

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна
Кафедра прикладної хімії

УДК 541.35

До захисту допускаю

Завідувач кафедри
«___» _____ 2024 р. д.х.н., проф. В. А. Чебанов

**ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КВАЗІ–ОДНОВИМІРНИХ МАГНЕТИКІВ МЕТОДОМ
ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ**

Кваліфікаційна робота магістра
II курсу хімічного факультету
**МУХОМОДЯРОВОЇ ВІКТОРІЇ
ВІКТОРІВНИ**

Науковий керівник

доктор фіз.-мат. наук, професор



В.О. Черановський

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Робота складається з 2 розділів та містить: сторінок – 31, ілюстрацій – 12, літературних джерел – 29.

Робота присвячена теоретичному дослідженню енергетичного спектру та низькотемпературних магнітних властивостей декорованої спін-сходової моделі з поліаценовою топологією та трьома типами вузлових спінів. На основі методу кластерного розширення проведено наближену аналітичну обробку нижньої частини енергетичних спектрів двох ізомерних сходових структур. Показано, що сходова модель із синглетним основним станом більш стабільна, ніж її ізомерний аналог із макроскопічним спіном основного стану. Крім того, методом точної діагоналізації проведено чисельне дослідження польової залежності низькотемпературної намагніченості 8-спінових кластерів обох сходових моделей. На основі цих результатів було показано наявність проміжного плато в низькотемпературному профілі намагніченості наведених вище моделей спінових сходів.

Ключові слова: ЗМІШАНА СПІНОВА СХОДОВА МОДЕЛЬ,
ПРОМІЖНЕ ПЛАТО НАМАГНІЧЕНОСТІ.

ABSTRACT

The work consists of 2 sections and contains: pages - 31, illustrations - 12, literature sources - 29.

The work is devoted to the theoretical study of the energy spectrum and low-temperature magnetic properties of the decorated spin-ladder model with the polyacene topology and the three types of the site spins. On the basis of cluster expansion technique an approximate analytical treatment of the lowest part of the energy spectra of two isomeric ladder structures was given. It is shown that the ladder model with singlet ground state is more stable than its isomeric analog with the macroscopic ground state spin. In addition, the numerical study of field dependence of low-temperature magnetization of 8-spin clusters of both ladder models was performed by means of exact diagonalization method. On the basis of these results, it was shown the presence of an intermediate plateau in low-temperature magnetization profile of the above spin ladder models.

Keywords: MIXED SPIN LADDER MODEL, INTERMEDIATE
MAGNETIZATION PLATEAU.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Квазіодновимірні магнетики.....	7
1.2 Метод валентних зв'язків.....	9
1.3 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА	13
2. Спіновий формалізм методу валентних зв'язків.....	13
2.1 Моделювання магнітних властивостей наномагнетиків за допомогою ефективних спінових моделей	16
2.2 Модельні спінові решітки з трьома різними типами вузлових спінів...	19
2.3 Декоровані спінові сходи.....	20
2.4 Енергетичний спектр	22
2.5 Профіль намагніченості при низьких температурах.....	25
ВИСНОВКИ.....	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	29

ВСТУП

Мета роботи: Теоретичне дослідження енергетичного спектру та низькотемпературних магнітних властивостей декорованої спін-сходової моделі з поліаценовою топологією та трьома типами вузлових спінів.

Основні задачі дослідження:

1. За допомогою аналізу відомих літературних джерел показати ефективність теоретичного моделювання низькотемпературних властивостей наномагнетиків у рамках спінового формалізму метода валентних зв'язків.
2. Виконати детальне дослідження енергетичних спектрів і низькотемпературних магнітних властивостей малих решіткових кластерів двох ізомерних змішаних спінових драбин, що мають різну магнітну будову основного стану.

Актуальність теми. Актуальність теми полягає в потребі розуміти та передбачати властивості наномагнетиків що можуть знайти застосування у розвитку нових технологій в електроніці та наномедицині. Вивчення енергетичного спектра і магнітних властивостей декорованих спінових сходових моделей наномагнетиків на основі полімерних сполук перехідних металів дозволяє краще розуміти їх структуру та здатність до магнітного упорядкування на нанорозмірному рівні.

Дослідження в даній темі можуть сприяти створенню та розвитку більш ефективних інтегральних схем, квантових комп'ютерів, енергоефективних пристроїв. Моделювання магнітних властивостей наномагнетиків може відкрити нові можливості для розвитку нанoeлектроніки, наномагнетизму. Такі дослідження також мають можливість вплинути на розвиток зеленої технології, так як вони можуть допомогти у створенні більш енергоефективних пристроїв та систем енергозбереження.

Подальші дослідження в цій області можуть привести до розробки нових матеріалів з покращеними магнітними властивостями, які будуть використовуватись у високопродуктивних сенсорах, магнітних комірках пам'яті та інших пристроях з низьким споживанням енергії. Крім того, розуміння процесів магнетизму може мати застосування в медицині, наприклад, для розробки нових методів обробки ракових захворювань за допомогою магнітної гіпертермії або для створення нанорозмірних датчиків для виявлення хвороб і нових медичних діагностичних методів.

Дослідження також можуть допомогти в розширенні знань про взаємодію магнітних ефектів з іншими фізичними явищами, що зможе відкрити перспективи для розвитку не лише нових технологій, а й фундаментальної науки. Результати досліджень можуть стати основою для створення нових теорій, або моделей, які допоможуть краще зрозуміти природу магнітних матеріалів та їхню роль у сучасній науці і технологіях.

Відкриття нових аспектів стосовно магнітної будови наноманетиків може мати потенціал для створення нових методів управління магнітними властивостями матеріалів, що може відкрити шлях до розвитку нових поколінь пристроїв зі збільшеною функціональністю та продуктивністю. Це може стати ключовим кроком до напрямку у розвитку магнітної електроніки, квантової обчислювальної технології та інше.

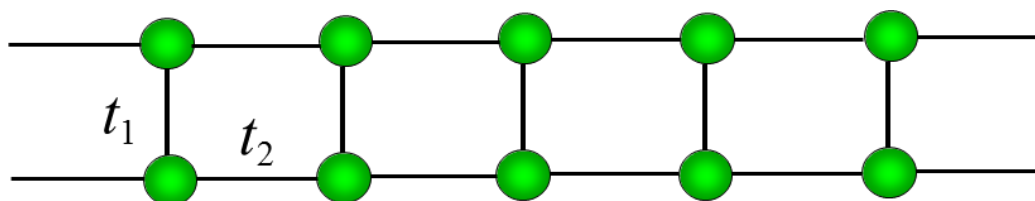
Подальші кроки можуть включати розробку нових методів моделювання та аналізу даних для кращого розуміння взаємодії між структурою та властивостями наноманетиків на основі полімерних сполук перехідних металів. Також важливо дослідити можливості практичного застосування цих матеріалів у виробництві магнітних пристроїв та систем, зокрема, їх інтеграцію в існуючі технології та платформи.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

На протязі останніх років ціла низка теоретичних та експериментальних робіт, присвячена дослідженню магнітних властивостей металоорганічних ферімагнетиків (комплексів Мілера) і ряду магнітних полімерних комплексів перехідних металів. У цих дослідницьких роботах була висловлена ідея, що на вище зазначені магнітні властивості може суттєво впливати зміна хімічного оточення [1,2,5]. Такий висновок відкриває шлях до розробки нових магнітних матеріалів для нанoeлектроніки. З іншого боку є багато закордонних напрацювань стосовно використання магнітних наноматеріалів у якості носіїв лікарських засобів для керованого зовнішнім магнітним полем транспорту ліків в осередок захворювання [3]. Також дуже цікавим є використання магнітних наночастинок для візуалізації клітинних структур (Magnetic Particle Imaging [4]) Цим обумовлений великий інтерес до пошуку нових магнітних матеріалів з боку наномедицини.

