

**Практическое исследование цепочки
Гейзенберга $S = 1/2$
Часть II**

**Practical study of the Heisenberg chain
 $S = 1/2$
Part II**

И.А.Юхновский, Ю.И.Аношкин

ноябрь 2020

Аннотация

В первой части работы «Практическое исследование цепочки Гейзенберга $S = 1/2$ » были рассмотрены теоретические аспекты одномерной спиновой системы, разработан алгоритм расчета и приведено программное обеспечение на языке Fortran с применением библиотеки многопроцессорных параллельных вычислений openMPI. В данной работе рассматриваются практические аспекты построения одномерных спиновых систем.

Abstract

In the first part of the work «Software simulation of the Heisenberg chain $S = 1/2$ » theoretical aspects of a one-dimensional spin system were considered, a calculation algorithm was developed, and software in the Fortran language was provided using the openMPI multiprocessor parallel computing library. In this second part, we consider practical aspects of constructing one-dimensional spin systems.

Содержание

1 Введение	3
2 Квазиодномерные магнетики	6
2.1 Однородная цепочка полуцичисленных спинов	6
2.1.1 Молибдат рубидия-меди	6
2.1.2 Диацетат ванадила	6
2.2 Однородная цепочка с конкурирующими взаимодействиями	9
2.2.1 Цирконат лития-меди	9
2.2.2 Изоструктурные купраты лития и натрия	11
2.2.3 Фосфат рубидия-меди-алюминия	11
2.2.4 Ванадил-дифосфат цезия-меди	15
2.2.5 Селениит-оксохлорид висмута-железа	23
2.3 Альтернированная цепочка	23
2.4 Спин-пайерловский переход	26
2.5 Орбитальный механизм димеризации спиновой цепочки . .	28
3 Спиновые лестницы	29
3.1 Спиновые лестницы с нечетным числом направляющих: спиновая жидкость без щели в спектре спиновых возбуждений	30
3.2 Зарядовый механизм димеризации спиновой лестницы . .	31
3.2.1 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$	31
3.3 Комбинации спиновых цепочек и спиновых лестниц . .	31
3.4 Каркасные структуры	31
4 Химические реакции получения магнетиков	34
4.1 $Rb_4Cu(MoO_4)_3$	34
4.2 $VO(CH_3COO)_2$	34
4.3 $\gamma - Li_2CuZrO_4$	34
4.4 $LiCu_2O_2$	34
4.5 $NaCu_2O_2$	35
4.6 $RbCuAl(PO_4)_2$	35
4.7 $Sr_4Cu_6O_{10}$	35
4.8 NaV_2O_5	35
4.9 CaV_2O_5	35
4.10 MgV_2O_5	35
4.11 CsV_2O_5	37
4.12 $SrNi_2V_2O_8$	38

4.13 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$	38
4.14 $LiCu_2O_2$	40
4.15 $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$	41
4.16 $CuAl(AsO_4)O$	41
4.17 $Cu(CF_3COO)_2$	41
5 Экономическая оценка постановки экспериментов	41
5.1 $Rb_4Cu(MoO_4)_3$	41
5.2 $VO(CH_3COO)_2$	41
5.3 CsV_2O_5	42
5.4 $Sr_4Cu_6O_{10}$	42
5.5 $SrNi_2V_2O_8$	42
5.6 $BaCu_2V_2O_8$	42
5.7 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$	42
5.8 $Cu(CF_3COO)_2$	43
5.9 $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$	43
6 Заключение	43

1 Введение

Когда тепловые возмущения не зашумляют низкоэнергетические взаимодействия, то появляется возможность наблюдения квантовых кооперативных явлений - волны спиновой и зарядовой плотности, экзотический магнетизм, сверхпроводимость, бозе-эйнштейновская конденсация. Ранее считалось, что данные эффекты возможны только при низких температурах, но с открытием высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах переходных металлов, исходно являющиеся антиферромагнитными изоляторами, полностью изменило вектор развития современной физики. Были открыты и стали активно изучаться «новые магнетики» - вещества с пониженной размерностью магнитной подсистемы и фрустрацией обменного взаимодействия, где основным состоянием является спиновая жидкость, а свойства близки к электронной жидкости в сверхпроводниках. Была открыта важная роль в формировании сверхпроводимости магнитной подсистемы. Новый или низкоразмерный магнетизм проявляется во фruстрированных системах, когда формирование дальнего магнитного порядка затруднено или оказывается невозможным. Первыми были открыты оксиды меди, затем пниктиды и халькогениды железа - достаточно большой список приведен в [1].

Данные открытия сформировали новые направления в физике конденсированного состояния: физика спиновых жидкостей, неколлинеарных и экзотических магнитных структур, топологических изоляторов, мультиферроэлектричества и квантовой суперпозиции состояний.

В области низкоразмерного магнетизма активно ведется поиск и улучшение функциональных параметров новых магнитных соединений, приведением их характеристик в соответствие с технологическими требованиями производства.

В данной работе рассматриваются одномерные системы, поскольку существуют теоретические модели, на основании которого стало возможным разработка программного обеспечения. В квазиодномерных системах как «наиболее яркий эффект , ответственный за формирование квантовых основных состояний» в [2] выделяют спин-пайерловский переход и формирование спин-синглетного состояния за счет зарядового и орбитального упорядочений. Также, отмечается, что «палитра физических явлений в двумерных магнитных системах гораздо богаче, нежели в одномерных» [2]стр.281, однако теоретические модели [2] и программный расчет усложняются значительно. Был сделан выбор в пользу одномерных систем, поскольку качественная проверка гипотезы управляемого влияния ионизационного излучения на низкомерный магнетик проще сделать на более простой теоретической и вычислительной модели. В развитии одномерной модели, были рассмотрены и спиновые лестницы. Данные по структурам кристаллических решеток были взяты из открытых источников:

- American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) ¹
- Cambridge Structural Database (CSD) ²
- Crystallography Open Database (COD) ³
- Crystallography Online (Web Interface for COD) ⁴
- Database of Zeolite Structures ⁵
- Incommensurate Structures Database ⁶

¹ <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

² <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>

³ https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallography_Open_Database

⁴ <http://crystallography-online.com/>

⁵ <http://www.iza-structure.org/databases/>

⁶ <http://www.cryst.ehu.es/icsdb/index.html>

- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ^{[7](#)}
- MaterialsProject Database ^{[8](#)}
- MaterialsWeb Database ^{[9](#)}
- Metals Structure Database (CRYSTMET) ^{[10](#)}
- Mineralogy Database ^{[11](#)}
- MinCryst ^{[12](#)}
- NIST Structural Database NIST Structural Database ^{[13](#)}
- NIST Surface Structure Database ^{[14](#)}
- Pearson's Crystal Data ^{[15](#)}
- Wiki Crystallography Database (WCD) ^{[16](#)}

Цель работы - подготовить экспериментальную базу для исследования влияния ионизационного излучения на новые магнетики для изучения возможности построения квантового компьютера в инфраструктуре ядерного топливного цикла.

Эксперимент на первом этапе будет заключаться в использовании магнитных систем в качестве мишней облучения для различных источников ионизационного излучения, измерения изменений электрических и магнитных характеристик мишени, измерении сечений в зависимости от теплофизических и электро-магнитных состояний материала мишени.

На втором этапе можно будет попробовать построить химические соединения на радиоактивных изотопах, смеси магнетика и радиоактивного источника, конфигурации слоев магнетика и радиоактивного материала источника (по аналогии со слоями в процессоре) с целью усиления

⁷ https://en.wikipedia.org/wiki/Inorganic_Crystal_Structure_Database

⁸ <http://materialsproject.org/>

⁹ <http://materialsweb.org/>

¹⁰ <https://web.archive.org/web/20080622165920/http://tothcanada.com/databases.htm>

¹¹ <http://webmineral.com/>

¹² <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>

¹³ <https://web.archive.org/web/20080516022153/http://www.nist.gov/srd/nist83.htm>

¹⁴ <https://web.archive.org/web/20080610153131/http://www.nist.gov/srd/nist42.htm>

¹⁵ <http://www.crystalimpact.com/pcd/Default.htm>

¹⁶ <http://nanocrystallography.research.pdx.edu/search/wcd/>

фрустрационных эффектов. Исследовать полученные материалы на изменение свойств спиновой системы при нормальных и высоких температурах. Последнее видится перспективными с точки зрения размещения квантового компьютера внутри или в непосредственной близости от активной зоны реактора.

2 Квазиодномерные магнетики

2.1 Однородная цепочка получисленных спинов

В подавляющем большинстве квазиодномерных соединений с большими величинами констант обменного взаимодействия при некоторой температуре происходит трехмерное упорядочение из-за межцепочечного взаимодействия

2.1.1 Молибдат рубидия-меди

Низкоразмерная структура и магнетизм квантового антиферромагнетика $Rb_4Cu(MoO_4)_3$ была изучена и опубликована в [29].

$Rb_4Cu(MoO_4)_3$ наиболее ярко иллюстрирует свойства однородной антиферромагнитной гейзенберговской цепочки.

Соединение при комнатной температуре обладает орторомбической кристаллической решеткой, пространственной группы $Pnma$ [29]. В нем магнитоактивные ионы меди Cu^{2+} ($d_{x^2-y^2}$, $S = 1/2$) находятся в пирамидальном окружении кислородных анионов. Пирамиды соединенные между собой MoO_4 группами, формируют двумерные плоскости ac , при этом магнитные пирамиды могут взаимодействовать между собой через промежуточные молибденовые группы.

2.1.2 Диацетат ванадила

Диацетат ванадила $VO(CH_3COO)_2$ имеет нецентрросимметричную $Cmc2_1$ пространственную группу citeweeks2003.

В структуре содержаться квадратные пирамиды VO_5 , связанные между собой через апикальные кислороды, тем самым образуя слои из бесконечных одномерных цепочек. Магнитоактивные цепочки в структуре диацетата ванадила находятся далеко друг от друга, что предполагает слабую магнитную связь между ними.

Первопринципные теоретические расчеты основных обменных взаимодействий были выполнены в [35]

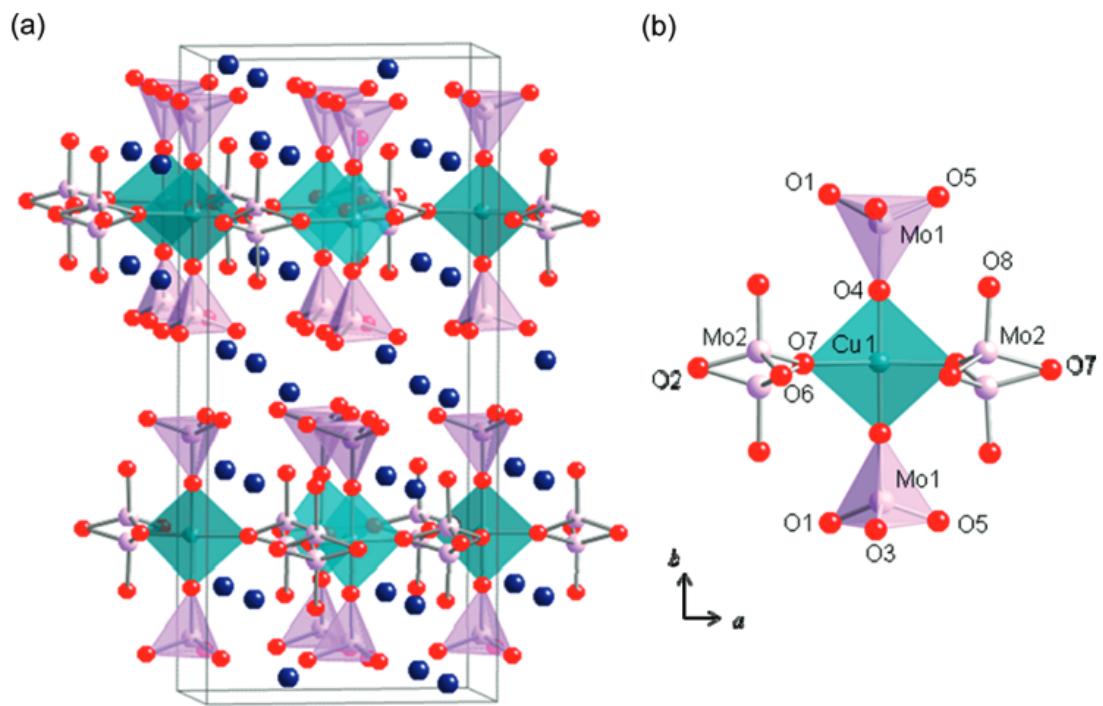


Рис. 1: Структура кристалла $Rb_4Cu(MoO_4)_3$ Rb -голубой, Cu -зеленый, Mo -фиолетовый, O -красный [29]

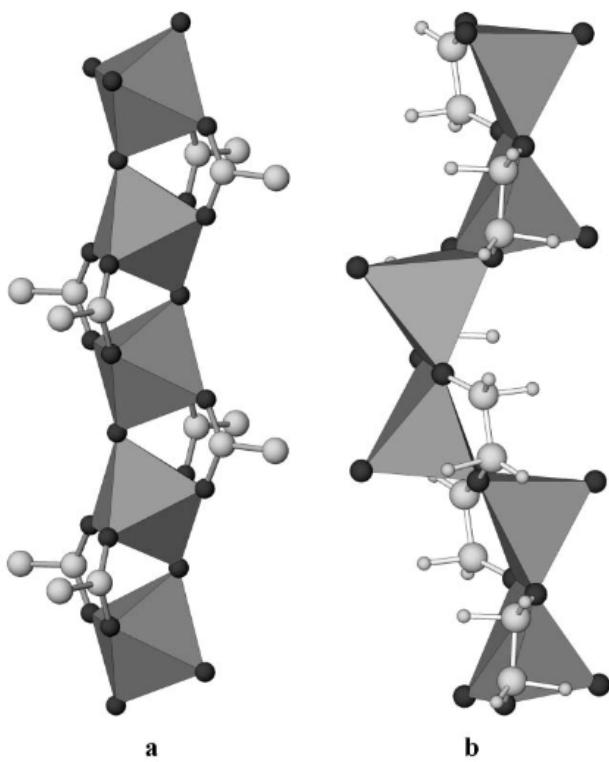


Рис. 2: а) Одномерная цепочка октаэдров V_6 в структуре $VO(CH_3COO)_2$ б) одномерная цепочка квадратных пирамид VO_5 в структуре $VO(CH_3COO)_2$ [34]

Исследования показали, что в магнитной цепочке присутствуют как суперобменные спиновые взаимодействия $V - O - V$, так и суперсуперобменные взаимодействия через ацетатные группы по пути $V - O \cdots O - V$ и при этом они оказываются доминирующими. Основной обмен - антиферромагнитный, осуществляется через углеродную $2p_\pi$ орбиталь ацетатного иона $[CH_3COO]^-$

2.2 Однородная цепочка с конкурирующими взаимодействиями

Является усложнением модели однородной цепочки Гейзенберга, где к обменным взаимодействиям между соседями J_1 добавляются взаимодействия со следующим за ближайшим соседом J_2 . Это может приводить к фruстрации и появлению новых основных состояний.

