

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

ТОКАРЄВ ВІКТОР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.18:546.302:544.163.3(043.3)

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КВАЗІОДНОВИМІРНИХ МАГНЕТИКІВ НА ОСНОВІ СПЛУК
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 — фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків — 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор,
Черановський Владислав Олегович,
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
професор кафедри прикладної хімії.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
Сиркін Євген Соломонович,
Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна
НАН України,
провідний науковий співробітник
лабораторії чисельних методів теоретичної фізики;

кандидат хімічних наук,
Жикол Олег Анатолійович,
Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс
“Інститут монокристалів” НАН України,
науковий співробітник лабораторії рентгеноструктурних досліджень
та квантової хімії імені О. В. Шишкіна.

Захист відбудеться 29 квітня 2021 року о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Автореферат розісланий 26 березня 2021 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д64.051.14,
доктор хімічних наук

Олександр КИРИЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні десятиріччя синтезовано значну кількість полімерних координаційних сполук перехідних металів, в яких магнітні іони утворюють лінійні ланцюжки різної геометрії, та магнітні властивості яких змінюються під дією зовнішніх чинників, наприклад при заміні розчинника, дії світла чи підвищенні температури. Такі квазіодновимірні полімерні комплекси перехідних металів є перспективними функціональними матеріалами для новітніх сенсорів, магнітної пам'яті та квантових обчислень.

Природа магнітного впорядкування в цих сполуках є предметом фундаментального інтересу. Магнітні властивості цих сполук обумовлені сильно корельованими електронами частково заповненої d -підоболонки, що приводить до виникнення великої кількості нижніх збуджених станів з різними значеннями повного спіну. Теоретичне моделювання цих властивостей потребує точного врахування електронної кореляції, що має значну розрахункову складність. Тому для комплексних сполук з великою елементарною коміркою моделювання їхніх магнітних властивостей з використанням повноатомних квантовохімічних методів є утрудненим.

Альтернативою є використання ефективних решіткових моделей, таких як модель Хабарда. Ці моделі можна систематично отримати з вихідного квантовохімічного гамільтоніана із врахуванням особливостей d -електронних рівнів у сполуках перехідних металів. Вони містять малу кількість параметрів, які можна розрахувати *ab initio* або отримати з експериментальних даних. Хоча в деяких випадках для ефективних решіткових моделей відомі точні рішення, активним напрямком досліджень є розвиток чисельних та наближених методів їх розв'язку. Останні є особливо важливими для моделювання складних систем, таких як квазіодновимірні системи з великою елементарною коміркою та скінченні кластери великого розміру, характерні для перспективних одномолекулярних магнетиків. Це пояснюється тим, що зі збільшенням кількості магнітних атомів розмірність простору станів експоненційно збільшується, і для скінченних фрагментів певного розміру неможливо провести чисельні розрахунки та відповідно неможливо провести коректну екстраполяцію магнітних властивостей та нижньої частини енергетичного спектра на фрагменти реалістичного розміру.

Припущення, які лежать в основі наближених методів, не завжди виконуються, і тому треба контролювати їх придатність хоча б за допомогою порівняння з результатами чисельно точних методів там, де це можливо. З іншої сторони, спрощення у розрахунках, що досягаються в наближених підходах, дозволяють отримати певні аналітичні результати, які мають з достатньою точністю виконуватися і для вихідної моделі.

Тому моделювання магнітних властивостей за допомогою ефективних решіткових моделей одновимірних магнітних комплексів перехідних металів та розвиток наближених методів до їх розв'язання є актуальним для пояснення наявних експериментальних даних та пошуку нових структурних типів

квазіодновимірних сполук перехідних металів, оскільки такі моделі дозволяють зробити явним зв'язок будови з магнітними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна на кафедрі прикладної хімії хімічного факультету згідно з планом робіт за темою «Теоретичне прогнозування властивостей низькорозмірних комплексів сполук перехідних металів» (2017-2019 рр., номер держреєстрації 0117V004860) та за підтримки гранту № 151110 Фонду Фольксваген «Дедуктивна квантова молекулярна механіка алотропів Карбону» (2017-2019 рр.).

Метою даного дослідження є теоретичне моделювання впливу структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексів перехідних металів за допомогою ефективних гамільтоніанів квантовохімічного методу валентних зв'язків.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні **задачі**:

- побудувати ефективний низькоенергетичний гамільтоніан для фрагментів квадратної решітки, що описується моделлю Хабарда з нескінченним електронним відштовхуванням, та дослідити стійкість основного стану з максимальним значенням повного спіну відносно зміни параметрів гамільтоніана та допущання донорними і акцепторними домішками;
- побудувати модифіковану поляронну теорію, яка адекватно відтворює розмірні ефекти одновимірних фрагментів для квадратної решітки, що описується моделлю Хабарда з нескінченним відштовхуванням;
- перевірити, чи є адекватним застосування $t - J$ моделі та моделі Ізінга до одновимірних систем зі складною елементарною коміркою;
- визначити умови, за яких пара ізомерних низькорозмірних магнетиків має близькі нижні частини енергетичного спектра.

Об'єктом дослідження є ефективні моделі квазіодновимірних комплексів перехідних металів: модель Хабарда для фрагментів прямокутної решітки, одновимірна двозонна модель Хабарда та $t - J$ модель, а також моделі Гейзенберга та Ізінга для одновимірних біметалічних магнетиків.

Предметом дослідження є нижня частина енергетичного спектра та низькотемпературні магнітні властивості моделей Хабарда та Гейзенберга, $t - J$ моделі і моделі Ізінга.

В цій роботі були використані як аналітичні **методи дослідження** (операторна теорія збурень у формалізмі спінових перестановок та теорія спінових хвиль), так і чисельні методи розрахунків властивостей низькорозмірних систем: метод точної діагоналізації гамільтоніана скінчених кластерів з використанням методів Ланцоша і Девідсона для отримання частини енергетичного спектра, QR алгоритм для розрахунку повного енергетичного спектра малих кластерів, а також методи ренормгрупи матриці густини (DMRG) та *Stochastic Series Expansion* метод Монте-Карло (SSE QMC).

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше виявлено, що чергування донорів та акцепторів уздовж прямокутної решітки скінченної ширини підвищує стійкість основного стану моделі

- Хабарда з $U \rightarrow \infty$ з максимальним спіном відносно збільшення взаємодії між елементарними комітками за наявності акцепторних домішок, що відповідають електронній густині $\rho = 1 - 1/2n$.
2. Вперше побудовано модифіковану поляронну теорію для $U = \infty$ моделі Хабарда, яка коректно описує залежність спіну основного стану від розміру фрагментів та сили взаємодії елементарних коміток для фрагментів прямокутної решітки скінченної ширини з періодичними та відкритими граничними умовами. Було знайдено критичне значення параметру взаємодії елементарних коміток, при якому відбувається руйнування магнітного полярона. Показано, що стрибкоподібна зміна спіну основного стану для циклічних фрагментів є ефектом скінченного розміру.
 3. Для одновимірної двозонної моделі Хабарда з $U/t \gg 1$ показано, що використання ефективної $t - J$ моделі, яка не повністю враховує електронну кореляцію, приводить до неправильного опису симетрії основного та нижніх збуджених рівнів скінчених циклічних фрагментів.
 4. Показано, що модель Ізінга відтворює термодинамічні властивості одновимірних біметалічних феримагнетиків при малих та великих значеннях одноіонної анізотропії та температури, а збільшення спінів атомів збільшує діапазон параметрів, при яких властивості є близькими.
 5. З використанням лінійної теорії спінових хвиль вперше розроблено та перевірено метод пошуку структурних параметрів для одновимірних біметалічних феримагнетиків та одновимірних антиферо- та феримагнетиків типу сходів з близькою швидкістю спінових хвиль. Для скінчених антиферомагнітних кластерів знайдені ізомери з близькими енергіями основного та нижніх збуджених станів.