1.1. Квазіодновимірні магнетики

Хімічні сполуки перехідних металів, що мають квазіодновимірну магнітну підрешітку завдяки сильним кореляційним ефектам виявляють цілу низку незвичайних властивостей, не властивих звичайним магнетикам. Наприклад, неорганічні сполуки SrCu_2O_3 і $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ [1] мають схожу квазіодновимірну структуру магнітних підрешіток. Це сходи, що утворені двома і трьома спіновими ланцюжками відповідно.



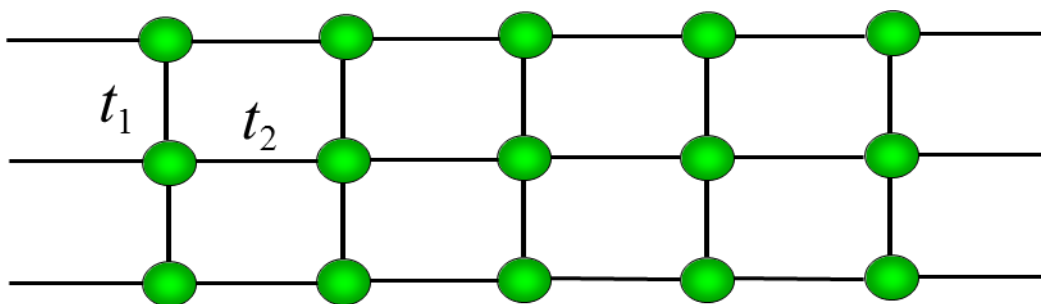


Рисунок 1.1. Магнітні підрешітки типу сходів, що утворені двома та трьома спіновими ланцюжками з магнітних іонів Cu^{2+} (зелені кулі).

Однак перша сполука має щілину в спектрі збуджень, а друга ні. Тому, незважаючи на синглетний основний стан, їхні магнітні властивості значно відрізняються. Іншим прикладом є немонотонна температурна залежність теплоємності сполук зі структурою спінових сходів. Так вимірювання теплоємності в магнітному полі для сполуки $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$, яка має магнітну підрешітку, схожу на сходи, показало наявність двох максимумів – різкого та розмитого [2].

Великий інтерес викликають також квазіодновимірні системи, що мають макроскопічний спін в основному стані. До сполук такого типу відносяться різні органічні та металоорганічні феримагнетики, такі як полі-БПО [3], р-NPNN [4], комплекси з переносом заряду на основі декаметилферроцену [5] та інші. Також відзначимо біметалеві феримагнетики на основі полімерних комплексів перехідних металів. Одним з перших відомих прикладів такого квазіодновимірного магнетика є $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6].

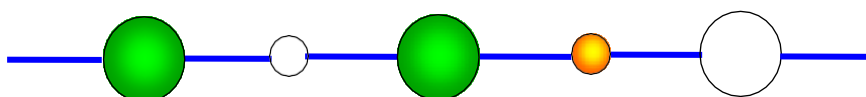


Рисунок 1.2. Магнітна підрешітка комплексу $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ побудована з катіонів Ni^{+2} (зелені кулі) та Cu^{+2} (жовті кулі).

Іони Нікелю є носіями спіну $s=1$, а іони Купруму є носіями спіну $s=1/2$.

Ще одним прикладом такого магнетика з ланцюжковим типом магнітної підрешітки є сполука $\text{Mn}((R,R)\text{-Salcy})\text{Cr}(\text{Tp})(\text{CN})_3 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$

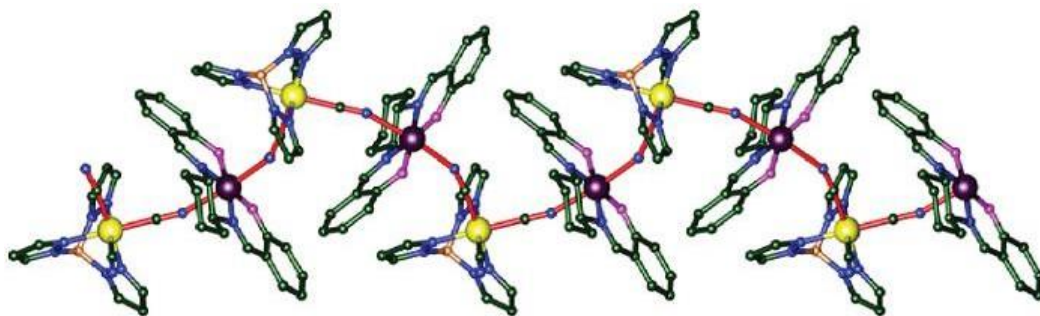


Рисунок 1.3. Ланцюжкова будова біядерного магнітного комплексу, у якому носіями магнітних моментів є катіони Cr^{3+} (жовті кулі) та Mn^{3+} (фіолетові кулі) [7].

1.2. Метод валентних зв'язків

Розрахунки електронної будови та фізико-хімічних властивостей наноматеріалів є одна з найважливіших задач сучасної теоретичної хімії. Однак на цьому шляху виникає ряд складних методологічних проблем. Серед них – необхідність урахування значних кореляційних ефектів, коректного опису вироджених та квазівироджених станів. Велику проблему складає також теоретичне дослідження електронних, електричних та оптичних ефектів, що виникають у протяжних супряжених системах. Також відзначимо, що квазівироджені електронні стани доволі часто зустрічаються в таких реальних квантовохімічних задачах, як побудова потенціальних поверхонь, що використовуються в теорії хімічних реакцій. Дійсно, гомолітичний розрив хімічних зв'язків та утворення нових обов'язково відбувається через стадію квазівиродження електронних станів, що мають однакову спінову мультиплетність.

Ефекти електронної кореляції можуть впливати нетривіальним способом на властивості одновимірних магнітних системах типу полімерних комплексних сполук перехідних металів та органічних полімерів зі спряженими хімічними

зв'язками типу поліацетилену або поліацену. Завдяки цьому теоретичне моделювання енергетичного спектру подібних матеріалів вимагає використання багатеелектронних методів і не може бути адекватно проведено у рамках одноелектронних схем типу наближення Хартрі-Фока, або методу функціоналу електронної густини, які зараз широко використовуються у квантовій хімії. Особливо це стосується опису магнітних властивостей наноструктурованих матеріалів [8-11].

Один з основних методів квантової хімії є метод валентних зв'язків - теорія локалізованих електронних пар. В основі методу лежить припущення, що хімічний зв'язок між двома атомами здійснюється за допомогою однієї або декількох електронних пар, які локалізовані переважно між ними.

Вперше метод валентних зв'язків (метод ВС) був використаний для пояснення утворення молекули водню. Уявімо систему, що складається з двох атомів водню, що знаходяться на значній відстані один від одного (рис. 1.4.).

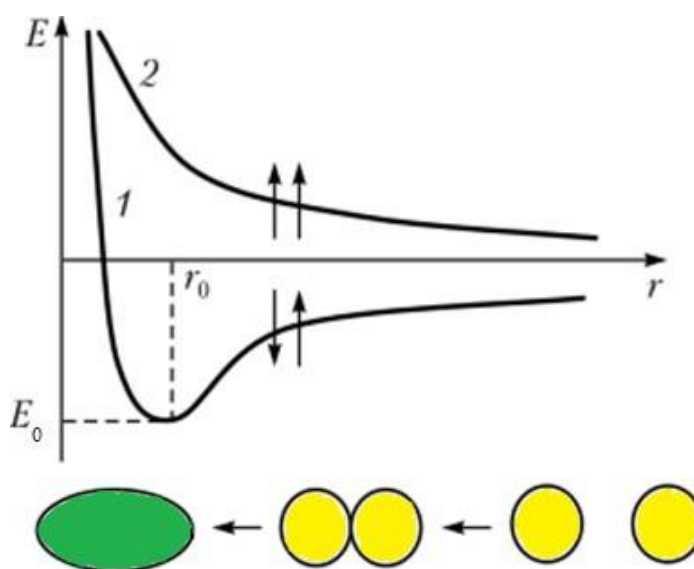


Рисунок 1.4. Залежність енергії зв'язку двох атомів водню з антипаралельними (1) і паралельними (2) спінами від відстані r між ядрами.

