшевой Екатерине Николаевне за синтез исследованных в работе образцов, Зверевой Елене Алексеевне и Савельевой Ольге Анатольевне за помощь в исследовании и интерпретации резонансных свойств. Отдельно хотелось бы поблагодарить наших зарубежных коллег: сотрудников Института Физики Твердого Тела, Дрезден, Владислава Катаева, Рюдигера Клингелера, Мухаммеда Йехиа, а также директора института профессора Бернда Бюхнера, французских теоретиков Оливье Сепаса и Филлипе Синдзайнгра, а также израильских: Эфрат Шимшони. Особенную благодарность выражаю сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости за участие, помощь и обсуждение результатов данной работы: Маркиной Марии Михайловне, Овченкову Евгению Анатольевичу, Волошок Татьяне Николаевне, Андрианову Андрею Владимировичу, Климову Константину Владимировичу, Васильчиковой Татьяне Михайловне, Гиппиусу Андрею Андреевичу, Волкову Денису Витальевичу, начальнику гелиевой станции Дымову Михаилу Дмитриевичу; всему профессорско-преподавательскому составу, а также моим родным и друзьям поддержавшим меня.