Теоретичне значення одержаних результатів. Отримані результати теоретично обґрунтовують існування класу перспективних функціональних матеріалів — низькорозмірних магнітних комплексів перехідних металів, в яких магнітні іони утворюють одновимірні фрагменти прямокутної решітки скінченної ширини, вздовж яких чергуються іони двох типів. Спін основного стану та низькотемпературні термодинамічні властивості таких комплексів мають бути чутливими до сили взаємодії між сусідніми елементарними комітками та концентрації акцепторних домішок. Збільшення різниці орбітальних енергій для іонів двох типів збільшує критичне значення взаємодії між ланцюжками, при якому стрибкоподібно зменшується спін основного стану.

Побудована модифікована поляронна теорія для моделі Хабарда з нескінченим електронним відштовхуванням, що коректно описує залежність спіну основного стану для лінійних та циклічних фрагментів квадратної решітки шириною n від розміру фрагмента та сили взаємодії елементарних коміток. Виявлено, що різниця в залежності зміни спіну основного стану від розміру циклічних та лінійних фрагментів є ефектом скінчених розмірів. Також було знайдено критичне значення параметра взаємодії елементарних коміток, при якому відбувається руйнування магнітного полярона та стрибкоподібне зменшення спіну основного стану.

На прикладі скінченних циклічних кластерів одновимірної двозонної моделі Хабарда з $U/t \gg 1$ показано, що неврахування скорельованих стрибків електронів в ефективній $t - J$ моделі приводить до некоректної симетрії основного та нижніх збуджених рівнів. Це може привести до неправильного опису низькотемпературних термодинамічних властивостей та інтерпретації експериментальних даних.

Показано, що модель Ізінга неадекватно відтворює термодинамічні властивості біметалічних одновимірних феримагнетиків, що описуються моделлю Гейзенберга, при проміжних значеннях температури та одноіонної анізотропії типу “легка площина”. Крім того, модель Ізінга значно переоцінює стійкість проміжного плато намагніченості.

Результати, отримані за допомогою теорії спінових хвиль, є важливими для побудови магнітних моделей та визначення обмінних параметрів низькорозмірних комплексів перехідних металів з використанням даних про низькотемпературні магнітні властивості. Вони свідчать про теоретичну можливість синтезу магнетиків з близькими енергіями основного та нижніх збуджених станів за умови точного контролю обмінних взаємодій між магнітними іонами.

Особистий внесок здобувача. Постановка завдань дослідження здійснена науковим керівником В. О. Черановським. Три роботи [11, 14, 15] виконані автором одноосібно. В спільних публікаціях автор проводив розрахунок повного енергетичного спектра та термодинамічних властивостей гейзенбергівських ланцюжків, здійснював чисельну перевірку для малих кластерів результатів, отриманих за допомогою ефективних гамільтоніанів, брав участь в аналізі отриманих результатів, можливостей їх практичного застосування, підготовці наукових статей, постерів та повідомлень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи представлено на таких всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: Международная научно-практическая конференция “Актуальные проблемы физико-химического материаловедения” (Макеевка, 2013р.), V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2013р.), Третья Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Великий Новгород, Россия, 2013р.), 5th International Symposium “Methods and Applications of Computational chemistry” (Kharkiv, 2013р.), VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2015р.), XII International Conference “Physical phenomena in solids” (Kharkiv, 2015р.), XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016р.), 16th Czech and Slovak Conference on Magnetism (Košice, Slovakia, 2016р.), VIII International Conference for Professionals & Young Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, 2017р.), 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism (Antalya, Turkey, 2018р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 4 статті (1 — у науковому фаховому виданні України; 3 статті опубліковані в зарубіжних спеціалізованих

виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз) та 11 праць апробаційного характеру у збірках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду наукової літератури, 5 основних розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 3 додатків. Обсяг загального тексту дисертації становить 168 с. (7.5 д.а.), з них основного тексту 119 с. (5.6 д.а.), додатки займають 12 с. Робота ілюстрована 38 рисунками та 6 таблицями, список використаних джерел містить 183 посилання на публікації у вітчизняних і закордонних наукових виданнях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ присвячений огляду літературних джерел за темою дисертації. Коротко описані основні класи квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів та можливості їх застосування в якості функціональних матеріалів. Описані основні властивості ефективних решіткових моделей Хабарда, Гейзенберга, Ізінга, а також використані в роботі методи дослідження.

У **другому розділі** розглянуто модель Хабарда з нескінченим електронним відштовхуванням ($U = \infty$) для фрагментів прямокутної решітки скінченної ширини n (рис. 1). При різних значеннях електронного заповнення сусідніх слабковзаємодіючих елементарних комірок за допомогою операторної теорії збурень другого порядку по резонансному параметру t_2 у формалізмі спінових перестановок отримано ефективні низькоенергетичні гамільтоніани та проведено їх аналітичні та чисельні дослідження.

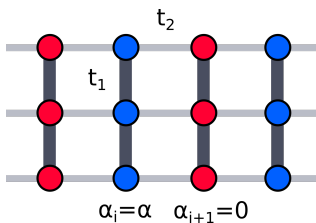


Рис. 1. Одновимірний фрагмент прямокутної решітки шириною $n = 3$ та значеннями одноелектронної (орбітальної) енергії α_i , що чергуються. Сайти решітки відповідають іонам перехідного металу, резонансний параметр t_1 відповідає переносу електрона всередині елементарної комірки, параметр t_2 — між комірками.

В загальному випадку при $\alpha > 0$ в основному стані розподіл електронів в комірках, що не взаємодіють, залежить від відношення $\alpha/|t_1|$. Але якщо повне число електронів дорівнює $N_e = nL - L/2$ (де L — кількість елементарних комірок), а $\alpha \gg |t_2|$, то електронна конфігурація невзаємодіючих комірок є “замороженою”: в основному стані у кожній комірці з $\alpha_i = 0$ знаходиться n електронів, а в кожній комірці з $\alpha \neq 0$ — $n - 1$ електрон. На відміну від випадку коли усі $\alpha_i = 0$, сусідні комірки взаємодіють лише у другому порядку теорії збурень (ТЗ) по t_2 . Відповідний ефективний гамільтоніан має наступний вигляд:

$$\hat{H}_{eff} = -t_2^2 \sum_{i,j=1}^n R_{i,j} \hat{Q}_{j,n+j-1}^\dagger \hat{Q}_{i,n+i-1}, \quad (1)$$

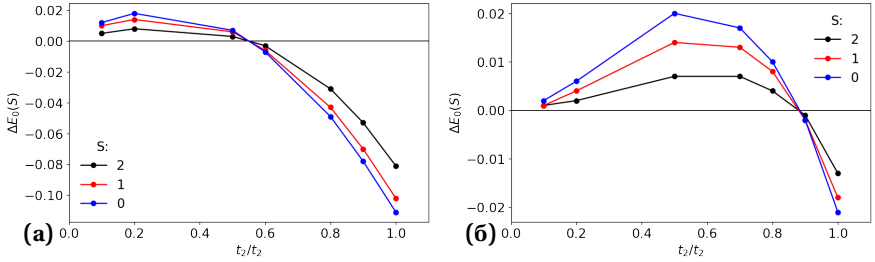


Рис. 2. Залежність $\Delta E(S) = E_{min}(S) - E_{min}(3)$ енергії основного стану в підпросторах з різним значенням повного спіну відносно енергії стану з максимальним повним спіном $S = 3$ для фрагмента прямокутної решітки з $L = 4, n = 2$ від відношення $r = t_2/t_1$ (а) без чергування орбітальних енергій ($\alpha = 0$) та (б) за його наявності ($\alpha = 2$).