Результатдії цих сил залежить від того, однакові або протилежні знаки спінових моментів взаємодіючих електронів. При однакових спінах електронів зближення атомів приводить до безперервного зростання енергії системи

(крива 2). Таким чином, для зближення атомів потрібно витрата енергії, а тому такий процес енергетично не вигідний і хімічний зв'язок між атомами не виникає.

При протилежно спрямованих спінах (крива 1) зближення атомів до відстані супроводжується зменшенням енергії системи. При $r = r_0$ система має найменшу потенційну енергію, тобто знаходиться в стійкому стані, якому відповідає енергія E_0 (глибина потенційної ями), так звана енергія зв'язку. Подальше зближення атомів приводить до зростання енергії (див. рис. 1.4.). Таким чином, утворення хімічного зв'язку між атомами водню є результатом взаємопроникнення (перекривання) електронних хмар.

Такий спрощений підхід може легко пояснити макроскопічний спін основного стану для полімерних сполук типу $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відповідно до цього, нижній енергетичний стан відповідає протилежному напрямку магнітних моментів сусідніх іонів. В результаті, як легко бачити з рис.1.5., повний спін основного стану повинен бути макроскопічним.

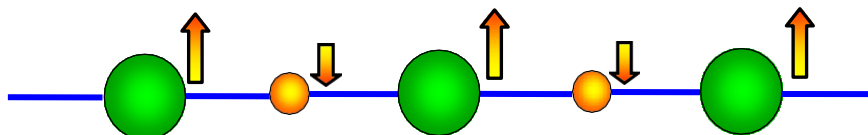


Рисунок 1.5. Магнітна підрешітка сформована іонами Нікелю та Купруму, які мають в основному стані протилежні напрямки спінових моментів $s=1$ та $s=1/2$, відповідно.

Іншим цікавим прикладом є магнітна підрешітка комплексу $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ [12], яка складається з однотипних носіїв спінів $s=1/2$ - іонів міді. Така структура називається діагональні сходи, або сходи-намисто (necklace ladder). Як можна бачити з рис.1.6., елементарна комірка сходів-намисто має не скомпенсований спін, що призводить до макроскопічного значення повного спіну комплексу.

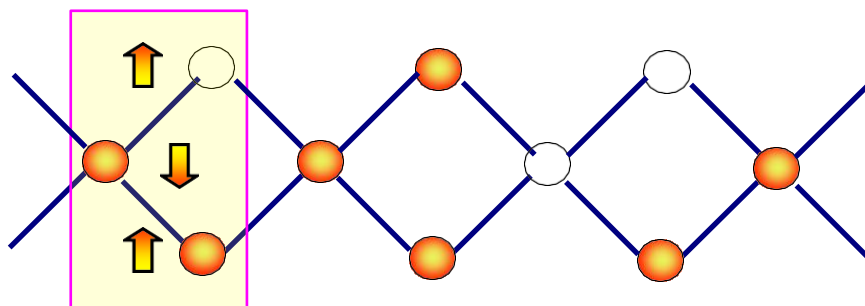


Рисунок 1.6. Магнітна підрешітка одноядерного комплексу $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$.

Слід відзначити, що існують такі спінові решітки, у яких неможливо розташувати антипаралельно всі магнітні моменти сусідніх вузлів. Такі структури називаються неальтернантними або фрустрованими, а їх магнітні властивості часто мають додаткові риси завдяки конкуренції різних типів спінового впорядкування. Типовим прикладом такої фрустрованої спінової системи сходи-намисто з додатковими діагональними взаємодіями відомі як алмазний ланцюжок. З моменту відкриття такої магнітної підґратки в природному мінералі азуриті, ця фрустрована спінова система привертає велику увагу [13] з точки зору можливостей дизайну нових наноматеріалів.

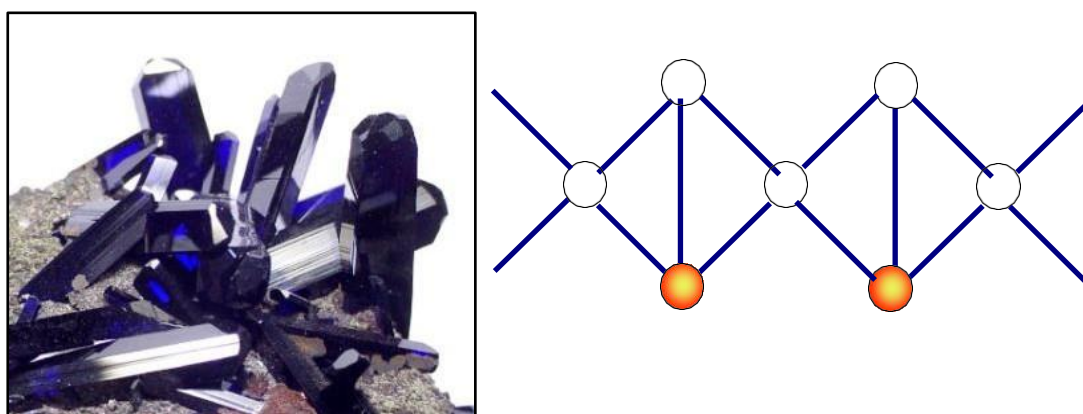


Рисунок 1.7. Азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ та його магнітна підрешітка, що побудована з іонів міді Cu^{2+} .

РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

У нашому дослідженні основна увага буде приділена розгляду двох ізомерних декорованих спінових сходових систем, утворених трьома різними спінами сайту $s=1/2$, 1 і $3/2$. Ці спінові системи мають топологію поліаценової решітки, описану ефективними спіновими гамільтоніанами Гейзенберга – спіновим формалізмом добре відомого методу валентного зв'язку квантової хімії [14]. Точні енергетичні спектри цих систем невідомі. Для наближеної оцінки найнижчої частини енергетичних спектрів наших сходових моделей з нескінченною кількістю елементарних комірок ми використовуємо просту техніку розширення двоблокового кластера [15]. Крім того, щоб отримати інформацію про магнітні властивості зазначених вище спінових систем, ми використовуємо дослідження точної діагоналізації для гамільтоніанів малих ґраткових кластерів при різних значеннях параметрів спінового зв'язку.

2.1 Спіновий формалізм методу валентних зв'язків

Моделювання властивостей магнетиків на основі строгих багатоелектронних підходів пов'язано з великими обчислювальними труднощами і значною мірою обмежено сучасним станом теорії та можливостями доступних комп'ютерів. Успіхи у вивченні квазіодномірних і квазідвовимірних магнетиків на основі з'єднань перехідних металів багато в чому обумовлені застосуванням спрощених багатоелектронних підходів з використанням моделей Гейзенберга та Хаббарда [16,17]. Гамільтоніани цих моделей мають досить просту структуру алгебри. Це дозволило довести ряд теорем про характер точного енергетичного спектру моделей та спінової структури основного стану, які мають велике значення для тестування результатів чисельного моделювання. З іншого боку, як показує практика, основні висновки про магнітну структуру, отримані в рамках цих спрощених моделей, як правило, зберігаються і при переході до більш строгих методів, наприклад, що враховує відштовхування електронів, розташованих на не сусідніх вузлах кристалічної решітки [18].

