

# Эффекты локальной обменной анизотропии в четырехъядерном молекулярном комплексе симметрии $D_{4h}$

А.В. Журавлев

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: zhuravlev@fti.dn.ua*

Статья поступила в редакцию 16 января 2014 г., после переработки 7 августа 2014 г.,  
опубликована онлайн 27 января 2015 г.

Проведены исследования четырехъядерного молекулярного магнетика симметрии  $D_{4h}$  с локально-анизотропными обменными спин-спиновыми взаимодействиями с применением точной диагонализации. Спиновый гамильтониан кластера, содержащего четыре  $s = 1/2$  иона с изотропным ферромагнитным взаимодействием ближайших соседей, дополнен локальными взаимодействиями: Дзялошинского–Мория, обменной аксиальной и азимутальной анизотропией. Исследована эволюция уровней энергии с учетом симметрии кластера в зависимости от величин локальных параметров спинового гамильтониана. Рассмотрено влияние смешивания волновых функций на комплекс как с одинаковыми, так и с различными спиновыми состояниями уровней, принадлежащих различным мультиплетам (спиновое смешивание). Показано, что сильное спиновое смешивание в кластере симметрии  $D_{4h}$  может существовать только благодаря локальной азимутальной анизотропии.

Проведено дослідження чотириядерного молекулярного магнетика симетрії  $D_{4h}$  з локально-анізотропними обмінними спин-спіновими взаємодіями із застосуванням точної діагоналізації. Спіновий гамільтоніан кластера, що містить чотири  $s = 1/2$  іони з ізотропною феромагнітною взаємодією найближчих сусідів, доповнено локальними взаємодіями: Дзялошинського–Морія, обмінною аксіальною й азимутальною анізотропією. Досліджено еволюцію рівнів енергії з урахуванням симетрії кластера залежно від величин локальних параметрів спинового гамільтоніана. Розглянуто вплив змішування хвильових функцій на комплекс як з однаковими, так і з різними спіновими станами рівнів, що належать різним мультиплетам (спінове змішування). Показано, що сильне спінове змішування в кластері симетрії  $D_{4h}$  може існувати тільки завдяки локальній азимутальній анізотропії.

PACS: 75.10.Jm Квантовые спиновые модели;  
75.10.Dg Теория кристаллического поля и спиновые гамильтонианы;  
75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия;  
75.30.Gw Магнитная анизотропия;  
75.30.Wx Спиновый кроссовер;  
75.50.Xx Молекулярные магнетики.

Ключевые слова: молекулярный магнетизм, обменные взаимодействия (электронные), магнитная анизотропия, спиновый кроссовер, точная диагонализация.

## 1. Введение

В последние годы исследования полиядерных комплексов переходных металлов (спиновых кластеров) — комплексных молекулярных металл-органических соединений, имеющих магнитно-активное ядро с единицами–десятками парамагнитных ионов, — приобрели широкий размах. Магнитные центры, формирующие ядро

молекулярного спинового комплекса (МСК), могут образовывать довольно совершенные кольца (спиновые кольца), прямоугольные решетки (спиновые решетки) и другие структуры, обладающие рядом необычных магнитных свойств [1]. МСК, или спиновые кластеры, считаются весьма перспективными объектами наноспинтроники, основой для реализации молекулярных кубитов [2] и устройств управления спиновым транспортом [3–5].

Теоретические исследования [6–11] и эксперименты на МСК [5,12] обнаружили сильное влияние электронного транспорта на возбужденные состояния магнитной подсистемы, что закладывает хорошую основу их практического применения в устройствах спинтроники.

В спиновых комплексах присутствие анизотропных или антисимметричных взаимодействий может вызывать смешивание волновых функций системы с обменными или обменно-релятивистскими спин-спиновыми взаимодействиями (ОССВ). Эффекты, вызванные смешиванием спиновых состояний (спиновым смешиванием), обнаружены в экспериментальных исследованиях крутильного момента [13,14], теплоемкости молекулярных колец  $\text{Cr}_8$  [14] и  $\text{Fe}_6\text{Li}$  [15], времени спин-решеточной релаксации  $\text{Fe}_6\text{Li}$  [15], ступеней намагниченности ( $V_6$ ) [16], ЭПР переходов в  $\text{Cu}_6$  [14,17] и  $\text{Mn-}[3\times 3]$  [17,18], интенсивности пиков неупругого рассеяния нейтронов  $\text{Mn-}[3\times 3]$  [19] и  $\text{Cr}_8$  [18]. В спиновом кластере с изотропным ОССВ выполняется правило сохранения полного спинового момента системы. Влияние определенных анизотропных или антисимметричных взаимодействий нарушает это правило, вызывая спиновое смешивание и появление особенностей на экспериментальных зависимостях [14–19]. Подробный анализ в представлении неприводимых тензорных операторов (НТО) или эффективных спиновых гамильтонианов с применением теории возмущений [20–22] позволил описать магнитные свойства малых кластеров ( $\text{Mn-}[3\times 3]$ ,  $\text{Mn}_{12}$ ,  $\text{Fe}_8$ ,  $\text{Cu}_6$ ) и подробно изучить явления, связанные со спиновым смешиванием. Эффект смешивания спиновых состояний не обнаруживается в первом порядке теории возмущений, а зачастую и во втором. Объект изучения данной работы — четырехспиновый МСК — не подпадает под результаты ни одного из исследований спинового смешивания в [20–22].

Широко распространенный способ описания молекулярных магнетиков в рамках традиционного спинового гамильтониана с единой для всех ионов лабораторной системой координат, единым или альтернированным набором констант взаимодействий (условно назовем его «молекулярным» гамильтонианом) оказался неадекватным для ряда соединений, имеющих близкую к  $C_3$  симметрию ( $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Mn}_3$ ,  $\text{CrMn}_3$ ) и потребовал учета разориентации локальных осей для каждого иона или пары ионов [23–25]. Обнаружено, что локальные оси ионов  $\text{Mn(III)}$  при структурных искажениях некоторых комплексов  $\text{Mn}_3$  отклоняются от оси  $C_3$  [24]. С помощью квантовохимических расчетов (CASSCF) молекулярного комплекса  $\text{Dy}_3$  описаны неколлинеарные тороидальные состояния с киральной структурой локальных осей анизотропии [26,27]. Исследования нелинейного магнитооптического эффекта в  $\text{LiCoPO}_4$  позволили экспериментально обнаружить домены с тороидальным магнитным порядком [28]. Для одноосных магнетиков с тензорными взаимодействиями об-

наружено отклонение ориентации квадрупольноупорядоченных фаз, чувствительное к изменению взаимодействий в системе [29].

Микроскопическая модель в переменных локальных ОССВ с учетом инвариантности относительно операций молекулярной симметрии позволила записать гамильтонианы для групп симметрии  $T_d$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_{4v}$  и  $S_4$  [30]. Приведением гамильтониана в представлении локальных осей координат (далее — локально-анизотропного или микроскопического гамильтониана) к лабораторной, «молекулярной» системе координат через углы Эйлера с учетом симметрии комплекса получены ограничения на параметры локальных ОССВ и значения углов Эйлера. Количество независимых параметров локально-анизотропного гамильтониана сильно зависит от симметрии спинового комплекса и изменяется от 2 для  $T_d$  до 15 для  $S_4$  [30].

