

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-17-04U

Т.І. Гутак*, О.В. Держко

МОДЕЛІ З СИЛЬНИМИ КОРЕЛЯЦІЯМИ
В ТЕОРІЇ МАГНІТНИХ МОЛЕКУЛ

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, кафедра теоретичної фізики; 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 12.

УДК: 537.9; 537.622

PACS: 75.10.Jm

Моделі з сильними кореляціями в теорії магнітних молекул

Т.І. Гутак, О.В. Держко

Анотація. У роботі розглянуто малі магнітні молекули (дво- і три-вузлові) та їхні магнітні властивості у межах моделей Гайзенберга і Габарда (при половинному заповненні та з флуктуацією числа заповнення). Також розглянуто вплив міжмолекулярної обмінної взаємодії на процес намагнічення в основному стані для системи двовузлових молекул.

Цей препринт ґрунтується на магістерській роботі Т. І. Гутака.

Strongly correlated models in the theory of magnetic molecules

T.I.Hutak, O.V.Derzhko

Abstract. We consider small magnetic molecules (consisting of two and three sites) within the Heisenberg and the Hubbard models and examine their magnetic properties. We consider also the influence of the intermolecular exchange interaction on the magnetization process in the ground state for a system of the two-site magnetic molecules.

This preprint is based on the Master of Science Thesis of T. I. Hutak.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Тарас Ігорович Гутак
Олег Володимирович Держко

МОДЕЛІ З СИЛЬНИМИ КОРЕЛЯЦІЯМИ В ТЕОРІЇ МАГНІТНИХ
МОЛЕКУЛ

Роботу отримано 3 серпня 2017 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

1. Вступ: магнітні молекули

Магнітні молекули – це сполуки від двох до декількох десятків парамагнітних іонів (спінів) з'єднаних антиферромагнітною взаємодією [1, 2]. Зазвичай зразки знаходяться в кристало- або пилоподібному стані ($> 10^{17}$ ідентичних молекул) і міжмолекулярна взаємодія є значно меншою ніж внутрішньомолекулярна. Тому виміряні величини є характеристикою окремої молекули (зміна поведінки спостережуваних величин при зміні міжмолекулярної взаємодії різна; наприклад, для малих молекул намагніченість є найчутливішою [3]). Можна виділити два підкласи в цьому напрямку: спінові кільця і так звані кеплерати – металеві многогранники, що складаються з платонових і архімедових тіл. Існує багато версій для потенційного застосування магнітних молекул: в біохімії, квантовій інформації, для магнітного охолодження [4] та інші.

В більшості випадків внутрішньомолекулярні взаємодії є взаємодіями між локалізованими магнітними моментами, тому вважається, що такі системи мали б добре описуватися ізотропним гамільтоніаном Гайзенберга з взаємодією між найближчими сусідами:

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}. \quad (1.1)$$

Тут J_{ij} – попарна взаємодія між найближчими сусідами у молекулі, g – g -фактор, μ_B – магнетон Бора, а \mathbf{B} – магнітне поле. Гільбертовий простір такої задачі є дуже великим; для N вузлів із спіном S (звичайно $1/2 \leq S \leq 7/2$) – $\dim H = (2S + 1)^N$ і росте експоненційно з ростом N . Тому точна діагоналізація можлива тільки для малих молекул (див., наприклад, [5]). В іншому випадку використовують наближені методи: метод Ланцоша, метод ренормалізаційної групи для матриці густини (Density Matrix Renormalization Group (DMRG)) [2]. Для побудови базису використовують симетрії гамільтоніану (1.1), а саме:

$$[H, S^z] = 0, \quad [H, S^2] = 0. \quad (1.2)$$

В цьому випадку вектори стану можна “посортувати” за цими квантовими числами $|S^2, S^z, i\rangle$ (індекс i нумерує стани з однаковими значеннями S^2 і S^z), а гамільтоніан набуде блок-діагональної форми:

$$H = \bigoplus_{\alpha=-S_{\max}^z}^{S_{\max}^z} H(\alpha). \quad (1.3)$$

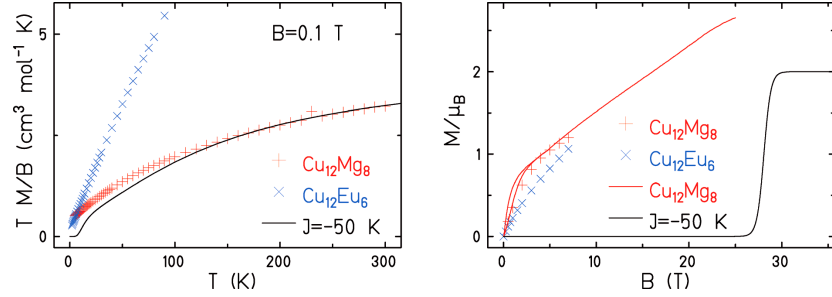


Рис. 1. Залежність намагніченості від температури і магнітного поля для кількох молекулярних магнетиків (експериментальні дані взяті з роботи [6]). Зліва – сприйнятливість, а справа – намагніченість.

Відносно нещодавно було синтезовано новий клас кеплератів [6], крива намагніченості яких не має сходинкоподібного характеру навіть при дуже низьких температурах, а натомість спостерігається плавний ріст намагніченості з збільшенням магнітного поля (див. праву панель на рис. 1). Анізотропний гамільтоніан Гайзенберга (з симетричною і антисиметричною взаємодією), взаємодія Дзялошинського-Морія не дають пояснення цьому ефекту [6]. В даній роботі ми спробували інший шлях: розглянути заміну спінового гамільтоніану системи на електронний. Ми розглянули магнітні молекули малих розмірів (дво- і тривузлові) на основі моделі Габарда при половинному заповненні (число електронів дорівнює числу вузлів) і з флуктуючим числом заповнення (флуктуючим зарядом), коли середнє число заповнення дорівнює числу вузлів. Термодинамічні величини в моделі Габарда (намагніченість і магнітна сприйнятливість) порівнювались з відповідними у моделі Гайзенберга. Крім того, ми обговорюємо вплив на криву намагніченості в основному стані слабких міжмолекулярних обмінних взаємодій, використовуючи для цього просту варіаційну хвильову функцію.

Робота має таку структуру: в розділах 2 і 3 розглядаються магнітні молекули на 2 і 3 вузлах і їхні магнітні спостережувані величини (намагніченість і магнітна сприйнятливість), якщо їх описувати моделями Гайзенберга і Габарда (при половинному заповненні і з флуктуацією заряду); в розділі 4 розглядається вплив міжмолекулярної взаємодії на спостережувані величини на прикладі двовузлових молекул в одновимірному ланцюжку; робота завершується висновками.

2. Двовузлова магнітна молекула

2.1. Модель Гайзенберга для $N = 2$ вузлів

Гамільтоніан (спін- $\frac{1}{2}$) моделі Гайзенберга для $N = 2$ вузлів в магнітному полі має наступний вигляд:

$$H = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - h(S_1^z + S_2^z) \\ = J \left(\frac{1}{2}(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) + S_1^z S_2^z \right) - h(S_1^z + S_2^z), \quad (2.1)$$

де $S^\pm = S^x \pm iS^y$ - оператори народження і знищення z -компоненти спіну з такими комутаційними співвідношеннями: $[S_i^z, S_j^\pm] = \pm S_j^\pm \delta_{ij}$, $[S_i^+, S_j^-] = 2S_j^z \delta_{ij}$. Як бачимо, гамільтоніан (2.1) комутує з оператором z -компоненти спіну $S^z = S_1^z + S_2^z$ і оператором $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$. Щоб побудувати власний базис для гамільтоніану (2.1) введемо обмінний оператор [7], з такою дією на базисні вектори:

$$\mathcal{P}_{12} = \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad \mathcal{P}_{12}|\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle. \quad (2.2)$$

Записавши оператор \mathbf{S}^2 як $\mathbf{S}^2 = 1 + \mathcal{P}_{12}$ бачимо, що вектори $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ є власними векторами S^z і \mathbf{S}^2 з власними значеннями $\{S^z = 1, S^2 = 2\}$ і $\{S^z = -1, S^2 = 2\}$ відповідно. Значення $S^z = -\frac{1}{2}$ є подвійно виродженим. Тому, взявши лінійну комбінацію $a|\uparrow\downarrow\rangle + b|\downarrow\uparrow\rangle$ і подівавши на неї \mathbf{S}^2 , отримаємо:

$$\mathbf{S}^2(a|\uparrow\downarrow\rangle + b|\downarrow\uparrow\rangle) = (a+b)(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle),$$

звідки бачимо, що при $a = b$ отримаємо власну функцію \mathbf{S}^2 з власним значенням $S^2 = 2$, а при $a = -b$ отримаємо власну функцію \mathbf{S}^2 з власним значенням $S^2 = 0$. Отже, власним базисом гамільтоніану (2.1) буде триплет

$$S^z = 1, S^2 = 2: |\uparrow\uparrow\rangle, \quad E = \frac{J}{4} - h, \\ S^z = 0, S^2 = 2: \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad E = \frac{J}{4}, \\ S^z = -1, S^2 = 2: |\downarrow\downarrow\rangle, \quad E = \frac{J}{4} + h \quad (2.3)$$

і синглет

$$S^z = 0, S^2 = 0: \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad E = -\frac{3J}{4}. \quad (2.4)$$

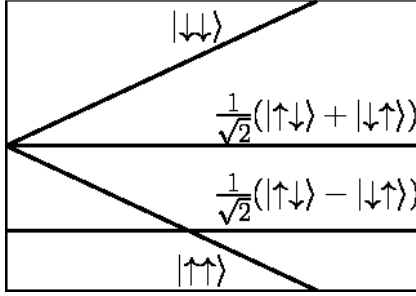


Рис. 2. Спектр моделі Гайзенберга ($J > 0$) в залежності від магнітного поля h . При малих h основним є стан з енергією $-\frac{3J}{4}$ і хвильовою функцією $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. При $h = J$ відбувається перехід у стан $|\uparrow\uparrow\rangle$ з енергією $\frac{J}{4} - h$.