Багатоелектронні моделі Хаббарда та Гейзенберга тісно пов'язані між собою. Так гамільтоніан моделі Хаббарда має вигляд:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \left(a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma} \right) + U \sum_i a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} a_{i-\sigma}^+ a_{i-\sigma} \quad (1)$$

Тут t_{ij} - резонансний інтеграл для хімічного зв'язку між вузлами решітки з номерами i та j , U – енергія кулонівського відштовхування електронів, що розташовані на одному вузлі з номером, оператор вторинного квантування, що описує появу електрона з проекцією спіну σ на – тому вузлі решітки ($\sigma = \pm 1/2$).

Зазвичай найбільший інтерес становить нижня частина спектру гамільтоніана Хаббарда: основний стан та низько енергетичні збудження. При сильному кулонівському відштовхуванні, коли $U \gg \max(t_{ij})$, опис цих станів можна значно спростити, застосовуючи теорію обурень та формалізм спінових операторів.

Розглянемо решітку, на яку число електронів збігається з числом вузлів. Уцьому випадку при сильному відштовхуванні розподіл електронів по вузлах решітки, для котрого на кожен вузол припадає рівно по одному електрону, що відповідає мінімальній енергії.

Для молекул такий розподіл називається гомеополярним чи неполярним ковалентним станом. Ненульові резонансні інтеграли в гамільтоніані (1) призводять до перескоків електронів між сусідніми вузлами. Описуючи ці перескоки за допомогою теорії збурень, можна показати, що у другому порядку за резонансними інтегралами гамільтоніан Хаббарда зводиться до Гейзенбергівського спінового гамільтоніану, який формально еквівалентний гамільтоніану методу валентних зв'язків у просторі ковалентних станів.

$$\mathbf{H} = \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad J_{ij} = \frac{4t_{ij}^2}{U}, \quad (2)$$

де S_i – одноелектронний спіновий оператор, що відповідає i -ому вузлу кристалічної решітки, J_{ij} – ефективний обмінний інтеграл, що описує взаємодію між сусідніми вузлами з номерами i та j .

Гейзенбергівський спіновий гамільтоніан адекватно описує магнітні властивості цілого ряду полімерних сполук перехідних елементів з локалізованими носіями магнітних моментів, наприклад, міднооксидних керамік. Для сполучених вуглеводнів $U \sim t_{ij}$ і необхідно враховувати вплив більш високих порядків теорії збурень. При цьому виходять узагальнені ефективні спинові гамільтоніани, що діють у просторі ковалентних станів [18]. Ці гамільтоніани містять додаткові члени, що мають вигляд добутків спінових транспозицій, та перенормовані обмінні параметри. Для альтернантних сполучених молекул важливими виявляються додаткові члени, які можуть бути виражені через оператори циклічних спінових перестановок. Відповідні ефективні спінові гамільтоніани були успішно застосовані для вивчення проблеми ароматичності [19].

Якщо не враховувати малі релятивні ефекти, то в дійсності немає ніякої електронної спин-спінової взаємодії для сполук легких елементів періодичної системи і наведений вище опис за допомогою спінових гамільтоніанів є математичним прийомом. Але проста формальна модель типу спінового гамільтоніану Гейзенберга дозволяє привести заплутану багатоелектронну проблему к аналізу спарювання електронних спінів, що відповідає ідеям квантовохімічного методу валентних зв'язків.

Розмірність простору ковалентних станів значно менша за розмірність повного простору, в якому визначено модель Хаббарда, оскільки останнє додатково включає іонні стани. У цьому полягає одна з причин популярності спінових гамільтоніанів для моделювання низько лежачих енергетичних станів сполук перехідних металів та сполучених органічних молекул. У хімії такий підхід виявився особливо ефективним для передбачення спінової мультиплетності основного стану некекулівських сполучених вуглеводнів [18] а також для

моделювання магнітних властивостей органічних та металоорганічних сполук перехідних металів, що мають магнітні підґратки квазіоднорізного характеру [20].

Окрему увагу приділяють так званим альтернантним решітковим системам, вузли яких можна розбити на дві групи таким чином, що сусідами (пари вузлів між якими є хімічний зв'язок) будуть тільки вузли, що належать різним групам. Очевидно, що існують такі решіткові системи, для яких така схема розбиття неможлива. Наприклад, це стосується трикутної решітки.

Для альтернантних решіткових спінових систем (bipartite spin lattices) доказана низка загальних теорем стосовно їх енергетичного спектру та спінової будови основного стану. З точки зору дизайну нових наноманетиків дуже важлива узагальнена теорема Ліба-Маттіса-Клейна (ЛМК)[21-23], згідно з якою спін основного стану S_0 альтернантної спінової системи, що за визначенням складається з двох груп спінів A та B, визначається наступною формулою:

$$S_0 = \left| \sum_{i=1}^A \mathbf{S}_i - \sum_{j=1}^B \mathbf{S}_j \right| \quad (3)$$

Легко бачити, що наведена формула співпадає з визначенням спіну основного стану у рамках простої схеми методу валентних зв'язків, яка була нами розглянута раніше.

Також, згідно з узагальненою теоремою Ліба-Шульца-Маттіса (LSM) [24, 25], одновимірні періодичні спінові системи, що складаються зі спінів $s=1/2$ не мають щілини в спектрі елементарних збуджень, якщо елементарна комірка системи містить непарну кількість спінів n . На відміну від цього, системи з парним n , такі як димеризований спіновий ланцюжок або двосторонні спінові сходи, зазвичай мають скінчену енергетичну щілину в спектрі елементарних збуджень.

Розрахунки точного енергетичного спектру спінових систем в загальному випадку можна провести тільки для відносно невеличких спінових кластерів

тому що з ростом числа спінів системи експоненційно зростає розмір відповідного базисного набору (наприклад, базису спінових конфігурацій). Завдяки цьому теореми стосовно точного спектру спінових моделей мають велике значення для перевірки відповідних наближених методів теоретичного дослідження властивостей великих спінових систем.

2.2 Моделювання магнітних властивостей наномагнетиків за допомогою ефективних спінових моделей

Вуглецеві і не вуглецеві нанотрубки викликають великий інтерес як перспективні структури для використання у нанoeлектроніці. Слід очікувати, що магнітні нанотрубки будуть поєднувати корисні властивості звичайних нанотрубок з чутливістю низьковимірних магнетиків до змін у хімічному середовищі. Зараз існують технології типу літографічного структурування які дозволяють створювати різноманітні тубулярні структури на основі квазі-2D біметалічних феррімагнетиків. Окрім магнітних хемосенсорів, отримані феррімагнітні нанотрубки можуть знайти застосування у якості магнітних контейнерів для адресної доставки лікарських препаратів під керівництвом зовнішнього магнітного поля. Тому дослідження характеристик феромагнітних нанотрубок є актуальною задачею теоретичної хімії і фізики твердого тіла.

У роботі [26] була запропонована спінова решітка типу трубки, утвореної згортанням фрагмента прямокутної решітки спінів s_1 , що декорована додатковими спінами s_2 при умові антиферомагнітної ізотропної Гейзенбергівської взаємодії сусідніх спінів (Рис. 2.1). Ця решітка має трьох центрову елементарну комірку і може розглядається як сукупність L циклічних фрагментів утворених з n комірок. Таким чином, через величину n визначається діаметр трубки, а через L її довжина.