Четырехъядерные молекулярные комплексы, или спиновые тетрамеры (СТ), являются членами с минимальным четным числом спинов для семейств спиновых колец и спиновых решеток, что делает их очень привлекательными объектами для теоретических исследований и отработки методологии исследований спиновых кластеров (см. [22,31–43] и обзор [44]). Пионерские исследования СТ в 70-е годы позволили разработать эффективные методы анализа спиновых кластеров и описания возбужденных спиновых мультиплетов на основе НТО или эффективных гамильтонианов с использованием теории представлений группы вращений [32–37,39]. Подобные модели дают возможность использования локальных, микроскопических параметров спинового гамильтониана, но требуют корректного и строгого учета симметрии МСК [22,30,39]. В ряде работ результаты, полученные для некоторой группы симметрии, распространяются на СТ более высокой симметрии (при адаптации результатов для прямоугольного СТ к квадратному приравниваются константы обмена  $J_a$  и  $J_b$  и т.д.) [33–36]. Вопросы эволюции спиновых состояний и спинового смешивания остались за рамками [32–37] из-за необходимости решения первоочередных в пионерских исследованиях задач — вопросов формирования энергетических спектров и их видоизменения в СТ со слабо отклоняющимся от изотропного случая ОССВ (приближение сильного обмена). Теоретический аппарат работ [32–37] в основном ориентирован на анализ спектров ЭПР и применяется для анализа экспериментальных данных. К настоящему времени синтезировано большое количество соединений, содержащих четыре обменно-связанных иона ( $N = 4$ ):  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  [39,41–44]. Благодаря экспериментальным исследованиям данных СТ и в частности их теоретической интерпретации с использованием модифицированных методов [32–37] (с отказом от ограничений приближения сильного обмена) выявлена особая роль

эффектов смешивания состояний в магнетизме спиновых кластеров [20–22].

В настоящей работе проведено исследование спиновых состояний или, в общем случае, состава волновых функций  $s = 1/2$  спинового тетрамера симметрии  $D_{4h}$  (СТ-D4h) в переменных локальных ОССВ без ограниченной приближения сильного обмена. Для СТ-D4h благодаря его высокой симметрии, помимо изотропного обменного взаимодействия, сохраняются лишь три члена локально-анизотропного гамильтониана: взаимодействие Дзялошинского–Мория (ВДМ), локальные аксиальная и азимутальная (двухосная) составляющие анизотропии [30]. Во втором разделе обсуждается вид гамильтониана в представлении локальных систем координат. Приводятся результаты, необходимые для дальнейшего анализа свойств СТ-D4h с локальными ОССВ. Влияние на энергетические спектры и спиновые состояния СТ-D4h локальных аксиальной и азимутальной составляющих анизотропии, приведены в разд. 3, ВДМ — в разд. 4. В разд. 5 обсуждаются полученные результаты. Основное внимание в работе уделяется возможности проявления смешивания спиновых состояний.

## 2. Спиновый гамильтониан в представлениях лабораторной и локальных систем координат

Набор спин-спиновых взаимодействий молекулярного комплекса, являющийся в общем случае тензорным, можно разложить с учетом членов второго порядка на диагональную составляющую (симметричное ОССВ) и вклад, не содержащий диагональных компонент (антисимметричное ОССВ,  $\hat{H}_{as}$ ). Первое принято разделять на изотропное взаимодействие ( $\hat{H}_{is}$ ), аксиальную ( $\hat{H}_{ax}$ ) и двухосную (ромбическую) ( $\hat{H}_{th}$ ) составляющие анизотропии:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \hat{H}_{is} + \hat{H}_{ax} + \hat{H}_{th} + \hat{H}_{as}. \quad (1)$$

В (1) все  $\hat{H}_i$  ( $i$  — индекс вида ОССВ) выписаны в некоторой лабораторной, «молекулярной» системе координат (с.к.) с осями  $x, y, z$ . Допустим наличие локальных осей ОССВ, направления которых в общем случае различны для каждой из связей комплекса и каждого вида взаимодействия:

$$\tilde{x}_i^{(k)}, \tilde{y}_i^{(k)}, \tilde{z}_i^{(k)}, \quad (2)$$

где  $k$  — индекс связи между ионами  $k$  и  $k+1$  ( $k = 1-4$ ). Разориентация осей локальных систем координат (л.с.к.)  $\tilde{x}_i^{(k)}, \tilde{y}_i^{(k)}, \tilde{z}_i^{(k)}$  относительно «молекулярной» с.к. описывается углами Эйлера [45]. Три вращения описывают повороты: 1-е — относительно  $z$  на угол  $\varphi$ , 2-е — относительно повернутой (вторичной) оси  $x$  на угол  $\theta$  и 3-е — относительно вторичной оси  $z$  на угол  $\psi$ . В СТ-D4h оси  $\tilde{z}_i^{(k)}$  совпадают и перпендикулярны

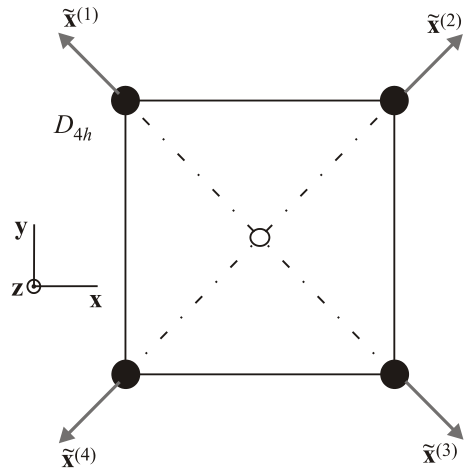


Рис. 1. Четырехъядерный молекулярный комплекс симметрии  $D_{4h}$ : стрелки — направления локальных осей азимутальной анизотропии  $\tilde{x}^{(k)}$ ; оси аксиальной анизотропии  $\tilde{z}^{(k)} = z$  перпендикулярны плоскости рисунка;  $x, y, z$  — оси лабораторной («молекулярной») системы координат.

плоскости квадрата ( $\tilde{z}_i^{(k)} \parallel z$ ), а  $\tilde{x}_i^{(k)}$  ориентированы вдоль его диагоналей (рис. 1).

Микроскопический или локально-анизотропный гамильтониан содержит аналогичные (1) составляющие

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \hat{H}_{is} + \hat{H}_{ax} + \hat{H}_{az} + \hat{H}_{as}, \quad (3)$$

где все  $\hat{H}_i$  описывают локальные ОССВ и зависят от ориентации осей  $\tilde{x}_i^{(k)}, \tilde{y}_i^{(k)}$  и  $\tilde{z}_i^{(k)}$ .