2.2.1 Цирконат лития-меди

На рисунке ниже приведен фрагмент элементарной ячейки $\gamma-Li_2CuZrO_4$, в которой ионы меди формируют ленты из соединенных по ребру квадратов CuO_4 , угол связи составляет 94° , что отвечает ферромагнитному обмену и довольно близко к критическому значению угла связи 96° , разделяющему ферро- и антиферромагнитное обменные взаимодействия [40]. Ионы Li занимают две позиции, причем одна из них находится между слоями $Cu - Li$, наполовину заполнена и подвижна. Для установления температуры магнитного упорядочения в системе $\gamma - Li_2CuZrO_4$ были выполнены детальные низкотемпературные измерения магнитной восприимчивости, теплоемкости и спектров рассеяния мюонов, которые показали, что максимум зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\xi(T)$ при $8K$ не соответствует формированию магнитоупорядоченного состояния, тогда как дальний магнитный порядок возникает при более низкой температуре $T_N = 6,8K$, при которой демонстрируют аномалию температурные зависимости производной магнитной восприимчивости $d\xi/dT$, теплоемкость C_p и поперечная скорость релаксации мюонов. В [41] приводятся результаты расчета энергетического спектра методом локальной спиновой аппроксимации (LSDA+FPLO) и оценка обменных магнитных взаимодействия. Данные нейтронной дифракции, выполненной на порошковом образце Li_2CuZrO_4 дают оценку $\Delta\phi = 88$ и $\alpha = 6,2$, что ставит это соединение далеко от квантовой критической точки.

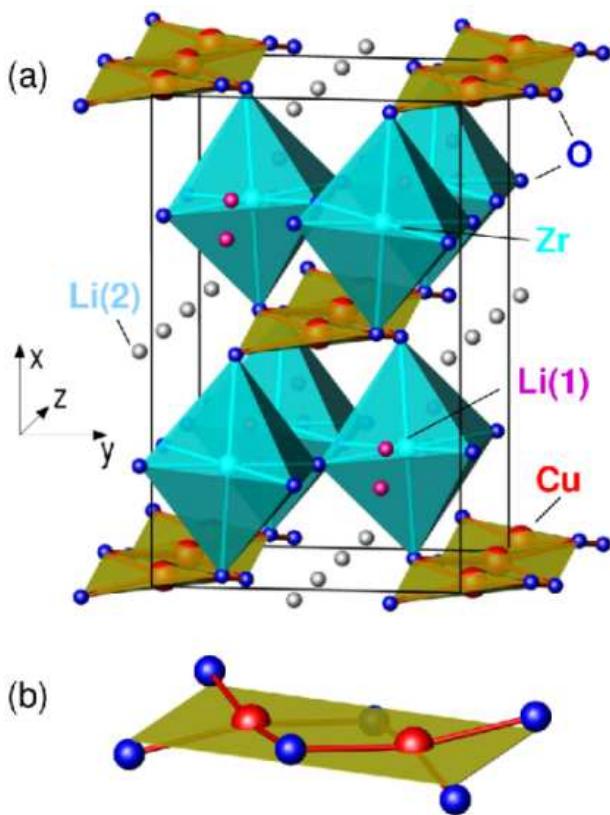


Рис. 3: Элементарная ячейка $\gamma - Li_2CuZrO_4$ [39]

2.2.2 Изоструктурные купраты лития и натрия

Кристаллы $LiCu_2O_2$ и $NaCu_2O_2$ имеют орторомбическую симметрию, пространственная группа $Pnma$ [42]. Параметры кристаллической решетки оказались связаны соотношением $a \approx 2b$, что приводит к двойникование при росте кристаллов и сложностям в их ориентировании [43].

Так как ионные радиусы Li^+ , Cu^+ , Cu^{2+} близки, то может происходить замещение Li позиций Cu , в отличии от купрата натрия, поскольку ионный радиус Na^+ значительно больше.

При исследовании свойств $LiCu_2O_2$ и $NaCu_2O_2$ качество монокристаллов и присущий химический беспорядок играют ключевую роль и приводят к существенному разбросу экспериментальных данных [2].

У этих купратов в структуре есть два катиона Cu со степенями окисления +1 и +2 в пропорции 1 : 1. Такая структура моделируется как последовательное чередование трех слоев:

- $-Li/Na - O - Cu^{2+} - O -$
- $-Cu^+ -$
- $-O - Cu^{2+} - O - Li/Na -$

На основе нейтронографических исследований, проведенных в работе , для купрата лития было установлено, что каждая из двух спиновых цепочек выстраивается в спиральную структуру, в которой спины лежат в параллельных плоскостях ab и совмещаются друг с другом посредством вектора $\vec{q} = (1/2, k, 0)$, где k играет роль параметра несоизмеримости периода решетки с периодом магнитной спирали.

Полученные результаты исследований относят $LiCu_2O_2$ к мультиферроикам, который может служить прототипом ферроэлектрика с одномерной спиральной магнитной структурой.

2.2.3 Фосфат рубидия-меди-алюминия

Кристаллическая структура фосфата рубидия-меди-алюминия $RbCuAl(PO_4)_2$ является моноклинной и имеет пространственную группу $P2_1/c$ [47].

Нецентросимметрическая структура содержит слои зигзагообразных цепочек сильноискаженных октаэдров CuO_6 , связанных по ребру. Цепочки пространственно разделены друг от друга тетраэдрами фосфора

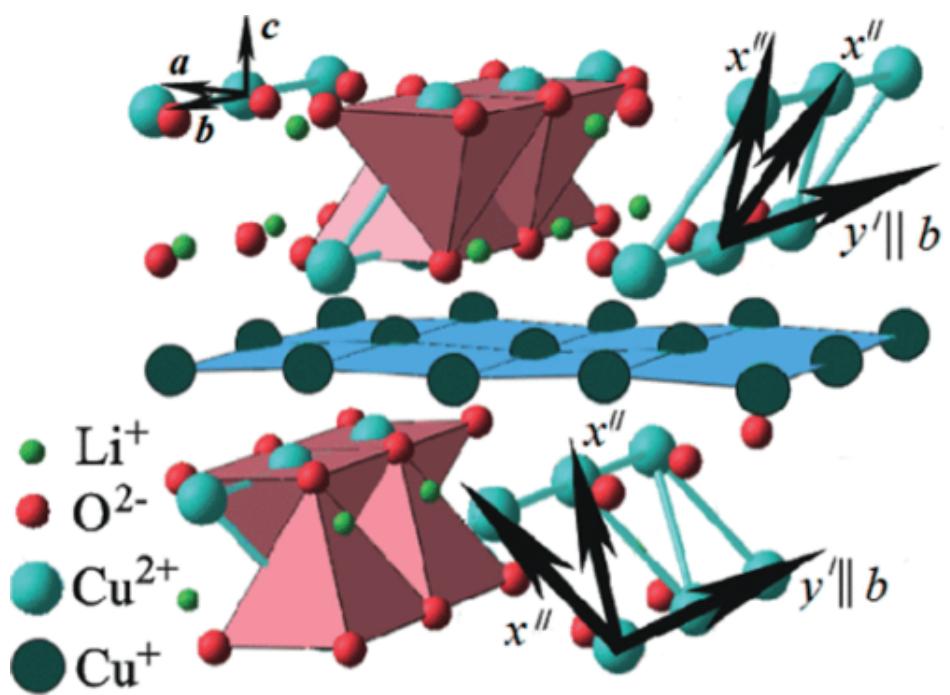


Рис. 4: Орторомбическая кристаллическая структура LiCu_2O_2 [44]

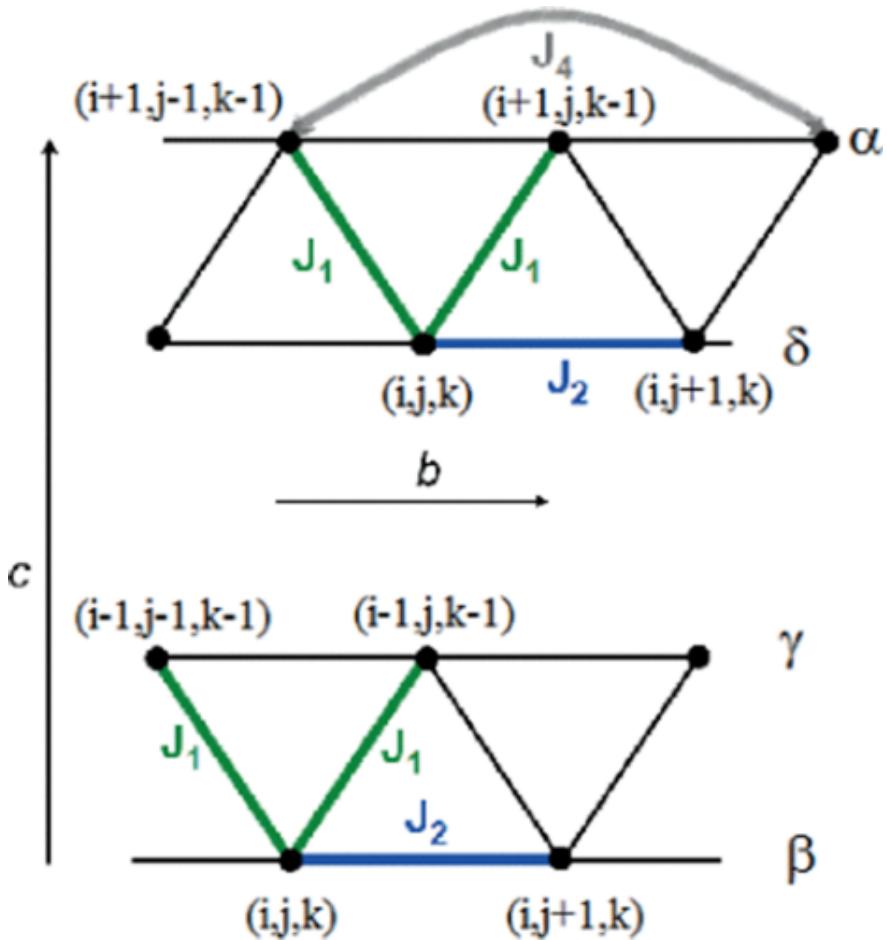


Рис. 5: Схематическое отображение обменного взаимодействия между магнитными ионами меди Cu^{2+} в $LiCu_2O_2$. Индексы i, j, k соответствуют кристаллографическим осям на [44]

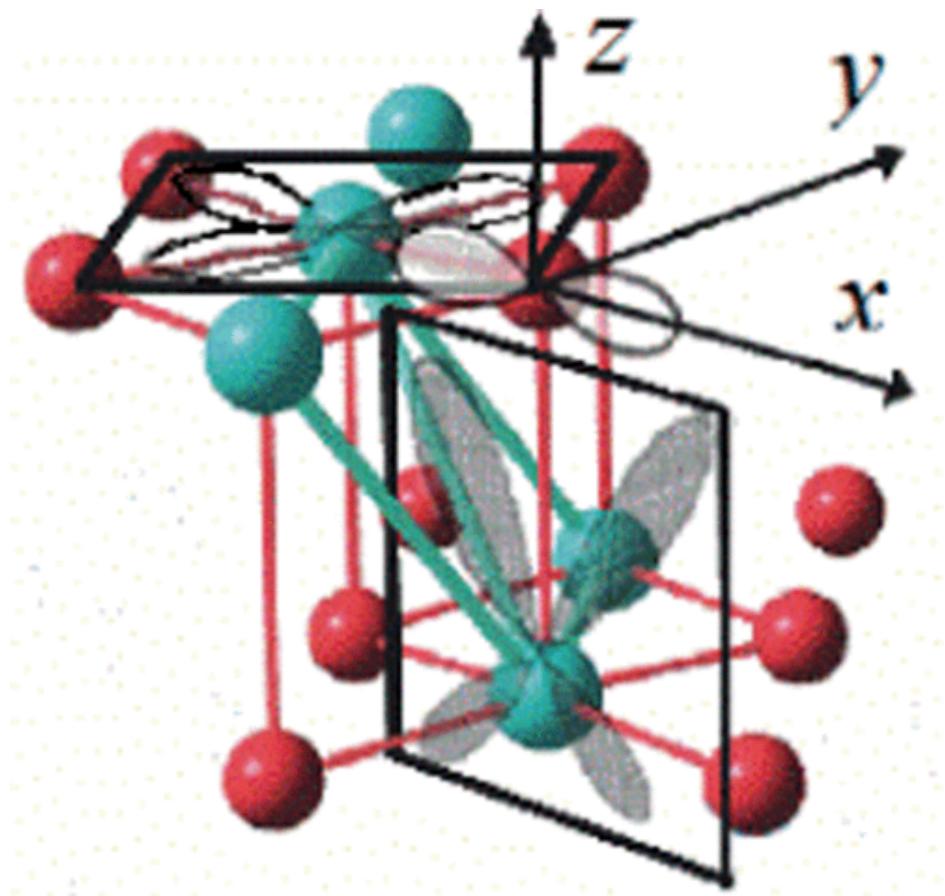


Рис. 6: Схематический путь возникновения анизотропной спиновой связи A_{yy} между медью (голубые большие сферы) в состоянии $d_{x^2-y^2}$ и с медью в возбужденном состоянии(серый) через кислород(красный) в $LiCu_2O_2$. Индексы i, j, k соответствуют кристаллографическим осям на [44]

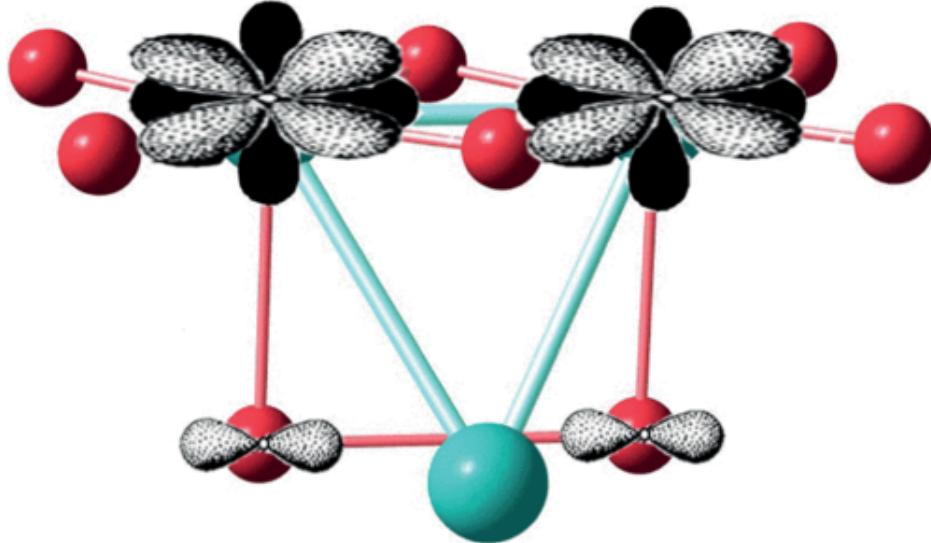


Рис. 7: Возможный путь реализации антисимметричной анизотропной (DM) обменной связи D_2 между соседними ионами меди внутри цепочек в $LiCu_2O_2$ [44]

PO_4 и бипирамидами алюминия AlO_5 . При этом в элементарной ячейке формируются открытые каналы параллельно осям a и c , в которых располагаются ионы Rb^+ . Октаэдры CuO_6 сильно искажены в соответствии с эффектом Яна-Теллера ¹⁷ [48], характерным для ионов меди $Cu^{2+}(d^9)$. Магнитная подсистема представлена цепочками связанными по ребру октаэдров в сочетании со слабыми межцепочечными взаимодействиями через полиэдры PO_4 и AlO_5 . Поскольку внутри цепочек октаэдры CuO_6 чередуются через *cis*- и *trans*- связи, то возникают обмены как антиферро-, так и ферро-магнитного типа, подобно ситуации, которая наблюдается в пироксенах [49]. В nm приведены параметры обменных взаимодействий.