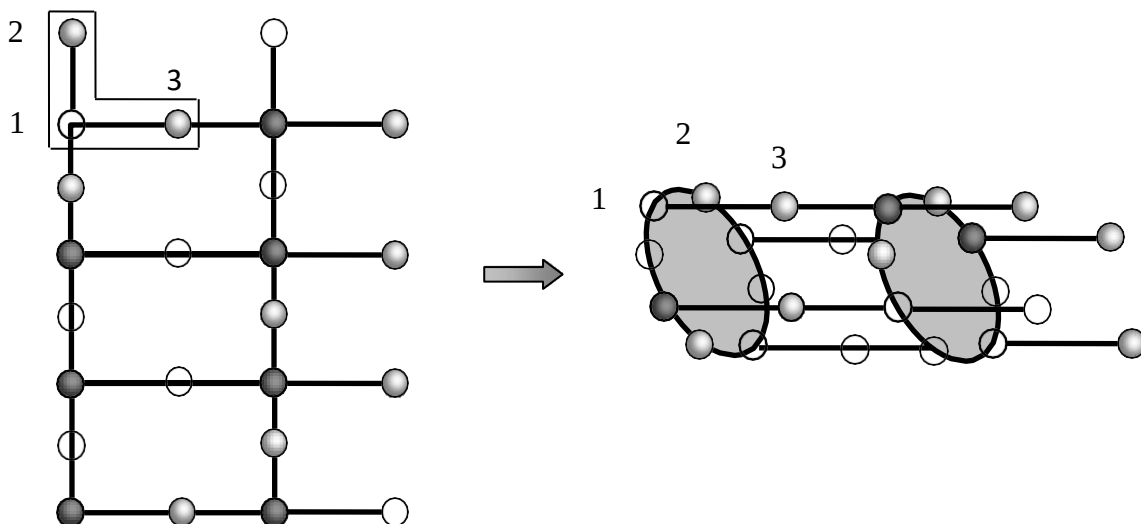


Рисунок 2.1. Фрагмент спінової трубки ($n = 4, L = 2$) побудований із фрагмента прямокутної декорованої спінової решітки.

Відповідний Гейзенбергівський спіновий гамільтоніан має вигляд

$$\mathbf{H} = \sum_{m=1}^L \left[\mathbf{S}_{1,m} \mathbf{S}_{2n,m} + \sum_{i=1}^{2n-1} \mathbf{S}_{i,m} \mathbf{S}_{i+1,m} + \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_{2n+i,m} \left(J_1 \mathbf{S}_{1,2i-1,m} + J_2 \mathbf{S}_{2,2i-1,m+1} \right) \right], \quad (4)$$

де $\mathbf{S}_{k,m}$ - спіновий оператор, який відноситься до k -го вузла m -ого циклічного фрагменту трубки, J_1 і J_2 - позитивні константи спінової взаємодії. Наприклад, для комплексної сполуки $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pn-1,2-пропандіамін), прямокутну решітку якої можна згорнути у запропоновану нанотрубку, усі непарні спіни кожного m -ого циклічного фрагменту з $k < 2n$ відповідають іонам Fe^{3+} із спіном $s_1=1/2$, а усі інші спіни відповідають іонам нікелю Ni^{2+} із спіном $s_2=1$ [27].

Гамільтоніан (2.1) описує спінові системи з дводольними структури. Таким чином, у відповідності з теоремою Ліба-Матіса-Клейна, запропоновані спінові трубки повинні мати не вироджений основний стан з макроскопічними значенням повного спіну $S_0 = Ln |2s_2 - s_1|$. Цей висновок був підтверджений за допомогою числових розрахунків енергетичного спектру скінчених кластерів запропонованої спінової системи, наближеним методом спінових хвиль та за допомогою теорії збурень.

Аналогічні числові розрахунки були проведені для вивчення енергетичного спектру діагональних спінових сходів типу „намисто”, що моделює магнітні властивості ряду квазіодномірних ферімагнетиків. Зокрема, показано, що збудження без зменшення повного спина відокремлені від основного стану кінцевою енергетичною щільною, а порушення з зменшенням повного спина – безщільні. Такий характер спектру призводить до появи при низьких температурах у польовій залежності намагніченості діагональних сходів проміжного плато.

В останні роки велику увагу дослідників притягає метод числової групи перенормування у формалізмі матриці щільності (DMRG). Його успішно застосовують не тільки для опису електронної будови квазіодновимірних сполук, а також для адекватного моделювання термодинамічних характеристик відповідних матеріалів [28, 29]. На жаль, цей метод є ефективним тільки для одновимірних систем з простою елементарною коміркою.

2.3 Модельні спінові решітки з трьома різними типами вузлових спінів

Почнемо наш розгляд з двох простих решіткових систем, утворених трьома різними спінами $S=1/2$, 1 та $3/2$ з однаковими антиферомагнітними взаємодіями сусідів (Рис.2.2.)

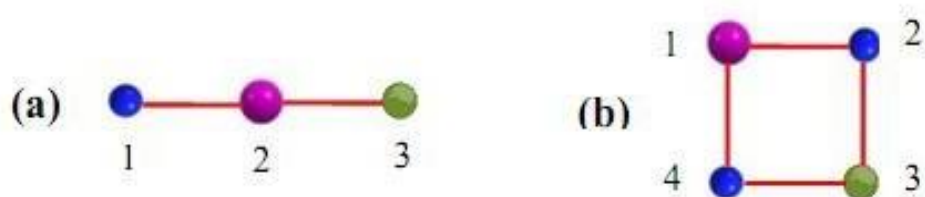


Рисунок 2.2. Системи з трьома та чотирма спінами трьох різних типів. Тут малинова, зелена і синя кулі відповідають спінам вузлів $S=3/2$, 1 і $1/2$ відповідно.

У наближенні найближчих сусідів ці дві системи можна описати наступними спіновими гамільтоніанами Гейзенберга з константою зв'язку $J=1$:

$$\mathbf{H}_a = \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3, \quad \mathbf{H}_b = \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_4 \quad (5)$$

Ці гамільтоніани можна переписати у скалярний добуток двох нових операторів спіну $\mathbf{S}_A$ та $\mathbf{S}_B$:

$$\mathbf{H}_a = \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_A, \quad \mathbf{S}_A = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3), \quad (6)$$

$$\mathbf{H}_b = \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B, \quad \mathbf{S}_A = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3), \quad \mathbf{S}_B = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3)$$

Відповідні енергетичні спектри можуть бути легко знайдені завдяки операторній тотожності:

$$2\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B = (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B)^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2 \quad (7)$$

Наприклад, для гамільтоніана $\mathbf{H}_b$ енергетичні рівні знаходяться перебором квантових чисел $\mathbf{S}$, $\mathbf{S}_A$ та $\mathbf{S}_B$, що відповідають власним значенням оператора повного спіну гамільтоніана $\mathbf{H}_b$ та комутуючих з ним квадратів операторів спінів $\mathbf{S}_A$ та $\mathbf{S}_B$. Відповідна розрахункова формула для енергії має наступний вигляд:

$$E(\mathbf{S}, \mathbf{S}_A, \mathbf{S}_B) = \frac{1}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (8)$$

Можна легко показати, що основний стан $\mathbf{H}_a$ є синглетним (немагнітним) з енергією $E_0 = -15/4$. Для гамільтоніану $\mathbf{H}_b$ спін основного стану $S_0 = 3/2$ і відповідна енергія $E_0 = -7/2$. Ці результати узгоджуються з теоремою ЛМК для альтернантних спінових решіткових систем.

2.3 Декоровані спінові сходи.

Розглянемо тепер більш складну спінову модель - сходи з двома ланками спінів $1/2$ та перекладинами, що декоровані двома різними спінами $s=1$ і $s=3/2$, як

показано нижче на Рис.2.3 з роботи [14].