Вид каждого слагаемого (3) зависит от группы симметрии СТ [30]. Для группы  $D_{4h}$  углы  $\theta$  и  $\psi$  равны 0. Оси  $\tilde{x}_i^{(k)}$  ориентированы под углом  $\varphi = \pi/4$  по отношению к направлению текущей связи  $k$  —  $(k+1)$ , каждая последующая ось  $\tilde{x}_i^{(k+1)}$  развернута на  $\pi/2$  по отношению к предыдущей (рис. 1). Для практических целей все члены  $\hat{H}$  (3) необходимо привести к «молекулярной» с.к. с учетом симметрии тетрамера путем преобразования через углы Эйлера в «пассивной» интерпретации [45]. Для СТ с симметрией от  $T_d$  до  $S_4$  члены гамильтониана (3) примут вид [30]

$$\hat{H}_{is} = \sum_{k=1}^4 \tilde{J}^{(k)} \hat{s}^{(k)} \hat{s}^{(k+1)}, \quad (4)$$

$$\hat{H}_{ax} = \sum_{k=1}^4 \tilde{J}_{zz}^{(k)} \hat{s}_z^{(k)} \hat{s}_z^{(k+1)}, \quad (5)$$

$$\hat{H}_{az} = \sum_{k=1}^4 (-1)^{(k+1)} \tilde{J}_{xy}^{(k)} (\hat{s}_x^{(k)} \hat{s}_x^{(k+1)} - \hat{s}_y^{(k)} \hat{s}_y^{(k+1)}), \quad (6)$$

$$\hat{H}_{DM} = \sum_{k=1}^4 (\hat{\mathbf{s}}^{(k)} \times \hat{\mathbf{s}}^{(k+1)}) \times [d_z^{(k)} \mathbf{z} + \mathbf{d}_\perp \sin(k\pi/2) + (\mathbf{z} \times \mathbf{d}_\perp) \cos(k\pi/2)], \quad (7)$$

где суммирование выполняется по узлам комплекса  $k$  (связям ближайших соседей),  $\hat{\mathbf{s}}^{(k)}$  — спиновые операторы,  $\hat{\mathbf{s}}^{(k)} = \hat{s}_x^{(k)} \mathbf{x} + \hat{s}_y^{(k)} \mathbf{y} + \hat{s}_z^{(k)} \mathbf{z}$ , единичные векторы  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$  соответствуют направлениям осей лабораторной системы координат, связанной со спиновым комплексом (рис. 1). Константы взаимодействий в (4)–(7) являются компонентами тензора локальных обменных спин-спиновых взаимодействий и описывают:  $\tilde{J}^{(k)}$  — изотропное взаимодействие,  $\tilde{J}_{zz}^{(k)}$  и  $\tilde{J}_{xy}^{(k)}$  — аксиальную и азимутальную (двухосную) анизотропию. Антисимметричный обмен в данном случае представлен взаимодействием Дзялошинского–Мория, зависимость которого от номера узла  $k$  теперь локализована только в функциях синуса и косинуса, а  $d_z$  и  $\mathbf{d}_\perp = d_x \mathbf{x} + d_y \mathbf{y}$  — константы.

Ограничения, накладываемые на спиновую систему, благодаря эквивалентности ее состояний при допустимых симметрией преобразованиях упрощают выражения (4)–(7). Изотропное взаимодействие, в общем случае имеющее локальную составляющую, в СТ-D4h неизменно по комплексу, так же как аксиальная анизотропия и ВДМ [30]:

$$\tilde{J}^{(k)} = J_0, \quad \tilde{J}_{zz}^{(k)} = -\Lambda_{ax}, \quad \tilde{J}_{xy}^{(k)} = \Lambda_{az}, \quad \tilde{\mathbf{d}}_\perp = 0, \quad \tilde{\mathbf{d}}^{(k)} = d_z \mathbf{z}.$$

Переменной, действительно имеющей локальный характер в СТ-D4h, является только угол ориентации осей  $\tilde{\mathbf{x}}_i^{(k)}$  локальной азимутальной анизотропии с одинаковой для всех пар ионов величиной  $\Lambda_{az}$ . Три независимых параметра (4)–(7),  $\Lambda_{ax}$ ,  $\Lambda_{az}$  и  $d_z$ , нормируются на константу изотропного обменного взаимодействия ближайших соседей  $J_0$ , т.е. результаты работы приводятся в безразмерных «энергетических» единицах.

Исследование гамильтониана (3) осуществляется в гильбертовом пространстве  $\mathcal{H}$ , связанном с полным набором так называемых изинговских спиновых конфигураций

$$|m_1^{(\gamma)} m_2^{(\gamma)} m_3^{(\gamma)} m_4^{(\gamma)}\rangle \quad (8)$$

с  $m_i^\gamma = \pm 1/2$ ,  $\gamma \leq 24$ . Последовательности (8) обозначаются как  $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$  и т.д.

При точной диагонализации гамильтониана (3) каждое микроскопическое состояние системы описывается собственным значением ( $E_n$ ) и собственным вектором ( $\mathbf{W}_n$ ). Последние позволяют получить среднеквадратичные спины  $\langle M_n^2 \rangle$  для каждого  $E_n$ ,  $0 \leq \langle M_n^2 \rangle \leq 4$ ;  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  — состояния с  $M_n = 0, \pm 1, \pm 2$ . Учет степени вырождения  $\Gamma_V$  уровней  $E_V$  изменяет ограничения для среднеквадратичных спинов:

$$\langle M_V^2 \rangle = \sum_n \langle M_{V,n}^2 \rangle.$$

В точках пересечения уровней степени вырождения изменяются, поэтому далее подразумеваются  $\Gamma_V$  при исключении точек кроссовера.

### 3. Тетрамер с локальными аксиальной и азимутальной составляющими анизотропии

Четырехъядерный комплекс симметрии  $D_{4h}$  в представлении локально-анизотропного гамильтониана (3) с аксиальной анизотропией имеет те же свойства, что и в представлении «молекулярного» гамильтониана, т.к. локальные оси  $\tilde{\mathbf{z}}_i^{(k)}$  совпадают с осью  $\mathbf{z}$  «молекулярной» с.к. [30],  $\Lambda_{ax} = J_{zz}$ . Рассмотрим энергетический спектр аксиально-анизотропного СТ-D4h, останавливаясь на моментах, актуальных для дальнейшего исследования. Описание СТ традиционно [32–39] выполняется в терминах мультиплетов спиновой системы изотропным ОССВ (ИОССВ), представленных для ферромагнитного тетрамера уровнями с энергией (кратностью вырождения)

$$E_{\tilde{S}=2} = 1(5), \quad E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)} = 0(6), \quad E_{\tilde{S}=1}^{(3)} = 1(3), \\ E_{\tilde{S}=0}^{(1)} = 0(1), \quad E_{\tilde{S}=0}^{(2)} = 2(1). \quad (9)$$

Наиболее общая черта энергетического спектра при наличии аксиальной анизотропии (см. рис. 2(a)) — расщепление мультиплетов с ИОССВ на состояния с