2.2.4 Ванадил-дифосфат цезия-меди

$CsCu(VO)(P_2O_7)_2$ характеризуется нецентросимметричной орторомбической кристаллической структурой с пространственной группой $Pn2_1a$ [50]

¹⁷ совокупность эффектов, связанных с взаимодействием орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решётки

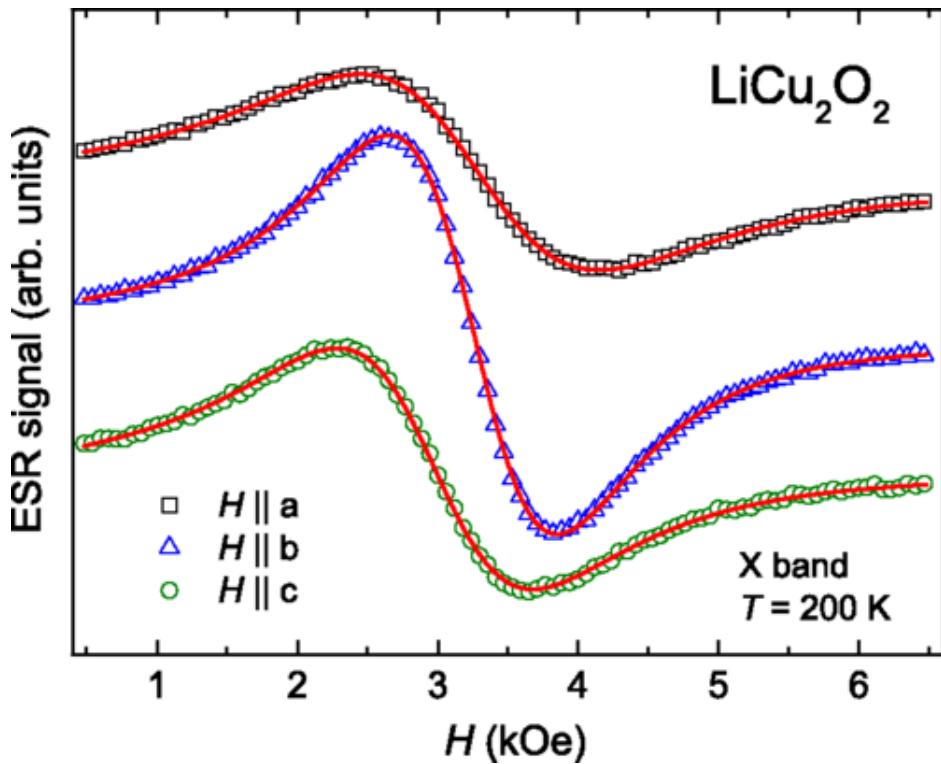


Рис. 8: Типичные спектры ESR LiCu_2O_2 для магнитных полей приложенных вдоль трех основных кристаллографических осей [44]

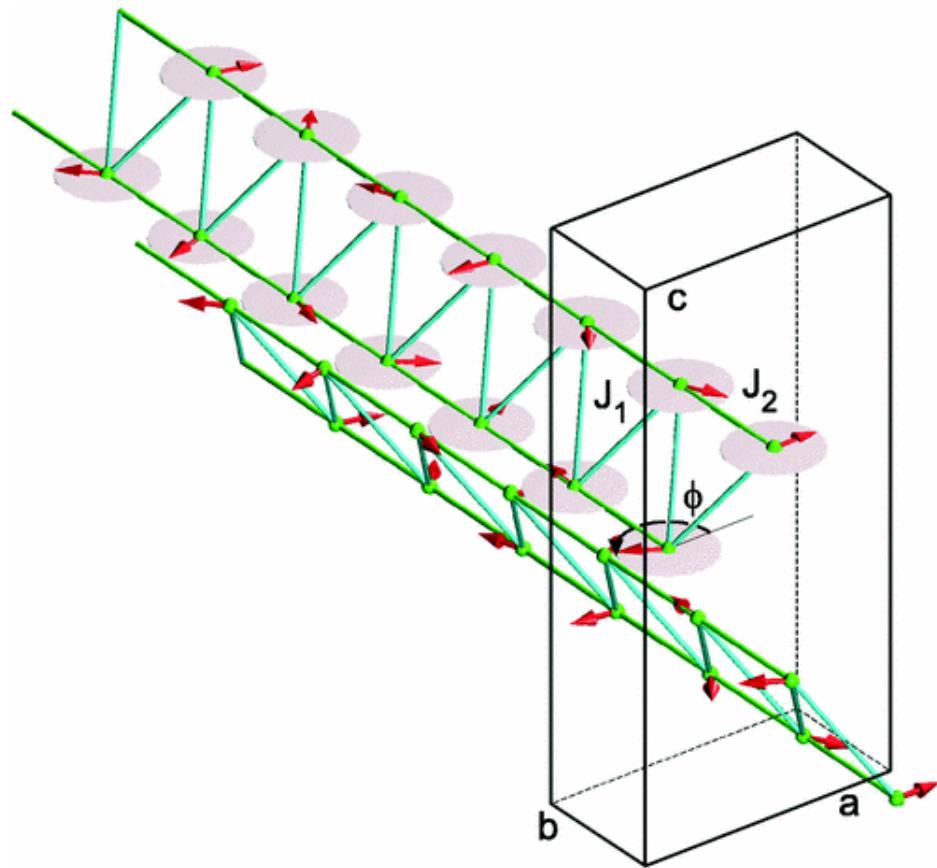


Рис. 9: Элементарная ячейка $LiCu_2O_2$ [45] (ионы меди показаны сферами) и планарная геликоидальная магнитная структура при $T=2K$ (направления магнитных моментов показаны стрелками)

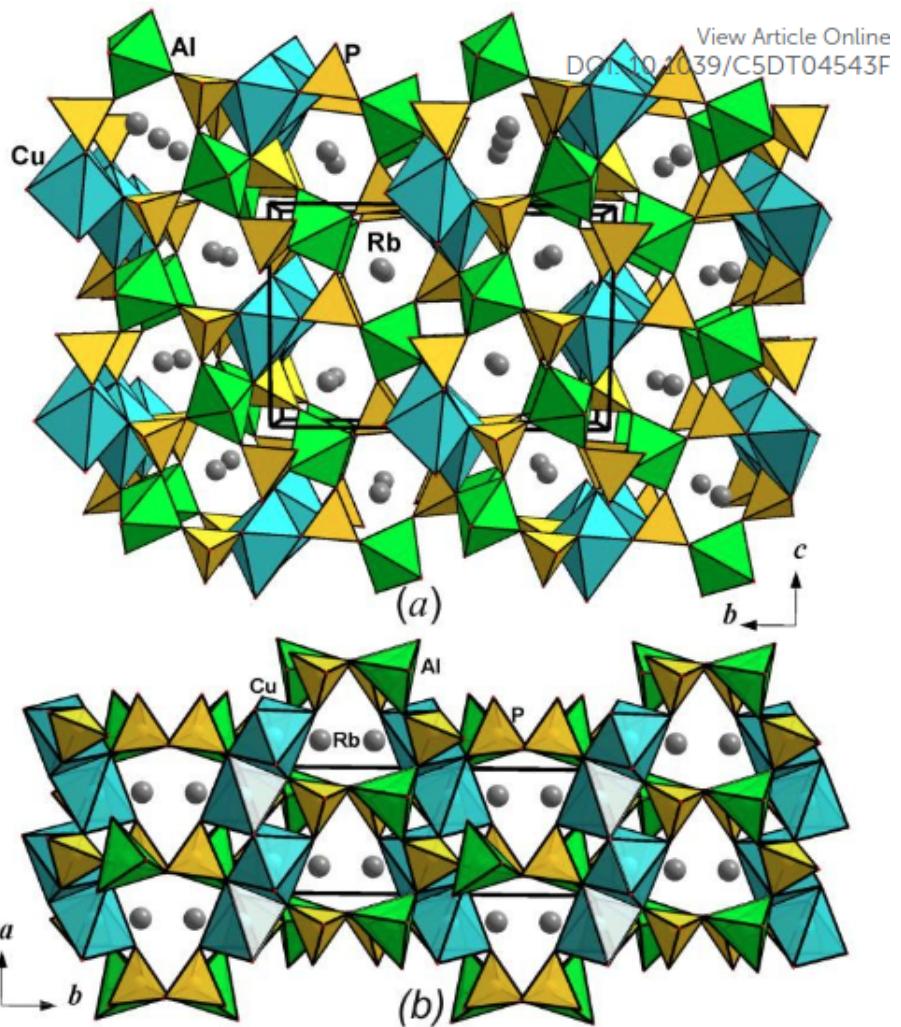


Рис. 10: Структура $RbCuAl(PO_4)_2$ [47] (a) - ось а, (b) - ось с

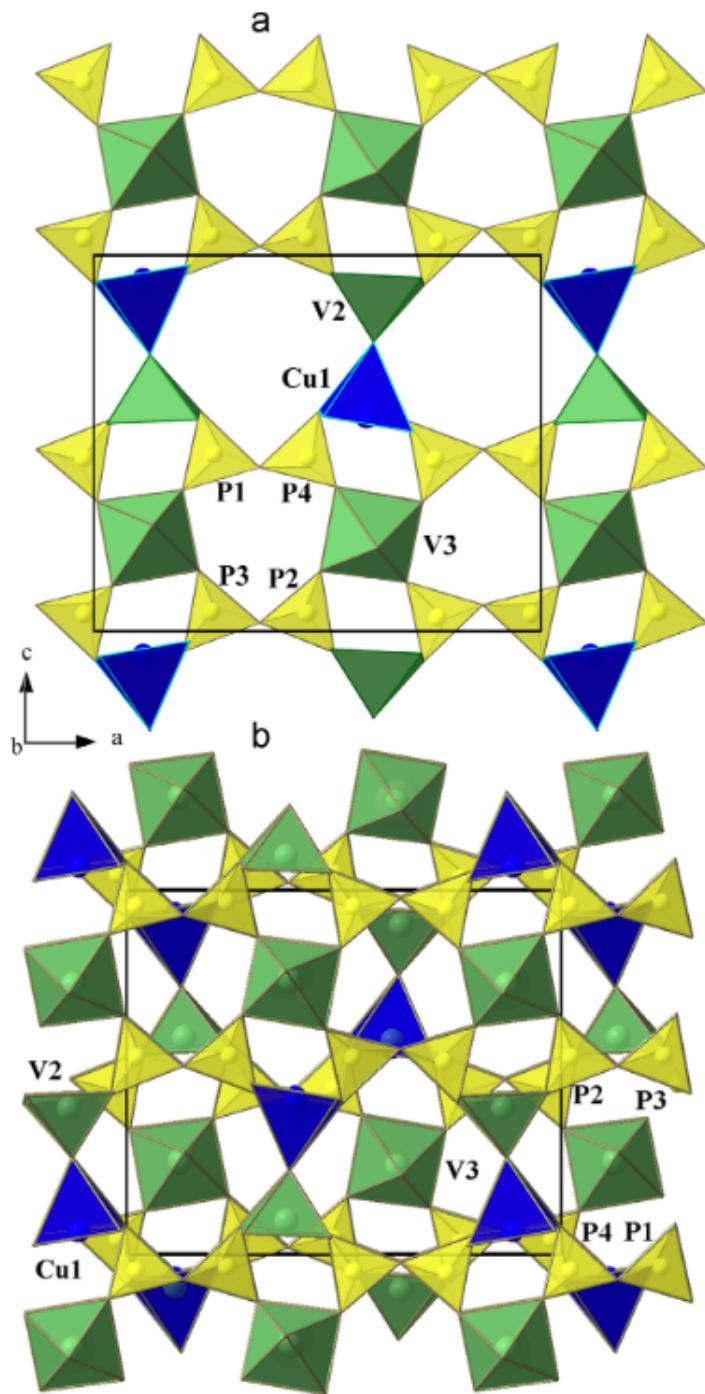


Рис. 11: Структура $CsCu(VO)(P_2O_7)_2$ в проекции $(0\ 1\ 0)$ [50]