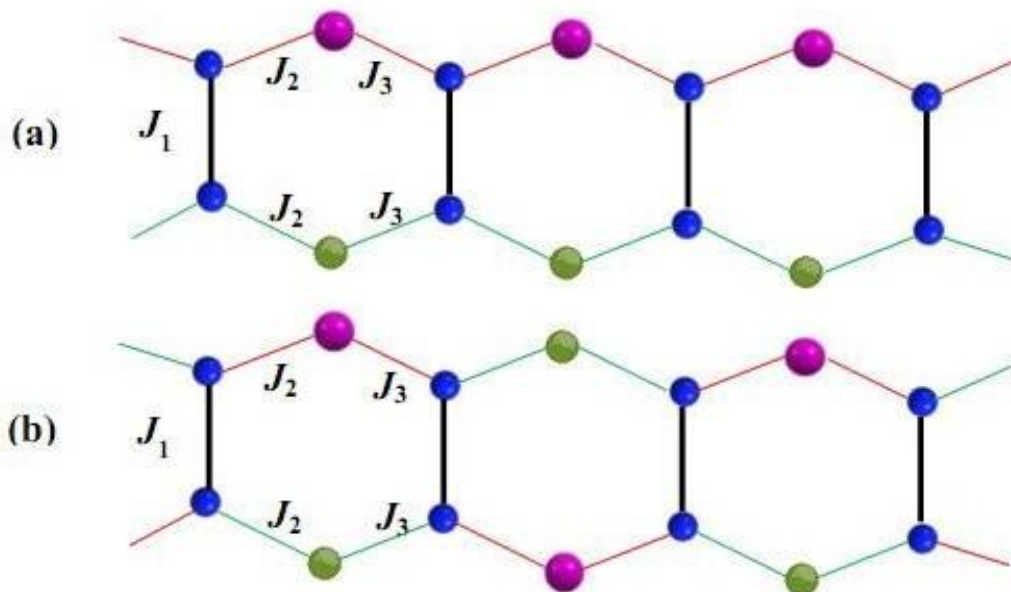


Рисунок 2.3. Дві ізомерні змішані спінові драбинні системи

Наведені вище дві спінові драбинчасті системи описуються спіновим гамільтоніаном Гейзенберга з антиферомагнітним зв'язком спинів сусідніх вузлів ($J_1, J_2, J_3 > 0$). Наприклад, гамільтоніан системи 2.3(a) з періодичними граничними умовами має вигляд

$$\mathbf{H}_a = \sum_{l=1}^L \left[J_1 \mathbf{S}_{2,l} \mathbf{S}_{3,l} + \mathbf{S}_{1,l} (J_2 \mathbf{S}_{2,l} + J_3 \mathbf{S}_{2,l+1}) + \mathbf{S}_{4,l} (J_2 \mathbf{S}_{3,l} + J_3 \mathbf{S}_{3,l+1}) \right], \quad (9)$$

де L – загальна кількість 4-спінових елементарних комірок і всі спіни пронумеровані вздовж елементарних комірок; $\mathbf{S}_{2,l}$ та $\mathbf{S}_{3,l}$ – оператори спіну $1/2$, розташовані на l -й елементарній комірці драбини; $\mathbf{S}_{1,l}$ та $\mathbf{S}_{4,l}$ – оператори спіну $s=3/2$ та $s=1$, відповідно.

Спінові драбинні системи 2.3(a) і 2.3(b) мають дводольну симетрію і, згідно з узагальненою теоремою Ліба, відповідний гамільтоніан Гейзенберга має невироджений основний стан із загальним спіном $S_0=L/2$ для моделі 2.3(a) і $S_0=0$ для моделі 2.3(b) з парною кількістю 4-спінових структурних одиниць

(елементарних комірок у випадку моделі 2.3(a)). Крім того, згідно з [23] основний стан моделі 2.3(a) повинен мати ферімагнітне спінове впорядкування. Зауважимо також, що для моделі 2.3(a), подібно до пертурбативного трактування з [15], можна очікувати появи проміжного плато в польовій залежності намагніченості принаймні у випадку слабкої взаємодії між елементами комірками ($J_3 < J_2$).

2.3 Енергетичний спектр

Щоб отримати більше інформації про найнижчі енергетичні стани наведених вище спінових сходових моделей 2.3(a) та 2.3(b), ми виконали чисельні розрахунки точних енергетичних спектрів кінцевих сходових кластерів, утворених 8 вузлами спинів (дві елементами комірками для модель 2.3(a)) при деяких значеннях параметрів моделі. Для цього використовувався базис спінових конфігурацій (10), що має вигляд прямих добутків власних функцій вузлових спинів. Можна легко показати, що ці функції є власними функціями оператора z-проекції повного спіну драбини M :

$$\Phi_{\{s,m\}}(M) = \prod_{k=1}^N \Omega(s_k, m_k) \quad (10)$$

де N – загальна кількість решіткових вузлів; мультиіндекс $\{s, m\}$ перераховує всі можливі комбінації квантових чисел вузлів (s_k, m_k) . $\Omega(s_k, m_k)$ – власна функція оператора спіну вузла S_k^z із заданими значеннями спіну s та його z-проекції m .

Наприклад:

$$\Omega(1/2, 1/2) = \alpha, \quad \Omega(3/2, 1/2) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha), \quad (2.7)$$

Де для вузлового спіну $s=1/2$ $S_k^z \alpha = 1/2 \alpha$, $S_k^z \beta = -1/2 \beta$

Ненульові недіагональні матриці гамільтоніану (2) відповідають матричним елементам скалярного добутку двох спінових операторів, що відповідають сусіднім вузлам. Так

$$\langle \Omega(3/2, -1/2) \Omega(1/2, 1/2) | \mathbf{H} | \Omega(3/2, 3/2) \Omega(1/2, -1/2) \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\langle \Omega(3/2, 1/2) \Omega(1/2, -1/2) | \mathbf{H} | \Omega(3/2, -1/2) \Omega(1/2, 1/2) \rangle = 1 \quad (11)$$

$$\langle \Omega(1, 0) \Omega(1/2, 1/2) | \mathbf{H} | \Omega(1, 1) \Omega(1/2, -1/2) \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Розрахунки методом точної діагоналізації були виконані для всіх фіксованих значень квантового числа M окремо. Через скалярний характер гамільтоніанів спінової драбини, порівняння енергетичних рівнів для кожного підпростору з заданим значенням M дозволяє нам отримати найнижчі енергетичні рівні з фіксованим значенням повного спіну S . Ми також використали результат нашого аналітичного розгляду триспінові кластери (рис.2.2) для тестування наведеної чисельної схеми.

Деякі результати дослідження точної діагоналізації сходових кластерів для моделі 2.3(a) з $J_1=J_2=1$ представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Найнижчі енергії 8-спінових кластерів сходових моделей 2.3(a).

	S=0	S=1	S=2	S=3	S=4
$J_3=1$	-5.385	-5.959	-5.854	-5.664	-4.681
$J_3=0.5$	-4.889	-5.238	-5.130	-4.943	-3.911
$J_3=0.1$	-4.781	-4.856	-4.753	-4.617	-3.491

Відповідно до цього дослідження основний стан кластера 2.3(a) відповідає повному спіну $S=1$ відповідно до розширеної теореми Ліба. Нехай $E_{\min}(1)$ і $E_{\min}(0)$ є відповідними точними енергіями триплетного основного стану та найнижчого синглетного збудженого стану. Подібно до [26], ми можемо припустити, що ці два найнижчі енергетичні стани можна описати наступним ефективним спіновим гамільтоніаном ($s=1/2$):

$$\mathbf{H}_2 = J_{eff} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + R + 2\epsilon_0, \quad (12)$$

де ϵ_0 – енергія основного стану 4-спінової елементарної комірки. Параметри J_{eff} і R можна оцінити з очевидної системи лінійних рівнянь

$$\begin{cases} E_{\min}(1) = 2\epsilon_0 + R + J_{\text{eff}} / 4 \\ E_{\min}(0) = 2\epsilon_0 + R - 3J_{\text{eff}} / 4 \end{cases} \quad (13)$$

В результаті отримуємо:

$$J_{\text{eff}} = E_{\min}(1) - E_{\min}(0) < 0, R = (3E_{\min}(1) + E_{\min}(0) - 8\epsilon_0) / 4 \quad (14)$$

Узагальнення вище приведенного підходу до драбинних систем, що побудовані з L елементарних комірок призводить до ефективного гамільтоніану Гейзенберга з феромагнітним зв'язком сусідніх спінів $s=1/2$.

$$\mathbf{H}_L = J_{\text{eff}} \sum_{i=1}^L \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + L(R + \epsilon_0) \quad (15)$$

Результати розрахунків методом точної діагоналізації для 8-спінового кластера сходової моделі 2(b) при $J_1=J_2=1$ представлені нижче в таблиці 2.