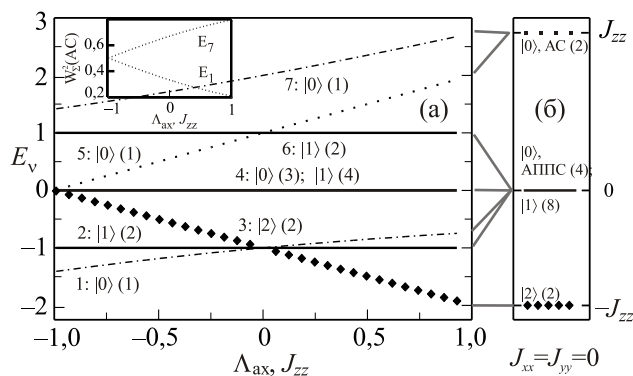


Рис. 2. Уровни энергии (цифры у линий — номера уровней), спиновые состояния (в поугловых скобках) и степень вырождения уровней (в круглых скобках) спинового тетрамера под воздействием аксиальной анизотропии,  $\Lambda_{ax} = J_{zz}$  (а). Уровни энергии и состояния изинговской системы,  $J_{xx} = J_{yy} = 0$ ,  $J_{zz}^{(2)} = 0$  (б). Спиновые состояния:  $|2\rangle$  ( $\blacklozenge$ ),  $|1\rangle$  (—),  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  (—); прочие линии —  $|0\rangle$ , в том числе антипараллельные спиновые конфигурации ( $\cdots$ ), антипараллельные пары спинов ( $- - -$ ), совокупность АС и АППС ( $- \cdot - \cdot -$ ). На вставке: вероятность присутствия АС последовательностей спинов на уровнях  $E_1$  и  $E_7$ .

различным  $|M|$  [32–38], с исключением для уровня  $E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)}$  (обменно-орбитальный мультиплет  ${}^3E$ ) [36,37].

Интересную особенность спектра на рис. 2(а) представляют верхний и нижний синглеты —  $E_{\tilde{S}=2, M=0}^{(2)}$  и  $E_{\tilde{S}=0}^{(2)}$  ( $\nu = 1, 7$ ) с нелинейной зависимостью от  $\Lambda_{ax}$ :

$$E_{1,7} = -\frac{1}{2}(J_0 - \Lambda_{ax}) \pm \sqrt{2J_0^2 + (1/4)(J_0 - \Lambda_{ax})^2}. \quad (10)$$

Сочетание точной диагонализации и симметрично-го анализа позволяет рассматривать спиновую систему с изменением параметра аксиальной анизотропии в широком интервале величин. При  $\Lambda_{ax} = -1$  (планарное ОССВ) верхний и нижний синглеты спектра имеют сходную структуру волновых функций: суммарные вероятности присутствия последовательностей антипараллельных спинов (АС,  $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$  и  $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ ) и антипараллельных пар параллельных спинов (АППС,  $|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$ ,  $|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$  и  $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ ) равны и составляют по 0,5 (вставка на рис. 2). Далее, при увеличении  $\Lambda_{ax}$  вплоть до +1 растущая аксиальная анизотропия подавляет присутствие АС конфигураций на  $E_1$  и обеспечивает его рост на  $E_7$ .

Комплементарное изменение  $W_{\Sigma}^2$  (АС) и  $W_{\Sigma}^2$  (АППС) при постоянстве их сумм по  $E_1$  и  $E_7$  (вставка на рис. 2) является следствием сильного смешивания волновых функций состояний  $|0\rangle$  (далее — смешивания состояний [38]), подобного спиновому смешиванию. Отличие состоит в том, что связаны состояния с одинаковым  $M$ . Изменение состава волновых функций на  $E_1$  и  $E_7$  приводит к изменению их зависимости от  $\Lambda_{ax}$  в дальнейшем, т.е. изменению наклона  $E_{\nu}(\Lambda_{ax})$ . Рост одноосной анизотропии приближает спиновую систему к изинговскому пределу с тремя уровнями энергии (рис. 2(б)) и локализацией АС состояний только на верхнем уровне спектра, а АППС — только на среднем.

Для локальной азимутальной анизотропии (ЛАА) в СТ-D4h оси л.с.к. ориентированы вдоль диагоналей квадрата, представляющего спиновый комплекс (рис. 1). То есть наличие локальных ромбических искажений, оси которых, как правило, не совпадают, исключает возможность его описания с помощью «молекулярного» гамильтониана (1). ЛАА вызывает смешивание спиновых состояний СТ-D4h двух уровней энергетического спектра  $\nu = 1, 5$  ( $E_{\tilde{S}=2, M=0}^{(2)}$  и  $E_{\tilde{S}=0}^{(1)}$  при  $\Lambda_{az} = 0$ ). Энергии  $E_1$  и  $E_5$  нелинейно зависят от азимутальной анизотропии (рис. 3(а)):

$$E_{1,5} = \frac{1}{2}J_0 \pm \frac{1}{2}\sqrt{J_0^2 + 8\Lambda_{az}^2}. \quad (11)$$

Величины среднеквадратичных спинов  $\langle M_{\nu}^2 \rangle$  синглетов  $\nu = 1, 5$  отклоняются от целочисленных значений из-за смешивания состояний  $|0\rangle$  и  $|2\rangle$  при отклонении  $\Lambda_{az}$  от 0 и далее плавно изменяются (рис. 3(б)). Уровни

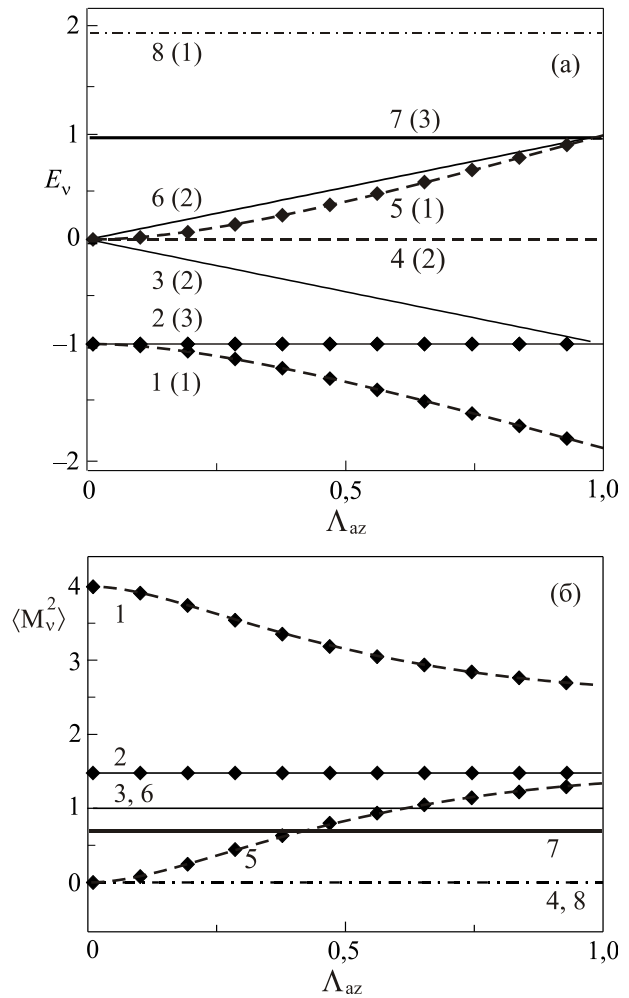


Рис. 3. Влияние локальной азимутальной анизотропии на энергетический спектр (а) и спиновые состояния (б) изотропного СТ-D4h. Цифры у линий — номера уровней, в скобках — степень вырождения уровней. Обозначения линий соответствуют рис. 2.

