

---

Министерство образования Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Московский физико-технический институт  
(государственный университет)

А.И. Смирнов

БЕСПОРЯДОК И ПОРЯДОК  
В КВАНТОВЫХ СПИНОВЫХ ЦЕПОЧКАХ

*Учебно-методическое пособие*

МОСКВА 2004

УДК 73/23

Составитель:

д.ф.-м.н. Смирнов А.И.

Рецензент

Доктор физико-математических наук А.С. Прохоров

Смирнов А.И. Беспорядок и порядок в квантовых спиновых цепочках.  
Учебно-метод. пособие. — М.: МФТИ, 2004. — 64 с.

В учебно-методическом пособии по дополнительным главам курса "низкотемпературный магнетизм", описаны основные концепции, теоретические и экспериментальные результаты изучения магнитных кристаллов, содержащих спиновые цепочки. Исследования в этой области составляют одно из быстро развивающихся направлений современного магнетизма.

Пособие предназначено для факультативных занятий при обучении студентов 3-5 курсов Московского физико-технического института и других физических вузов.

© Московский физико-технический институт  
(государственный университет), 2004

*Опытки мои в беспорядке .....*

*Винни-Пух*

## 1. Введение.

В магнитных структурах, содержащих спиновые цепочки, реализуются квантовые неупорядоченные состояния, не имеющие аналогов в классической физике. Формулировка задачи очень проста, а на пути ее решения возникают нетривиальные и неожиданные результаты, полученные и теоретически, и экспериментально. Данное пособие посвящено двум избранным вопросам физики магнитных низкоразмерных систем. Сначала мы рассмотрим неупорядоченные основные состояния обменно-коррелированных систем, так называемые спиновые жидкости. Затем — обсудим образующиеся на фоне спиновой жидкости мезоскопические и макроскопические магнитоупорядоченные структуры, возникающие при введении немагнитных примесей. Мы опишем проблемы и пути их решения, а также полученные в теории и эксперименте нетривиальные результаты. Читатели, интересующиеся строгими теоретическими доказательствами и подробностями эксперимента, могут последовать ссылкам на оригинальные работы. Пособие ориентировано на студентов 3—4 курса МФТИ и физических факультетов, интересующихся современными аспектами физики конденсированного состояния, физики твердого тела, физики низких температур. Предполагается, что читатель знаком с понятиями о спине электрона, спиновой части волновой функции, собственных и несобственных состояниях операторов, обменном взаимодействии и основными представлениями физики твердого тела.

## 2. Основное состояние антиферромагнетика

Упорядочение атомных магнитных моментов в твердых телах связано со спин-зависимым взаимодействием, энергия которого значительно превышает энергию дипольного взаимодействия спиновых магнитных моментов. Это — обменное взаимодействие, которое связано со спиновой степенью свободы электронов и принципом Паули, устанавливающим взаимосвязь спиновой и координатной частей волновой функции системы тождественных частиц. Энергия обменного взаимодействия определяет

ся кулоновским отталкиванием электронов и притяжением электронов к ядрам. Она зависит от перекрытия волновых функций электронов, локализованных на соседних узлах решетки. Обменное взаимодействие также может возникать через атомные орбитали немагнитных ионов, расположенных между магнитными ионами (так называемый косвенный обмен). В этом случае существенным обстоятельством является перекрытие волновых функций электронов двух магнитных ионов и электронов немагнитного иона. Рассмотрим задачу о магнитных ионах, расположенных в узлах кристаллической решетки диэлектрика и связанных обменным взаимодействием. Гамильтониан обменного взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i, j \rangle}^N J \hat{S}_i \hat{S}_j . \quad (2.1)$$

Угловые скобки  $\langle i, j \rangle$  означают здесь, что при суммировании каждая пара спинов берется только один раз. Этот гамильтониан получил название "гамильтониан Гейзенберга". Мы будем учитывать взаимодействие только ближайших соседей. При малом перекрытии волновых функций это приближение является оправданным. Для простоты, если не оговорено иначе, будем считать обменный интеграл  $J$  одинаковым для всех ближайших соседей магнитного иона. Знак обменного интеграла может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от вида перекрывающихся волновых функций и реализации электростатического потенциала.