де $\hat{Q}_{p,q}$ — оператор циклічної перестановки спінів електронів, які знаходяться між іонами (сайтами решітки) з номерами p та q . Оскільки усі параметри $R_{i,j}$ є позитивними, то гамільтоніан (1) має максимальне значення повного спіну S_0 в основному стані. Отже, при $\alpha \gg |t_2|, |t_2/t_1| \ll 1$ прямокутна решітка шириною n при електронному заповненні $\rho = 1 - 1/2n$ має основний стан з максимальним значенням повного спіну $S_0 = L(2n - 1)/4$.

Чисельні розрахунки нижньої частини енергетичного спектра скінченних фрагментів прямокутної решітки шириною 2 з відкритими граничними умовами розміром до 7 елементарних комірок підтверджують цей висновок (рис. 2). Збільшення відношення резонансних параметрів $r = t_2/t_1$ приводить до стрибкоподібного зменшення спіну основного стану фрагмента незалежно від α , однак критичне значення $r_c = t_2/t_1$, при якому це відбувається, збільшується при збільшенні α . Згідно з табл. 1, збільшення розмірів фрагмента до $L = 7$ мало змінює r_c . Апроксимація за допомогою методу найменших квадратів з використанням залежності $r_c(\alpha, L) = r_{c,\infty}(\alpha) + b/L$ дає $r_{c,\infty}(\alpha = 0) = 0.597$ та $r_{c,\infty}(\alpha = 2) = 0.906$. Таким чином, чергування значень одноелектронних енергій дійсно стабілізує основний стан прямокутної решітки шириною $n = 2$ з максимальним повним спіном.

Було досліджено стійкість основного стану з $S = S_{max}$ відносно зменшення електронної концентрації. Відомо, що для решітки шириною $n = 3$ з $\rho = 1/2$ при $\alpha = 0$ і $t_2/t_1 \ll 1$ в основному стані кожна пара сусідніх елементарних комірок,

Таблиця 1

Критичні значення відношення резонансних параметрів $r_c = t_2/t_1$ для фрагментів ширини $n = 2$ з різними значеннями одноелектронних енергій α та кількості елементарних комірок L .

α/L	4	5	6	7
0	0.554	0.530	0.592	0.547
2	0.882	0.892	0.891	0.892

які не взаємодіють, містить або один, або два електрони. Взаємодія між сусідніми комітками з одним електроном у кожній визначається у другому порядку ТЗ по t_2 і відповідає ефективному гамільтоніану $\hat{H}(1,2) = (7\sqrt{2}t_2^2/6|t_1|)(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - \frac{1}{4})$, де \mathbf{S}_1 та \mathbf{S}_2 — оператори спіна електрона, який знаходиться відповідно у першій та другій елементарній комітці. $\hat{H}(1,2)$ має позитивний ефективний обмінний параметр та відповідно синглетний основний стан. Але для пари комірок з нерівним електронним заповненням взаємодія відбувається у першому порядку теорії збурень, а відповідний гамільтоніан має $S_0 = 3/2$. Тому в цьому випадку є конкуренція між двома типами взаємодії, що приводить до створення магнітного полярону з “ферромагнітним” впорядкуванням спінів. При $t_2/t_1 \ll 1$ цей полярон займає усі комірки решітки, результатом чого є “ферромагнітний” основний стан відповідного гамільтоніана.

Для решітки шириною $n = 3$ при $\alpha \gg |t_2| + 2\sqrt{2}|t_1|$ та $t_2/t_1 \ll 1$ електронна конфігурація також “заморожена” — комірки з $\alpha_i \neq 0$ пусті, а в інших знаходиться по три електрони. В цьому випадку другий порядок теорії збурень по t_2 дає ефективний гамільтоніан, основний стан якого має мінімальний спін $S_0 = 1/2$. Тобто для решітки з $n = 3$ збільшення значення параметра α руйнує “ферромагнітний” основний стан при електронній концентрації $\rho = 1/2$, на відміну від випадку $\rho = 1 - 1/(2 \cdot 3) = 5/6$. Чисельні розрахунки залежності нижніх енергетичних рівнів від α для скінченного циклічного фрагмента з $n = 3, L = 4$ при значеннях параметрів $t_1 = -1.0, t_2 = -0.1, N_e = 6$ підтверджують ці висновки (рис. 3 (а)). Для цієї системи спін основного стану має максимальне значення $S_0 = 3$ при $\alpha \leq 0.8$, подальше збільшення α приводить до зменшення S_0 , і при $\alpha \geq 2.95$ фрагмент має синглетний основний стан.

Для решітки шириною $n = 2$ та кількістю електронів $N_e = 3L/2$ (L — парне число) при наявності домішки у вигляді однієї комірки, атоми в якій мають $\tilde{\alpha} > \alpha$, максимальне значення S_0 досягається, якщо $|t_2| \ll \Delta\alpha < 2|t_1|$. Чисельні розрахунки для фрагмента з $L = 4, N_e = 6, \alpha = 1, t_1 = -1, t_2 = -0.1$ з різними $\Delta\alpha$ (рис. 3 (б)) добре узгоджуються з аналізом за теорією збурень. Подальший аналіз за допомогою ТЗ показує, що для решітки шириною n основний стан з максимальним спіном

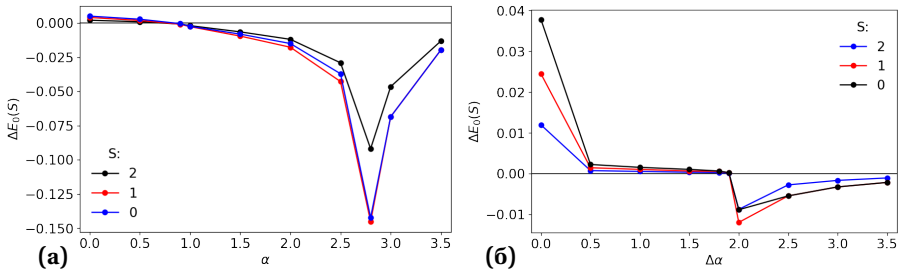


Рис. 3. Залежність $\Delta E(S) = E_{min}(S) - E_{min}(3)$ для фрагмента прямокутної решітки шириною $n = 3$ від α (а) та (б) залежність $\Delta E(S)$ від відхилення $\Delta\alpha$ в одній з комірок для решітки шириною $n = 2$. $L = 4, N_e = 6, t_1 = -1, t_2 = -0.1$ в обох випадках.

основного стану досягається при електронному заповненні $1 - 1/2n \leq \rho < 1$ та $|t_2| \ll \Delta\alpha < 4|t_1| \cos \pi/(n+1)$. За відсутності чергування α_i чисельний розрахунок для системи з $n = 2, L = 4, N_e = 6$ показує, що стан з $S = S_{max}$ не є стійким відносно збільшення $\Delta\alpha$. Згідно з ТЗ, для решітки шириною $n = 2$ при електронній густині $\rho < 1 - 1/2n$ має місце конкуренція взаємодій антиферо- та феромагнітного характеру, що може свідчити про руйнування стану з $S = S_{max}$ при збільшенні взаємодії між комітками.

Також було досліджено випадок однакового електронного заповнення невазємодіючих комірок ($\alpha = 0$) решітки шириною n . Було отримано ефективний спіновий гамільтоніан в другому порядку ТЗ для пари комірок, в кожній з яких знаходиться r електронів. Можна показати, що для ефективних обмінних параметрів $J(k, l, p, q)$ цього гамільтоніана виконується умова $\sum_{k,l,p,q} J(k, l, p, q) = 0$, тому $E_0(S = S_{max}) = 0$. Оскільки в другому порядку ТЗ поправка до енергії має бути від'ємною, основний стан не може мати максимальний спін. Чисельні розрахунки для пари комірок шириною $n = 5, 6, 7$ з $t_1 = -1, t_2 = -0.1$ та кількістю електронів $N_e = 2(n-1), 2(n-2)$ підтверджують ці висновки. При $N_e = 2(n-1)$ розрахунки показують, що $S_0 = S_{max} - 1$. З іншої сторони, при $|t_2/t_1| \gg 1$ пару комірок решітки ширини n можна розглядати як n слабовазємодіючих комірок решітки шириною 2. Згідно з ТЗ при $|t_1/t_2| < 1$ та чисельними розрахунками для $|t_2/t_1| = 1$, основний стан цієї системи $\rho \geq 0.8$ має максимальний спін. Чисельні розрахунки $E_0(S)$ для $S = S_{max}, S_{max} - 1$ для системи з $N_e = 8, n = 5$ свідчать про існування переходу зі зміною спіну основного стану від $S = S_{max} - 1$ до $S = S_{max}$.