$E_1$  и  $E_5$  нельзя записать в виде обменных мультиплетов (9). Нецелочисленные спины уровней  $\nu = 2$  и  $7$  — результат среднеквадратичного усреднения (например,  $\nu = 2$  (4):  $\langle M_2^2 \rangle = (1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 2^2)/4 = 1,5$ ).

Совместное влияние аксиальной анизотропии и ЛАА в целом характеризуется наложением эффектов обеих составляющих [32–37]. Исключение составляют уровни  $E_1$  и  $E_7$  со спиновым смешиванием, для которых это влияние имеет более сложный вид (рис. 4(а)):

$$E_{1,7} = -\frac{1}{2}(J_0 - \Lambda_{ax}) \pm \sqrt{(1/4)(J_0 - \Lambda_{ax})^2 + 2\Lambda_{az}^2}. \quad (12)$$

Зависимости среднеквадратичных спинов уровней при небольшой аксиальной анизотропии не претерпевают существенных изменений относительно случая  $\Lambda_{ax} = 0$ .

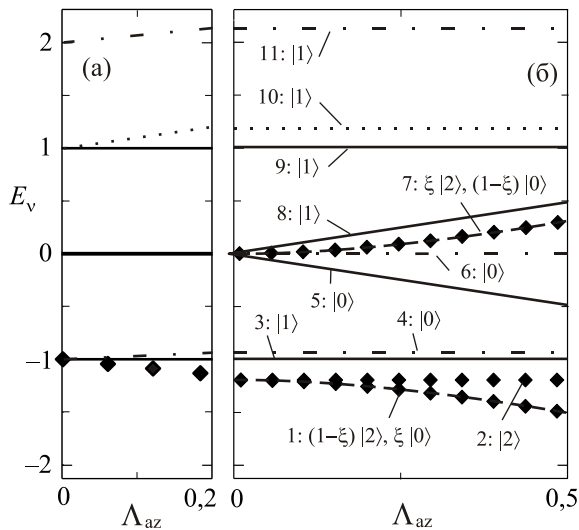


Рис. 4. Влияние на энергетический спектр СТ-D4h аксиальной анизотропии при  $\Lambda_{az} = 0$  (а) и локальной азимутальной анизотропии при  $\Lambda_{ax} = 0,2$  (б). Цифры у линий — номера уровней, в полуугловых скобках — спиновые состояния;  $\xi$  — степень примеси волновых функций с другим спином. Обозначения линий соответствуют рис. 2.

#### 4. Тетрамер с взаимодействием Дзялошинского–Мория

Локальное взаимодействие Дзялошинского–Мория в виде (7) в СТ-D4h имеет только одну компоненту вектора Дзялошинского,  $d_z$ , при неизменной его величине и знаке для всех пар ионов [30].

Совпадение локальных осей ВДМ, как и в случае аксиально-анизотропного СТ-D4h, приводит к отсутствию локальных эффектов и спинового смешивания. ВДМ отделяет от триплета  $E_{\tilde{S}=1}^{(3)} = 1$  уровень  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(3)}$  ( $\nu = 7$ ) (рис. 5), а от  $E = 0$  изотропного СТ — уровни  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  ( $\nu = 2, 5$ ) [37]. Синглеты  $E_{\tilde{S}=0}^{(1)}$  и  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(3)}$  ( $\nu = 3, 7$ ) имеют нелинейную зависимость от  $d_z$  (рис. 5)

$$E_{3,7} = -\frac{1}{2}J_0 \pm \sqrt{(1/4)J_0^2 + 2d_z^2}. \quad (13)$$

При  $d_z > 1$   $E_3$  становится основным состоянием системы вместо квинтета  $E_{\tilde{S}=2}^{(3)} = -1$ , т.е. в СТ-D4h происходит спиновый кроссовер  $M = 2 \rightarrow M = 0$ .

Спиновое смешивание в СТ-D4h отсутствует, но уровни  $\nu = 3, 7$  демонстрируют смешивание состояний с  $M = 0$ . На  $E_{\tilde{S}=0}^{(1)}$  ( $\nu = 3$ ) вероятности  $W_{\Sigma}^2(AC) = 0$ ,  $W_{\Sigma}^2(АППС) = 1$ , тогда как при  $d_z = 1$  вероятности каждой из индивидуальных конфигураций  $|0\rangle$  равны  $1/6$ . То есть доля АС в составе  $E_3$  растет с увеличением  $d_z$ , а доля АППС соответственно уменьшается. Эволюция волновых функций на  $E_3$  и  $E_7$  противоположна.

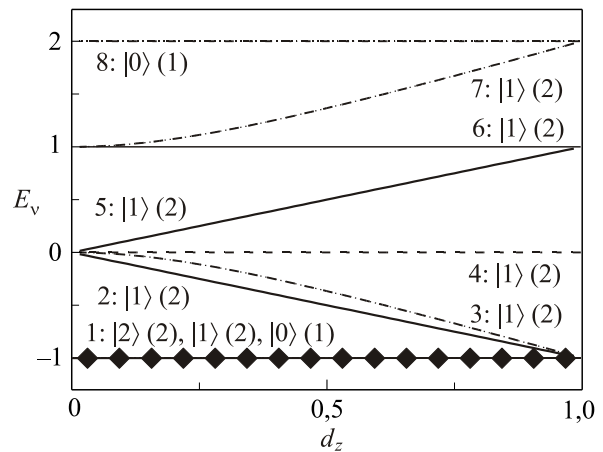


Рис. 5. Уровни энергии (цифры у линий — номера уровней), спиновые состояния (в полуугловых скобках) и степень вырождения уровней (в скобках) СТ-D4h с взаимодействием Дзялошинского–Мория. Обозначения соответствуют рис. 2.

Рассмотрим совместное влияние ВДМ, аксиальной и локальной азимутальной анизотропии. Так как речь идет о точной диагонализации, используем схему расщепления «аксиальная анизотропия – азимутальная – ВДМ», что позволяет продолжить рис. 4.

Примечательно, что влияние ВДМ и ЛАА на центральную часть спектра СТ-D4h до некоторой степени противоположно (рис. 6(a)). Два уровня мультиплета  $E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)}$ , образовавшиеся при  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ , а именно  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  ( $\nu = 5, 6, 9, 10$ ), дополнительно расщепляются ВДМ. Эволюция уровней  $\nu = 6-9$  при  $d_z \neq 0$  противоположна той, что наблюдается при изменении  $\Lambda_{az}$ .  $E_6-E_9$  сближаются с ростом  $d_z$  и пересекаются в точке  $d_z = \Lambda_{az}$ , образуя квинтет  $E_v = 0$ . Синглеты  $\nu = 5, 10$  ( $|1\rangle$ ) при этом пересекаются с дублетами  $E_v = \pm 1$  ( $|1\rangle$ ), так что спектр энергии при любых  $\Lambda_{az} = d_z \neq 0$  неотличим от случая  $\Lambda_{az} = d_z = 0$ , за исключением степени вырождения уровней.