Маючи такі енергетичні рівні (рис. 2):

$$\{E_i\} = \left\{ \frac{J}{4} \pm h, \frac{J}{4}, -\frac{3J}{4} \right\},$$

можемо обчислити статистичну суму

$$Z = \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_i) = \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) \left(1 + 2 \cosh(\beta h) + \exp(\beta J)\right).$$

Звідки вільна енергія $F = -T \ln Z$, а намагніченість (рис. 3, ліва панель)¹

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2 \sinh(\beta h)}{1 + 2 \cosh(\beta h) + \exp(\beta J)}. \quad (2.5)$$

Магнітна сприйнятливість χ при $h = 0$ (рис. 3, права панель):

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{2\beta}{3 + \exp(\beta J)}. \quad (2.6)$$

¹Оскільки $M(-h) = -M(h)$ надалі будуть наводитися графіки намагніченості лише для $M \geq 0$, $h \geq 0$.

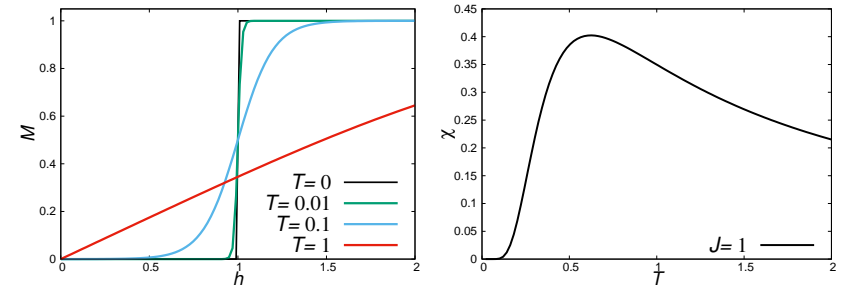


Рис. 3. Зліва: намагніченість (2.5) при різних значеннях температури ($J = 1$). Справа: магнітна сприйнятливість (2.6) ($J = 1$).

2.2. Модель Габарда для $N = 2$ вузлів при половинному заповненні

Запишемо гамільтоніан одноорбітальної моделі Габарда на двох вузлах:

$$H = -t \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right) + U (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) - \frac{h}{2} (n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}), \quad (2.7)$$

де доданки пропорційні до t відповідають переносу електронів з вузла на сусідній вузол, пропорційні до U ($U > 0$) – відштовхуванню, якщо два електрони з різними спінами опиняються на одному вузлі, а до h – взаємодії з магнітним полем (доданок Зеємана). Оператори c, c^\dagger є операторами фермі-типу з відповідними комутаційними співвідношеннями:

$$\{c_{i\alpha}, c_{j\beta}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}, \quad (c_{i\alpha})^2 = (c_{i\alpha}^\dagger)^2 = 0,$$

а $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$. Гамільтоніан (2.7) комутує з оператором повної кількості частинок $N = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} = n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow}$, а також з оператором $S^z = \frac{1}{2} (n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow})$. З врахуванням цього, гамільтоніан (2.7) можна записати у такому блок-діагональному вигляді: $H = \bigoplus_{n=0}^4 H_n$, $H_n = \bigoplus_{\alpha} H_n^\alpha$, де індекс n нумерує кількість електронів, а α пробігає всі можливі значення S^z . Нас цікавитиме випадок $n = 2$ електронів (половинне заповнення).

Введемо ще один оператор [8, 9]:

$$\mathcal{J} = J_{1\uparrow;2\uparrow} J_{1\downarrow;2\downarrow};$$

$$J_{i\alpha;j\beta} = 1 - n_{i\alpha} - n_{j\beta} + c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta} + c_{j\beta}^\dagger c_{i\alpha},$$

$\mathcal{J}^2 = 1$, а оператори $c_{j,\sigma}$ у відповідних обкладках $\mathcal{J} c_{j,\sigma} \mathcal{J} = c_{j+1,\sigma}$. Отже, \mathcal{J} є інтегралом руху $\mathcal{J} H \mathcal{J} = H$ і є оператором перестановки вузлів. Власними значеннями $\mathcal{J} \in \pm 1$, тому гамільтоніан в кожному підпросторі $S^z = \alpha$ буде мати вигляд $H_i^\alpha = \bigoplus_{\mathcal{J}=\pm 1} H_i^\alpha(\mathcal{J})$.

Розгляньмо випадок половинного заповнення ($N = 2$, $n = 2$, а $S^z = -1, 0, 1$). Побудуємо базис наступним чином:

$$S^z = 1, \mathcal{J} = -1 : \\ |\psi_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle; \\ S^z = 0, \mathcal{J} = -1 : \\ |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle; \\ S^z = 0, \mathcal{J} = 1 : \\ |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow, 0\rangle + |0, \uparrow\downarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle; \\ S^z = 0, \mathcal{J} = 1 : \\ |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle; \\ S^z = 0, \mathcal{J} = -1 : \\ |\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow, 0\rangle - |0, \uparrow\downarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle; \\ S^z = -1, \mathcal{J} = -1 : \\ |\psi_6\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (2.8)$$

Тут $|0\rangle$ – вакуумний стан, такий що $c_{i\alpha} |0\rangle = 0$. Запишемо шукану хвильову функцію у вигляді $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^6 C_i |\psi_i\rangle$. Дія гамільтоніану (2.7) на базисні вектори (2.8) така:

$$H |\psi_1\rangle = -h |\psi_1\rangle, \quad H |\psi_2\rangle = 0, \quad H |\psi_3\rangle = -2t |\psi_4\rangle + U |\psi_3\rangle, \\ H |\psi_4\rangle = -2t |\psi_3\rangle, \quad H |\psi_5\rangle = U |\psi_5\rangle, \quad H |\psi_6\rangle = h |\psi_6\rangle;$$

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} -h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U & -2t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h \end{pmatrix}.$$

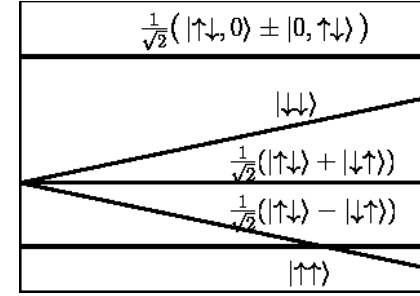


Рис. 4. Енергетичні рівні моделі Габарда при половинному заповненні і $U \rightarrow \infty$. Основним є стан $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ з енергією $-\frac{4t^2}{U}$. При $h = \frac{4t^2}{U}$ відбувається перехід в стан $|\uparrow\uparrow\rangle$.

Як бачимо, гамільтоніан діагональний всюди, крім блоку $\{S^z = 0, \mathcal{J} = 1\}$. Тому залишилося діагоналізувати матрицю $\begin{pmatrix} U & -2t \\ -2t & 0 \end{pmatrix}$. Звідки $E_{\pm} = \frac{U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}$, а основним станом при малих полях буде:

$$|\psi_{gr}\rangle = \frac{1}{\sqrt{E_+(E_+ - E_-)}} (2t |\psi_3\rangle + E_+ |\psi_4\rangle).$$

Отже енергетичні рівні моделі Габарда для двох електронів на двох вузлах [10, 11]

$$\{E_i\} = \left\{ \frac{U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}, \pm h, U, 0 \right\}.$$

При $U \rightarrow \infty$, отримаємо добре відомий результат [12, 13] (див. рис. 4):

$$\{E_i\} = \left\{ 0, \pm h, -\frac{4t^2}{U} \right\},$$

а ще два інших рівні мають енергію порядку U . Енергетичні рівні моделі Габарда у цій границі описуються ефективним спіновим гамільтоніаном Гайзенберга:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{Heis}} - \frac{J}{4},$$

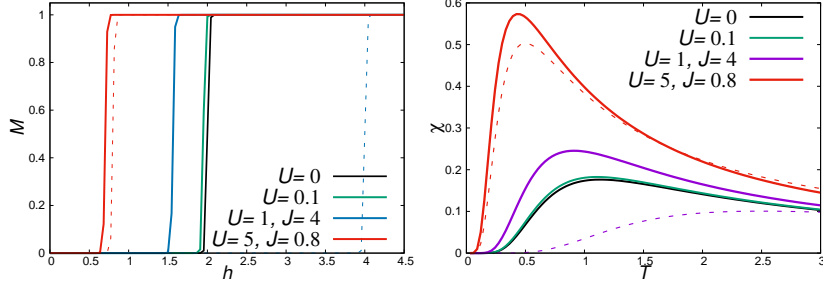


Рис. 5. Зліва: намагніченість (2.9) при різних значеннях U ($t = 1$, $T = 0.01$). Справа: залежність магнітної сприйнятливості в нульовому полі (2.10) від температури при різних U ($t = 1$). Суцільні лінії відповідають моделі Габарда при половинному заповненні, а штрихові – моделі Гайзенберга при відповідному $J = \frac{4t^2}{U}$.

тобто, приходимо до моделі Гайзенберга, із константою обмінної взаємодії $J = \frac{4t^2}{U}$ і шкалою енергій, зсунутою на $\frac{J}{4}$; крім того, є подвійно вироджений рівень з безмежною величиною енергії $U \rightarrow \infty$.

Тепер можна обчислити статистичну суму

$$\begin{aligned} Z_2 &= \sum_{i=1}^6 \exp(-\beta E_i) \\ &= 1 + 2 \cosh(\beta h) + \exp(-\beta U) \\ &\quad + 2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \cosh\left(\beta \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}\right). \end{aligned}$$

Вільна енергія $F = -T \ln Z_2$, а намагніченість (рис. 5, ліва панель)

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2 \sinh(\beta h)}{Z_2}. \quad (2.9)$$

Магнітна сприйнятливості при нульовому полі (рис. 5, права панель):

$$\begin{aligned} \chi &= \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0} \\ &= \frac{2\beta}{3 + \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{\beta U}{2}) \cosh\left(\beta \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2}\right)}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.3. Модель Габарда з флюктуюючим зарядом

Розгляньмо випадки з $n = 0, 1, 3, 4$ електронами на 2 вузлах.