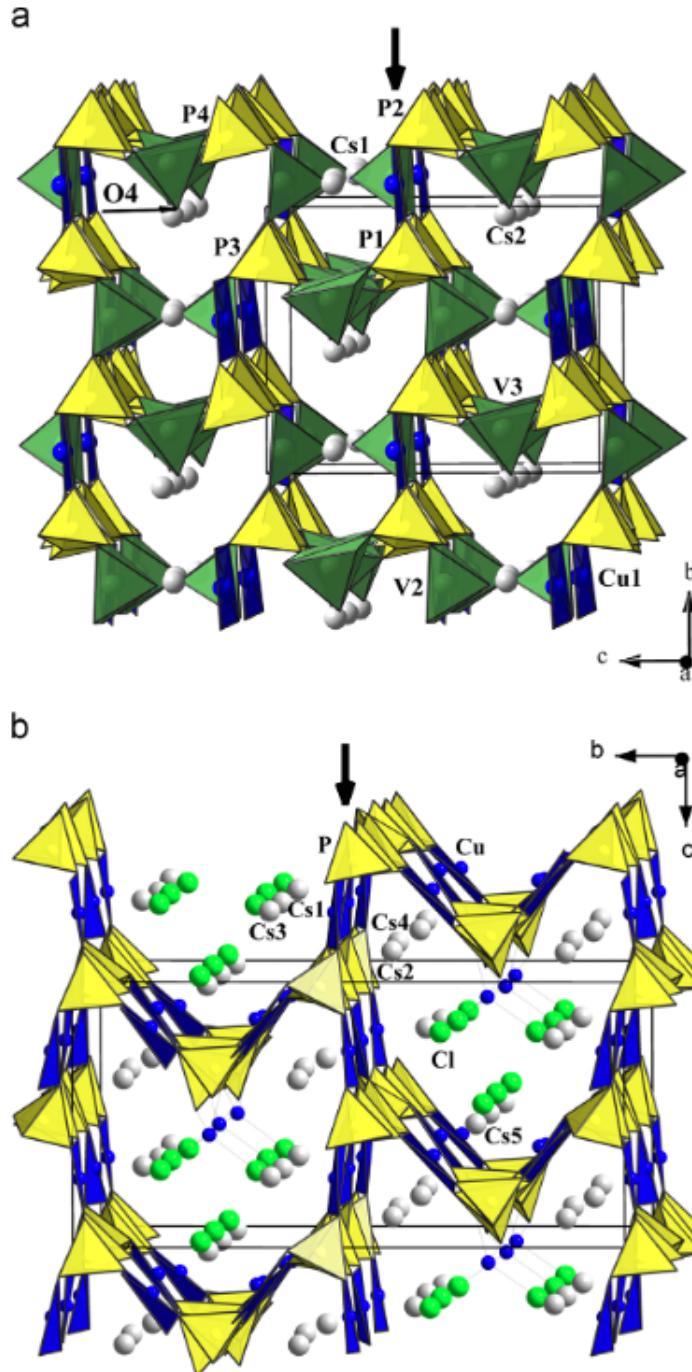


Рис. 12: Структура $CsCu(VO)(P_2O_7)_2$ в проекции $(1\ 0\ 0)$ [50]

Структура формируется ионами Cu в квадратно-пирамидальном окружении, тетрагональными пирамидами VO_5 и дифосфатными группами P_2O_7 , связанными как $Cu - O - V$, $Cu - O - P$ и $V - O - P$. Эти группы формируют открытые каналы для ионов цезия. В элементарной ячейке присутствуют по три кристаллографически независимых позиции для магнитных ионов меди и ванадия.

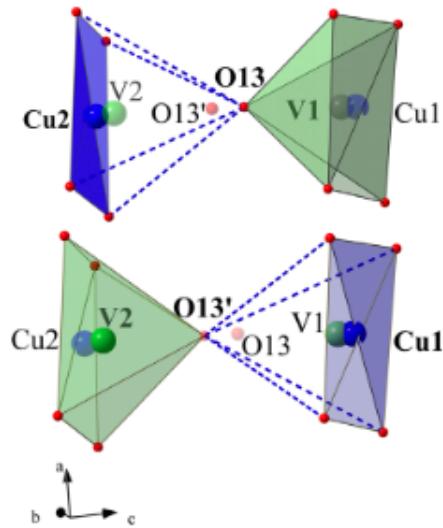


Рис. 13: Две возможные конфигурации в расположении ионов Cu, V, O [50]

$Cu1$ и $Cu2$ немного выходят из базальной плоскости квадратных кислородных пирамид, а ионы $Cu3$ находятся в плоско-квадратном окружении.

Магнитные ионы V^{4+} координированы пятью ионами кислорода в квадратную пирамиду с одним кратчайшим расстоянием $V - O$, что характерно для ванадильных групп. При этом ионы V^{4+} смешены из базальной плоскости в направлении вершины пирамиды и формируют димеры с ионами Cu^{2+} . Связанные по углу квадратные пирамиды ванадия, меди и дифосфатные группы формируют сотовообразные слои параллельные плоскости ac [2].

Поскольку в исследуемой системе присутствуют два магнитных иона:

- $Cu^{2+}(d^9, S = 1/2)$
- $V^{4+}(d^1, S = 1/2)$

то им соответствуют две резонансные моды со средними эффективными значениями g -факторов при комнатной температуре:

- $g_1 = 2,001$
- $g_2 = 2,037$

Принимая во внимание присутствие трех неэквивалентных позиций для пар меди и ванадия, Cu1/V1, Cu2/V2 и Cu3/V3, спектр ЭПР такой концентрированной магнитной системы представляет собой суперпозицию статически усредненных мод, отвечающих отклику парамагнитных центров Cu^{2+} и V^{4+} , которые связаны обменным взаимодействием.

В первом приближении теории возмущений спиновый гамильтониан для двух различных $S = 1/2$ спинов i и j с различными g -факторами и изотропным обменным взаимодействием J может быть записан как:

$$\hat{H} = \mu_B B_z (g_{iz} S_{iz} + g_{jz} S_{jz}) + J(S_i \cdot S_j)$$

, где B_z - магнитное поле вдоль оси z (основная ось анизотропии для двух g -тензоров), μ_B - магнетон Бора. В отсутствии обменного взаимодействия между спинами i и j (аналогично случаю изолированных ионов) переход возникает при:

- $h\nu = g_{iz}\mu_B B_z$
- $h\nu = g_{jz}\mu_B B_z$

Когда взаимодействие достаточно слабое наблюдаются для разрешенных переходов два дублета :

- $(| + + \rangle \leftrightarrow | - + \rangle)$ и $(| - - \rangle \leftrightarrow | + - \rangle)$
- $(| + + \rangle \leftrightarrow | + - \rangle)$ и $(| - - \rangle \leftrightarrow | - + \rangle)$

Расстояния между резонансными модами в каждом дублете в первом приближении равно обменной энергии J

С ростом обменного взаимодействия переходы

- $(| - - \rangle \leftrightarrow | + - \rangle)$
- $(| - - \rangle \leftrightarrow | - + \rangle)$

расходятся и ослабевают по амплитуде, тогда как

- $(| + + \rangle \leftrightarrow | - + \rangle)$

- ($|++\rangle \leftrightarrow |+-\rangle$)

смещаются к центральной частоте:

$$h\nu = \frac{1}{2}(g_{iz} + g_{jz})\mu_B B_z$$

а их интенсивность значительно растет, так что при определенном значении обменного параметра в спектре наблюдается лишь две внутренние моды. В этом случае, значения эффективных g -факторов могут существенно отклоняться от значений, ожидаемых на основании теории кристаллического поля данной координации лигандов [2] стр.79.

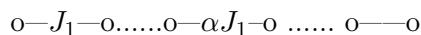
2.2.5 Селенит-оксохлорид висмута-железа

Кристаллическая структура $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ слоистая моноклинная с пространственной группой $P2_1/m$ [51]. Основная особенность кристаллической структуры - присутствие изолированных зигзагообразных цепочек ионов $Fe^{3+}(S = 5/2)$ вдоль оси b , сформированных связанными по углу октаэдрами FeO_6 , окруженными немагнитными группами BiO_4Cl_3 , BiO_3Cl_3 и SeO_3 .

В спектрах ЭПР наблюдается одиночная обменно-суженная линия, повидимому, отвечающая сигналу ионов Fe^{3+} в малоискаженной октаэдрической кислородной координации. Наблюдаются две резонансные моды, которые различаются по интенсивности: основной вклад в поглощение вносит намного более интенсивная мода L_1 , тогда как вклад компоненты L_2 менее 2% и связан с наличием небольшого количества примеси в образце. Доминирующее взаимодействие - суперобмен в цепочке связанных по углу октаэдров FeO_6 . Взаимодействие через апикальные кислороды - антиферромагнитные как для 90° , так и для 180° углов связи $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$. Таким образом, антиферромагнитные цепочки спинов $S = 5/2$ с обменным интегралом $J_{||}$ определяют магнитное поведение $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$ с широким корреляционным максимумом на $\xi(T)$ при высоких температурах. [2]

2.3 Альтернированная цепочка

Альтернированную (чередующуюся) цепочку можно изобразить в виде схемы:



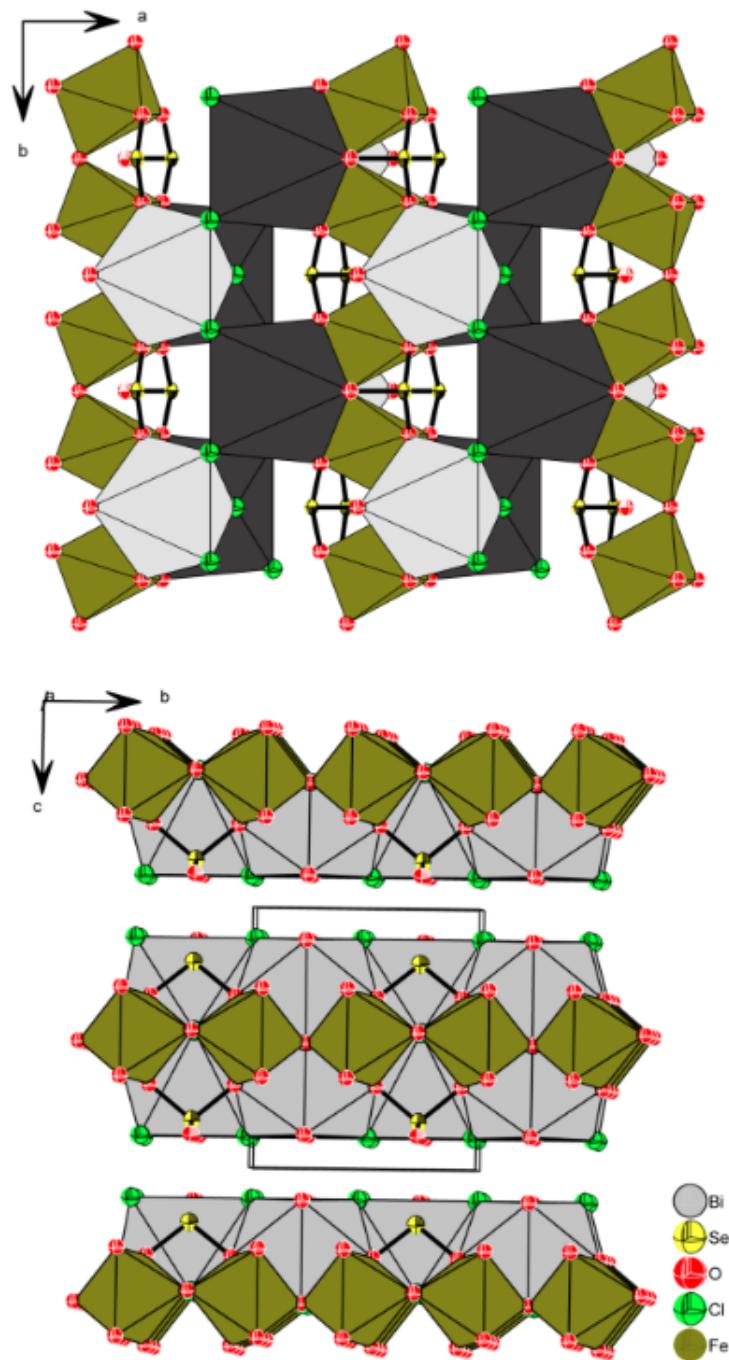


Рис. 14: Структура $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ [51]

и описывается тремя эквивалентными гамильтонианами [52]

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i J_1 \vec{S}_{2i-1} \vec{S}_{2i} + J_2 \vec{S}_{2i} \vec{S}_{2i+1} = \\ &\sum_i J_1 \vec{S}_{2i-1} \vec{S}_{2i} + \alpha J_1 \vec{S}_{2i} \vec{S}_{2i+1} = \\ &\sum_i J(1+\delta) \vec{S}_{2i-1} \vec{S}_{2i} + J(1-\delta) \vec{S}_{2i} \vec{S}_{2i+1}\end{aligned}$$

где:

$$J_1 = J(1+\delta) = \frac{2J}{1+\alpha}$$

$$J = \frac{J_1+J_2}{2} = J_1 \frac{1+\alpha}{2}$$

$$\alpha = \frac{J_2}{J_1} = \frac{1-\delta}{1+\delta}$$

$$\delta = \frac{J_1}{J} - 1 = \frac{J_1-J_2}{2J} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

с антиферромагнитными взаимодействиями $J_1 \geq J_2 \geq 0$ и параметрами альтернирования $0 \leq \alpha, \delta \leq 1$.

Для значений параметра альтернирования $0 \leq \alpha \leq 0,9$ величина спиновой щели Δ [52]:

$$\Delta^*(\alpha) = \frac{\Delta(\alpha)}{J_1} = (1-\alpha)^{3/4}(1+\alpha)^{1/4}$$

$$\Delta^*(\delta) = \frac{\Delta(\delta)}{J} = 2\delta^{3/4}$$

Тамже были получены в одномагнонном приближении зависимости теплоемкости и магниной восприимчивости при $T \rightarrow 0$.

Соединение $(VO)_2P_2O_7$ содержит две близко расположенных цепочки магнитных ионов V^{4+} - два вида алтернированных спиновых цепочек. $(VO)_2P_2O_7$ обладает моноклинной кристаллической структурой с пространственной группой $P2_1$. Элементарная ячейка содержит восемь неэквивалентных позиций для ванадия и фосфора. Алтернированные цепочки направлены вдоль оси b , каждая из них содержит пары связанных по ребру VO_5 пирамид, которые разделены PO_4 тетраэдрами [53].