Картина смешивания спиновых состояний в СТ-D4h с  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$  усложняется. Если  $\Lambda_{ax} \neq 0$  и  $\Lambda_{az} \neq 0$ , то ВДМ к уровню  $\nu = 12$  с  $M = 0$  при  $d_z = 0$  примешивает состояния  $|2\rangle$ , из-за чего «связанными» составом волновых функций оказываются уровни 1, 8 и 12 (рис. 6(б)). Среднеквадратичные спины этих уровней в общем случае нецелочисленны и плавно изменяются с изменением  $d_z$ , что в отсутствие ЛАА не наблюдается. Взаимная зависимость уровней  $\nu = 1, 8, 12$  проявляется и в приближенных выражениях для зависимостей  $E_v(\Lambda_{ax}, \Lambda_{az}, d_z)$  при  $\Lambda_{az} \ll 0$  или  $d_z \ll 0$  и произвольных прочих параметрах гамильтониана. Даже в частных случаях малых  $\Lambda_{az}$  или  $d_z$  эти выражения слишком громоздки, но указывают на связь уровней  $\nu = 1, 8$  и  $12$ .

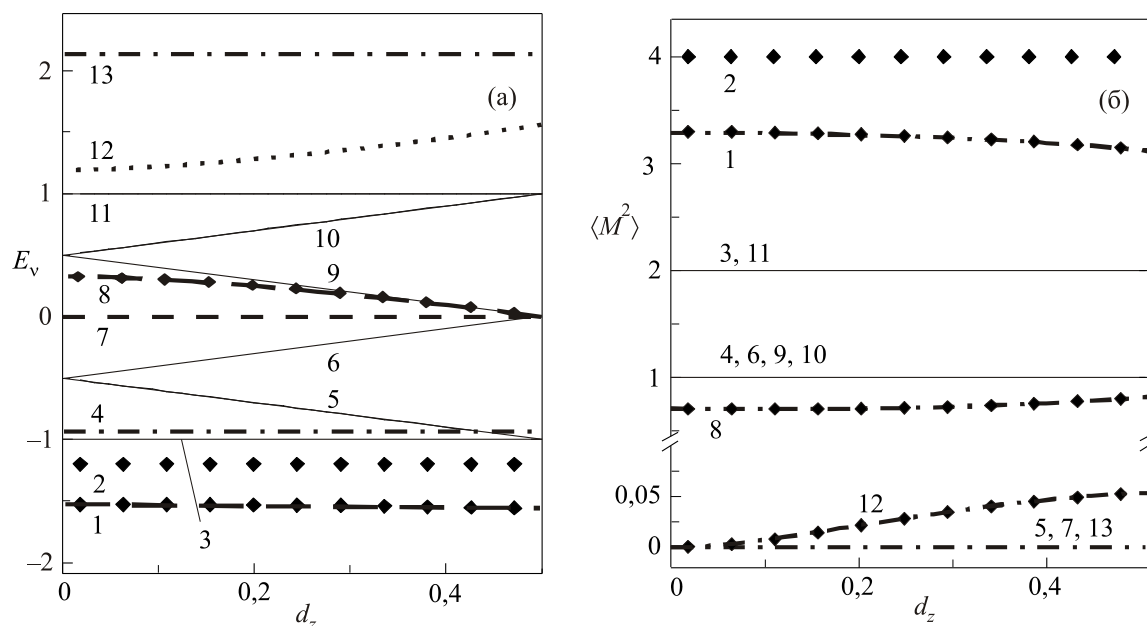


Рис. 6. Энергетический спектр (а) и спиновые состояния (б) СТ-D4h под воздействием ВДМ при  $\Lambda_{ax} = 0,2$ ,  $\Lambda_{az} = 0,5$ . Обозначения линий соответствуют рис. 2.

### 5. Результаты и обсуждение

Одним из наиболее существенных выводов, вытекающим из симметричного анализа СТ-D4h, является совпадение ориентации осей локальной аксиальной анизотропии и взаимодействия Дзялошинского–Мория с осью  $C_4$  комплекса [30], из-за чего аксиальная составляющая локальной анизотропии эквивалентна «молекулярной» ( $\Lambda_{ax} = J_{zz}$ ) (рис. 2, вставка). То же относится и к ВДМ. Аксиальная анизотропия смещает уровни  $E_{\tilde{S}=2, M=0}^{(2)}$  и  $E_{\tilde{S}=0}^{(2)}$  ( $v = 1, 7$ ) нелинейно (рис. 2), при этом изменение состава волновых функций состояний  $|0\rangle$  сопровождается изменением наклона зависимостей  $E_1(\Lambda_{ax})$  и  $E_7(\Lambda_{ax})$ . Изменение суммарных вероятностей присутствия АС и АППС конфигураций на каждом уровне противоположно, так же как противоположен характер их эволюции для каждого вида состояний  $|0\rangle$  на  $E_1(\Lambda_{ax})$  и  $E_7(\Lambda_{ax})$  (вставка на рис. 2).

Особенности синхронных вариаций долей АС и АППС последовательностей спинов на связанных уровнях спектра и характер смешивания состояний с  $M = 0$  можно сформулировать в терминах «энергетической выгоды»: в аксиально-анизотропном тетрамере симметрии  $D_{4h}$  АППС более «выгодны», чем АС последовательности спинов,  $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$  и  $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ . В СТ-D4h с взаимодействием Дзялошинского «выгодными» являются АС последовательности спинов. Следует отметить, что спиновая система может реагировать на изменение ОССВ не только очевидным образом, понижая энергию уровней с одними волновыми функциями, «выгодными», и повышая — с другими. Воз-

можна реализация альтернативного механизма с переходом «невыгодных» конфигураций с нижних уровней энергии на более высокие с таким же спином и обратно — для «невыгодных», при отсутствии запрета на изменение состава волновых функций.

Локальная азимутальная анизотропия — единственный тип взаимодействия, имеющий в СТ симметрии  $D_{4h}$  локальный характер и вызывающий спиновое смешивание на уровнях  $E_1$  и  $E_5$  (см. рис. 3(а)). Подмешивание состояний  $|0\rangle$  к состояниям  $|2\rangle$  на  $E_1$  приводит к тому, что среднеквадратичные спины данных уровней оказываются в общем случае нецелочисленными (рис. 3(б)). «Включение» аксиальной анизотропии в дополнение к азимутальной (рис. 4) помимо прочего приводит к дополнительному смещению  $E_7$ , инициированному аксиальной анизотропией.