Для однієї частинки побудуємо власні вектори з допомогою операторів S^z і \mathcal{J} :

$$\begin{aligned} S^z &= \frac{1}{2}, \mathcal{J} = 1 : \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, 0\rangle + |0, \uparrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle, \quad E = -t - \frac{h}{2}; \\ S^z &= \frac{1}{2}, \mathcal{J} = -1 : \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, 0\rangle - |0, \uparrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle, \quad E = t - \frac{h}{2}; \\ S^z &= -\frac{1}{2}, \mathcal{J} = 1 : \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow, 0\rangle + |0, \downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad E = -t + \frac{h}{2}; \\ S^z &= -\frac{1}{2}, \mathcal{J} = -1 : \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow, 0\rangle - |0, \downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\downarrow}^\dagger - c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad E = t + \frac{h}{2}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

З цими енергетичними рівнями (рис. 6, ліва панель), а саме,

$$\{E_i\} = \left\{ \pm t - \frac{h}{2}, \pm t + \frac{h}{2} \right\},$$

можемо обчислити статистичну суму, яка при $n = 1$, набуває такого елегантного вигляду:

$$Z_1 = \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_i) = 4 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2}.$$

Для $n = 3$ електронів введемо власний базис з аналогічних міркувань:

$$\begin{aligned} S^z &= \frac{1}{2}, \mathcal{J} = 1 : \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow, \uparrow\rangle + |\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger + c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\ E &= t - \frac{h}{2} + U; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S^z &= \frac{1}{2}, \mathcal{J} = -1 : \\
\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger - c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\
E &= -t - \frac{h}{2} + U; \\
S^z &= -\frac{1}{2}, \mathcal{J} = 1 : \\
\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\
E &= t + \frac{h}{2} + U; \\
S^z &= -\frac{1}{2}, \mathcal{J} = -1 : \\
\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \\
E &= -t + \frac{h}{2} + U. \quad (2.12)
\end{aligned}$$

З енергетичними рівнями

$$\{E_i\} = \left\{ \pm t + \frac{h}{2} + U, \pm t - \frac{h}{2} + U \right\}$$

(див. праву панель рис. 6) обчислимо статистичну суму для $n = 3$ електронів, яка знову набуває елегантної форми:

$$Z_3 = \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_i) = 4 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \exp(-\beta U).$$

Для $n = 4$ частинок маємо один стан $|\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$ і один енергетичний рівень $E = 2U$, отже статсума $Z_4 = \exp(-2\beta U)$.

Тепер можемо порахувати велику статистичну суму:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{i=0}^4 \exp(\beta \mu i) Z_i \\
&= 1 + \exp(\beta \mu) 4 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \\
&\quad + \exp(2\beta \mu) \left(1 + 2 \cosh(\beta h) + \exp(-\beta U) \right)
\end{aligned}$$

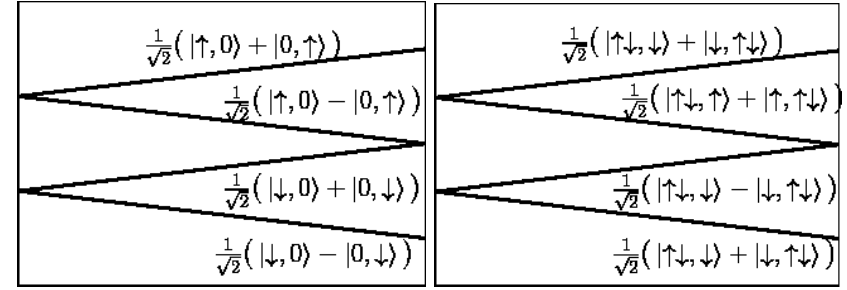


Рис. 6. Зліва: енергетичні рівні моделі Габарда з $n = 1$ електроном для $N = 2$. Основним є стан $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow, 0\rangle - |0, \downarrow\rangle)$ з енергією $-t - \frac{h}{2}$. Справа: енергетичні рівні моделі Габарда з $n = 3$ електронами для $N = 2$. Основним є стан $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \uparrow\downarrow\rangle)$ з енергією $U - t - \frac{h}{2}$.

$$\begin{aligned}
&+ 2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \cosh \beta \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 + 4t^2} \\
&+ \exp(3\beta \mu) 4 \cosh(\beta t) \exp(-\beta U) \cosh \frac{\beta h}{2} + \exp(4\beta \mu - 2\beta U). \quad (2.13)
\end{aligned}$$

Перепишемо останній вираз (2.13) через активність $z = \exp(\beta \mu)$; тоді велика статсума (2.13) набуде вигляду:

$$\begin{aligned}
\Xi &= 1 + 4 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} (z + \exp(-\beta U) z^3) \\
&\quad + Z_2 z^2 + \exp(-2\beta U) z^4.
\end{aligned}$$

Знайдемо хімпотенціал μ з умови, що середня кількість частинок $\bar{n} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$. Отримаємо таке рівняння на z :

$$\bar{n} \Xi = z \frac{\partial \Xi}{\partial z}. \quad (2.14)$$

З самого вигляду рівняння (2.14) для $\bar{n} = 2$ бачимо, що воно має форму полінома без другої степені змінної z . Завдяки тому, що $Z_3 = \exp(-\beta U) Z_1$, рівняння (2.14) для $\bar{n} = 2$ електронів можна можна факторизувати. Отже, будемо мати:

$$\begin{aligned}
&\left(z - \exp \frac{\beta U}{2}\right) \left(z + \exp \frac{\beta U}{2}\right) \\
&\times \left(z^2 + 2 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \exp(\beta U) z + \exp(\beta U)\right) = 0. \quad (2.15)
\end{aligned}$$

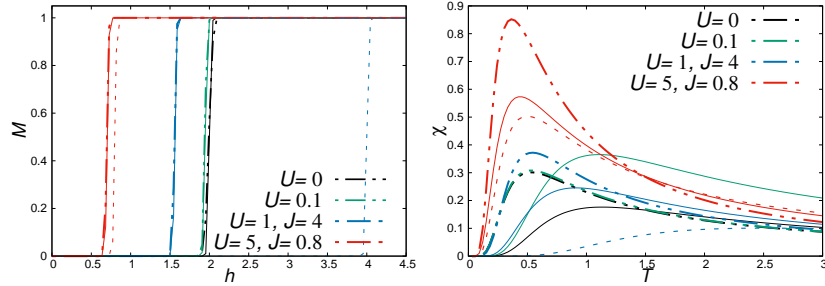


Рис. 7. Зліва: залежність намагніченості (2.16) (штрих-пунктирна лінія) від поля при різних U ($T = 0.01$, $t = 1$). Справа: залежність магнітної сприйнятливості в нульовому полі (2.17) (штрих-пунктирна лінія) від температури при різних U ($t = 1$). Штрих-пунктирною лінією зображено результати для моделі Габарда з флуктуацією заряду ($\bar{n} = 2$), суцільною – для моделі Габарда при половинному заповненні, штриховою – для моделі Гайзенберга з відповідним $J = \frac{4t^2}{U}$.

Існує один додатний розв'язок (2.15)²: $z = \exp \frac{\beta U}{2}$. Тому велика статсума для “в середньому” двох електронів:

$$\Xi^* = 3 + 8 \exp \frac{\beta U}{2} \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} + \exp(\beta U) \left(1 + 2 \cosh(\beta h) + \exp \left(-\frac{\beta U}{2} \right) \cosh \beta \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^2 + 4t^2} \right).$$

Намагніченість (рис. 7, ліва панель):

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial h} = 2 \frac{2 \exp \frac{\beta U}{2} \cosh(\beta t) \sinh \frac{\beta h}{2} + \exp(\beta U) \sinh(\beta h)}{\Xi^*}. \quad (2.16)$$

Магнітна сприйнятливості в нульовому полі (рис. 7, права панель):

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0}$$

²Розв'язки квадратного рівняння $z^2 + 2 \cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \exp(\beta U) z + \exp(\beta U)$ завжди від'ємні:

$$z_{\pm} = -\cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \exp(\beta U) \pm \sqrt{(\cosh(\beta t) \cosh \frac{\beta h}{2} \exp(\beta U))^2 - \exp(2\beta U)} < 0.$$

$$= 2\beta \frac{2 \exp \frac{\beta U}{2} \cosh(\beta t) + \exp(\beta U)}{K},$$

$$K = \Xi^*|_{h=0} = 3 + 8 \exp \frac{\beta U}{2} \cosh(\beta t)$$

$$+ \exp(\beta U) \left(3 + \exp \left(-\frac{\beta U}{2} \right) \cosh \beta \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^2 + 4t^2} \right). \quad (2.17)$$

3. Тривузлова магнітна молекула

3.1. Модель Гайзенберга для $N = 3$ вузлів

Запишемо гамільтоніан (спін- $\frac{1}{2}$) моделі Гайзенберга в магнітному полі для $N = 3$ вузлів на рівносторонньому трикутнику:

$$H = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - h(S_1^z + S_2^z + S_3^z)$$

$$= J \left(\frac{1}{2}(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+ + S_2^+ S_3^- + S_2^- S_3^+ + S_3^+ S_1^- + S_3^- S_1^+) \right.$$

$$\left. + S_1^z S_2^z + S_2^z S_3^z + S_3^z S_1^z \right) - h(S_1^z + S_2^z + S_3^z). \quad (3.1)$$

Оскільки для тричастинкової системи оператори $S^z = S_1^z + S_2^z + S_3^z$ і $\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4} + \mathcal{P}_{12} + \mathcal{P}_{23} + \mathcal{P}_{31}$ не утворюють повного набору спостережуваних [7] (для цього необхідно ще додати один з операторів \mathcal{P}_{ij}), щоб збудувати власний базис ми введемо оператор кіральності трикутника [14]:

$$\chi^{123} = \frac{4}{\sqrt{3}} \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$$

$$= \frac{2}{i\sqrt{3}} \left((S_1^- S_2^+ - S_1^+ S_2^-) S_3^z \right.$$

$$\left. + (S_1^+ S_3^- - S_1^- S_3^+) S_2^z + (S_2^- S_3^+ - S_2^+ S_3^-) S_1^z \right). \quad (3.2)$$

Звідси бачимо, що стани $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ і $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$ є власними станами оператора S^z з власними значеннями $\pm \frac{3}{2}$ і оператора χ^{123} з власним значенням 0. Власне значення $S^z = \frac{1}{2}$ є потрійно виродженим. Тому візьмемо лінійну комбінацію

$$|\psi(S^z = \frac{1}{2})\rangle = a |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + b |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + c |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \quad (3.3)$$

і подіємо на неї оператором χ^{123} . Отримаємо:

$$\begin{aligned} & \chi^{123} |\psi(S^z = \frac{1}{2})\rangle \\ &= \frac{1}{i\sqrt{3}} \left((-b+c) |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + (a-c) |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + (-a+b) |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \right). \end{aligned}$$