Відповідно до цих результатів, $J_{\text{eff}} = E_{\min}(1) - E_{\min}(0) > 0$, що відповідає розширеній теоремі Ліба. Подібно до наведеного вище аналізу можна показати, що найнижча частина енергетичного спектру сходової моделі 2.3(b) може бути описана ефективним спіновим гамільтоніаном з $s=1/2$ форми (15) з антиферомагнітним зв'язком.

Це означає, що гамільтоніани спінових драбин 2.3(a) та 2.3(b) повинні мати безщільний енергетичний спектр у термодинамічній межі $L \rightarrow \infty$ але різні типи основних станів із $S=L$ та $S=0$, відповідно.

Таблиця 2. Найнижчі енергії 8-спінових кластерів сходових моделей 2.2(b)

	S=0	S=1	S=2	S=3	S=4
$J_3=1$	-5.986	-5.938	-5.833	-5.645	-4.640
$J_3=0.5$	-5.259	-5.211	-5.106	-4.925	-3.873
$J_3=0.1$	-4.867	-4.836	-4.742	-4.609	-3.478

Цікаво, що енергія основного стану триплетного кластера (драбина 2.3(a)) більша, ніж енергія основного стану синглетного кластера (драбина 2.3(b)) при всіх досліджуваних значеннях параметра J_3 . Цей результат можна розглядати як більшу хімічну стабільність синглетного сходового кластера порівняно з ізомерним триплетним кластером нашої змішаної спінової драбини. Крім того, ми можемо оцінити відносну стійкість нескінченних спінових сходових систем 2.3(a) і 2.3(b) за допомогою формули (13). Для цього оцінимо різницю у відповідних енергіях основного стану E_o^a та E_o^b на 4-спінову структурну одиницю. Після нескладних перетворень маємо:

$$\Delta E = E_o^a - E_o^b = E_{\min}^a(1) - E_{\min}^b(1) + (E_{\min}^b(1) - E_{\min}^b(0)) \ln 2, \quad (16)$$

де - $E_{\min}^a(1)$, $E_{\min}^b(1)$, $E_{\min}^b(0)$ – найменші триплетна та синглетна енергії 8-спінових кластерів спінових сходів 2.3(a) та 2.3(b), відповідно. Ці енергії представлені в таблиці 1 і таблиці 2. У результаті, наприклад, для $J_1=J_2=J_3=1$ $\Delta E \sim 0,0123 > 0$. Це означає, що для цього набору параметрів зв'язку нескінченна спіновісходи (2.3b) більш стабільні, ніж ізомернісходи (2.3a).

2.4 Профіль намагніченості при низьких температурах.

Ми також використали підхід точної діагоналізації для дослідження низькотемпературних профілів намагніченості 8-спінових кластерів драбинчастих моделей 2.3(a) та 2.3(b). Для цього ми використовували спрощену версію моделей з рівними g-факторами для кожного типу вузлів-спінів. У результаті для кожного енергетичного стану драбини проекція повного обертання на напрямок зовнішнього магнітного поля є хорошим квантовим числом. Отже, зовнішнє магнітне поле змінює енергію стану із заданим значенням z-проекції повного спіну M на величину $\Delta E = -hM$, де h – напруженість магнітного поля в одиницях енергії. Використовуючи стандартний розподіл Больцмана, ми маємо наступний вираз для сходової намагніченості на 4-спінову структурну одиницю:

$$\bar{M}(h,T) = \sum_i M_i \exp(-(E_i - hM_i) / k_B T) / \sum_i \exp(-(E_i - hM_i) / k_B T), \quad (17)$$

де k_B – стала Больцмана.

Результати цього чисельного моделювання для моделі 2.3(a) представлені нижче (Рис. 2.4).

$$\bar{M}(h,T) = \sum_i M_i \exp(-(E_i - hM_i) / k_B T) / \sum_i \exp(-(E_i - hM_i) / k_B T), \quad (18)$$

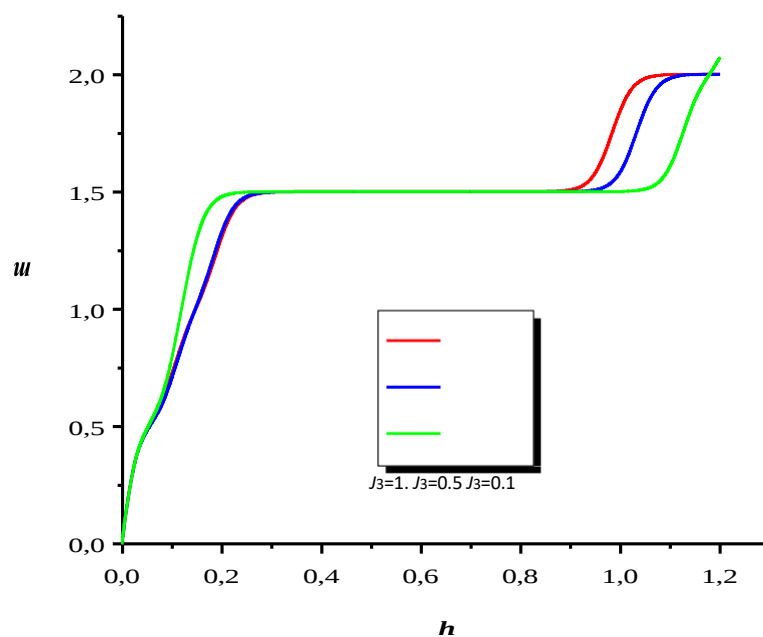


Рисунок 2.4. Польова залежність намагніченості на 4 спінову елементарну комірку m кластера 2.3(a) при $J_1=J_2=1$, $k_B T=0,02$.

Відповідно до цих розрахунків низькотемпературний профіль намагніченості 8-спінового кластера моделі 2.3(a) має проміжне плато намагніченості при $m=1,5$. Появу цього плато можна пояснити відносно великим енергетичним розривом між станами з $S=3$ і найнижчим станом з $S=4$. Розмір цього плато збільшується зі зменшенням взаємодії між елементарними комірками (константа зв'язку J_3). Ми також маємо невелику особливість у поведінці профілю намагніченості поблизу точки $m=0,5$, яку можна пояснити триплетним основним станом досліджуваного сходового кластера.

Нарешті, в результаті нашого наближеного аналітичного розгляду та чисельного моделювання ми можемо припустити, що драбинна модель 2.3(a) має проміжне плато в низькотемпературному профілі намагніченості при довільних значеннях параметра зв'язку J_3 з інтервалу $(0, J_2)$.

Результати аналогічного чисельного дослідження профілю намагніченості драбинчастого кластера моделі 2.3(b) представлені нижче на рис.2.5.