Спиновое смешивание в СТ-D4h с ОССВ наиболее общего вида ( $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$ ) охватывает три уровня:  $v = 1, 8$  и  $12$  (рис. 6). Изменение спиновых состояний на  $E_1$  и  $E_8$  с ростом  $d_z$  ( $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ) происходит в том же направлении, что и под влиянием ЛАА, хотя выражено слабее. Помимо уровней 1 и 8, спиновое смешивание проявляется на  $E_{12}$  ( $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ), стартуя «с нуля» с появлением  $d_z$ . Смешивание состояний с различным  $M$  отражается не только на величинах усредненных спинов уровней 1, 8 и 12, но и на зависимости их энергии от параметров гамильтониана. Приближенные выражения для энергии этих уровней (формулы весьма громоздки) указывают на сильную связь для  $E_1$  и  $E_8$  при  $d_z \ll 1$ ;  $E_8$  и  $E_{12}$  при  $\Lambda_{az} \ll 1$  и всех трех уровней в общем случае.

Уровни  $E_6$ – $E_9$  спинового тетрамера при  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$  обнаруживают конкуренцию ЛАА и взаимодействия Дзялошинского–Мория (рис. 6(a)). Разнесение  $E_6$ – $E_9$ , имеющееся при некотором  $\Lambda_{az} \neq 0$ , уменьшается с ростом ВДМ, и в точке  $d_z = \Lambda_{az}$  уровни пересекаются, образуя квинтет  $E = 0$ , а синглеты  $\nu = 5, 10$  ( $|1\rangle$ ) при этом совмещаются с дублетами  $E = \pm 1$  ( $|1\rangle$ ). Таким образом, спектр энергии при любых  $\Lambda_{az} = d_z \neq 0$  неотличим от случая  $\Lambda_{az} = d_z = 0$ , за исключением степени вырождения уровней (рис. 6,  $d_z = 0,5$ ). Кроме того, совпадают уровни и в случаях ( $\Lambda_{az}, d_z = d_{z0}$ ) и ( $\Lambda_{az}-d_{z0}, d_z = 0$ ) при  $d_{z0} < \Lambda_{az}$ . Следует подчеркнуть, что соотношение знаков локальной азимутальной анизотропии и ВДМ в данной работе обосновано благодаря симметричному анализу.

### Приложение: сравнение энергетических спектров СТ, полученных на основе теории представлений и точной диагонализацией с учетом симметрии

Исследования эффектов спинового смешивания и проявлений локальной анизотропии, востребованные необходимостью интерпретации недавних экспериментальных исследований МСК, тем не менее требуют сравнения с множеством результатов, полученных в предыдущих работах, выполненных с применением неприводимых тензорных операторов или эффективного гамильтониана и теории представлений [32–39]. По ряду причин (см. Введение) вопросы эволюции спиновых состояний и спинового смешивания остались за рамками исследований [32–37].

Для данных работ характерен ряд общих черт: а) использование приближения сильного обмена (exchange approximation); б) использование НТО или (и) эффективного гамильтониана с применением теории представлений; в) использование теории возмущения во втором порядке, допустимом в приближении сильного обмена; г) некоторая выборочность исследований — отсутствие последовательных исследований полного спектра энергии, при очень подробном изучении и обсуждении отдельных мультиплетов [32–34,37]; д) отсутствие проявлений спинового смешивания (рис. 3, 4, 6) или смешивания состояний с  $M = 0$ . Сравним данные точной диагонализации (ТД) настоящей работы с соответствующими результатами [32–37].

Для обменного квинтета ( $E_{S=2}^-$ ) аксиально-анизотропного СТ схема расщепления совпадает с данными ТД при отличиях в «центрировании» расщепленных уровней [32–36]. В рамках ТД энергия уровня  $|1\rangle$  ( $\nu = 3$  на рис. 2) не подвержена влиянию ни аксиальной анизотропии, ни других ОССВ, допустимых в СТ- $D_{4h}$ . В [32–36] среднее значение энергии уровней не изменяется при расщеплении квинтета, но все его уровни зависят от параметров гамильтониана (соотношение кратностей вырождения (удельного веса) уровней

1:2:2) [32–36]. В СТ с аксиальной анизотропией и ЛАА одновременно получено расщепление квинтета либо на 5 [32,33], либо на 3 уровня [35,36], в то время как ТД дает 4 (рис. 4). В [35] энергетические спектры исследованы в зависимости как от констант локально-анизотропного, так и «молекулярного» гамильтониана, при этом получено несоответствие констант аксиальной анизотропии  $D$  и  $\Lambda_{ax}$ :  $D = (1-2/21) \Lambda_{ax}$ , в то время как  $D = \Lambda_{ax}$ , исходя из факта совпадения локальных аксиальных осей СТ- $D_{4h}$  [30].

Триплет  $E_{S=1}^{(3)}$  ( $E_{ISSI} = 1$ ) расщепляется на 2 уровня аксиальной анизотропией и не испытывает влияния ЛАА [35,36], как и в рамках ТД. Но локальная и «молекулярная» константы аксиальной анизотропии триплета соотносятся, как 1:–3 (формула (27) в [35]) против  $D = \Lambda_{ax}$  согласно [30].

Причины несоответствий, очевидно, заключаются в двух обстоятельствах. Во-первых, в применении к квадратному комплексу адаптации конечных формул для СТ ромбической геометрии в [32,33] и прямоугольной в [35,36] — вместо необходимости исследования каждой группы симметрии отдельно [22,30]. Отсюда разное количество уровней квинтета в [32,33] и [35,36]. Во-вторых, РДМ в [32–37] сохраняет средние энергии мультиплетов, тогда как ТД допускает их изменение. Нарушение «центрирования» расщепленных уровней с ВДМ не сказывается на спектрах ЭПР в приближении сильного обмена. В рамках приближения переходы происходят только внутри мультиплетов (согласно ТД, при слабых негеизенберговских вкладах в ОССВ переходы между мультиплетами существуют, но их вероятности крайне малы и становятся ощутимыми за рамками приближения сильного обмена (будет опубликовано)).

В [37] исследован орбитально-спиновый мультиплет  ${}^3E$ , в который входит два обменных триплета  $E_{S=1}^{(1,2)}$  с  $E_{ISSI} = 0$ . Результаты [37] согласуются с ТД при аксиальной, локальной азимутальной анизотропии и ВДМ, что свидетельствует о преимуществе диагонализации обменно-спиновых мультиплетов. В то же время в [37] не отмечен факт противоположности характера влияния ЛАА и ВДМ в центральной части спектра и видимое совпадение спектров энергии при  $\Lambda_{az} = d_z$ . Отсутствие выводов о противоположных проявлениях локальной азимутальной анизотропии и ВДМ в СТ в предыдущих работах может быть связано с допустимым произволом в выборе знаков параметров спинового гамильтониана [32–37], который в нашем случае отсутствует благодаря симметричному анализу.

К сожалению, в  ${}^3E$  не входит синглет  $E_{S=0}^{(1)}$  ( $E_{ISSI} = 0$ ) (№5 на рис. 3, №3 на рис. 5) — именно тот уровень, который вовлечен в спиновое смешивание с уровнем  $E_{S=2,M=0}^-$  ( $\nu = 1$  на рис. 3) в тетрамере с азимутальной анизотропией, а также в смешивание состояний с уровнем  $E_{S=0}^{(2)}$  ( $\nu = 7$  на рис. 5) в СТ- $D_{4h}$  с взаимодействием



Дзялошинского. Таким образом, даже подход [37] не позволяет обнаружить спиновое смешивание или смешивание состояний с одинаковой проекцией спина, так как связанными оказываются волновые функции уровней из разных мультиплетов, в том числе орбитально-спиновых.

1. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, and R. Sessoli, *Science* **265**, 1054 (1994).
2. G.A. Timco, S. Carretta, F. Troiani, F. Tuna, R.J. Pritchard, C.A. Muryn, E.J.L. McInnes, A. Ghirri, A. Candini, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, and R.E.P. Winpenny, *Nature Nanotech.* **4**, 173 (2009).
3. J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruña, P.L. McEuen, and D.C. Ralph, *Nature* **417**, 722 (2002).
4. W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long, and H. Park, *Nature* **417**, 725 (2002).
5. H.B. Heersche, Z. de Groot, J.A. Folk, H.S.J. van der Zant, C. Romeike, M.R. Wegewijs, L. Zoppi, D. Barreca, E. Tonello, and A. Cornia, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206801 (2006).
6. G.-H. Kim and T.-S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 137203 (2004).
7. C. Romeike, M.R. Wegewijs, and H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 196805 (2006).
8. J. Fernandez-Rossier and R. Aguado, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106805 (2007).
9. G. González and M.N. Leuenberger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 256804 (2007).
10. H.-B. Xue, Y.-H. Nie, Z.-J. Li, and J.-Q. Liang, *J. Appl. Phys.* **109**, 083706 (2011).
11. H.-B. Xue, Y.-H. Nie, Z.-J. Li, and J.-Q. Liang, *Phys. Lett. A* **375**, 716 (2011).
12. N. Roch, R. Vincent, F. Elste, W. Harneit, W. Wernsdorfer, C. Timm, and F. Balestro, *Phys. Rev. B* **83**, 081407(R) (2011).
13. H. Nakano and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2151 (2001).
14. M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A.G.M. Jansen, and M.-H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167201 (2002).
15. F. Cinti, M. Affronte, and A.G.M. Jansen, *Eur. Phys. J. B* **30**, 461 (2002).
16. S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Livioti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A.L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C.D. Frost, R.E.P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, and R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **67**, 094405 (2003).
17. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.G.M. Jansen, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **68**, 104403 (2003).
18. Y. Oshima, H. Nojiri, K. Fukaya, and T. Yamase, *J. Phys.: Conf. Ser.* **51**, 195 (2006).
19. S. Datta, O. Waldmann, A.D. Kent, V.A. Milway, L.K. Thompson, and S. Hill, *Phys. Rev. B* **76**, 052407 (2007).
20. O. Waldmann and H.U. Güdel, *Phys. Rev. B* **72**, 094422 (2005).
21. E. Livioti, S. Carretta, and G. Amoretti, *J. Chem. Phys.* **117**, 7 (2002).
22. N. Kirchner, J. van Slageren, B. Tsukerblat, O. Waldmann, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **78**, 094426 (2008).
23. A.K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan, M. Hendrich, and J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **45**, 443 (2006).
24. Yi-Quan Zhang and Cheng-Lin Luo, *Dalton Trans.* 5627 (2009).
25. M. Prinz, K. Kuepper, C. Taubitz, M. Raekers, S. Khanra, B. Biswas, T. Weyhermüller, M. Uhlarz, J. Wosnitza, J. Schnack, A.V. Postnikov, C. Schröder, S.J. George, M. Neumann, and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **49**, 2093 (2010).
26. A. Soncini and L.F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* **77**, 220406(R) (2008).
27. F. Faglioni, A. Ligabue, S. Pelloni, A. Soncini, and P. Lazzeretti, *Chem. Phys.* **304**, 289 (2004).
28. B.B. van Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).
29. И.П. Шаповалов, *ФНТ* **39**, 663 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 515 (2013)].
30. R.A. Klemm and D.V. Efremov, *Phys. Rev. B* **77**, 184410 (2008).
31. A.P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **5**, 45 (1971).
32. J. Stankowsky and M. Mackowiak, *Phys. Status Solidi (b)* **51**, 449 (1972).
33. M. Mackowiak and M. Kurzynski, *Phys. Status Solidi (b)* **51**, 841 (1972).
34. M. Kurzynski, *Phys. Status Solidi (b)* **55**, 435 (1973).
35. M. Kurzynski, *Phys. Status Solidi (b)* **55**, 755 (1973).
36. M. Kurzynski and L. Kowalewski, *Phys. Status Solidi (b)* **68**, 97 (1975).
37. M.I. Belinskii and B.Ya. Kuyavskaya, *Fiz. Tverd. Tela* **18**, 1822 (1976).
38. О. В. Кравчина, А.И. Каплиенко, А.Г. Андерс, *ФНТ* **33**, 1298 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 987 (2007)].
39. Б.С. Цукерблат, М.И. Белинский, «Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров», ШТИНЦ, Кишинев (1983).
40. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный переманитный резонанс переходных ионов II*, Мир, Москва (1973). [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions II*, Clarendon press, Oxford (1970)].
41. L.K. Thompson, O. Waldmann, and Z. Xu, *Magnetism: Molecules to Material IV*, Wiley/VCH, **173** (2002).
42. M. Ruben, J. Rojo, F.J. Romero-Salguero, L.H. Uppadine, and J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3644 (2004).
43. L.K. Thompson, *Coordin. Chem. Rev.* **233–234**, 193 (2002).
44. N.P. Konstantinidis, A. Sundt, J. Nehr Korn, A. Machens, and O. Waldmann, *J. Phys.: Conf. Ser.* **303**, 012003 (2011).
45. Г. Голдстейн, *Классическая механика*, Наука, Москва (1975) [H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA (1965)].

Local exchange anisotropy effects in  $D_{4h}$  symmetry  
four-nuclear molecular complex

A.V. Zhuravlev

Exact diagonalization technique is applied to four-nuclear single molecular magnet with local anisotropic exchange interactions exhibiting  $D_{4h}$  ionic point group symmetry. The spin Hamiltonian of a complex containing four ions with spin  $s = 1/2$  based on isotropic ferromagnetic interaction of nearest neighbors includes the locals Dzyaloshinskii–Moria interaction, axial and azimuthal exchange anisotropy. Trends of levels pattern taking into account the geometry of cluster are discussed as a function of the magnitude of Hamiltonian local parameters. Effects due to the intermultiplet mixing of wavefunctions as far as with difference between the spin of the states (spin mixing)

and without it have been considered. It is shown that a strong spin mixing in a  $D_{4h}$  symmetry complex can only exist because of the local azimuthal anisotropy.

PACS: 75.10.Jm Quantized spin models;  
75.10.Dg Crystal-field theory and spin Hamiltonians;  
75.30.Et Exchange and superexchange interactions;  
75.30.Gw Magnetic anisotropy;  
75.30.Wx Spin crossover;  
75.50.Xx Molecular magnets.

Keywords: molecular magnetism, exchange interactions (electron), magnetic anisotropy, spin crossover, exact diagonalization.