З умови $\chi^{123} |\psi(S^z)\rangle = \lambda |\psi(S^z)\rangle$ отримаємо таку систему рівнянь на коефіцієнти a, b, c :

$$\begin{cases} -b+c = i\sqrt{3}\lambda a, \\ a-c = i\sqrt{3}\lambda b, \\ -a+b = i\sqrt{3}\lambda c. \end{cases} \quad (3.4)$$

Розв'язками цієї системи є $\lambda = 0$, $\lambda = \pm 1$. Для $\lambda = 0$ власним станом буде $\frac{1}{\sqrt{3}} (|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle)$. Для $\lambda = \pm 1$ отримаємо такі набори (a, b, c) : $(\omega^2, \omega, 1)$ і $(\omega, \omega^2, 1)$, де $\omega = \exp(\frac{2\pi i}{3})$ і задовольняється умова $1 + \omega + \omega^2 = 0$. Такі ж результати отримаємо і в фрагменті базису з $S^z = -\frac{1}{2}$, замінивши \uparrow на \downarrow . Отже, отримаємо:

$$\begin{aligned} & S^z = \frac{3}{2}, \chi^{123} = 0 : \\ & |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, \quad E = \frac{3J}{4} - \frac{3h}{2}; \\ & S^z = \frac{1}{2}, \chi^{123} = 0 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle), \quad E = \frac{3J}{4} - \frac{h}{2}; \\ & S^z = -\frac{1}{2}, \chi^{123} = 0 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle), \quad E = \frac{3J}{4} + \frac{h}{2}; \\ & S^z = -\frac{3}{2}, \chi^{123} = 0 : \\ & |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle, \quad E = \frac{3J}{4} - \frac{3h}{2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

(квартет);

$$\begin{aligned} & S^z = \frac{1}{2}, \chi^{123} = 1 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \omega |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \omega^2 |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle), \quad E = -\frac{3J}{4} - \frac{h}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & S^z = -\frac{1}{2}, \chi^{123} = 1 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \omega |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \omega^2 |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle), \quad E = -\frac{3J}{4} + \frac{h}{2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

(дублет);

$$\begin{aligned} & S^z = \frac{1}{2}, \chi^{123} = -1 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \omega^2 |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + \omega |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle), \quad E = -\frac{3J}{4} - \frac{h}{2}; \\ & S^z = -\frac{1}{2}, \chi^{123} = -1 : \\ & \frac{1}{\sqrt{3}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + \omega^2 |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + \omega |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle), \quad E = -\frac{3J}{4} + \frac{h}{2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

(дублет). Енергетичні рівні є такими:

$$\{E_i\} = \left\{ \frac{3J}{4} \pm \frac{3h}{2}, \quad \frac{3J}{4} \pm \frac{h}{2}, \quad \underbrace{-\frac{3J}{4} \pm \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}.$$

Як бачимо, основний стан (при $h = 0$ і малих h) є виродженим. Це пов'язано з геометрією цієї молекули [15].

Тепер порахуємо статсуму:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i=1}^8 \exp(-\beta E_i) \\ &= 2 \exp\left(-\frac{3\beta J}{4}\right) \left(\cosh \frac{3\beta h}{2} + \left(1 + 2 \exp \frac{3\beta J}{2}\right) \cosh \frac{\beta h}{2} \right). \end{aligned}$$

Вільна енергія $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, а намагніченість (рис. 8, ліва панель):

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{\frac{3}{2} \sinh \frac{3\beta h}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + 2 \exp \frac{3\beta J}{2}\right) \sinh \frac{\beta h}{2}}{\cosh \frac{3\beta h}{2} + \left(1 + 2 \exp \frac{3\beta J}{2}\right) \cosh \frac{\beta h}{2}}. \quad (3.8)$$

Магнітна сприйнятливість в нульовому полі (рис. 8, права панель):

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{\beta}{4} \frac{5 + \exp(\frac{3}{2}\beta J)}{1 + \exp(\frac{3}{2}\beta J)}. \quad (3.9)$$

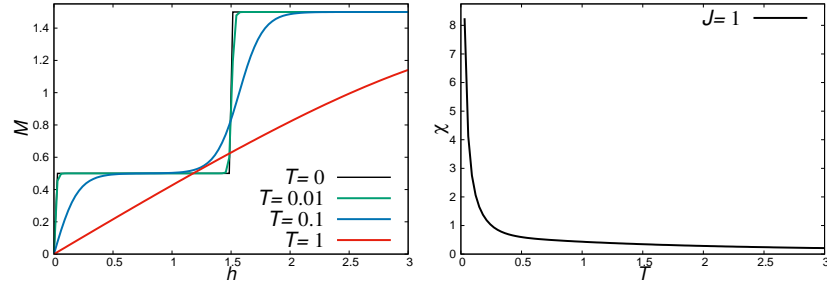


Рис. 8. Тривузлова молекула Гайзенберга. Зліва: намагніченість (3.8) при різних значеннях температури T ($J = 1$). Справа: магнітна сприйнятливість (3.9) ($J = 1$).

3.2. Модель Габарда для $N = 3$ вузлів при половинному заповненні

Запишемо гамільтоніан моделі Габарда на рівносторонньому трикутнику:

$$\begin{aligned}
 H = & -t \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow} + c_{3\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} \right. \\
 & \left. + c_{2\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow} + c_{3\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{3\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{3\uparrow} + c_{3\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{3\downarrow} \right) \\
 & + U (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow} + n_{3\uparrow} n_{3\downarrow}) \\
 & - \frac{\hbar}{2} (n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow} + n_{3\uparrow} - n_{3\downarrow}). \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

При половинному заповненні ($n = 3$ електрони) гільбертів простір задачі є двадцятивимірним: $H = \oplus_\alpha H^\alpha$, $\alpha = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$. Введемо базисні вектори в підпросторах з відповідними значеннями S^z наступним чином:

$$\begin{aligned}
 S^z = \frac{3}{2} : \\
 & |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle; \\
 S^z = \frac{1}{2} : \\
 & |1\rangle = |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, \quad |2\rangle = |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad |3\rangle = |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, \\
 & |4\rangle = |\uparrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle, \quad |5\rangle = |\uparrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle, \quad |6\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow, 0\rangle, \\
 & |7\rangle = |0, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle, \quad |8\rangle = |\uparrow\downarrow, 0, \uparrow\rangle, \quad |9\rangle = |0, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle; \\
 S^z = -\frac{1}{2} :
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |\tilde{1}\rangle &= |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\tilde{2}\rangle = |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\tilde{3}\rangle = |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, \\
 |\tilde{4}\rangle &= |\downarrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle, \quad |\tilde{5}\rangle = |\downarrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle, \quad |\tilde{6}\rangle = |\uparrow\downarrow, \downarrow, 0\rangle, \\
 |\tilde{7}\rangle &= |0, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle, \quad |\tilde{8}\rangle = |\uparrow\downarrow, 0, \downarrow\rangle, \quad |\tilde{9}\rangle = |0, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle; \\
 S^z &= -\frac{3}{2} : \\
 & |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle. \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Як бачимо, $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \in$ власними функціями гамільтоніана (3.10) з власними значеннями $\mp\frac{3\hbar}{2}$. Дія гамільтоніану (3.10) на базисні вектори (3.11) у підпросторах $S^z = \pm\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned}
 H|1\rangle &= -t(|4\rangle + |5\rangle - |6\rangle - |7\rangle) - \frac{\hbar}{2}|1\rangle, \\
 H|2\rangle &= -t(-|4\rangle - |5\rangle + |8\rangle + |9\rangle) - \frac{\hbar}{2}|2\rangle, \\
 H|3\rangle &= -t(|6\rangle + |7\rangle - |8\rangle - |9\rangle) - \frac{\hbar}{2}|3\rangle, \\
 H|4\rangle &= -t(|1\rangle - |2\rangle - |6\rangle + |9\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|4\rangle, \\
 H|5\rangle &= -t(|1\rangle - |2\rangle + |7\rangle - |8\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|5\rangle, \\
 H|6\rangle &= -t(-|1\rangle + |3\rangle - |4\rangle + |8\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|6\rangle, \\
 H|7\rangle &= -t(-|1\rangle + |3\rangle + |5\rangle - |9\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|7\rangle, \\
 H|8\rangle &= -t(|2\rangle - |3\rangle - |5\rangle + |6\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|8\rangle, \\
 H|9\rangle &= -t(|2\rangle - |3\rangle + |4\rangle - |7\rangle) + (U - \frac{\hbar}{2})|9\rangle, \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H|\tilde{1}\rangle &= -t(-|\tilde{4}\rangle - |\tilde{5}\rangle + |\tilde{6}\rangle + |\tilde{7}\rangle) + \frac{\hbar}{2}|\tilde{1}\rangle, \\
 H|\tilde{2}\rangle &= -t(|\tilde{4}\rangle + |\tilde{5}\rangle - |\tilde{8}\rangle - |\tilde{9}\rangle) + \frac{\hbar}{2}|\tilde{2}\rangle, \\
 H|\tilde{3}\rangle &= -t(-|\tilde{6}\rangle - |\tilde{7}\rangle + |\tilde{8}\rangle + |\tilde{9}\rangle) + \frac{\hbar}{2}|\tilde{3}\rangle, \\
 H|\tilde{4}\rangle &= -t(|\tilde{2}\rangle - |\tilde{1}\rangle - |\tilde{6}\rangle + |\tilde{9}\rangle) + (U + \frac{\hbar}{2})|\tilde{4}\rangle, \\
 H|\tilde{5}\rangle &= -t(|\tilde{2}\rangle - |\tilde{1}\rangle + |\tilde{7}\rangle - |\tilde{8}\rangle) + (U + \frac{\hbar}{2})|\tilde{5}\rangle, \\
 H|\tilde{6}\rangle &= -t(-|\tilde{3}\rangle + |\tilde{1}\rangle - |\tilde{4}\rangle + |\tilde{8}\rangle) + (U + \frac{\hbar}{2})|\tilde{6}\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H|\tilde{7}\rangle &= -t(-|\tilde{3}\rangle + |\tilde{1}\rangle + |\tilde{5}\rangle - |\tilde{9}\rangle) + (U + \frac{h}{2})|\tilde{7}\rangle, \\
H|\tilde{8}\rangle &= -t(|\tilde{3}\rangle - |\tilde{2}\rangle - |\tilde{5}\rangle + |\tilde{6}\rangle) + (U + \frac{h}{2})|\tilde{8}\rangle, \\
H|\tilde{9}\rangle &= -t(|\tilde{3}\rangle - |\tilde{2}\rangle + |\tilde{4}\rangle - |\tilde{7}\rangle) + (U + \frac{h}{2})|\tilde{9}\rangle.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Після діагоналізації ми отримуємо такі енергетичні рівні:

$$\begin{aligned}
E_{1,2}(S^z = \pm \frac{3}{2}) &= \left\{ \mp \frac{3h}{2} \right\}, \\
E_{3,4}(S^z = \pm \frac{1}{2}) &= \left\{ \mp h \right\}, \\
E_{5,6,7,8}(S^z = \pm \frac{1}{2}) &= \left\{ \underbrace{U \mp \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}, \\
E_{9,10,11,12}(S^z = \pm \frac{1}{2}) &= \left\{ \underbrace{\frac{2U - 2f \cos \theta}{3} \mp \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}, \\
E_{13,\dots,20}(S^z = \pm \frac{1}{2}) &= \left\{ \underbrace{\frac{2U + f(\cos \theta \pm \sqrt{3} \sin \theta)}{3} \mp \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\},
\end{aligned} \tag{3.14}$$