У **третьому розділі** досліджено зміну спіну основного стану моделі Хабарда з $U = \infty$ для фрагментів прямокутної решітки шириною n при зміні сили взаємодії між елементарними комітками. Відомо, що в другому порядку теорії збурень має місце конкуренція взаємодій, внаслідок чого при збільшенні $r = |t_2/t_1|$ спін основного стану S_0 зменшується.

Для перевірки цього результату проведено розрахунки нижньої частини енергетичного спектра для циклічних фрагментів прямокутної решітки шириною $n = 2$, що містять $N_e = L + 1$ електронів та елементарні комірки яких слабо взаємодіють. Використання трансляційної інваріантності гамільтоніана та формалізму спінових перестановок дозволяє отримати ефективний низькоенергетичний гамільтоніан в спіновій формі:

$$\hat{H} = \frac{r}{2} \sum_{k=3}^L (\hat{Q}_{k,k+1} - 1) - \frac{1}{2} (\hat{Q}_{1,N} (\hat{Q}_{1,2} + \hat{Q}_{2,3}) e^{ik} + \text{H.c.}), \quad (2)$$

де $k = 2\pi\lambda/(L+1), \lambda = -L/2 + 1 \dots L/2$. З рівняння (2) легко отримати енергію стану з максимальним спіном основного стану $E_k(S_{max}) = -2 \cos(k)$, тобто $E_{min}(S_{max}) = -2$. Енергію станів у підпросторах зі значеннями $S < S_{max}$ розраховували чисельно за допомогою методу Девідсона. Отримані результати свідчать, що при малих значеннях r спін має максимальне значення $N_e/2$. При досягненні певного критичного значення r_c , яке залежить від n , спін зменшується на ціле число m . Ця величина залежить від кількості елементарних комірок L у скінченному

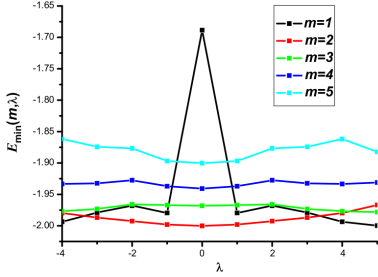


Рис. 4. Нижні енергетичні рівні циклічного фрагмента решітки з $n = 2$, $L = 10$, $N_e = L + 1$, при $r_c = t_2 / t_1 = 0.0424$.

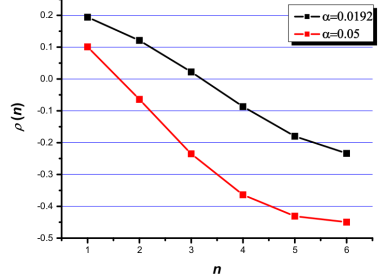


Рис. 5. Значення кореляційної функції $\rho(n)$ для циклічного фрагмента з $n = 2$, $L = 14$ для різних значень $r = |t_2 / t_1|$.

фрагменті, і дорівнює 1 при $L \leq 8$, що узгоджується з гіпотезою щодо утворення магнітного полярона. Однак для досліджених фрагментів з $L > 8$ величина, на яку зменшується спін основного стану, дорівнює 2. Нижня частина енергетичного спектра решітки з $n = 2$, $L = 10$ при критичному значенні r_c наведена на рис. 4.

Для дослідження впорядкування електронних спінів в розглянутих фрагментах також було розраховано значення кореляційної функції

$$\rho(n) = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^L a_i^\dagger a_i \mathbf{S}_{i+n+1} \mathbf{S}_{i+n+2} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (3)$$

де оператор a_i^\dagger створює пару електронів у елементарній комірці номер i , $|\Psi_0\rangle$ — основний стан системи. Ця величина описує впорядкування спінів пари електронів, які розташовані в сусідніх одиночно заповнених елементарних комірках, причому ця пара комірок розташована за $n - 1$ комірок від двічі заповненої комірки. Згідно з результатами розрахунків $\rho(n)$ для циклічного фрагмента з $L = 14$ (рис. 5), при $r = 0.0192$ маємо $\rho_n > 0$, якщо $n < 4$, тобто спіни поблизу комірки з парою електронів мають переважно паралельну орієнтацію. Цей “ферромагнітний” домен містить 10 електронів, а інші 5 електронів знаходяться в “антиферромагнітному” оточенні з переважно антипаралельною орієнтацією магнітних моментів у сусідніх комірках. Збільшення взаємодії між комірками до $r = 0.05$ зменшує розмір “ферромагнітного” домену до 6 електронів, що супроводжується зменшенням спіну основного стану.

Отже, отримані дані щодо зміни спіну основного стану частково узгоджуються з гіпотезою про утворення магнітного полярона. Але утворення магнітного полярона, що займає усі сайти фрагмента, не може пояснити залежність стрибка спіну основного стану від кількості елементарних комірок L для циклічних фрагментів. Альтернативний спосіб оцінки r_c — привіяти енергію “ферромагнітного” основного стану фрагмента до енергії полярона розміром $P < L$. Для лінійного (тобто з відкритими граничними умовами) фрагмента решітки цей

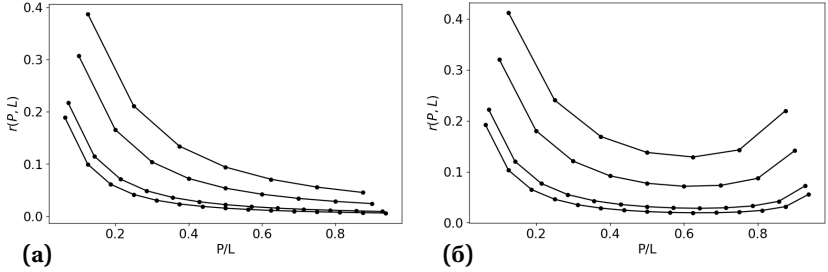


Рис. 6. Залежність параметра r від розміру полярона для фрагментів з лінійними (а) циклічними (б) граничними умовами, що складаються з різної кількості слабковзаємодіючих комірок (згори вниз: $L = 8, 10, 14, 16$).

підхід дає наступне рівняння:

$$(L - P)r \ln 2 = 2 \left[\cos\left(\frac{\pi}{L+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{P+1}\right) \right], \quad (4)$$

яке відтворює розраховану раніше оцінку за умови $P = L - 2$. Але для циклічного фрагмента аналогічне рівняння

$$r(L - P) \ln 2 = 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{2(P+1)}\right). \quad (5)$$

при $P = L - 2$ і $L \gg 1$ дає оцінку $r_c = \frac{\pi^2}{2 \ln 2} L^{-2}$, що значно відрізняється від оцінки (4), хоча для великих фрагментів вплив граничних умов має бути незначним. Якщо припустити, що руйнування “феромагнітного” стану може приводити до формування полярона меншого розміру $P < L - 2$, то для оцінки r_c в рівняннях (4) та (5) необхідно розглядати усі допустимі розміри полярона $P \leq L - 2$ для певного значення кількості комірок L . Такий аналіз свідчить, що для лінійного фрагмента $L = 10$ (рис. 6) мінімальній енергії відповідає поларон розміром $P = 8$, що означає зменшення спіну основного стану на $\Delta S = 1$, що узгоджується з результатами чисельних розрахунків та з формулою (4). Подальше збільшення L не приводить до зміни поведінки $r(P)$ лінійних фрагментів, оскільки чисельні розрахунки також дають результат $\Delta S = 1$. Натомість для циклічних фрагментів з $L = 10 - 14$ як (5), так і чисельні розрахунки дають $\Delta S = 2$. Попередні чисельні результати для циклічного фрагмента з $L = 16$ свідчать про $\Delta S \geq 3$, що не суперечить поларонному результату $\Delta S = 3$.