Для  $J < 0$  (ферромагнитный обмен) волновая функция основного состояния соответствует максимальному значению проекции спина на всех узлах кристаллической решетки, например, для спинов  $S = 1/2$ , спиновая часть волновой функции имеет вид

$$|\dots \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots\rangle \quad (2.2)$$

Чтобы убедиться, что эта волновая функция является собственной, представим гамильтониан (2.1) с помощью спиновых операторов  $\hat{S}_i^+ = \hat{S}_i^x + i\hat{S}_i^y$  и  $\hat{S}_i^- = \hat{S}_i^x - i\hat{S}_i^y$ . Первый оператор повышает, а второй понижает на единицу проекцию спина на узле решетки, соответствующем индексу  $i$ . Однако если в данном состоянии проекция спина имеет максималь-

ное (или минимальное) значение  $S_z = S$  (или  $S_z = -S$ ), то действие оператора  $\hat{S}_i^+$  (или  $\hat{S}_i^-$ ) сводится к умножению на ноль. Итак,

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i, j \rangle}^N J [\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{1}{2} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+)] . \quad (2.3)$$

Применение оператора  $\sum J \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$  умножает волновую функцию (2.2) на  $-\frac{1}{2}|J|NzS^2$ , а остальные слагаемые (2.3) дают ноль. Здесь  $N$  — полное число узлов решетки, содержащих магнитные ионы,  $z$  — число ближайших соседей магнитного иона. Таким образом, упомянутое состояние с максимальной проекцией спина на каждом узле является собственным, с минимальной возможной энергией

$$E_0 = -\frac{1}{2}|J|NzS^2 . \quad (2.4)$$

В данном случае ферромагнитного обмена квантовое основное состояние соответствует классическому (то есть решению задачи с тем же гамильтонианом, в котором все операторы были бы заменены на соответствующие средние величины).

Рассмотрим теперь менее тривиальный случай антиферромагнитного обменного взаимодействия, то есть  $J > 0$ . Естественно предположить, что в основном состоянии волновая функция будет иметь вид, когда проекции спинов на узлах имеют максимальное по модулю значение, но знак их чередуется при переходе к соседнему узлу решетки. Это состояние соответствует минимуму энергии в классической модели и называется состоянием Нееля. Для случая одномерной спиновой цепочки неелевская волновая функция представляется с помощью одночастичных волновых функций таким образом:

$$|\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots\rangle \quad (2.5)$$

Средняя энергия неелевского состояния совпадает с приведенной выше энергией ферромагнитного состояния  $E_0$ .

Однако в этом случае действие слагаемых гамильтониана (2.3), содержащих операторы  $\hat{S}_i^+$ ,  $\hat{S}_i^-$ , уже не на всех узлах решетки дает ноль, и неелевское состояние искажается при действии оператора (2.3), то есть

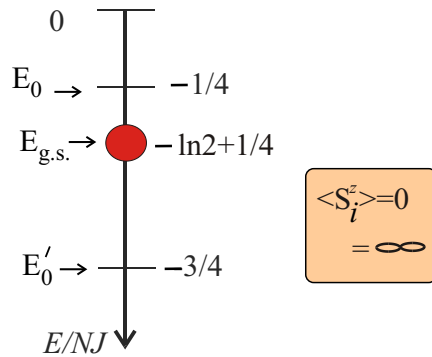


Рис. 2.1. Обменная энергия различных состояний цепочки спинов  $S = 1/2$

не является собственным состоянием гамильтониана Гейзенберга. Таким образом, наше предположение о виде волновой функции основного состояния (2.5) оказалось неверным. В случае антиферромагнитного обменного взаимодействия решение квантовой задачи должно быть более сложным.

Прогресс в понимании свойств и структуры основного состояния диэлектрических кристаллов с антиферромагнитным обменом был достигнут как с помощью эксперимента, так и в теоретических работах.