де $f = \sqrt{U^2 + 27t^2}$, $\theta = \frac{1}{3} \arccos \frac{U^3}{f^3}$. В границі $U \rightarrow \infty$ отримуємо ефективний спектр моделі Гайзенберга

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{Heis}} - \frac{3J}{4}, \tag{3.15}$$

з обмінною взаємодією $J = \frac{6t^2}{U}$ і з енергетичними рівнями, зсунутими на $\frac{3J}{4}$,

$$\left\{ \pm \frac{3h}{2}, \pm \frac{h}{2}, \underbrace{-\frac{9t^2}{U} \pm \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\},$$

а також дванадцятикратно вироджений рівень з безмежною енергією $U \rightarrow \infty$.

³Тут ми скористалися формулою Кардано в тригонометричній формі [16].

Можемо порахувати статсуму:

$$\begin{aligned}
Z_3 &= \sum_{i=1}^{20} \exp(-\beta E_i) \\
&= 2 \left(\cosh \frac{3\beta h}{2} + (1 + 2 \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{2\beta U}{3})) \right) \\
&\times \left(\exp \frac{2\beta f \cos \theta}{3} + 2 \exp \left(-\frac{\beta f \cos \theta}{3} \right) \sinh \frac{\sqrt{3}\beta f \sin \theta}{3} \right) \cosh \frac{\beta h}{2}.
\end{aligned}$$

Вільна енергія $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, а намагніченість $M = -\frac{\partial F}{\partial h}$ (рис. 9, зліва):

$$\begin{aligned}
M &= \frac{1}{2} \frac{M_1}{M_2}, \\
M_1 &= 3 \sinh \frac{3\beta h}{2} + (1 + 2 \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{2\beta U}{3})) \\
&\times \left(\exp \frac{2\beta f \cos \theta}{3} + 2 \exp \left(-\frac{\beta f \cos \theta}{3} \right) \sinh \frac{\sqrt{3}\beta f \sin \theta}{3} \right) \sinh \frac{\beta h}{2}, \\
M_2 &= \cosh \frac{3\beta h}{2} + (1 + 2 \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{2\beta U}{3})) \\
&\times \left(\exp \frac{2\beta f \cos \theta}{3} + 2 \exp \left(-\frac{\beta f \cos \theta}{3} \right) \sinh \frac{\sqrt{3}\beta f \sin \theta}{3} \right) \cosh \frac{\beta h}{2}.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Магнітна сприйнятливість в нульовому полі (рис. 9, справа):

$$\begin{aligned}
\chi &= \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{\beta}{4} \frac{K_1}{K_2}, \\
K_1 &= 9 + (1 + 2 \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{2\beta U}{3})) \\
&\times \left(\exp \frac{2\beta f \cos \theta}{3} + 2 \exp \left(-\frac{\beta f \cos \theta}{3} \right) \sinh \frac{\sqrt{3}\beta f \sin \theta}{3} \right), \\
K_2 &= 1 + (1 + 2 \exp(-\beta U) + 2 \exp(-\frac{2\beta U}{3})) \\
&\times \left(\exp \frac{2\beta f \cos \theta}{3} + 2 \exp \left(-\frac{\beta f \cos \theta}{3} \right) \sinh \frac{\sqrt{3}\beta f \sin \theta}{3} \right).
\end{aligned} \tag{3.17}$$

3.3. Модель Габарда з флуктуюючим зарядом

В цьому параграфі розглянемо модель Габарда з $n = 0, 1, 2, 4, 5, 6$ електронами на $N = 3$ вузлах рівностороннього трикутника. Для

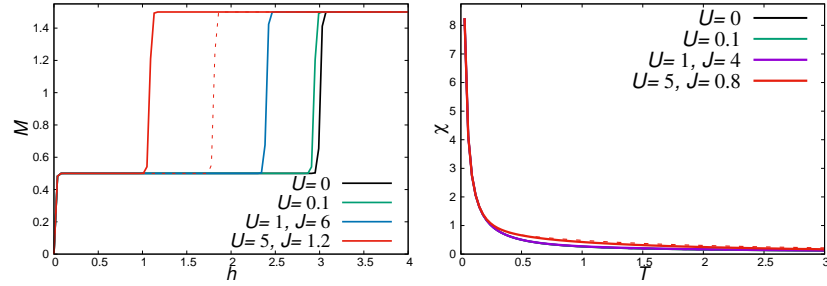


Рис. 9. Зліва: намагніченість (3.16) (суцільна лінія) при різних U ($T = 0.01, t = 1$). Справа: магнітна сприйнятливість (3.17) (суцільна лінія) при різних U . Суцільна лінія – результати для моделі Габарда при половинному заповненні, пунктирна – для моделі Гайзенберга при відповідному $J = \frac{6t^2}{U}$.

кожного випадку введемо базисні вектори в підпросторах з відповідними значеннями S^z і після діагоналізації обчислимо статистичну суму.

Базис для $n = 1$:

$$\begin{aligned} S^z = \frac{1}{2} : \quad & |1\rangle = |\uparrow, 0, 0\rangle, \quad |2\rangle = |0, \uparrow, 0\rangle, \quad |3\rangle = |0, 0, \uparrow\rangle; \\ S^z = \frac{1}{2} : \quad & |\tilde{1}\rangle = |\downarrow, 0, 0\rangle, \quad |\tilde{2}\rangle = |0, \downarrow, 0\rangle, \quad |\tilde{3}\rangle = |0, 0, \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Дія гамільтоніану (3.10) на (3.18):

$$\begin{aligned} H|1\rangle &= -t(|2\rangle + |3\rangle) - \frac{h}{2}|1\rangle, \quad H|2\rangle = -t(|1\rangle + |3\rangle) - \frac{h}{2}|2\rangle, \\ H|3\rangle &= -t(|1\rangle + |2\rangle) - \frac{h}{2}|3\rangle, \quad H|\tilde{1}\rangle = -t(|\tilde{2}\rangle + |\tilde{3}\rangle) - \frac{h}{2}|\tilde{1}\rangle, \\ H|\tilde{2}\rangle &= -t(|\tilde{1}\rangle + |\tilde{3}\rangle) - \frac{h}{2}|\tilde{2}\rangle, \quad H|\tilde{3}\rangle = -t(|\tilde{1}\rangle + |\tilde{2}\rangle) - \frac{h}{2}|\tilde{3}\rangle. \end{aligned}$$

Після діагоналізації отримуємо такі енергетичні рівні:

$$E_{1,\dots,6}(S^z = \pm \frac{1}{2}) = \left\{ -2t \mp \frac{h}{2}, \quad \underbrace{t \mp \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}. \quad (3.19)$$

Статистична сума:

$$Z_1 = 2 \cosh \frac{\beta h}{2} (\exp(2\beta t) + 2 \exp(-\beta t)).$$

Базис для $n = 2$:

$$\begin{aligned} S^z = 1 : \quad & |1\rangle = |\uparrow, \uparrow, 0\rangle, \quad |2\rangle = |\uparrow, 0, \uparrow\rangle, \quad |3\rangle = |0, \uparrow, \uparrow\rangle; \\ S^z = 0 : \quad & |1\rangle = |\uparrow, \downarrow, 0\rangle, \quad |2\rangle = |\uparrow, 0, \downarrow\rangle, \quad |3\rangle = |0, \uparrow, \downarrow\rangle, \\ & |4\rangle = |\downarrow, \uparrow, 0\rangle, \quad |5\rangle = |\downarrow, 0, \uparrow\rangle, \quad |6\rangle = |0, \downarrow, \uparrow\rangle, \\ & |7\rangle = |\uparrow\downarrow, 0, 0\rangle, \quad |8\rangle = |0, \uparrow\downarrow, 0\rangle, \quad |9\rangle = |0, 0, \downarrow, \uparrow\rangle; \\ S^z = -1 : \quad & |\tilde{1}\rangle = |\downarrow, \downarrow, 0\rangle, \quad |\tilde{2}\rangle = |\downarrow, 0, \downarrow\rangle, \quad |\tilde{3}\rangle = |0, \downarrow, \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Дія гамільтоніану (3.10) на (3.20):

$$\begin{aligned} H|1\rangle &= -t(|2\rangle - |3\rangle) - h|1\rangle, \\ H|2\rangle &= -t(|1\rangle + |3\rangle) - h|2\rangle, \\ H|3\rangle &= -t(|2\rangle - |1\rangle) - h|3\rangle; \\ H|1\rangle &= -t(|2\rangle - |6\rangle + |7\rangle + |8\rangle), \\ H|2\rangle &= -t(|1\rangle + |3\rangle + |7\rangle + |9\rangle), \\ H|3\rangle &= -t(|2\rangle - |4\rangle + |8\rangle + |9\rangle), \\ H|4\rangle &= -t(-|3\rangle + |5\rangle - |7\rangle - |8\rangle), \\ H|5\rangle &= -t(|4\rangle + |6\rangle - |7\rangle - |9\rangle), \\ H|6\rangle &= -t(-|1\rangle + |5\rangle - |8\rangle - |9\rangle), \\ H|7\rangle &= -t(|1\rangle + |2\rangle - |4\rangle - |5\rangle) + U|7\rangle, \\ H|8\rangle &= -t(|1\rangle + |3\rangle - |4\rangle - |6\rangle) + U|8\rangle, \\ H|9\rangle &= -t(|2\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |6\rangle) + U|9\rangle; \\ H|\tilde{1}\rangle &= -t(|\tilde{2}\rangle - |\tilde{3}\rangle) - h|\tilde{1}\rangle, \\ H|\tilde{2}\rangle &= -t(|\tilde{1}\rangle + |\tilde{3}\rangle) - h|\tilde{2}\rangle, \\ H|\tilde{3}\rangle &= -t(|\tilde{2}\rangle - |\tilde{1}\rangle) - h|\tilde{3}\rangle. \end{aligned}$$