Для великих значень L розмір полярона можна розглядати як безперервну величину P^* , і напряду мінімізувати r як функцію від неї, що для циклічного фрагмента у межі $L, P^* \rightarrow \infty$ дає $P = 2L/3$. Це означає, що руйнування “феромагнітного” впорядкування спінів для великих циклічних фрагментів має приводити до зміни спіну на $\Delta S = L/6$. На відміну від циклічних граничних умов, аналогічне рівняння для лінійних фрагментів не має фізичних розв’язків при $L \rightarrow \infty$.

Цей метод можна узагальнити на випадок фрагментів прямокутної решітки шириною n при електронній густині $\rho < 0.8$. Нехай така решітка має $N - 1$ комірок з r електронами у кожній та одну комірку з $r + 1$ електронами. Найменша енергія взаємодії пари комірок з числом електронів $N_e = 2r + 1$ дорівнює $-|t_2|$, що дозволяє оцінити значення критичного відношення резонансних параметрів r_c як

$$r_c = \frac{4}{(L - P)\varepsilon(n, r) \ln 2} \sin^2\left(\frac{\pi}{2(P + 1)}\right), \quad (6)$$

де $\varepsilon(n, r)$ — енергія основного стану в розрахунку на елементарну комірку для анізотропної квадратної решітки шириною n з r електронами в комірниці, яка описується ефективним низькоенергетичним негейзенбергівським спіновим гамільтоніаном.

У **четвертому розділі** досліджено застосовність наближення $t - J$ моделі для опису низькоенергетичних збуджень одновимірної двозонної (тобто такої, що містить два різних сайти в елементарній комірниці) моделі Хабарда з $U/t \gg 1$. Гамільтоніан цієї моделі має вигляд

$$\begin{aligned} \hat{H} = & t_{ab} \sum_{i,j,\sigma} \left((a_{i,\sigma}^\dagger + a_{i+1,\sigma}^\dagger) b_{i,\sigma} + \text{H.c.} \right) + \Delta \sum_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \\ & + U_a \sum_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} a_{i,-\sigma}^\dagger a_{i,-\sigma} + U_b \sum_{i,\sigma} b_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} b_{i,-\sigma}^\dagger b_{i,-\sigma}, \end{aligned} \quad (7)$$

де t_{ab} — резонансний параметр, що відповідає переміщенню електрона між сусідніми атомами ланцюжка, Δ — різниця між енергіями електрона на атомах типу “а” та “b” (відносна орбітальна енергія), U_a та U_b — енергії кулонівського відштовхування між електронами, що знаходяться на атомах відповідних типів.

За допомогою операторної теорії збурень за параметром t_{ab} та методу проєкційного оператора для такої системи з періодичними граничними умовами отримано ефективний гамільтоніан, що містить члени, які відповідають відомій $t - J$ моделі та зазвичай неврахованому скорельованому переміщенню електронів:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{H}_{t-J} + \hat{H}_{corr}, \quad \hat{H}_{corr} = J_2 \left[e^{ik} (1 - \hat{P}_{1,N+1}) \hat{Q}_{1,N+1} + \text{H.c.} \right], \\ \hat{H}_{t-J} = & (J_1 + J_2) [\hat{P}_{1,2} + \hat{P}_{1,N+1} - 2] + J_3 \left[e^{ik} \hat{Q}_{1,N+1} + \text{H.c.} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

де $\hat{P}_{i,j}$ — оператор перестановки спінів електронів, що знаходяться на сайтах i та j , $J_1 = t_{ab}^2 / (\Delta + U_a)$, $J_2 = t_{ab}^2 / (U_b - \Delta)$, $J_3 = t_{ab}^2 / \Delta$.

Для скінченних періодичних фрагментів з 4-10 елементарними комірками, що описуються гамільтоніанами \hat{H} та \hat{H}_{t-J} (8), було розраховано нижню частину енергетичного спектра. Для значення повного спіну $S = S_{max} - 1$ отримано та чисельно розв'язано рівняння зі скінченними різницями, а в підпросторі з $S < S_{max} - 1$ проведено чисельні розрахунки методом Девідсона (рис. 7). При малому значенні параметра J_2 врахування \hat{H}_{corr} якісно не впливає на нижні енергетичні рівні, але для великого параметра J_2 (і відповідно малого значення $U_b - \Delta$) нижні

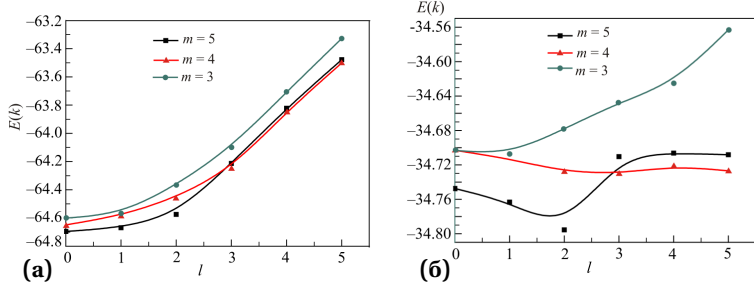


Рис. 7. Нижні енергетичні рівні циклічного фрагмента з $N = 10$, $J_1 = J_3 = 1$, $J_2 = 10$ для заданих значень та просторової симетрії повного спіну з (а) врахуванням скорельованих стрибків електронів та (б) без. Тут $k = \pi l/5 \geq 0$, оскільки $E(-k) = E(k)$.

енергетичні рівні з та без врахування \hat{H}_{corr} мають різну просторову симетрію. При $J_2 \gg J_1, J_3$ неврахування \hat{H}_{corr} приводить до двократно виродженого основного стану для скінченних циклічних фрагментів.

У **п'ятому розділі** розглянуто застосовність моделі Ізінга до наближеного опису термодинамічних властивостей одновимірних біметалічних феримагнетиків з позитивною одноіонною анізотропією. Гамільтоніан моделі Гейзенберга для таких феримагнетиків має наступний вигляд:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^L (J_1 \mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{2,i} + J_2 \mathbf{S}_{2,i} \mathbf{S}_{1,i+1}) + \sum_{i=1}^L (D_1 (S_{1,i}^z)^2 + D_2 (S_{2,i}^z)^2), \quad (9)$$

де J_1, J_2 — параметри обмінної взаємодії між магнітними іонами, що знаходяться в одній та різних елементарних комірках відповідно, L — кількість елементарних комірок, D_i — параметри одноіонної анізотропії.

Для цього за допомогою методу повної діагоналізації та методу Монте-Карло розраховували питому низькотемпературну намагніченість m та магнітну сприйнятливість χ для гейзенберзьких спінових ланцюжків з альтернованими спінами $(S_1, S_2) = (1, 1/2), (3/2, 1), (2, 3/2)$, та різними значеннями D . Розрахунки для випадку $J_1 = J_2$ (рис. 8) показують, що збільшення D понад певне невелике критичне значення параметра анізотропії, яке залежить від спінів іонів, приводить до зникнення мінімуму в температурній залежності добутку χT . Однак проміжне плато питомої намагніченості $m = \langle S^z \rangle / L$ руйнується лише при $D \lesssim J$, а при подальшому збільшенні D проміжне плато виникає знову.