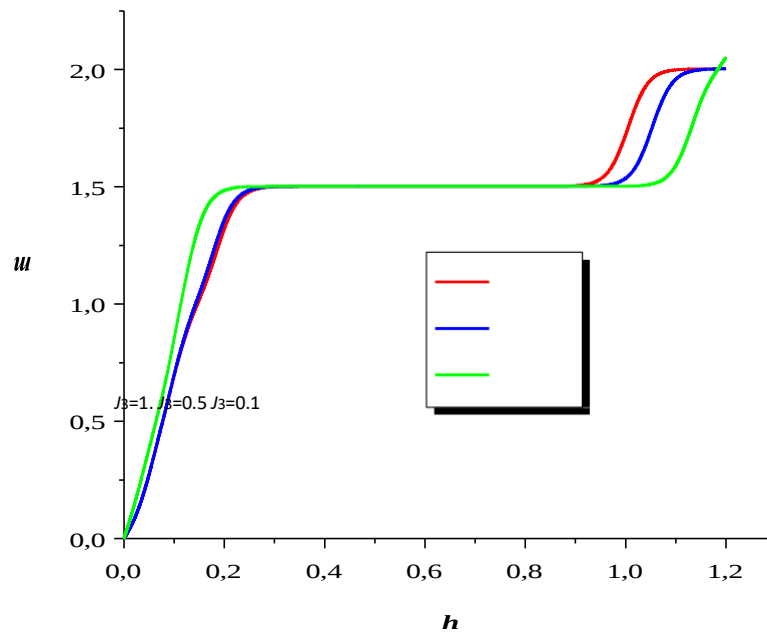


Рисунок 2.5. Польова залежність намагніченості m на 4 спінову структурну одиницю кластера 2.3(b) при $J_1=J_2=1$, $k_B T=0,02$.

Згідно з цим моделюванням, профіль намагніченості драбинчастого кластера 2.3(b) також має проміжне плато намагніченості при $m=1,5$. На відміну від кластера 2.3(a) тут немає особливостей намагніченості при $m=0,5$. З іншого боку, згідно з нашим двома блоковими аналізами розширення кластерів, початкова частина низькотемпературного профілю намагніченості нескінченної сходової моделі 2.3(b) повинна бути близькою до профілю намагніченості антиферромагнітного ланцюга Гейзенберга зі спіном $1/2$ без намагніченості плато.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналітичного огляду літературних джерел показана простота та ефективність теоретичного моделювання низькотемпературних властивостей квазіодновимірних магнетиків у рамках спінового формалізму метода валентних зв'язків.
2. За допомогою методу точної діагоналізації було виконано детальне дослідження енергетичних спектрів і низькотемпературних магнітних властивостей 8-спінових кластерів двох ізомерних змішаних спінових драбин, що мають різну магнітну будову основного стану.
3. На основі числових розрахунків показана наявність проміжних плато в профілях низькотемпературної намагніченості наведених вище модельних спінових драбин.
4. На основі числових розрахунків запропонована проста кластерна техніка для опису нижньої частини енергетичного спектру спінових драбин і показано, що спінова драбина із синглетним основним станом більш стабільна, ніж її ізомерний аналог із макроскопічним спіном основного стану.



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dagotto E. And Rice T. M. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: The ladder materials Science 1996, 271, 618-623.
2. Willett R.D., Galeriu C., Landee C.P., Turnbull M.M., and Twamley B. Structure and Magnetism of a Spin Ladder System: $(C_5H_9NH_3)_2CuBr_4$ // Inorg.Chem. 2004, 43, 13, 3804 – 3811.
3. Korshak Y.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. Organic polymer ferromagnet. Nature 1987, 326 (6111), 370-472.
4. Takakhashi M. et al. Discovery of a quasi-1D organic ferromagnet, *p*-NPNN. Phys. Rev. Lett. 1991, 67, 6, 746-748.
5. Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. J. Intra-atomic exchange and ferromagnetic interaction in metallocene-based donor-acceptor stacked crystals. Phys.Rev. B 1992, 46, 9, 5357-5365.
6. Koningsbruggen van, P. J., Kahn O., Nakatani K., Pei Yu, Renard J. P., Drillon M., and Legoll P. Magnetism of $ACuII$ Bimetallic Chain Compounds ($A = Fe, Co, Ni$): One- and Three-Dimensional Behaviors. Inorg.Chem. 1990, 29, 3325-3331.
7. Yao M-X et.al. Chiral Cyanide-Bridged Cr^{III} – Mn^{III} Heterobimetallic Chains Based on $[(Tp)Cr(CN)_3]^-$: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. Inorg. Chem. 2012, 51, 4, 2140–2149.
8. Klein D.J., March N.H.. Molecular magnetism via resonating valence bonds for conjugated radicals and selected transition metal complexes, Int. J.Quant.Chem. 2001, V.85, No.4-5, P.327-344.
9. White S.R. Strongly correlated electron systems and the density matrix renormalization group, Phys. Reports 1998, V.301, P.187-204.
10. I. Moreira, R. Dovesi. Periodic approach to the electronic structure and magnetic coupling in $KCuF_3$, K_2CuF_4 , and $Sr_2CuO_2Cl_2$ low-dimensional magnetic systems Int.J.Quant.Chem.2004, V.99, P.805-823.

11. Cheranovskii V.O., Ozkan I. The ground state spin ordering and lowest energy excitations of a model organic ferrimagnet-polyallyl spin chain. J. Magn. Mater. 2001, V.223, No.2, P.156-162.
12. Akagi H., Uryû N. Magnetic susceptibility of a chain system consisting of copper (II) trimers. Physics Letters. 1981, A86, 248-250.
13. Kikuchi H., et al. Experimental Observation of the 1/3 Magnetization Plateau in the Diamond-Chain Compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 227201, 4 pgs.
14. Cheranovskii V.O., Mukhomodiarova V.V. Energy spectrum and magnetic properties of the decorated spin ladder models of nanomagnets on the base of polymeric transition metal compounds. Вісник ХНУ, Серія Хімія. 2023, 40(63), 6-11.
15. Cheranovskii V.O., Slavin V.V., Ezerskaya E.V. Effective low-energy spin model for narrow zigzag graphene nanoribbons. Low. Temp. Phys. 2021, 46, 683-687.
16. Булаевский Л.Н. Квазигомеопольные уровни электронов в кристаллах и молекулах. Журн. эксперим. и теор. физики 1966, Т.51, №1, С.230-239.
17. Овчинников А.А., Украинский И.И., Квенцель Г.Ф. Теория одномерных моттовских полупроводников и электронная структура длинных молекул с сопряженными связями. Успехи физ. наук 1972, Т.108, №1, С.81-111.
18. Овчинников А.А., Черановский В.О. Метод спинового гамильтониана в квантовой химии. В кн. "Современные проблемы квантовой химии", Л. Наука, 1986, С.123-164.
19. Wu J, Schmalz T.G., Klein D.J.. Semilempirical valence-bond resonance energies for alternant conjugated hydrocarbons containing four-membered rings Int. J. Quant. Chem. 2003, V.95, No.4- 5, P.455-460.
20. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Kabatova A.O. The energy spectrum and low-temperature magnetic properties of the decorated two-leg mixed spin ladder. Low. Temp. Phys. 2023, 49, 438-442.

21. Lieb E.H., Mattis D.C. Ordering energy levels of interacting spin systems. *J. Math. Phys.* 1962, 3, 749-751.
22. Ovchinnikov A.A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds - (Do Organic Ferromagnetics Exist?). *Theor.Chim.Acta.* 1978, 47, 297-304.
23. Klein D.J. Ground state features for Heisenberg models. *Chem. Phys.* 1982, 77, 3098-3100.
24. Lieb E.H., Schultz J., Mattis D. Two soluble models of an antiferromagnetic chain, *Ann. Phys.* 1961, 16, 3, 407-466.
25. Овчинников А.А., Черановский В.О. О спектре возбуждений магнитных альтернантных цепочек с нечетным числом атомов в элементарном звене. Доклады АН СССР Физика. 1982, 266, 4, 838-840.
26. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V, Klein D.J., Kravchenko A. A.. Magnetic properties of model non-carbon nanotubes with macroscopic value of ground state spin. *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 1636–1642.
27. Ohba, M., Okawa, H., Fukita, N., Hashimoto, Y. Bimetallic magnetic material $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{X}$ with two-dimensional network extended by Fe(III)-CN-Ni(II) linkages. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119(5), 1011–1019.
28. White S.R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups, *Phys.Rev.Lett.*, 1992, V.69, P.2863-2866.
29. Nishino T.J. Density matrix renormalization group method for 2D classical models, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1995, V.64, P.3598-3601.