Отримаємо такі п'ятнадцять енергетичних рівнів:

$$\begin{aligned} E_{1,\dots,6}(S^z = \pm 1) &= \left\{ 2t \mp h, \quad \underbrace{-t \mp h}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}, \\ E_7(S^z = 0) &= 2t, \\ E_{8,9}(S^z = 0) &= \underbrace{-t}_{\text{подвійно вироджені}}, \\ E_{10,11}(S^z = 0) &= -t + \frac{U}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{U^2 + 4tU + 36t^2}, \end{aligned}$$

$$E_{12,\dots,15}(S^z = 0) = \underbrace{\frac{t}{2} + \frac{U}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{U^2 - 2tU + 9t^2}}_{\text{подвійно вироджені}}. \quad (3.21)$$

Статистична сума:

$$Z_2 = \left(1 + 2 \cosh(\beta h)\right) \left(\exp(-2\beta t) + 2 \exp(\beta t)\right) + 2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \left(\exp(\beta t) \cosh \frac{\beta f_1^+}{2} + 2 \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right) \cosh \frac{\beta f_2^-}{2}\right),$$

де $f_1^+ = \sqrt{U^2 + 4tU + 36t^2}$, $f_2^- = \sqrt{U^2 - 2tU + 9t^2}$.

Базис для $n = 4$:

$$\begin{aligned} S^z = 1: & \quad |1\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle, |2\rangle = |\uparrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle, |3\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle; \\ S^z = 0: & \quad |1\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle, |2\rangle = |\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle, |3\rangle = |\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle, \\ & \quad |4\rangle = |\uparrow\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle, |5\rangle = |\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle, |6\rangle = |\downarrow, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle, \\ & \quad |7\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle, |8\rangle = |\uparrow\downarrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle, |9\rangle = |0, \uparrow\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle; \\ S^z = -1: & \quad |\tilde{1}\rangle = |\uparrow\downarrow, \downarrow, \downarrow\rangle, |\tilde{2}\rangle = |\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle, |\tilde{3}\rangle = |\downarrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Дія гамільтоніану (3.10) на (3.22):

$$\begin{aligned} H|1\rangle &= -t(-|2\rangle + |3\rangle) + (U - h)|1\rangle, \\ H|2\rangle &= -t(-|1\rangle - |3\rangle) + (U - h)|2\rangle, \\ H|3\rangle &= -t(|1\rangle - |2\rangle) + (U - h)|3\rangle; \\ H|1\rangle &= -t(-|2\rangle + |6\rangle + |7\rangle + |8\rangle) + U|1\rangle, \\ H|2\rangle &= -t(-|1\rangle - |3\rangle + |7\rangle + |9\rangle) + U|2\rangle, \\ H|3\rangle &= -t(-|2\rangle + |4\rangle + |8\rangle + |9\rangle) + U|3\rangle, \\ H|4\rangle &= -t(|3\rangle - |5\rangle - |7\rangle - |8\rangle) + U|4\rangle, \\ H|5\rangle &= -t(-|4\rangle - |6\rangle - |7\rangle - |9\rangle) + U|5\rangle, \\ H|6\rangle &= -t(|1\rangle - |5\rangle - |8\rangle - |9\rangle) + U|6\rangle, \\ H|7\rangle &= -t(|1\rangle + |2\rangle - |4\rangle - |5\rangle) + 2U|7\rangle, \\ H|8\rangle &= -t(|1\rangle + |3\rangle - |4\rangle - |6\rangle) + 2U|8\rangle, \\ H|9\rangle &= -t(|2\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |6\rangle) + 2U|9\rangle; \\ H|\tilde{1}\rangle &= -t(-|\tilde{2}\rangle + |\tilde{3}\rangle) + (U + h)|\tilde{1}\rangle, \\ H|\tilde{2}\rangle &= -t(-|\tilde{1}\rangle - |\tilde{3}\rangle) + (U + h)|\tilde{2}\rangle, \\ H|\tilde{3}\rangle &= -t(|\tilde{1}\rangle - |\tilde{2}\rangle) + (U + h)|\tilde{3}\rangle. \end{aligned}$$

П'ятнадцять енергетичних рівнів мають вигляд:

$$\begin{aligned} E_{1,\dots,6}(S^z = \pm 1) &= \left\{ -2t + U \mp h, \quad \underbrace{t + U \mp h}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}, \\ E_7(S^z = 0) &= -2t + U, \\ E_{8,9}(S^z = 0) &= \underbrace{t + U}_{\text{подвійно вироджені}}, \\ E_{10,11}(S^z = 0) &= t + \frac{3U}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{U^2 - 4tU + 36t^2}, \\ E_{12,\dots,15}(S^z = 0) &= \underbrace{\left\{ -\frac{t}{2} + \frac{3U}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{U^2 + 2tU + 9t^2} \right\}}_{\text{подвійно вироджені}}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Статистична сума:

$$Z_4 = \exp(-\beta U) \left(\left(1 + 2 \cosh(\beta h)\right) \left(\exp(2\beta t) + 2 \exp(-\beta t)\right) + 2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \left(\exp(-\beta t) \cosh \frac{\beta f_1^-}{2} + 2 \exp \frac{\beta t}{2} \cosh \frac{\beta f_2^+}{2}\right) \right),$$

де $f_1^- = \sqrt{U^2 - 4tU + 36t^2}$, $f_2^+ = \sqrt{U^2 + 2tU + 9t^2}$.

Базис для $n = 5$:

$$\begin{aligned} S^z = \frac{1}{2}: & \quad |1\rangle = |\uparrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle, |2\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle, |3\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle; \\ S^z = -\frac{1}{2}: & \quad |\tilde{1}\rangle = |\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle, |\tilde{2}\rangle = |\uparrow\downarrow, \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle, |\tilde{3}\rangle = |\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Дія гамільтоніану (3.10) на (3.24):

$$\begin{aligned} H|1\rangle &= -t(-|2\rangle - |3\rangle) + \left(2U - \frac{h}{2}\right)|1\rangle, \\ H|2\rangle &= -t(-|1\rangle - |3\rangle) + \left(2U - \frac{h}{2}\right)|2\rangle, \\ H|3\rangle &= -t(-|1\rangle - |2\rangle) + \left(2U - \frac{h}{2}\right)|3\rangle, \\ H|\tilde{1}\rangle &= -t(-|\tilde{2}\rangle - |\tilde{3}\rangle) + \left(2U + \frac{h}{2}\right)|\tilde{1}\rangle, \\ H|\tilde{2}\rangle &= -t(-|\tilde{1}\rangle - |\tilde{3}\rangle) + \left(2U + \frac{h}{2}\right)|\tilde{2}\rangle, \\ H|\tilde{3}\rangle &= -t(-|\tilde{1}\rangle - |\tilde{2}\rangle) + \left(2U + \frac{h}{2}\right)|\tilde{3}\rangle. \end{aligned}$$

Енергетичні рівні:

$$E_{1,\dots,6}(S^z = \pm \frac{1}{2}) = \left\{ 2t + 2U \mp \frac{h}{2}, \underbrace{-t + 2U \mp \frac{h}{2}}_{\text{подвійно вироджені}} \right\}. \quad (3.25)$$

Статистична сума:

$$Z_5 = 2 \cosh \frac{\beta h}{2} (\exp(-2\beta t) + 2 \exp(\beta t)) \exp(-2\beta U).$$

Тепер можемо обчислити велику статистичну суму⁴

$$\Xi = \sum_{i=0}^6 \exp(\beta \mu i) Z_i.$$

Знову скористаємось рівнянням (2.14); будемо мати:

$$\begin{aligned} & 3(\exp(-3\beta U)z^6 - 1) \\ & + 4z \cosh \frac{\beta h}{2} \left((\exp(-2\beta t) + 2 \exp(\beta t)) \exp(-2\beta U)z^4 \right. \\ & \quad \left. - \exp(2\beta t) - 2 \exp(-\beta t) \right) \\ & + z^2 \left(1 + 2 \cosh(\beta h) \right) \left((\exp(2\beta t) + 2 \exp(-\beta t)) \exp(-\beta U)z^2 \right. \\ & \quad \left. - \exp(-2\beta t) - 2 \exp(\beta t) \right) + 2z^2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \\ & \times \left((\exp(-\beta t) \cosh \frac{\beta f_1^-}{2} + 2 \exp \frac{\beta t}{2} \cosh \frac{\beta f_2^+}{2}) \exp(-\beta U)z^2 \right. \\ & \quad \left. - \exp(\beta t) \cosh \frac{\beta f_1^+}{2} + 2 \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right) \cosh \frac{\beta f_2^-}{2} \right) = 0, \end{aligned}$$

⁴Ми знайшли повний спектр моделі Габарда на рівносторонньому трикутнику; вперше аналітичний розв'язок для цієї задачі було знайдено у [17, 18].

або в компактнішій формі:

$$\begin{aligned} & 3(\exp(-3\beta U)z^6 - 1) + 4z \cosh \frac{\beta h}{2} \left(f_3^- \exp(-2\beta U)z^4 - f_3^+ \right) \\ & + z^2 \left(1 + 2 \cosh(\beta h) \right) \left(f_3^+ \exp(-\beta U)z^2 - f_3^- \right) \\ & + 2z^2 \exp\left(-\frac{\beta U}{2}\right) \left(f_4^- \exp(-\beta U)z^2 - f_4^+ \right) = 0, \quad (3.26) \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} f_3^+(t) &= f_3^-(-t) = \exp(2\beta t) + 2 \exp(-\beta t); \\ f_4^+(t) &= f_4^-(-t) = \exp(\beta t) \cosh \frac{\beta f_1^+}{2} + 2 \exp\left(-\frac{\beta t}{2}\right) \cosh \frac{\beta f_2^-}{2}. \end{aligned}$$

В загальному випадку не можна знайти розв'язки рівняння 6-го порядку в радикалах. Розв'язок (3.26) вдається знайти при $t = 0$: $z = \exp \frac{\beta U}{2}$. Оскільки функції f_i^\pm є додатними, то будемо мати такі знаки при ненульових коефіцієнтах цього полінома: $\{+ + + - - -\}$. Отже, за правилом Декарта⁵ це рівняння (3.26) завжди має тільки один додатний корінь.