За допомогою методу трансфер-матриці Крамерса-Ваньє були розраховані термодинамічні властивості моделі Ізінга для цих феримагнетиків. Температурна залежність χT в рамках моделі Ізінга (рис. 8 (в)) відтворює відповідну залежність для моделі Гейзенберга для малих значеннях D та температурі $k_B T / J_1 \geq 0.5 \dots 1.0$. Втім, для моделі Ізінга залежність χT зберігає мінімум при більших значеннях одноіонної анізотропії. Крім того, якщо в моделі Гейзенберга мінімум зникає при

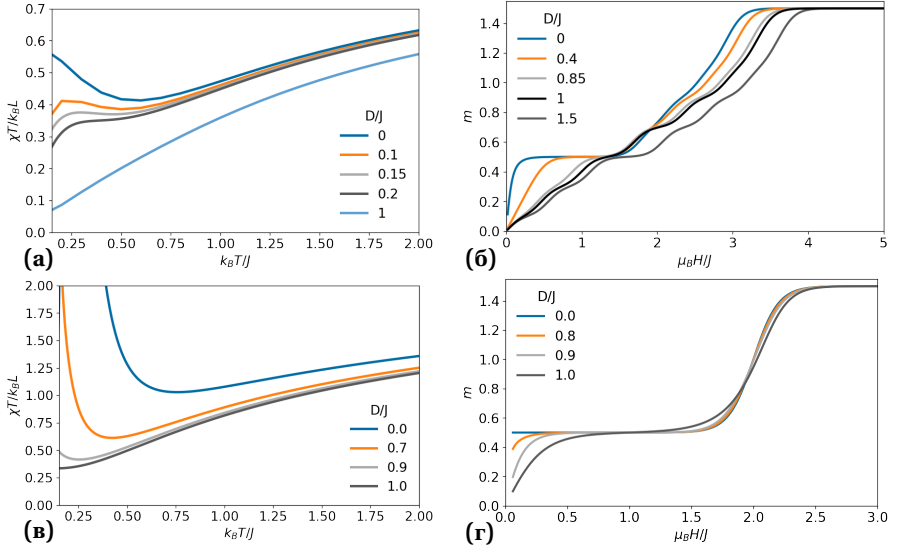


Рис. 8. Температурна залежність χT в нульовому магнітному полі для альтернантних ланцюжків зі спінами $1, 1/2$, $J_1 = J_2 = 1$, при різних значеннях параметра одноіонної анізотропії D , які описуються моделлю Гейзенберга (а) та Ізінга (в), та залежність намагніченості від параметра магнітного поля $\mu_B H$ при $k_B T / J = 0.1$ для моделі Гейзенберга (б) та Ізінга (г) відповідно. Для моделі Гейзенберга розрахунки проведені для циклічних фрагментів з $L = 5$, для моделі Ізінга $L \rightarrow \infty$.

малому значенні D , яке зменшується при збільшенні спінів S_j , то в моделі Ізінга він завжди зникає тільки при $D/J_1 \approx 1$. Поблизу цього значення D залежності χT для обох моделей схожі. Крім того, модель Ізінга завищує стійкість проміжного плато намагніченості відносно збільшення D . Незалежно від спіну атомів плато $m = 1/2$ руйнується тільки в точці $D = J$ (рис. 8 (г)). Ця точка відповідає зміні характеру основного стану моделі Ізінга.

У шостому розділі були отримані та перевірені передбачення лінійної теорії спінових хвиль (ЛТСХ) щодо наближеної рівності нижньої частини енергетичних спектрів низькорозмірних гейзенбергівських фери- та антиферромагнетиків.

В ЛТСХ для антиферромагнітних кластерів, в яких усі спінові числа S магнітних іонів та кількість найближчих сусідів d однакові, власні значення λ_j матриці обмінних параметрів J визначають енергію спінових хвиль (СХ) $\omega_j = S\sqrt{d^2 - \lambda_j^2}$, і кластери з однаковими λ_j мають однаковий енергетичний спектр. Чисельні розрахунки нижньої частини декількох пар ізоспектральних регулярних решіток з $S = 1/2, 1$ та $d = 3, 4$ підтверджують висновки ЛТСХ, оскільки для основного та нижніх збуджених станів енергії є дуже близькими (табл. 2).

Нижні енергетичні рівні моделі Гейзенберга з $S = 1/2$ для пари ізоспектральних 4-регулярних решіток HG (граф Гоффмана) та Q_4 (тессеракт) у підпросторах з проекцією повного спіну $M = 0, 1$.

i	$E_i(HG)$	$E_i(Q_4)$	$ \Delta E_i $	$ \delta E_i , \%$
$M = 0$				
0	-11.217583	-11.228483	0.010900	0.09717
$M = 1$				
0	-10.651817	-10.649885	0.001932	0.01814
1	-9.5207238	-9.5176879	0.003036	0.03189

Для антиферромагнетиків, матриця обмінних параметрів яких є матрицею суміжності дводольного подвійного покриття сильно регулярного графа (СРГ) показано, що в першому порядку ТЗ енергія основного стану залежить лише від параметрів СРГ. Це підтверджують розрахунки середнього значення енергії $\langle E \rangle$ при низьких температурах за допомогою методу SSE Монте-Карло та енергій основного стану та нижніх збуджень в підпросторі з великими значеннями M .

Для одновимірних антиферо- та феримагнетиків на решітці типу сходів та одновимірних біметалічних феримагнетиків з негативною одноіонною анізотропією розраховано коефіцієнти характеристичного поліному динамічної матриці ЛТСХ. Розкладання цих коефіцієнтів в ряд Тейлора по квазіімпульсу \vec{k} дозволяє отримати поліноми від структурних параметрів магнетиків, що визначають спектр ЛТСХ поблизу певного \vec{k}_0 . Розрахунок таких поліномів не потребує розрахунку енергій спінових хвиль і дозволяє знайти умови, за яких ці енергії є однаковими для магнетиків з різними спіновими числами іонів та обмінними параметрами. Це важливо для магнетиків з великою елементарною коміркою, для яких енергії СХ неможливо знайти аналітично. У випадках, коли наближення ЛТСХ є адекватним, розрахунки нижньої частини енергетичного спектра у підпросторах з $M = S_0, S_0 \pm 1$ (див. рис. 9) підтверджують її передбачення щодо близькості енергетичних спектрів при $k \approx 0$.

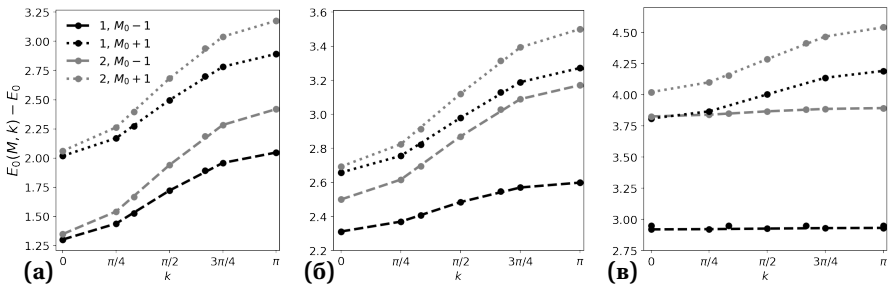


Рис. 9. Нижні збудження з $M = M_0 \pm 1$ для ланцюжків з альтернованими спінами $S_1 = 3/2, S_2 = 1$ та одноіонною анізотропією, які мають однакові параметри дисперсії магнітонів при $k \approx 0$: (а) $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -1/2$ (1, чорний), $J_1 = 2/3, D_1 = -0.491, D_2 = -0.404$ (2, сірий), (б) $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -1$ (1, чорний), $J_1 = 2/3, D_1 = -0.972, D_2 = -0.874$ (2, сірий), (в) $J_1 = 1/2, D_1 = D_2 = -2$ (1, чорний), $J_1 = 2/3, D_1 = -1.782, D_2 = -2.089$ (2, сірий). $L = 6, 8$ в усіх випадках.

ВИСНОВКИ

В роботі за допомогою модельних квантовохімічних гамільтоніанів досліджено вплив структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів та перевірено застосовність деяких підходів до наближеного опису цих властивостей для сполук зі складною елементарною коміркою.