При самых низких температурах в спектрах ^{31}P ядерного магнитного резонанса $(VO)_2P_2O_7$ был найден пик, отвечающий немагнитному основному состоянию. С увеличением температуры этот пик смешался и расщеплялся сначала на две, а затем на четыре линии. То есть восемь позиций фосфора разделяются на четыре группы, которые чувствуют различные внутренние поля, создаваемые ионами ванадия. Затем при самых высоких температурах в спектре вновь наблюдается лишь один

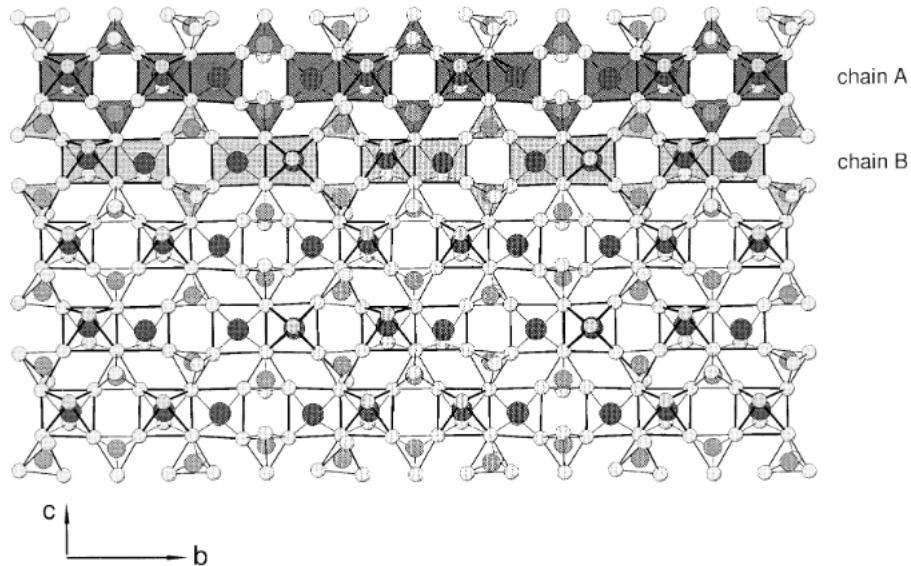


Рис. 15: Структура $(VO)_2P_2O_7$ [54]

пик. Смещение и немонотонное изменение амплитуд отдельных линий при повышении температуры указывает на наличие нескольких спиновых компонент с различными температурными зависимостями магнитной восприимчивости. [2]

В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [55] были обнаружены две дисперсионные кривые и соответственно две щели. Обе кривые указывают на большую величину параметра антиферромагнитного обмена вдоль оси b . Об этом также свидетельствует полевая зависимость намагниченности.

2.4 Спин-пайерловский переход

Спин-пайерловский переход возникает при понижении температуры, когда квазидимерная структура испытывает фазовый переход с удвоением периода кристаллической решетки, что отвечает проигрышу в энергии упругой подсистемы, но открывается щель в спектре магнитных возбуждений, что эквивалентно выигрышу в энергии магнитной подсистемы. Детально исследованным металлоксидом, испытывающим спин-пайлеровский переход является $CuGeO_3$. Этот переход возникает в кристаллах, содержащих изолированные однородные цепочки полуцело-

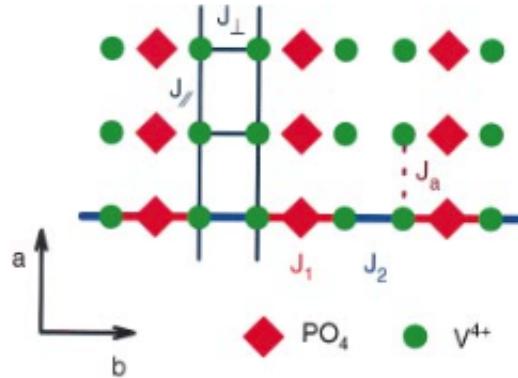


Рис. 16: Взаимодействия в $VOPO_4$ [55]

численных спинов. Такие цепочки не имеют щели в спектре магнитных возбуждений, однако, общая энергия кристалла может быть понижена за счет алтернирования обменного взаимодействия. Соединение $CuGeO_3$ имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbmm$. Цепочки октаэдров CuO_6 и разделяющие их цепочки тетраэдров GeO_4 расположены вдоль оси c . Носителями магнитного момента $S = 1/2$ являются Cu^{2+} с незаполненной d-оболочкой. [2]

Спин-пайерловский переход был обнаружен в $CuGeO_3$ в измерениях магнитной восприимчивости на монокристаллах [56].

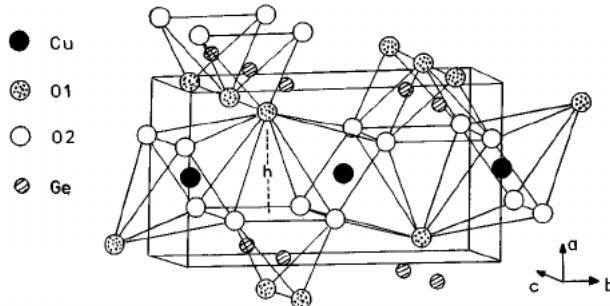


Рис. 17: Структура $CuGeO_3$ [57]

С понижением температуры при $T_M \sim 56\text{K}$ наблюдался корреляционный максимум, а при $T_{SP} \sim 14\text{K}$ вдоль всех кристаллографических

направлений наблюдалось резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Обработка зависимости при $\chi(T)$ при высоких температурах в модели однородной цепочки полуцелочисленных спинов $S = 1/2$ позволяет оценить интеграл обменного взаимодействия вдоль цепочки как $J_C \sim 88\text{K}$.

Самоорганизация несоизмеримой фазы спин пайерловских магнетиков наблюдалось в рентгенографических исследованиях по появлению дополнительного периода кристаллической решетки в виде солитонов с полушириной $\sim 13,6$ периода решетки.

Исследования магнитострикции и коэффициентов теплового расширения в магнитных полях показали, что решетка солитонов при приближении к границе фаз I-U перестраивается в синусоидальную модуляцию [58].

2.5 Орбитальный механизм димеризации спиновой цепочки

Однородные антиферромагнитные цепочки $S = 1/2$, обладающие заметным энтропийным слагаемым в энергии, могут понизить ее за счет димеризации по орбитальному механизму упорядочивания. Такой сценарий формирования основного состояния был обнаружен в пироксене $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и в $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$. Они обладают моноклинной кристаллической решеткой с пространственной группой симметрии $C2/c$ [2]

В структуре пироксена присутствуют изолированные зигзагообразные цепочки соединенных по ребру октаэдров TiO_6

Цепочки соединены между собой через вершины тетраэдров SiO_4 . При комнатной температуре в структуре $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ присутствует только одна позиция титана. Тем самым, вдоль оси c образуются однородные антиферромагнитные цепочки полуцелочисленных спинов.

Величина χ_m резко убывает практически до нуля ниже 210К и не меняется при низких температурах. Остаточная восприимчивость по величине сопоставима с вкладом Ван Флека, наблюдающегося в других спинщелевых системах в основном состоянии: NaV_2O_5 , MgV_2O_5 , CaV_2O_5 , CsV_2O_5 . Тем самым, основное состояние в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ может быть описано спиновым синглетом с щелью $\Delta \sim 500\text{K}$. Эта оценка была сделана исходя из аппроксимации низкотемпературной части магнитной восприимчивости по формуле $\chi_m \sim e^{\frac{-\Delta}{k_B T}}$

Структурный фазовый переход $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ связан с орбитальным упорядочением. В структуре соединения магнитоактивный Ti^{3+} в искашенном октаэдрическом окружении обладает двумя вырожденными t_{2g}

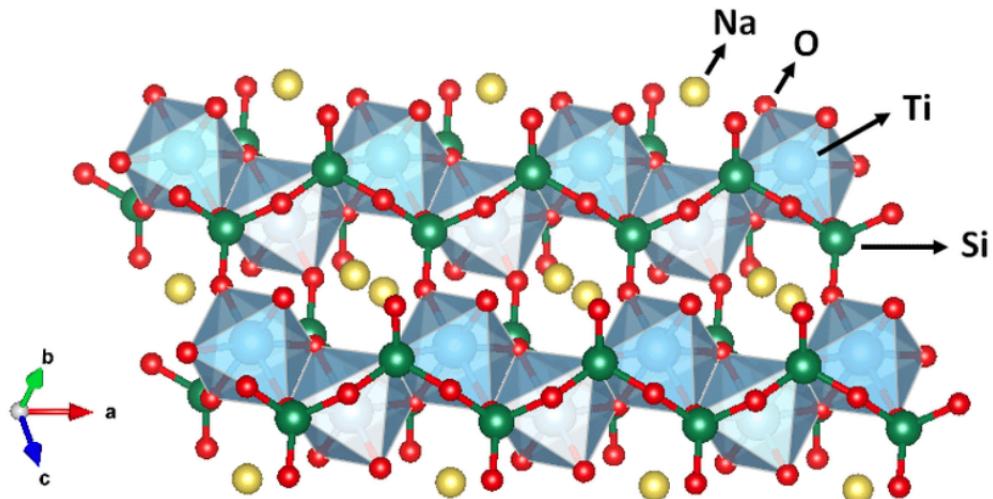


Рис. 18: Структура $NaTiSi_2O_6$ [59]

орбиталами, на которых расположен один электрон, обеспечивающий магнитное взаимодействие вдоль цепочки с участием обоих орбиталей. Ниже $T_S = 210K$ система испытывает структурный фазовый переход, который снимает вырождение t_{2g} орбиталей таким образом, что при низких температурах электрон занимает наиболее низко расположенную по энергии орбиталь d_{xy} . Это переход приводит к сильному альтернированию обменных взаимодействий в цепочке. В случае перекрытия орбиталей d_{xy} в цепочке появляются димеры. Переход в синглетное состояние приводит к резкому уменьшению магнитной восприимчивости при T_S [2].

3 Спиновые лестницы

В особый класс выделяют системы взаимодействующих антиферромагнитных цепочек - фазовые лестницы.

3.1 Спиновые лестницы с нечетным числом направляющих: спиновая жидкость без щели в спектре спиновых возбуждений

Самый простой пример спиновой лестницы с четным числом направляющих представляет собой лестницу с двумя направляющими, сформированная гейзенберговскими ионами со спином $S = 1/2$. Гамильтониан такой лестницы с антиферромагнитными взаимодействиями вдоль направляющих J и J' [60]:

$$\hat{H} = J \sum_{a=1,2} \sum_i \hat{S}_{i,a} \hat{S}_{i+1,a} + J' \sum_i \hat{S}_{i,1} \hat{S}_{i,2}$$

Соотношение обменных интегралов J и J' является важным для формирования основного состояния, поскольку влияет на закон дисперсии и величину щели, которая разделяет основное немагнитное и первое возбужденное состояние.

Соединения $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ после обработки давление 6ГПа кристаллизуются в орторомбических структурах с пространственной группой $Cm\bar{m}m$ [61].

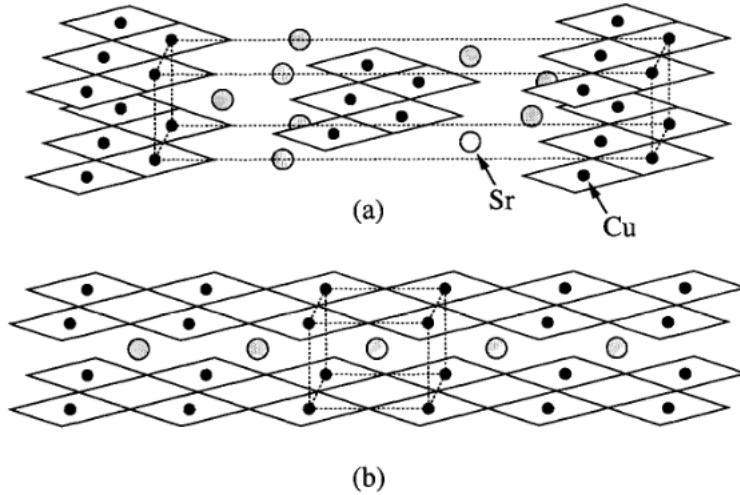


Рис. 19: Структуры кристаллов $SrCuO_2$ (a) - форма при низком давлении (b) - форма после высокого давления [61]

3.2 Зарядовый механизм димеризации спиновой лестницы

3.2.1 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$

Синтез и магнитные термопереносные свойства микроструктур спиновой лестницы описаны в [18], ESR (электрон спин резонанс) был изучен в [16]

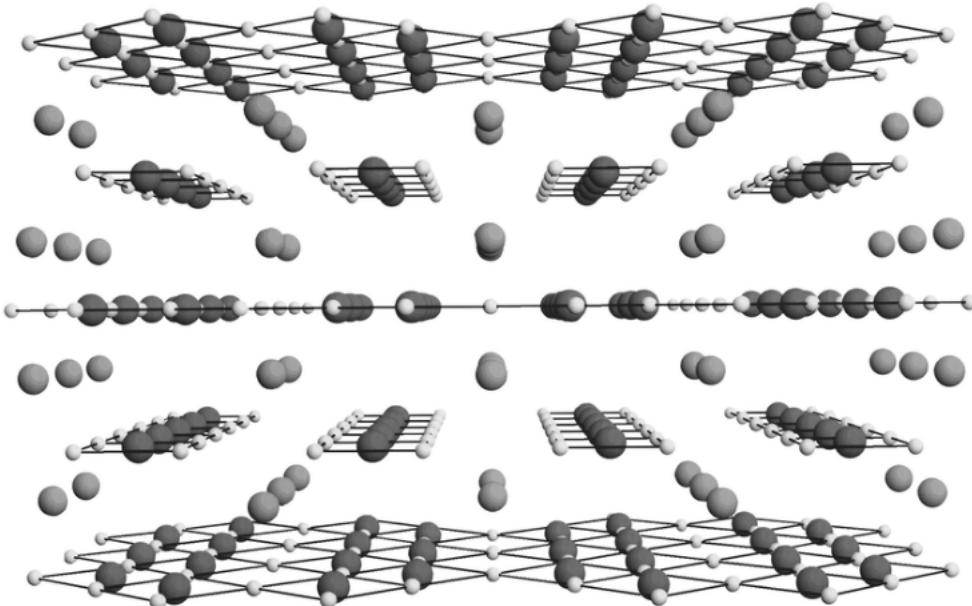


Рис. 20: Структура $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ [29]

3.3 Комбинации спиновых цепочек и спиновых лестниц

3.4 Каркасные структуры

Вещества относящиеся к семейству ванадиевых бронз $\beta\beta'$ – типа с общей формулой $\beta\beta' - A_xV_2O_5$ где $A = Li, Cs, Ca, Mg, Na, Sr, Cu$ и т.д., являются квазиодномерными проводниками [25]. Одни из представителей этого семейства является квазиодномерное соединение с переменной валентностью $\beta - Na_{0,33}V_2O_5$, в котором при понижении температуры наблюдается несколько фазовых переходов типа порядок-беспорядок, каждый из которых связан с упорядочением одной из подсистем $\beta -$