4. Одно-, дво- і тривимірний кристал двовузлових магнітних молекул

4.1. Однопараметрична варіаційна хвильова функція

Для дослідження впливу міжмолекулярної взаємодії на процес намагнічення розглянемо одновимірний ланцюжок двовузлових молекул, який будемо моделювати наступним гамільтоніаном:

$$H = J_0 \sum_{i \in A} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J \sum_{i \in B} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - h \sum_i S_i^z, \quad (4.1)$$

де J_0 – міжвузлова взаємодія в молекулі, а J – міжмолекулярна взаємодія, при чому $J_0 \geq J \geq 0$.

Ця задача не має точного розв'язку. При $J_0 = J$ маємо однорідний ланцюжок Гайзенберга в магнітному полі (точний розв'язок

⁵Це теорема: число додатних коренів многочлена не перевищує числа зміни знаків в послідовності його ненульових коефіцієнтів [16]. Частковим випадком є функція $f(x) = a_1 \exp(\lambda_1 x) + \dots + a_n \exp(\lambda_n x)$, $\lambda_1 < \dots < \lambda_n$. В нашому випадку $x = \mu$.

можна знайти методом підстановки Бете [19]), при $J = 0$ маємо ланцюжок невзаємодіючих двовузлових молекул, розглянутих у розділі 2.

Скористаємось варіаційним методом [20, 21] і запишемо найпростішу однопараметричну варіаційну хвильову функцію в наступному вигляді:

$$|\psi_{var}\rangle = \prod_{i \in A} \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_i \downarrow_{i+1}\rangle - |\downarrow_i \uparrow_{i+1}\rangle) + \alpha |\uparrow_i \uparrow_{i+1}\rangle \right), \quad (4.2)$$

де добуток береться за всіма зв'язками J_0 . При $\alpha = 0$ отримуємо добуток синглетів із підгратки A , при $\alpha = 1$ всі спіни вилаштовуються за полем.

Обчислимо середні значення $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ і $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$:

$$\begin{aligned} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \dots & \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \\ & = \dots \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) \right) \dots, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_1^z S_2^z \dots & \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \\ & = \dots \frac{1}{4} \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \end{aligned}$$

Остаточо:

$$\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | \psi_{var} \rangle = \alpha^2 - \frac{3}{4}.$$

Далі,

$$\begin{aligned} (S_2^+ S_3^- + S_2^- S_3^+) \dots & \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle - |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\downarrow_3 \downarrow_4\rangle + \alpha |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \right) \\ & + \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\downarrow_1 \downarrow_2\rangle + \alpha |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle \right) \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2^z S_3^z \dots & \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle - |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \frac{1}{4} \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle + |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \end{aligned}$$

Остаточо:

$$\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 | \psi_{var} \rangle = \frac{3\alpha^4}{4} - \frac{\alpha^2}{2}.$$

Варіаційна намагніченість на одну молекулу:

$$m_i(\alpha) = \langle S_i^z \rangle = \frac{\alpha^2}{2}. \quad (4.3)$$

Запишемо вираз для варіаційної енергії основного стану:

$$\begin{aligned} E(\alpha, J) & = \frac{\langle \psi_{var} | H | \psi_{var} \rangle}{2N} \\ & = \left(\alpha^2 - \frac{3}{4} \right) \frac{J_0}{2} + \left(\frac{3\alpha^4}{4} - \frac{\alpha^2}{2} \right) \frac{J}{2} - h \frac{\alpha^2}{2}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Зафіксуємо величину $J_0 = 1$, тоді енергія основного стану буде функцією варіаційного параметра α і двох контролюючих параметрів $\{h \geq 0, 0 \leq J \leq 1\}$. З умови мінімуму:

$$\frac{\partial E(\alpha, J)}{\partial \alpha} = \alpha \left(2 - J - 2h + 3J\alpha^2 \right) = 0$$

отримаємо наступні розв'язки для параметра α :

$$\alpha = 0, \quad \alpha = \sqrt{\frac{2h + J - 2}{3J}}.$$

Оскільки параметр α дійсний і змінюється в межах $[0, 1]$, бачимо, що при $h < \frac{2-J}{2}$ підкореневий вираз буде меншим за 0, тому

$$\begin{aligned} \alpha = 0 & \Rightarrow E = -\frac{3}{8}, \\ \alpha = 1 & \Rightarrow E = -\frac{3}{8} - \frac{(2h + J - 2)^4}{24J^2}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

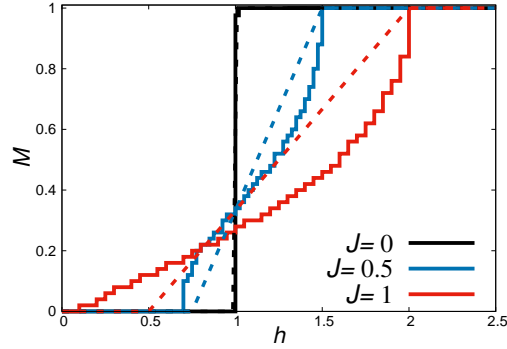


Рис. 10. Намагніченість (4.3) (штрихові лінії) ланцюжка магнітних молекул в порівнянні з чисельними результатами методом ренормалізаційної групи для матриці густини для $N = 100$ вузлів (суцільні лінії).

На рис. 10 показано результати розрахунку варіаційним методом (штрихові лінії) у порівнянні з точними числовими результатами, отриманими методом ренормалізаційної групи для матриці густини (суцільні лінії). Згода добра, коли J мале.

Узагальнимо такий підхід на довільний тип ґратки, коли гамільтоніан системи має вигляд:

$$H = J_0 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J \sum_{\langle ij \rangle'} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - h \sum_j S_j^z, \quad (4.6)$$

де сума береться за всіма найближчими сусідами.

Нехай n_1 – кількість J взаємодій першого вузла з другим, \tilde{n}_1 – першого з першим, n_2 – другого з першим, \tilde{n}_2 – другого з другим. Щоб записати вираз для середньої енергії необхідно обчислити $\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 | \psi_{var} \rangle$:

$$\begin{aligned} & (S_1^+ S_3^- + S_1^- S_3^+) \dots \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \quad \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle - |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\downarrow_3 \downarrow_4\rangle + \alpha |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\downarrow_1 \downarrow_2\rangle + \alpha |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots, \\ & S_1^z S_3^z \dots \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \quad \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle - |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \frac{1}{4} \left(-\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle) + \alpha |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \quad \times \left(\sqrt{\frac{1-\alpha^2}{2}} (|\uparrow_3 \downarrow_4\rangle + |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle) + \alpha |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \end{aligned}$$

Остаточно:

$$\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 | \psi_{var} \rangle = \langle \psi_{var} | \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4 | \psi_{var} \rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^4}{4}.$$

Отже, варіаційна енергія набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{E(\alpha)}{N} & = J_0 n_1 \left(\frac{\alpha^2}{2} - \frac{3}{4} \right) + n_2 J \left(\frac{3\alpha^4}{4} - \frac{\alpha^2}{2} \right) \\ & \quad + (\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2) J \left(\frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^4}{4} \right) - h \alpha^2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

З умови мінімуму знайдемо α^2

$$\alpha^2 = \frac{2(h - n_1) + J(n_2 - \tilde{n}_1 - \tilde{n}_2)}{J(3n_2 - \tilde{n}_1 - \tilde{n}_2)}. \quad (4.8)$$

У даному підході процес намагнічення (поява намагніченості) починається, коли $\alpha = 0$, а саме при

$$h^* = n_1 - \frac{J}{2} (\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 - n_2).$$

Для того, щоб ріст намагніченості починався при якомога менших полях h^* , необхідно щоб $\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 > n_2$.

4.2. Двопараметрична варіаційна хвильова функція

Варіаційна хвильова функція (4.2) дає якісний опис (значення критичних полів) одновимірного ланцюжка (4.1) при слабкій міжмолекулярній взаємодії, див. рис. 10. При збільшенні J , тобто при наближенні моделі до однорідного ланцюжка Гайзенберга, в даному підході вдається тільки знайти значення поля насичення.

Спробуємо узагальнити варіаційну хвильову функцію (4.2) на випадок J близьких до одиниці. Для цього запишемо:

$$|\psi_{var}\rangle = \prod_{i \in A} \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_i \downarrow_{i+1}\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_i \uparrow_{i+1}\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_i \uparrow_{i+1}\rangle \right), \quad (4.9)$$

де добуток береться за зв'язками J_0 . При $t_1 = 0$ отримаємо синглетну варіаційну хвильову функцію, розглянуту вище. При $t_2 = 0$ отримаємо добуток симетричних компонент триплету. При $t_1 = t_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ отримаємо стан Нееля. Щоб коефіцієнти у варіаційній хвильовій функції були дійсними, будемо враховувати тільки розв'язки $t_1^2 + t_2^2 \leq 1$.