1. Показано, що для одновимірних фрагментів прямокутної решітки скінченної ширини n , що описуються моделлю Хабарда з $U = \infty$, повздовжнє чергування орбітальних енергій при електронній концентрації $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ стабілізує основний стан з максимальним повним спіном відносно збільшення взаємодії між елементарними комірками. Стан з максимальним повним спіном є стійким до донорного допування та невеликих локальних змін орбітальних енергій. Отриманий результат відкриває шлях для подальшого синтезу нового класу одновимірних феромагнетиків.

2. Показано, що на відміну від лінійних фрагментів прямокутної решітки, які описуються $U = \infty$ моделлю Хабарда, для циклічних фрагментів збільшення взаємодії між елементарними комірками може призводити до стрибкоподібного зменшення спіну основного стану $\Delta S_0 > 1$. Побудована модифікована поляронна теорія, що описує це явище. Оцінено критичне значення параметру взаємодії між комірками, яке відповідає зміні значення повного спіну системи.

3. Показано, що для одновимірної двозонної моделі Хабарда з сильним відштовхуванням врахування скорельованого переміщення електронів необхідне для правильного опису симетрії основного та нижніх збуджених станів скінченних циклічних фрагментів. Тому використання $t - J$ моделі для адекватного наближеного опису нижньої частини енергетичного спектра та низькотемпературних магнітних властивостей моделі Хабарда з сильним відштовхуванням для одновимірних систем зі складною елементарною коміркою можливе лише при малому впливі скорельованого переміщення електронів.

4. Виявлено, що модель Ізінга відтворює термодинамічні властивості одновимірних біметалічних феримагнетиків лише при екстремально малих та великих значеннях одноїної анізотропії D . Ця модель не відтворює зникнення мінімуму температурної залежності χT при проміжних значеннях D та переохолоє стійкість проміжного плато намагніченості відносно збільшення D .

5. Показано, що антиферомагнітні кластери з регулярними ізоспектральними решітками, що описуються моделлю Гейзенберга, мають чисельно близькі енергії основного та нижніх збуджених станів. Для дводольного подвійного покриття сильно регулярного графа показано, що поправка до енергії за теорією збурень першого порядку залежить тільки від параметрів сильно регулярного графа. Розроблено метод, який дозволяє систематично знаходити параметри одновимірних антиферо- і феримагнетиків, що мають близькі енергії збудження зі збільшенням повного спіну та швидкість спінових хвиль.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в наукових фахових виданнях України

1. **Токарев В. В.** Энергетический спектр и термодинамика одномерных спиновых моделей ферримагнетиков на основе комплексов переходных металлов / В. В. Токарев, В. О. Черановский // Вісник Харківського національного університету. Серія «Хімія». — 2013. — Вип. 22 (45). — С. 18–24.
Здобувач провів чисельні розрахунки магнітних властивостей моделі Гейзенберга для скінченних кластерів, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.

Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз

2. Lowest energy states of Hubbard ladder model with infinite electron repulsion / V. O. Cheranovskii, E. V. Ezerskaya, D. J. Klein, **V. V. Tokarev** // Computational and Theoretical Chemistry. — 2017. — Vol. 1116. — P. 112—116. (Scopus, Web of Science).
Здобувач перевіряв аналітичні розрахунки, брав участь в обговоренні результатів та формулюванні висновків, написанні та оформленні статті.
3. Validity of t–J approximation for extended Hubbard model with strong repulsion / V. O. Cheranovskii, E. V. Ezerskaya, D. J. Klein, **V. V. Tokarev** // Low Temperature Physics. — 2017. — Vol. 43, Is. 11. — P. 1294—1297. (Scopus, Web of Science).
Здобувач провів чисельні розрахунки для випадку $S = S_{max} - 1$, брав участь в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.
4. Finite Size Effects in Anisotropic $U = \infty$ Hubbard Ladder Rings / V. O. Cheranovskii, E. V. Ezerskaya, D. J. Klein, **V. V. Tokarev** // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2018. — Vol. 31, Is. 5. — P. 1369—1373. (Scopus, Web of Science).
Здобувач провів чисельну перевірку аналітичних розрахунків, брав участь в обговоренні результатів та оформленні статті.

Наукові праці апробаційного характеру за темою дисертації

5. Ground-State Spin of Hubbard Ladder Model with Infinite Electron Repulsion / V. O. Cheranovskii, E. V. Ezerskaya, D. J. Klein, **V. V. Tokarev** // Acta Physica Polonica A. — 2017. — Vol. 131. — P. 916—918. (Scopus, Web of Science).
Здобувач провів чисельну перевірку аналітичних розрахунків, брав участь в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.
6. Черановский В. О. Термодинамика спиновых моделей квазиодномерных дудядерных комплексов переходных металлов / В. О. Черановский, Е. В. Езерская, **В. В. Токарев** // Третья международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” / 27—31 мая 2013 г. : тезисы докладов. — Великий Новгород, Россия, 2013. — С. 212—213.
Здобувач провів чисельні розрахунки нижньої частини енергетичного спектра скінченних кластерів, брав участь у обговоренні практичного значення роботи і формулюванні висновків.

7. **Токарев В. В.** Энергетический спектр и магнитные свойства квазиодномерных ферромагнетиков на основе двуядерных комплексов переходных металлов / В. В. Токарев, В. О. Черановский // Хімічні Каразінські читання - 2013 : V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22—25 квіт. 2013 р. : тези доп. — Харків, 2013. — С. 281—282.
Здобувач провів чисельні розрахунки термодинамічних кластерів та підготував доповідь.
8. Черановский В. О. Энергетический спектр и термодинамика спиновых моделей квазиодномерных ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов / В. О. Черановский, Е. В. Езерская, **В. В. Токарев** // Актуальные проблемы физико-химического материаловедения : Международная научно-практическая конференция, 30 сент. — 4 окт. 2013 р. : тезисы докладов. — Макеевка, 2013. — С. 129.
Здобувач провів чисельні розрахунки нижньої частини енергетичного спектра скінченних кластерів, брав участь у обговоренні результатів та формулюванні висновків.
9. Cheranovskii V. O. The energy spectrum and magnetic properties of spin models for quasi-one-dimensional bimetallic magnets / V. O. Cheranovskii, E. V. Eserskaya, **V. V. Tokarev** // Methods and Applications of Computational chemistry : 5th International Symposium, July 1–5, 2014 : abstr. — Kharkiv, 2014. — P. 38.
Здобувач перевіряв аналітичні розрахунки, брав участь у обговоренні результатів, формулюванні висновків та підготовці повідомлення.
10. Cheranovskii V. O. Quantum phase transitions in Hubbard ladder model with infinite electron repulsion / V. O. Cheranovskii, E. V. Eserskaya, **V. V. Tokarev** // Physical phenomena in solids: XII International Conference, Dec. 1–4, 2015 : abstr. — Kharkiv, 2015. — P. 126.
Особистий внесок здобувача: перевірка аналітичних розрахунків, участь у підготовці постура.
11. **Токарев В. В.** Энергетический спектр обобщенной лестницы-ожерелье / В. В. Токарев // Хімічні Каразінські читання – 2015 : VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 20—22 квіт. 2015 р. : тези доп. — Харків, 2015. — С. 183—184.
Особистий внесок здобувача: проведення чисельних розрахунків нижньої частини спектра та магнітних властивостей; формулювання висновків; підготовка повідомлення.
12. Ground state spin of Hubbard ladder models with infinite electron repulsion / V. O. Cheranovskii, E. V. Eserskaya, D. J. Klein, **V. V. Tokarev** // 16th Czech and Slovak Conference on Magnetism, June 13–17, 2016 : abstr. — Košice, Slovakia, 2016. — P. 214.
Здобувач провів чисельна перевірка аналітичних розрахунків для малих кластерів, брав участь у підготовці доповіді.
13. **Токарев В. В.** Численный алгоритм приближения спиновых волн для низкоразмерных магнетиков со сложным законом дисперсии / В. В. Токарев, В. О. Черановский // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11—13 трав. 2016 р. : тези доп. — Харків,

2016. — С. 59.