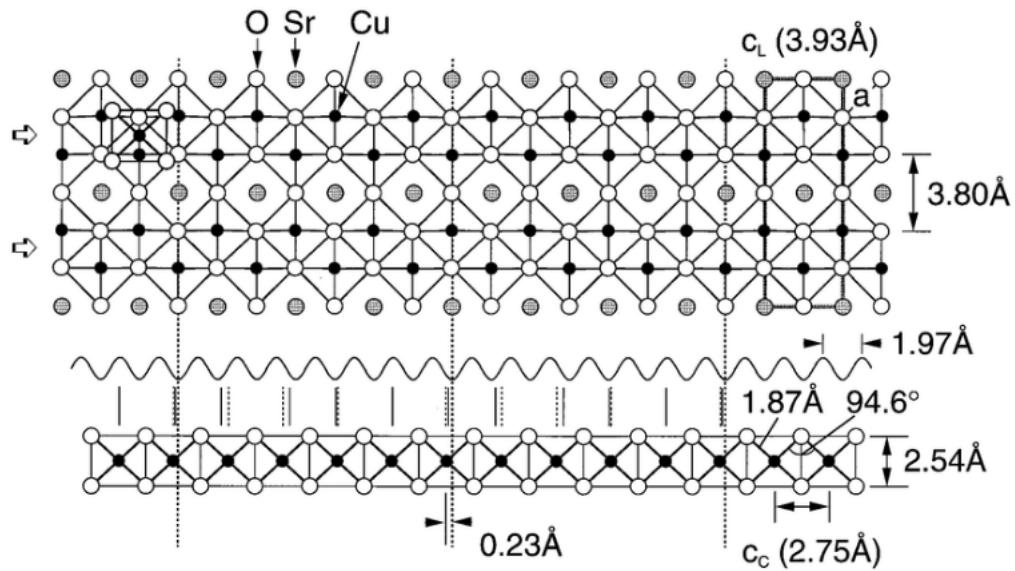


Рис. 21: Схематическое изображение двух строительных блоков, двунаправленной лестничной плоскости Cu_2O_3 и цепочки CuO_2 , в идеальном $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Цепочка CuO_2 расположена над серединой зигзагообразной цепочки Cu в плоскости лестницы, отмеченной стрелками, а другая плоскость Cu_2O_3 , смещенная на $c L/2$ вдоль оси с относительно первой, расположена так, чтобы для размещения цепочки CuO_2 . Несоответствие между длинами оси с двух блоков приводит к одномерной надстройке с периодом $7c L 10c C$. Синусоидальная волна, протянутая между лестницей и цепью, представляет собой потенциал несоответствия с периодом $c L / 2$. Вертикальные сплошные и пунктирные столбцы ниже показывают положения атомов Cu в цепочке с модификациями потенциалом несоответствия и без них, соответственно. [17]

$Na_{0.33}V_2O_5$ [2]. Вещество последовательно испытывает структурный ($T_s \sim 230K$), зарядовый ($T_C \sim 136K$) и магнитный ($T_N \sim 22K$) фазовые переходы [30, 31, 32, 33].

Ниже приведены данные из проекта MaterialProject ¹⁸

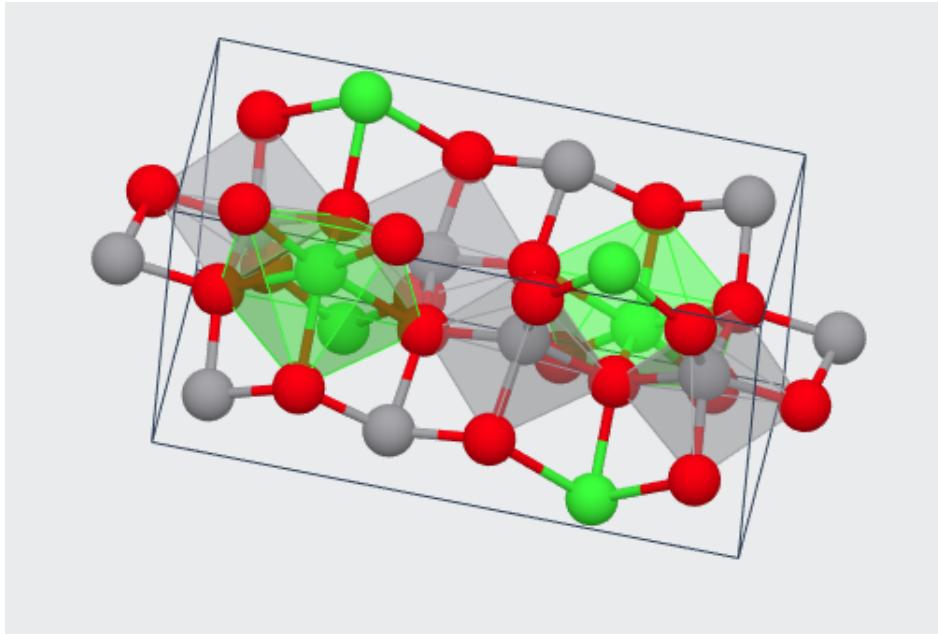


Рис. 22: Структура CaV_2O_5 , где Ca -зеленый, O - красный, V -серый

Моноклинная кристаллическая структура ($A2/m$) этих элементов в $\beta(\beta')$ -фазе содержит вытянутые вдоль оси b туннели, образованные $V-O$ комплексами. Внутри туннелей расположены ионы Na . При высоких температурах в $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$ для ионов ванадия существуют три различные кристаллографические позиции [2]:

- V1 в октаэдрическом окружении ионов кислорода формирует вдоль оси b зигзаговые цепочки из соединенных по ребру октаэдров VO_6
- V2 в таком же окружении образует двойные цепочки из соединенных по углу октаэдров
- V3 формирует зигзаговые цепочки из пирамид VO_5 , соединенных по ребру

¹⁸ <https://materialsproject.org/materials/mvc-8363/>

В каждой элементарной ячейке существуют также две кристаллографические позиции для ионов Na^+ (в случае NaV_2O_5). С понижением температуры при T_S происходит структурное упорядочивание ионов Na , и вдоль оси b возникает «сверхструктура» типа 1x2x1.

4 Химические реакции получения магнетиков

При исследовании способа производства новых магнетиков использовались реакции в формате CML, извлеченные путем интеллектуального анализа текста из патентов США ¹⁹, опубликованных с 1976 по сентябрь 2016 года.

Реакции были извлечены с использованием [4, 5, 6, 7], с помощью ПО LeadMine ²⁰, используемого для распознавания химических символов.

4.1 $Rb_4Cu(MoO_4)_3$

Синтез производится флюс методом и детально описан в [36]

4.2 $VO(CH_3COO)_2$

Синтез $VO(CH_3COO)_2$ подробно описан в [37] и основан на следующих поступатах:

- $V_2O_5 + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow 2VO(CH_3COO)_2 + \frac{1}{2}O_2$
- $V_2O_5 + 3(CH_3CO)_2O \rightarrow 2[VO(CH_3COO)_3]$
 $2[VO(CH_3COO)_3] \rightarrow 2VO(CH_3COO)_2 + 2[CH_3COO]$
 $2[CH_3COO] \rightarrow CH_3 \cdot CH_3 + 2CO_2$

4.3 $\gamma - Li_2CuZrO_4$

В [38] приводится синтез двух полиморфов Li_2CuZrO_4 путем твердофазной реакцией Li_2CO_3 , ZrO_2 и CuO в интервале температур 700 - 1100° С.

4.4 $LiCu_2O_2$

Кристаллы $LiCu_2O_2$, выращивают спонтанной кристаллизацией из флюсованного расплава [46].

¹⁹<https://www.google.com/googlebooks/uspto-patents.html>

²⁰<https://www.nextmovesoftware.com/leadmine.html>

4.5 $NaCu_2O_2$

Аналогично $LiCu_2O_2$

4.6 $RbCuAl(PO_4)_2$

$RbCuAl(PO_4)_2$ получается гидротермальным синтезом при 553К [47].

4.7 $Sr_4Cu_6O_{10}$

Стартовые оксиды имеющие различное отношение Sr/Cu упаковываются в золотую капсулу и сжимаются давлением 6ГПа с нагревом до $1273 \sim 1573$ К на полчаса.

4.8 NaV_2O_5

В марте 2015 был опубликован новый метод [10]

Предшествующие методы:

- твердотельная реакция [11]

- метод флюса [12]

- метод золь-гель [13, 14]

- гидротермальный метод [15]

4.9 CaV_2O_5

Твердотельная реакция по аналогии с NaV_2O_5

4.10 MgV_2O_5

В качестве активного материала используют коммерческий V_2O_5 (Sigma Aldrich, 99,6%) с микрометрическим размером частиц. MgV_2O_5 был синтезирован двумя способами [27]:

- твердофазной реакции между MgO и VO_2 [28]. Стехиометрическую порошковую смесь предварительно нагретого (500 ° С, 2 ч) MgO и VO_2 отжигали в течение 6 ч при 900 ° С. VO_2 был получен путем

пропорционального разделения V_2O_5 и V_2O_3 . Стехиометрические количества порошков V_2O_3 и V_2O_5 смешивали и измельчали вместе, а затем отжигали при $650^\circ C$ в течение 10 ч в вакууме. В качестве держателей образцов использовали листы платины, прокатанные в тигле из Al_2O_3 . Предшественник V_2O_3 был приготовлен восстановлением V_2O_5 в потоке чистого H_2 (100 мл / мин), генерируемого электролизом воды. Применили две последовательные стадии отжига по 2 часа при 500 и $700^\circ C$, и образец дополнительно охлаждали естественным образом в потоке газа H_2 в течение примерно 10 часов.

- компропорционирования MgV_2O_4 и MgV_2O_6 . Стехиометрические количества MgV_2O_6 и MgV_2O_4 измельчали вместе и отжигали при $770^\circ C$ в течение 12 ч в вакууме. Предшественник MgV_2O_6 был приготовлен путем смешивания V_2O_5 с источником Mg^{2+} , таким как MgO , $Mg(OH)_2$ или $4MgCO_3Mg(OH)_25H_2O$ (независимо от используемого источника Mg был получен тот же продукт). Смесь прекурсоров, помещенных в листы Pt , прокатанные в Al_2O_3 тигле, прокаливали в течение 15 ч при $650^\circ C$ на воздухе. MgV_2O_4 был получен восстановлением MgV_2O_6 в газовой среде H_2 при $700^\circ C$ в течение 4 ч.

Приготовление твердых растворов $Mg_xV_2O_5$ ($x = 0,7$ и $0,9$) было предпринято путем твердофазной реакции порошков MgV_2O_5 и V_2O_5 (смешанное молярное соотношение в x : $(1-x)$) или, иначе, путем взаимодействия MgO , VO_2 и V_2O_5 в x : $2x$: $(1-x)$ молярное соотношение. В обоих случаях смешанные прекурсоры отжигались при $900^\circ C$ в течение 6 ч в вакууме. Все это привело к смесям в основном MgV_2O_5 и VO_2 и поэтому не будет обсуждаться далее. Альтернативные попытки получить $Mg_xV_2O_5$ ($x \leq 1$) путем химического восстановления V_2O_5 с помощью MgI_2 (с использованием молярных соотношений V_2O_5 : MgI_2 1: 0,5 и 1: 1) также потерпели неудачу. CaV_2O_5 был получен реакцией компропорционирования из CaV_2O_4 и CaV_2O_6 . Повторный отжиг прекурсоров смешанного порошка проводили в вакууме при $650^\circ C$ (два шага по 10 часов), $750^\circ C$ (12 часов) и $800^\circ C$ (два шага по 12 часов). Листы Pt , прокатанные в тиглях из Al_2O_3 , использовались в качестве держателей образцов, за исключением последней стадии отжига, на которой применялся тигель из . CaV_2O_6 был получен твердофазной реакцией между $CaCO_3$ и V_2O_5 ($650^\circ C$, 12 ч, атмосферный воздух), тогда как CaV_2O_4 был получен восстановлением CaV_2O_6 под газом H_2 при $700^\circ C$ в течение 4 часов. Попытки химического окисления порошков MgV_2O_5 и CaV_2O_5 были предприняты реакцией с NO_2BF_4 (молярное превышение 100%) при $80^\circ C$ в ACN в течение 6 и 24 ч при непрерывном барботи-

ровании Ar . После завершения реакции образцы промывали dryACN, фильтровали под вакуумом.

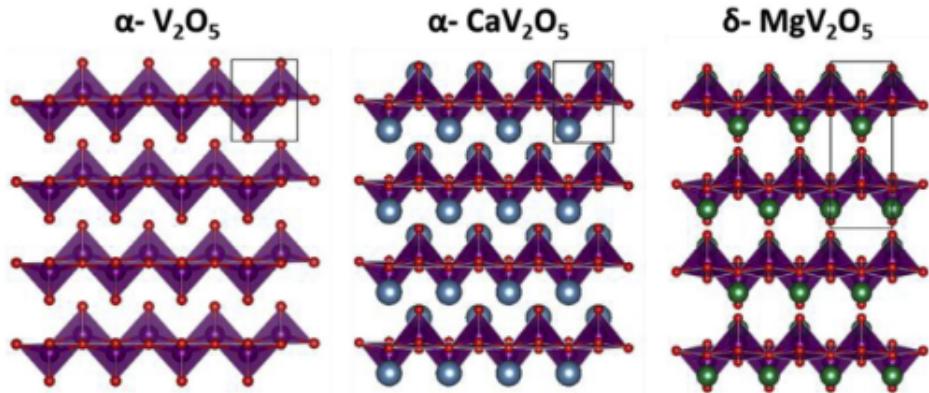


Рис. 23: Кристаллическая структура первичных полиморфов $\alpha - V_2O_5$, $\alpha - CaV_2O_5$ на плоскости $b - c$ и полиморфа $\delta - MgV_2O_5$ на плоскости $a - b$. [27]

4.11 CsV_2O_5

В [23] CsV_2O_5 с пространственной группой симметрии $P_{21/c}$ был синтезирован твердофазной реакцией.

До этого синтезировали двумя методами (с одним недостатком - получалась центросимметрическая структура и не имела откликов генерации второй гармоники (ГВГ)):

- электролиз расплава Cs_2O и V_2O_5 при высокой температуре [24],
- твердофазная реакция смесей с соответствующими мольными соотношениями $CsVO_3$, V_2O_3 и V_2O_5 в вакуумированной кремнеземной трубке [25]

Коричневые монокристаллы CsV_2O_5 получены высокотемпературной твердотельной реакцией. Стехиометрические количества Cs_2CO_3 (AR) и V_2O_5 (AR) были точно взвешены. Эти смеси прессовали в таблетки и затем помещали в платиновый тигель. Была выбрана платина, поскольку она химически инертна в этой системе. Образцы постепенно нагревали до 500 ° С в течение 15 ч, выдерживали в течение 120 ч, а

затем позволяли остывать примерно до 100 ° С при контролируемой скорости снижения температуры 10 ° С / ч в печи в атмосфере монооксида углерода. Изоморфные фазы AV_2O_5 (A = Na, K, Rb) не были получены тем же методом.