Обчислимо середні значення $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ і $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$:

$$\begin{aligned} & (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \dots \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \\ & = \dots \left(\frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & S_1^z S_2^z \dots \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \\ & = \frac{1}{4} \dots \left(-\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \dots \end{aligned}$$

Остаточно:

$$\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | \psi_{var} \rangle = \frac{1}{4} - t_2^2.$$

Далі⁶,

$$(S_2^+ S_3^- + S_2^- S_3^+) \dots \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right)$$

⁶В наступних викладках $\sqrt{} = \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2}$.

$$\begin{aligned} & \times \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_3 \downarrow_4\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \downarrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle \right) + \left(\frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \right) \dots, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & S_2^z S_3^z \dots \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \times \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_3 \downarrow_4\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \\ & = \dots \frac{1}{4} \left(-\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle \right) \\ & \times \left(\frac{t_1 + t_2}{\sqrt{2}} |\uparrow_3 \downarrow_4\rangle - \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{2}} |\downarrow_3 \uparrow_4\rangle + \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2} |\uparrow_3 \uparrow_4\rangle \right) \dots \end{aligned}$$

Остаточно:

$$\langle \psi_{var} | \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 | \psi_{var} \rangle = \frac{1}{4} - t_2^2 - \frac{t_1^4}{4} + \frac{3t_2^4}{4} - \frac{t_1^2 t_2^2}{2}.$$

Варіаційна намагніченість на першому і другому вузлах відповідно має вигляд:

$$\begin{aligned} m_1(t_1, t_2) &= \langle S_1^z \rangle = 2t_1 t_2 + \frac{1}{2} \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2}, \\ m_2(t_1, t_2) &= \langle S_1^z \rangle = -2t_1 t_2 + \frac{1}{2} \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2}, \end{aligned}$$

а варіаційна намагніченість:

$$m(t_1, t_2) = \langle S_1^z + S_2^z \rangle = \sqrt{1 - t_1^2 - t_2^2}. \quad (4.10)$$

Отже, варіаційна енергія основного стану:

$$\begin{aligned} E(t_1, t_2, J) &= \frac{\langle \psi_{var} | H | \psi_{var} \rangle}{2N} \\ &= \frac{J_0}{2} \left(\frac{1}{4} - t_2^2 \right) + \frac{J}{2} \left(\frac{1}{4} - t_2^2 - \frac{t_1^4}{4} + \frac{3t_2^4}{4} - \frac{t_1^2 t_2^2}{2} \right) - \frac{h}{2} (1 - t_1^2 - t_2^2) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Параметри t_1 і t_2 у (4.9) будемо шукати з умови:

$$\begin{cases} \frac{\partial E(t_1, t_2, J)}{\partial t_1} = 0, \\ \frac{\partial E(t_1, t_2, J)}{\partial t_2} = 0. \end{cases}$$

Отримаємо таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} t_1 \left(2h - J(t_1^2 + t_2^2) \right) = 0, \\ t_2 \left(2(h - 1 - J) - J(t_1^2 - 3t_2^2) \right) = 0. \end{cases}$$

Розв'язками будуть такі пари t_1 і t_2 :

$$\begin{aligned} & \{t_1 = 0, t_2 = 0\}; \\ & \{t_1 = \sqrt{\frac{2h}{J}}, t_2 = 0\}; \\ & \{t_1 = 0, t_2 = \sqrt{\frac{2(1+J-h)}{3J}}\}; \\ & \{t_1 = \sqrt{\frac{4h-1-J}{2J}}, t_2 = \sqrt{\frac{1+J}{2J}}\}. \end{aligned}$$

Звідки бачимо, що енергетично вигіднішими є розв'язки, які відповідають синглетній варіаційній хвильовій функції (4.2). Тобто хвильова функція (4.9) також не дає доброго опису кривої намагніченості при J близьких до одиниці.

5. Висновки

В розділах 2 і 3 ми розглянули намагніченість і магнітну сприйнятливості магнітних молекул в моделях Гайзенберга і Габарда. Маючи на увазі проблему, оголошену у вступі, ще раз повернемося до кривих намагніченості і магнітної сприйнятливості (рис. 11). Намагніченість двовузлової магнітної молекули має стрибок при $h = J$ (перехід з синглетного стану в поляризований). Навіть якщо молекула описується гамільтоніаном Габарда, але з великим U – на експерименті це не вдасться побачити. Однак при малих U – стрибок відбувається значно швидше. Тобто експериментальним підтвердженням застосовності електронного гамільтоніану була б невідповідність стрибка намагніченості і міжвузлової взаємодії.

В розділі 4 ми розглянули вплив міжмолекулярної обмінної взаємодії на процес намагнічення. Результатом цього є “розмиття” сходинкоподібної кривої. Варіаційна хвильова функція (4.2) хоч і лише якісно описує процес намагнічення, але дає змогу добре оцінити критичні поля при малій міжмолекулярній взаємодії.

Видається важливим звернути увагу на наступне. Низькоенергетична частина спектру моделі Габарда при половинному заповненні

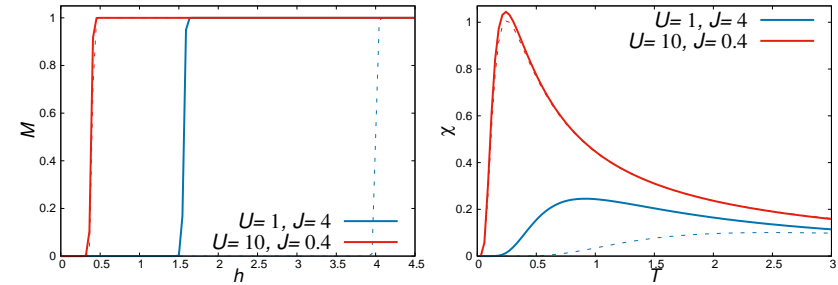


Рис. 11. Зліва: намагніченість ($t = 1$, $T = 0.01$). Справа: магнітна сприйнятливості в нульовому полі ($t = 1$).

$n = N$, коли $U \rightarrow \infty$, (з точністю до сталої) описується спектром моделі Гайзенберга з відповідним значенням антиферромагнітної обмінної взаємодії J . Несподівано, однак, те, що значення J залежить від геометрії розташування вузлів. Зокрема, $J = \frac{4t^2}{U}$ для $N = 2$ (див. стор. 7 і 8), але $J = \frac{6t^2}{U}$ для $N = 3$ вузлів, які утворюють рівносторонній трикутник (див. стор. 18 і 19, формула (3.15)). Якщо ж скористатися результатами Р. Шумана для моделі Габарда при $n = N = 4$ [17, 22], то виявимо, що $J = \frac{4t^2}{U}$, якщо чотири вузли утворюють квадрат, але $J = \frac{8t^2}{U}$, якщо чотири вузли утворюють тетраедер. Ці точні результати для енергетичного спектру сильно скорельованих систем з кількох вузлів вказують на цікаву проблему, яку варто було б дослідити детально. А саме, розглянути модель Габарда на скінченій системі з кількох вузлів N при половинному заповненні $n = N$ і, застосувавши операторну теорію збурень за степенями $\frac{t}{U}$ (див., наприклад, [13]), збудувати ефективний низькоенергетичний гамільтоніан. Звичайно вважається, що ефективний низькоенергетичний гамільтоніан є антиферромагнітною моделлю Гайзенберга із сталою обмінної взаємодії $J = \frac{4t^2}{U}$, але приведені приклади для $N = 2, 3, 4$ свідчать, що ця відповідь ще потребує дальшого уточнення.

Подяки

О. В. Д. дякує професору Юргену Шнаку за гостинність в університеті Білефельда, Німеччина (грудень 2014 року), де було розпочато ці дослідження. Автори дякують О. Крупницькій і В. Балізі за обчислення методом точної діагоналізації і методом ренормалізаційної

групи для матриці густини, які використані у розділі 4. Автори дякують учасникам семінару відділу квантової статистики (27 червня 2017 року) за обговорення препринту та І. В. Стасюку і А. М. Швайці, а також Т. М. Верхоляку за зауваження і корисні поради.

Література

1. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).
2. J. Schnack, *Molecular Magnetism*, in *Quantum magnetism*, vol. 645 of Lecture Notes in Physics, edited by U. Schollwöck, J. Richter, D. Farnell, and R. Bishop (Springer, Berlin, 2004), p. 155.
3. J. Schnack, *Influence of intermolecular interactions on magnetic observables*, *Phys. Rev. B* **93**, 054421 (2016).
4. J. W. Sharples, D. Collison, E. J. McInnes, J. Schnack, E. Palacios, and M. Evangelisti, *Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements*, *Nature Communications* **5**, 5321 (2014).
5. K. Szalowski, T. Balcerzak, M. Jaščur, A. Bobák, and M. Žukovič, *Exact Diagonalization Study of an Extended Hubbard Model for a Cubic Cluster at Quarter Filling*, *Acta Physica Polonica A* **131**, 1012 (2017).
6. M. A. Palacios, E. M. Pineda, S. Sanz, R. Inglis, M. B. Pitak, S. J. Coles, M. Evangelisti, H. Nojiri, C. Heesing, E. K. Brechin, J. Schnack, and R. E. P. Winpenny, *Copper Keplerates: High-Symmetry Magnetic Molecules*, *Chem. Phys. Chem.* **17**, 55 (2016).
7. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике T.2* (Мир, Москва, 1974).
8. O. J. Heilmann and E. H. Lieb, *Violation of noncrossing rule: The Hubbard Hamiltonian for benzene*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **172**, 584 (1971).
9. F. Essler, H. Frahm, F. Gohmann, A. Klümper, and V. Korepin, *The One-Dimensional Hubbard Model* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
10. A. B. Harris and R. V. Lange, *Single-particle excitations in narrow energy bands*, *Phys. Rev. B* **157**, 295 (1967).
11. T. Balcerzak and K. Szalowski, *Hubbard pair cluster in the external fields. Studies of the chemical potential*, *Physica A*, **468**, 252 (2017).
12. C. L. Cleveland and R. Medina A., *Obtaining a Heisenberg Hamiltonian from the Hubbard model*, *American Journal of Physics* **44**, 44 (1976).

13. І. В. Стасюк, *Функції Гріна у квантовій статистиці твердих тіл* (ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2013).
14. W. J. Caspers and G. I. Tielen, *Rotational ordering and symmetry breaking in the triangular antiferromagnetic Heisenberg lattice*, *Physica A* **135**, 519 (1986).
15. R. Moessner and A. Ramirez, *Geometrical frustration*, *Physics Today* **59**, 2 24 (2006).
16. С. Л. Табачников, Д. Б. Фукс, *Математический дивертисмент* (МЦНМО, Москва, 2011).
17. R. Schumann, *Rigorous solution of a Hubbard model extended by nearest-neighbour Coulomb and isotropic exchange interaction on a triangle and tetrahedron*, *Annalen der Physik (Berlin)* **17**, 221 (2008).
18. O. P. Matveev and A. M. Shvaika, *Charge and Magnetic States for the Hubbard Model on a Three-Site Cluster*, *Journal of Physical Studies (L'viv)* **10** 3, 208 (2006).
19. R. B. Griffiths, *Magnetization Curve at Zero Temperature for the Antiferromagnetic Heisenberg Linear Chain*, *Phys. Rev.* **133**, A768 (1964).
20. J. Richter and O. Derzhko, *Quantum phase transitions: a variational mean-field perspective*, *Eur. J. Phys.* **38**, 033002 (2017).
21. V. M. Kalita and V. M. Loktev, *Theory of quantum phase transitions in dimerized antiferromagnets*, *Low Temperature Physics* **36**, 665 (2010).
22. R. Schumann, cond-mat/0101476.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>