Здобувачем проведені чисельні розрахунки дисперсії лінійних спінових хвиль та енергії основного стану з врахуванням взаємодії спінових хвиль, брав участь у формулюванні висновків, підготував повідомлення.

14. **Tokarev V. V.** Quantum magnets with equal spin-wave ground state energies / V. V. Tokarev // Low Temperature Physics: VIII International Conference for Professionals & Young Scientists, May 29–June 2, 2017 : abstr. — Kharkiv, 2017. — P. 88. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості енергій основних станів антиферомагнітних кластерів; обговорення результатів; формулювання висновків; підготовка постера.*
15. **Tokarev V. V.** Invariant transformations for spin wave models of ferrimagnets / V. V. Tokarev // 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Apr. 28–May 4, 2018 : abstr. — Antalya, Turkey, 2018. — P. 552. *Особистий внесок здобувача: визначення умов близькості параметрів нижньої частини енергетичного спектра для одно- та двовимірних феримагнетиків; формулювання висновків; підготовка постера.*

АНОТАЦІЯ

Токарев В. В. Квантово-хімічне моделювання магнітних властивостей квазіодновимірних магнетиків на основі сполук перехідних металів. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія. — Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України. — Харків, 2021.

Роботу присвячено теоретичному дослідженню впливу структурних параметрів на магнітні властивості квазіодновимірних комплексних сполук перехідних металів з використанням ефективних гамільтоніанів квантовохімічного методу валентних зв'язків, розвитку і перевірки наближених методів моделювання низькотемпературних магнітних властивостей та нижньої частини енергетичного спектра цих сполук.

Показано, що для моделі Хабарда з $U = \infty$ на одновимірних фрагментах прямокутної решітки шириною n чергування донорів та акцепторів уздовж решітки збільшує стійкість основного стану з максимальним спіном відносно збільшення взаємодії між елементарними комітками при електронній густині $\rho = 1 - 1/2n$.

Побудовано модифіковану поляронну теорію, що пояснює залежність зміни спіну основного стану моделі Хабарда з $U = \infty$ на фрагментах з відкритими та періодичними граничними умовами при збільшенні взаємодії елементарних комірок та від розміру фрагмента.

Для одновимірної двозонної моделі Хабарда з $U \gg t$ показано, що неврахування скорельованого руху електронів в ефективній $t - J$ моделі приводить до неправильного опису симетрії основного та нижніх збуджених рівнів скінченних циклічних фрагментів.

Показано, що модель Ізінга адекватно відтворює термодинамічні властивості одновимірних біметалічних феримагнетиків, що описуються моделлю Гейзенберга, лише при екстремально малих чи великих значеннях позитивної одноіонної анізотропії.

За допомогою лінійної теорії спінових хвиль знайдені ізомери регулярних антиферромагнітних кластерів з близькими енергіями основного та нижніх збуджених станів, розроблено і перевірено метод розрахунку структурних параметрів одновимірних антиферо- та феримагнетиків, що мають близькі швидкість спінових хвиль та щільну в енергетичному спектрі.

Ключові слова: ефективні моделі квантової хімії, сильна електронна кореляція, модель Хабарда з нескінченним відштовхуванням, формалізм спінових перестановок, магнітний полярон, $t - J$ модель, одновимірний феримагнетик, квантова модель Гейзенберга, теорія спінових хвиль.

ABSTRACT

Tokariiev V. V. Quantum-chemical simulation of magnetic properties of quasi-one-dimensional magnets based on transition metal compounds. — Manuscript.

Thesis for Candidate's degree in Chemistry: Speciality 02.00.04 – Physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. – Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to simulation of magnetic properties of quasi-one-dimensional transition metal complex compounds using effective hamiltonians in quantum-chemical valence bond method. The scope of this work also covers development and applicability checking of approximate methods for low-temperature magnetic properties simulation and calculation of lower energy spectrum of systems of this kind.

For infinite repulsion Hubbard model defined on square lattice stripes with finite width n with alternation of single-electron energies α_i of neighboring unit cells ground state and lower excitations were studied using degenerate perturbation theory and numerical calculations using exact diagonalization method. With help of spin permutation technique and second-order degenerate perturbation theory the low-energy effective Hamiltonians were derived for different electron densities and alternation strengths. It was shown that electron density $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ gives maximal value of ground state total spin in limit of weak unit cell interactions. Moreover, it was shown that for this type of lattice electron filling $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ corresponds to greater stability of maximal value of ground state spin regarding to increase of unit cells' interactions compared to systems without alternation of one-electron energies. For 2-leg ladder without orbital energy alternation it was shown that ground state cannot have maximal spin. Also, using numerical method of exact diagonalization of finite lattice Hamiltonian for width-3 lattice with $\rho = 1/2$ it was demonstrated that decrease of electronic density accompanied with single-electron energy alternation can destroy ground state with maximal value of total spin. For density $\rho = 1 - (2n)^{-1}$ presence of α_i alternation increases stability of maximum-spin ground state regarding to small variations of α_i . Also, for $n = 2$ lattice and density

$\rho > 0.8$ numeric studies demonstrate that increasing of unit cells' interaction can lead to transition between state with maximum value of ground state spin $S_0 = S_{max}$ and $S_0 = S_{max} - 1$.

For $U = \infty$ Hubbard model on n -leg ladder without orbital energy alternation the modified polaron theory was derived. It correctly describes ground state spin dependency for cyclic and linear fragments of n -leg ladder on unit cell interaction strength and fragment size. This modified polaron theory allows to calculate critical value of neighboring unit cells' interaction strength and to explain value of ground state spin change. It was found that presence of $\Delta S_0 > 1$ with $\rho > 1/2$ for 2-leg ladder with periodic boundary conditions is a finite size effect.

For finite cyclic fragments of one-dimensional two-band Hubbard model with $U/t \gg 1$ the effective low-energy Hamiltonian was derived and its lowest part of energy spectrum was calculated. Numerical results for finite cyclic fragments confirm that in effective $t - J$ model neglect of correlated hopping leads to incorrect symmetry of ground state and lowest excitations for finite cyclic fragments of one-dimensional two-band lattice.

It was demonstrated that Ising model inadequately describes thermodynamical properties of one-dimensional bimetallic ferrimagnets with intermediate values of positive single-ion anisotropy and temperature. Magnetization and magnetic susceptibility were computed using Kramers-Wannier transfer matrix method and compared with results of exact diagonalization and Monte Carlo calculations for Heisenberg finite cyclic fragments with same parameters. Ising model greatly overestimates stability of intermediate magnetization plateau and minimum in χT temperature dependence to increase of single-ion anisotropy.

In linear spin wave theory approximation the energy spectrum of Heisenberg antiferromagnet on bipartite regular graph is determined by eigenvalues of exchange matrix. For few pairs of regular bipartite graphs with equal exchange matrix spectra numerical calculations for atomic spins $S = 1/2, 1$ and varying values of single ion anisotropy confirm this result. For special case of lattices defined by bipartite double covers of strongly regular graphs it was shown that in the 1st order of perturbation theory correction to the ground state energy due to spin wave interaction depends only on parameters of strongly regular graphs.

Also, linear spin wave theory was used to find exchange, single-ion anisotropy parameters, and spin values of one-dimensional ferri- and antiferromagnets with two atoms in unit cell that have equal energy gap and spin wave velocity. Numerical calculations for finite cyclic fragments support predictions of spin wave theory for systems with small negative single ion anisotropy.

Keywords: effective models in quantum chemistry, strong electronic correlation, infinite electron repulsion Hubbard model, spin permutation technique, magnetic polaron, $t - J$ model, one-dimensional ferrimagnet, quantum Heisenberg model, spin wave theory.