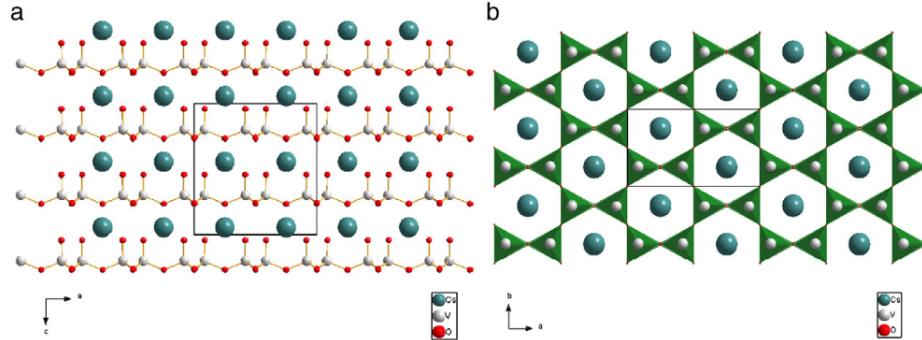


Рис. 24: Кристаллическая решетка CsV_2O_5 [23]

4.12 $SrNi_2V_2O_8$

В vogt1990 описано получение $SrNi_2V_2O_8$ и $BaCu_2V_2O_8$ химическими реакциями в твердом состоянии ниже точки плавления из реакционной смеси $BaCO_3$, CuO , V_2O_5 . Изолированные темно-красные монокристаллы приводят к тетрагональной симметрии: пространственная группа D_{2d}^{12} – $I42d$, $a = 12.744$; $c = 8,148\text{ \AA}$; $Z = 8$. Кристаллическая структура тесно связана с типом $SrNi_2V_2O_8$. Основная разница связана с координацией меди кислородом. Также, на рынке представлен ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ - является основой для синтеза нанотрубок оксида ванадия 250 руб./г.

4.13 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$

Исходя из публикации [19] производство требует промышленного оборудования, возможно, что химической лаборатории будет недостаточно. Синтез основан на равновесии системы $SrO - CuO$ для которого построена фазовая диаграмма

Используется метод CVD - это химический процесс, используемый для получения высокочистых и высокоэффективных твердотельных материалов. Этот процесс часто используется в полупроводниковой промышленности для производства тонких пленок [20]. CVD - это процесс

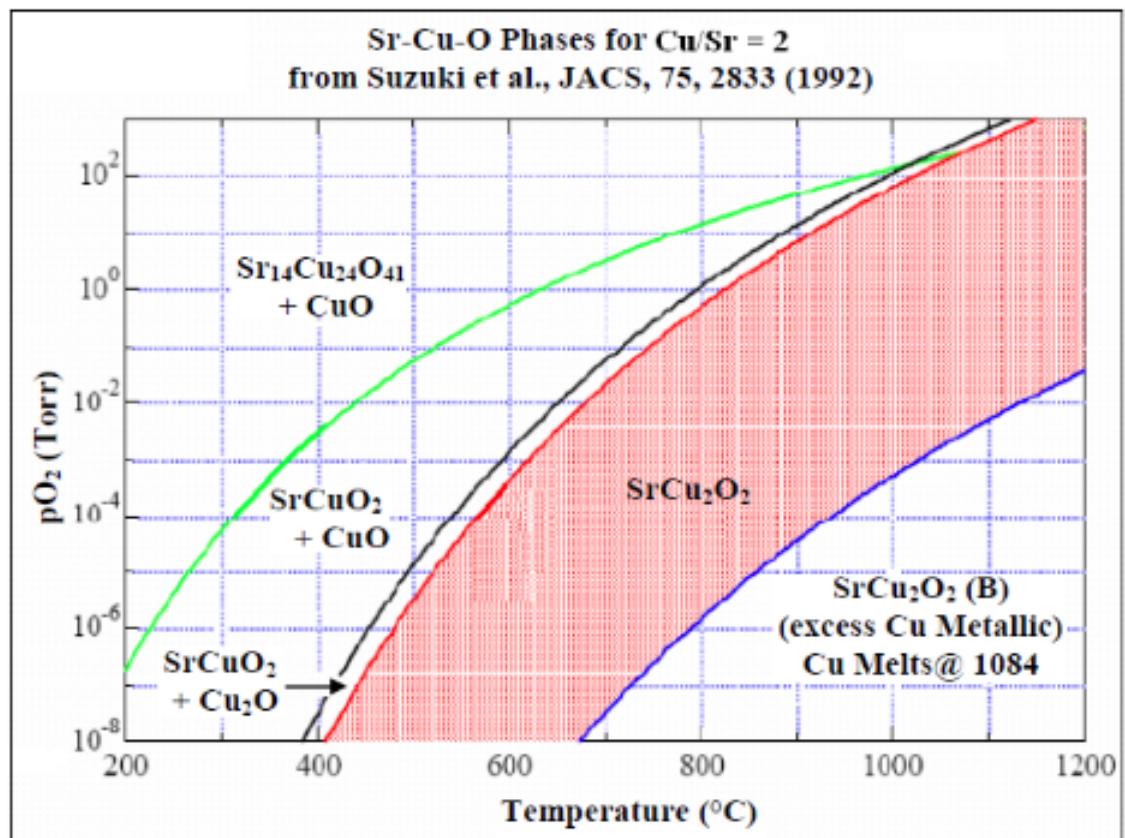


Рис. 25: Фазовая диаграмма системы Sr-Cu-O. Зависимость от парциального давления O_2 и температуры. [17]

осаждения, при котором химические прекурсоры транспортируются в паровой фазе для разложения на предварительно нагретой подложке с образованием тонкой пленки [21].

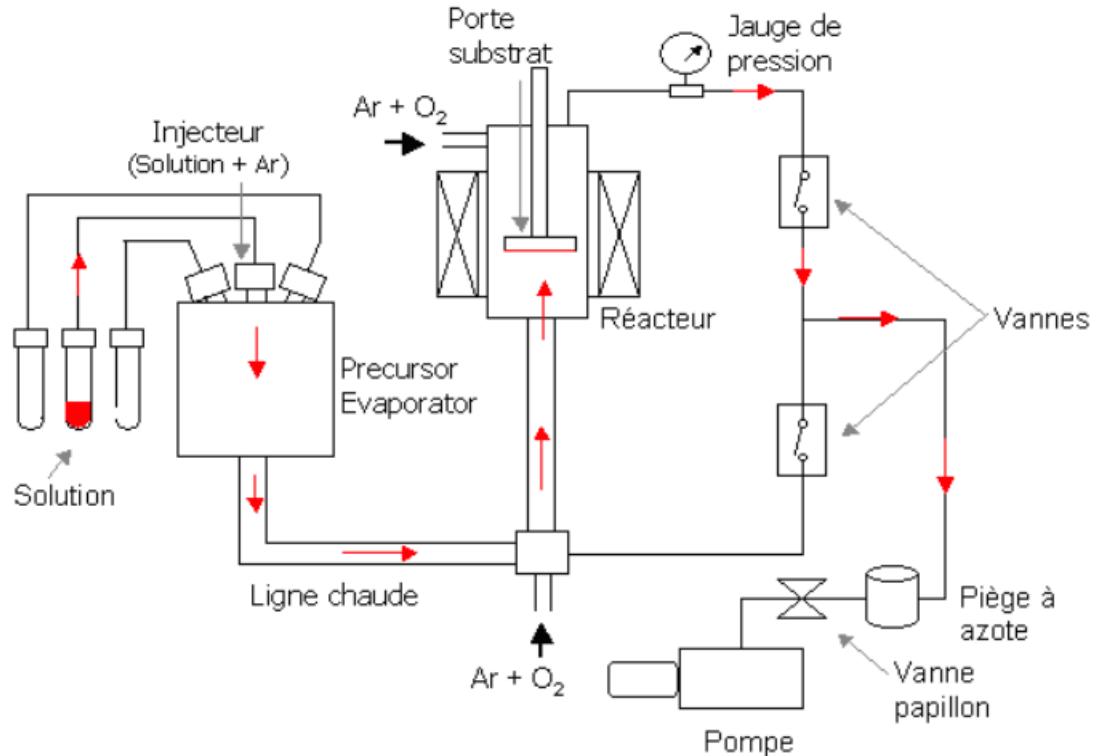


Рис. 26: Схема лабораторной установки по производству $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ методом MOCVD [19]

Оксид стронция получают прокаливанием карбоната стронция при температуре около 1400°

4.14 $LiCu_2O_2$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
	СтальЭнерго-96	2,5
Итого		2,5

4.15 $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
NaX	-	-
V_2O_5	РСТД	9,5
Итого		9,5

4.16 $CuAl(AsO_4)O$

Минерал урусовит - можно купить в естественном виде.

4.17 $Cu(CF_3COO)_2$

В [9] трифторацетат меди(II) был получен, методом [8], реакцией основного карбоната меди(II) $CuCO_3$ (аналитическая марка, РОЧ, Польша) с трифторуксусной кислотой (99%, Aldrich) CF_3COOH в водно-этанольном растворе.

5 Экономическая оценка постановки экспериментов

Экономическая оценка стоимости экспериментов будет складываться из стоимости компонентов реакций, с выходом продукта достаточным для производства мишеней для дальнейшего облучения их ионизационным излучением. Считается, что химическая лаборатория есть и вложений в лабораторное оборудование не требуется. Цены взяты из интернет на ноябрь 2020г.

5.1 $Rb_4Cu(MoO_4)_3$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
Рубидий иодид ХЧ	ЮГреактив	0,158
Молибден - проволока	АвиапромСталь	1,16
Итого		1,318

5.2 $VO(CH_3COO)_2$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
$(CH_3CO)_2O$	Химпромкомплект	0,001
V_2O_5	РСТД	0,65
Итого		0,651

5.3 CsV_2O_5

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
Cs_2CO_3	ochv.ru	15
V_2O_5	РСТД	9,5
Итого		14,5

5.4 $Sr_4Cu_6O_{10}$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
оксид Sr	МХК	0,48
оксид Cu	pcgroup.ru	1,75
Итого		2,23

5.5 $SrNi_2V_2O_8$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
SrO_3	Профснаб	0,798
NiO	Профснаб	1,310
V_2O_5	РСТД	9,5
Итого		11,608

5.6 $BaCu_2V_2O_8$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
$BaCO_3$	Профснаб	0,378
CuO	Профснаб	0,905
V_2O_5	РСТД	9,5
Итого		10,783

5.7 $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
SrO_3	Профснаб	0,798
CuO	Профснаб	0,905
Итого		1.703

5.8 $Cu(CF_3COO)_2$

Наименование	Производитель	Цена, руб./г
Трифтормукусная кислота	Русский химик	7.750
Карбонат меди	Ареолаб	2.264
Этиловый спирт	Авито	0.3
Итого		10.314

5.9 $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$

Наименование	Производитель	Цена руб./г
Ванадий (ВнП-1)	Метотехника	50
Натрий сернистый	Русский химик	0.587
Сера	Русский химик	0,173
Al_2O_3	Металлопорт	0,150
Итого		50,91

6 Заключение

В работе были рассмотрены новые магнетики с одномерной кристаллической структурой, их основные свойства и способы синтеза. Данные материалы ранее подвергались излучению с целью изучения кристаллической решетки, зачастую это было рентгеновское излучение, но иногда, например в [38] рентгеновское, нейтронная и электронная дифракция, но не изучалось комплексное влияние ионизирующего излучения на их свойства.

Видится перспективным провести исследования для выше описанных низкоразмерных магнетиков по измерению:

- полного сечения
- спектра рассеяния
- магнитной восприимчивости
- проводимости
- теплоемкости
- изменения параметров фазовых переходов

под воздействием:

- α
- β
- γ
- нейтронного излучения
- электрононы или мюоны

по трем направлениям кристаллографических осей

- $a(x)$
- $b(y)$
- $c(z)$

с целью исследования возможности построения квантового компьютера на ионизирующем излучении, действующего на одном или нескольких принципах:

- изменения спина и магнетизма
- изменения проводимости
- температурного расширения/сжатия

Эксперименты можно будет провести на стендах описанных в предыдущей работе «Теоретическое исследование возможности построения квантового компьютера на источниках ионизирующего излучения», а результаты экспериментов можно будет верифицировать теоретическими расчетами, приведенными в - «Программное моделирование цепочки Гейзенберга $S=1/2$ ».

Предлагаю рассмотреть перспективность подачи заявки в РФФИ на получение финансирования данных исследовательских работ.

Список литературы

- [1] Катанин А.А., Ирхин В.Ю., Игошев П.А. // Модельные подходы к магнетизму двумерных зонных систем. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2013
- [2] Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. // Низкоразмерный магнетизм. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018

- [3] Peter Murray-Rust and Henry S. Rzepa // Chemical Markup, XML, and the Worldwide Web. 1. Basic Principles – Virtual School of Molecular Sciences, School of Pharmaceutical Sciences, University of Nottingham, U.K.,and Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine,London SW72AY, U.K <https://doi.org/10.1021/ci990052b>, 1999
- [4] Lowe, Daniel Mark // Extraction of chemical structures and reactions from the literature – University of Cambridge, <https://doi.org/10.17863/CAM.16293>, 2012
- [5] David M. Jessop, Sam Adams, Peter Murray-Rust // Mining chemical information from Open patents – Murray-Rust group, Unilever Centre for Molecular Science Informatics, Department of Chemistry, University of Cambridge, <https://core.ac.uk/reader/1334263>, 2011
- [6] D.M.Jessop // Information extraction from chemical patents – Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD), <http://www.dspace.cam.ac.uk/handle/1810/238302>, 2011
- [7] David M. Jessop, Sam E. Adams, Egon L. Willighagen, Lezan Hawizy and Peter Murray-Rust // OSCAR4: a flexible architecture for chemical text-mining – <http://www.dspace.cam.ac.uk/handle/1810/239919>, 2011
- [8] E.Szłyk, I.Szymańska // Studies of new volatile copper(I) complexes with triphenylphosphite and perfluorinated carboxylates – Polyhedron, Volume 18, Issue 22, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00199-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00199-0), 24 September 1999, Pages 2941-2948
- [9] Robert Szczęsny, Edward Szłyk,b Marek A. Wiśniewski, Tuan K. A. Hoang,a Duncan H. Gregory // Facile preparation of copper nitride powders and nanostructured films – Royal Society of chemistry, Accepted Manuscript, 2012 – <https://pubs.rsc.org/fi/content/getauthorversionpdf/C6TC00493H>
- [10] Jae-Kwang Kim, B. Senthilkumar, Sun Hye Sahgong, Jung-Hyun Kim, Miaofang Chi, and Youngsik Kim ACS Applied Materials & Interfaces 2015 7 (12), 7025-7032, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01260>
- [11] D.Raistrick
Lithium insertion reactions in tungsten and vanadium oxide bronzes – Solid State Ionics, Volumes 9–10, Part 1, December 1983, Pages 425-430, DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90270-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90270-9)

- [12] K. Rabia, A. Pashkin, S. Frank, G. Obermeier, S. Horn, M. Hanfland and C. A. Kuntscher (2009) // High-pressure XRD study of β – $Na_{0.33}V_2O_5$, High Pressure Research, 29:4, 504-508, DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950903422436>
- [13] J.P.Pereira-Ramos, R.Messina, L.ZnaidiN.Baffier // Electrochemical lithium intercalation in $Na_{0.33}V_2O_5$ bronze prepared by sol-gel processes – Solid State Ionics, Volumes 28–30, Part 1, September 1988, Pages 886-894, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80164-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80164-4)
- [14] S.Bach,J.P.Pereira-Ramos, N. Baffier and R. Messina// A Thermodynamic and Kinetic Study of Electrochemical Lithium Intercalation in $Na_{0.33}V_2O_5$ Bronze Prepared by a Sol-Gel Process – Journal of The Electrochemical Society, Volume 137, Number 4, <https://doi.org/10.1149/1.2086601>
- [15] Xu, Yang and Han, Xiaosan and Zheng, Lei and Yan, Wensheng and Xie, Yi // Pillar effect on cyclability enhancement for aqueous lithium ion batteries: a new material of β - vanadium bronze $M_{0.33}V_2O_5$ ($M = Ag, Na$) nanowires – J. Mater. Chem. 2011, 21, 14466–14472, DOI: <https://doi.org/10.1039/C1JM11910A>
- [16] Kataev, V. and Choi, Kwangyong and Grüninger, Markus and Ammerahl, U. and Büchner, Bernd and Freimuth, A. and Revcolevschi, Alex // ESR study of $(Sr, La, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ – Physica B: Condensed Matter Volumes 312–313, March 2002, Pages 614-616, [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)01288-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01288-1)
- [17] Z.Hiroi, S.Amelinckx and G.Van Tendeloo, N.Kobayashi // Microscopic origin of dimerization in the CuO_2 chains in $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ – January 1997, Physical review. B, Condensed matter 54(22):15849-15855, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.15849>
- [18] Chen, X., Kim, J., Jia, Q., Sullivan, S. E., Xu, Y., Jarvis, K., ... Shi, L. (2020). Synthesis and Magnon Thermal Transport Properties of Spin Ladder Sr 14 Cu 24 O 41 Microstructures. Advanced Functional Materials, 2001637, DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202001637>
- [19] Afzal Khan. Synthesis of Strontium Cuprate ($SrCu_2O_2$) by MOCVD as a P-type Transparent Con-ducting Oxide Thin Film.. Condensed Matter [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG; Université de Grenoble, 2011. English.

- [20] Chemical vapor deposition – http://en.wikipedia.org/wiki/chemical_vapor_deposition
- [21] A.R.Barron // Chemical vapor deposition. Technical report, <http://cnx.org/content/m25495/1.2/> – 2009
- [22] Vogt, R., and Muller-Buschbaum, H. (1990). *BaCu₂V₂O₈*: Eine Variante des *SrNi₂V₂O₈*-Typs, mit Cu₂₊ in 4+1+1-Koordination. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 591(1), 167–173. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19905910119>
- [23] Luo, H., Pan, J., Lou, B., Li, Y., Li, X., and Han, L. (2013). Synthesis, crystal structure and nonlinear optical property of *CsV₂O₅*. Inorganic Chemistry Communications, 27, 79-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.10.023>
- [24] W.G. Mumme, J.A. Watts, The crystal structure of reduced cesium vanadate, *CsV₂O₅*, J. Solid State Chem. 3 (1971) 319–322
- [25] Y. Ueda, M. Isobe Magnetic, Properties of AV₂O₅(A = Li, Na, Cs, Ca and Mg) Journal of Magn, Magn. Mater. 177–181 (1998) 741–742.
- [26] Y. Ueda, M. Isobe, T.Yamauchi // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, V.63, p.951
- [27] Verrelli, R., Black, A. P., Pattanathummasid, C., Tchitchevova, D. S., Ponrouch, A., Oró-Solé, J., ... Palacín, M. R. (2018). On the strange case of divalent ions intercalation in V₂O₅. Journal of Power Sources. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.024>
- [28] Boulotoux, J.-C., Milosevic, I., and Galy, J. (1976). Les hypovanadates de magnésium MgVO₃ et MgV₂O₅. Structure cristalline de MgVO₃. Journal of Solid State Chemistry, 16(3-4), 393–398. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90056-6)
- [29] Ishii, R., Gautreaux, D., Onuma, K., Machida, Y., Maeno, Y., Nakatsuji, S., and Chan, J. Y. (2010). Low-Dimensional Structure and Magnetism of the Quantum Antiferromagnet Rb₄Cu(MoO₄)₃ and the Structure of Rb₄Zn(MoO₄)₃. Journal of the American Chemical Society, 132(20), 7055–7061. doi: <https://doi.org/10.1021/ja100077v>
- [30] Yamada, H., and Ueda, Y. (1999). Magnetic, Electric and Structural Properties of $\beta - A_xV_2O_5$ (A = Na, Ag). Journal of the Physical Society of Japan, 68(8), 2735–2740. doi: <https://doi.org/10.1143/jpsj.68.2735>

- [31] Yamauchi, T., Ueda, Y., and Môri, N. (2002). Pressure-Induced Superconductivity in $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$ beyond Charge Ordering. Physical Review Letters, 89(5). doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.057002>
- [32] Onoda, M., Takahashi, T., and Nagasawa, H. (1982). Microscopic Evidences of Bipolarons in the Quasi-One-Dimensional Conductor $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$. Journal of the Physical Society of Japan, 51(12), 3868–3875. doi: <https://doi.org/10.1143/jpsj.51.3868>
- [33] Presura, C., Popinciuc, M., van Loosdrecht, P. H. M., van der Marel, D., Mostovoy, M., Yamauchi, T., and Ueda, Y. (2003). Charge-Ordering Signatures in the Optical Properties of $\beta - Na_{0.33}V_2O_5$. Physical Review Letters, 90(2). doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.90.026402>
- [34] Weeks, C., Song, Y., Suzuki, M., Chernova, N. A., Zavalij, P. Y., and Whittingham, M. S. (2003). The one dimensional chain structures of vanadyl glycolate and vanadyl acetateElectronic supplementary information (ESI) available: difference plots and reflections lists for $VO(CH_3COO)_2$ and $VO(OCH_2CH_2O)$. Journal of Materials Chemistry, 13(6), 1420. doi: <https://doi.org/10.1039/b208100h>
- [35] Koo, H.-J., and Whangbo, M.-H. (2010). Spin dimer and mapping analyses of the magnetic properties of $VO(CH_3CO_2)_2$ and $VO(OCH_2CH_2O)$. Solid State Sciences, 12(5), 685–690. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.023>
- [36] Gautreaux, Dixie Plaisance, «Investigation of Antimonide Structure Types and the Structural Studies of Molybdates» (2008). LSU Doctoral Dissertations. 2617. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/2617
- [37] Paul, R. C., Bhatia, S., Kumar, A., Mague, J. T., and Weston, C. W. (2007). Vanadyl(IV) Acetate, $VO(CH_3CO_2)_2$. Inorganic Syntheses, 181–183. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470132449.ch37>
- [38] Dussarrat, C., Mather, G. C., Caignaert, V., Domengès, B., Fletcher, J. G., and West, A. R. (2002). Synthesis and Crystal Structures of Li_2CuZrO_4 Polymorphs. Journal of Solid State Chemistry, 166(2), 311–319. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9593>

- [39] Schmitt, M., Málek, J., Drechsler, S.-L., and Rosner, H. (2009). Electronic structure and magnetic properties of Li_2ZrCuO_4 : A spin-12Heisenberg system close to a quantum critical point. Physical Review B, 80(20). doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.205111>
- [40] John B. Goodenough: Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publishers. New York, London 1963. 393 Seiten, 89 Abbildungen. Preis: DM 95 s.
- [41] Yasui, Y., Igawa, N., and Kakurai, K. (2015). Neutron Diffraction Study of 1D Quantum Spin System Li_2ZrCuO_4 with Incommensurate Magnetic Structure. Proceedings of the 2nd International Symposium on Science at J-PARC — Unlocking the Mysteries of Life, Matter and the Universe —. doi: <https://doi.org/10.7566/jpsc.8.034012>
- [42] G.Tams, Hk.Müller-Buschbaum // Synthese und Kristallstruktur eines gemischtvalenten Natrium-Oxocuprats (I, II): $NaCu_2O_2$ – Journal of Alloys and Compounds Volume 189, Issue 2, 7 December 1992, Pages 241-243, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90714-K](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90714-K)
- [43] Maljuk, A., Kulakov, A. B., Sofin, M., Capogna, L., Strempfer, J., Lin, C. T., ... Keimer, B. (2004). Flux-growth and characterization of $NaCu_2O_2$ single crystals. Journal of Crystal Growth, 263(1-4), 338–343. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.071>
- [44] Seidov, Z., Gavrilova, T. P., Eremina, R. M., Svistov, L. E., Bush, A. A., Loidl, A., and Krug von Nidda, H.-A. (2017). Anisotropic exchange in $LiCu_2O_2$. Physical Review B, 95(22). doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.224411>
- [45] Masuda, T., Zheludev, A., Bush, A., Markina, M., and Vasiliev, A. (2004). Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in $LiCu_2O_2$. Physical Review Letters, 92(17). doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.177201>
- [46] Paszkowicz, W., Marczak, M., Vorotynov, A. M., Sablina, K. A., and Petrakovskii, G. A. (2001). Powder diffraction study of $LiCu_2O_2$ crystals. Powder Diffraction, 16(01), 30–36. doi: <https://doi.org/10.1154/1.1314389>
- [47] Yakubovich, O. V., Kiriukhina, G. V., Dimitrova, O. V., Zvereva, E. A., Shvanskaya, L. V., Volkova, O. S., and Vasiliev, A. N. (2016). An open framework crystal structure and physical properties of $RbCuAl(PO_4)_2$.

Dalton Transactions, 45(6), 2598–2604. doi: <https://doi.org/10.1039/c5dt04543f>

- [48] Bersuker, I. B. The Jahn-Teller effect. — Cambridge University Press, 2006. — 616 p. — ISBN 9780521822121
- [49] Isobe, M., Ninomiya, E., N. Vasilev, A., and Ueda, Y. (2002). Novel Phase Transition in Spin-1/2 Linear Chain Systems: $NaTiSi_2O_6$ and $LiTiSi_2O_6$. Journal of the Physical Society of Japan, 71(6), 1423–1426. doi: <https://doi.org/10.1143/jpsj.71.1423>
- [50] Shvanskaya, L., Yakubovich, O., Bychkov, A., Shcherbakov, V., Golovanov, A., Zvereva, E., Vasiliev, A. (2015). A cesium copper vanadyl-diphosphate: Synthesis, crystal structure and physical properties. Journal of Solid State Chemistry, 222, 44–52. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.11.004>
- [51] Berdonosov, P. S., Kuznetsova, E. S., Dolgikh, V. A., Sobolev, A. V., Presniakov, I. A., Olenev, A. V., Vasiliev, A. N. (2014). Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin $S = 5/2$ Zigzag Chain Compound $Bi_2Fe(SeO_3)_2OCl_3$. Inorganic Chemistry, 53(11), 5830–5838. doi: <https://doi.org/10.1021/ic500706f>
- [52] Johnston, D. C., Kremer, R. K., Troyer, M., Wang, X., Klüpper, A., Budko, S. L., Canfield, P. C. (2000). Thermodynamics of spin $S=1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains. Physical Review B, 61(14), 9558–9606. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.9558>
- [53] Nguyen, P. T., Hoffman, R. D., and Sleight, A. W. (1995). Structure of $(VO)_2P_2O_7$. Materials Research Bulletin, 30(9), 1055–1063. doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00116-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00116-6)
- [54] Haras, A., Duarte, H. A., Salahub, D. R., and Witko, M. (2002). Changes of local electronic structure of perfect $(VO)_2P_2O_7$ surface in response to oxygen vacancy formation: effect of electron trapping. Surface Science, 513(2), 367–380. doi: [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(02\)01781-8](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(02)01781-8)
- [55] Garrett, A. W., Nagler, S. E., Tennant, D. A., Sales, B. C., and Barnes, T. (1997). Magnetic Excitations in the $S=1/2$ Alternating Chain Compound $(VO)_2P_2O_7$. Physical Review Letters, 79(4), 745–748. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.79.745>

- [56] Hase, M., Terasaki, I., and Uchinokura, K. (1993). Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu₂₊(spin-1/2) chains in an inorganic compound *CuGeO₃*. Physical Review Letters, 70(23), 3651–3654. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.70.3651>
- [57] Krishnamurthy, V. V., Habenicht, S., Lieb, K.-P., Uhrmacher, M., and Winzer, K. (1997). Hyperfine interactions of ¹¹¹Cd in *CuGeO₃* studied by perturbed angular correlations. Physical Review B, 56(1), 355–361. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.56.355>
- [58] Lorenz, T., Büchner, B., van Loosdrecht, P. H. M., Schönfeld, F., Chouteau, G., Revcolevschi, A., and Dhalenne, G. (1998). Incommensurate Phase of *CuGeO₃*: From Solitons to Sinusoidal Modulation. Physical Review Letters, 81(1), 148–151. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.81.148>
- [59] Feiguin, Adrian and Tsvelik, A. and Yin, Wei-Guo. (2019). Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of the pyroxene family. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35684.53129>
- [60] Barnes, T., Dagotto, E., Riera, J., and Swanson, E. S. (1993). Excitation spectrum of Heisenberg spin ladders. Physical Review B, 47(6), 3196–3203. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.3196>
- [61] Hiroi, Z., Azuma, M., Takano, M., and Bando, Y. (1991). A new homologous series $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ found in the SrO-CuO system treated under high pressure. Journal of Solid State Chemistry, 95(1), 230–238. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90394-w](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90394-w)