Эксперименты показали, что во многих магнитных диэлектриках поведение магнитной восприимчивости и кривых намагничивания соответствует в основном классической модели антиферромагнетика, то есть упорядочению неелевского типа (см., например, [1, 2]). Исследования дифракции нейтронов в магнитных кристаллах показали удвоение периода магнитной структуры при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Этот результат доказывает непосредственно, что в магнитной структуре антиферромагнетика знак среднего магнитного момента на узлах кристаллической решетки чередуется в шахматном порядке. Однако абсолютная величина этого магнитного момента оказывается меньше величины  $g\mu_B S$ , то есть происходит уменьшение (так называемая "редукция") спина по сравнению с неелевским состоянием. Редукция спина относительно мала в трехмерных антиферромагнетиках (когда магнитные ионы имеют ближайших магнитных соседей в трех направлениях)

и оказывается весьма значительной для магнитных систем, содержащих в своей структуре одномерные спиновые цепочки. В таких антиферромагнетиках спины расположены на части узлов решетки в виде цепочек, то есть так, что обменный интеграл в цепочке значительно превосходит обменный интеграл для соседних спинов из разных цепочек. Если межцепочечное взаимодействие значительно меньше внутрицепочечного, то упорядочение отсутствует вплоть до самых низких температур, то есть редукция спина достигает 100 процентов.

### 3. Цепочка спинов $S = 1/2$

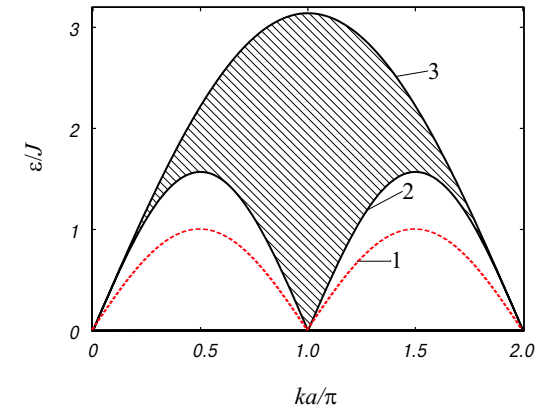


Рис. 3.1. Континуум возбуждений цепочки спинов  $S = 1/2$ . Линии: 1— классическая теория спиновых волн (формула 3.4), 2 — по формуле (3.2), 3 — по формуле (3.3)

Решение задачи Гейзенберга (2.1) для цепочки спинов  $S = 1/2$  было получено на основе процедуры, предложенной Г. Бете для построения волновой функции основного состояния [3]. Это — одно из немногих известных решений задачи Гейзенберга для многочастичной системы с антиферромагнитным обменом. Построение волновой функции с помощью "анзаца Бете" описано в курсах теории магнетизма (например в книге Маттиса [4]). Опишем свойства основного состояния цепочки спинов  $S = 1/2$ , полученные на основе решения Бете.

1. Основное состояние неупорядочено, то есть среднее значение проек-

ции спина на узле равно нулю:

$$\langle S_i^z \rangle = 0.$$

2. Спин-спиновые корреляции антиферромагнитны и затухают степенным образом:

$$\langle S_i^z S_{i+k}^z \rangle \propto (-1)^k / k,$$

то есть радиус корреляции бесконечен. Пользуясь терминологией теории фазовых переходов, можно сказать, что цепочка спинов  $S = 1/2$  при  $T = 0$  находится в критической точке перехода в антиферромагнитное состояние: радиус корреляции уже обратился в бесконечность, но дальнего порядка еще нет.

3. Энергия основного состояния вычислена Л. Хультенем в 1938 году [5]:

$$E_{g.s.} = -JN(\ln 2 - 1/4). \quad (3.1)$$

Эта энергия ниже энергии нееевского состояния  $E_0$  и выше энергии  $E_0' = -3/4JN$  классических моментов величины  $S_{eff} = \sqrt{\langle S^2 \rangle} = \sqrt{S(S+1)}$ . Результат (3.1) показывает, что в неупорядоченном состоянии, из-за квантовых флуктуаций, соседний спин может обладать большей средней проекцией на направление данного спина, чем в ситуации, когда проекции спинов фиксированы и равны  $\pm 1/2$ . Соотношение описанных выше обменных энергий спиновой цепочки с антиферромагнитным обменом представлено на диаграмме рис. 2.1.

4. Спектр возбуждений является бесщелевым континуумом (рис. 3.1). Минимальные энергии, соответствующие определенным значениям волнового вектора, то есть нижняя граница континуума, были рассчитаны точно Ж. де Клуазо и Д. Пирсоном [6]:

$$\varepsilon_{low}(k) = \frac{\pi J}{2} |\sin(ka)|. \quad (3.2)$$

Позднее было показано [7], что верхняя граница континуума соответствует двухчастичным возбуждениям:

$$\varepsilon_{high}(k) = 2\varepsilon_{low}(k/2) = \pi J |\sin(ka/2)|. \quad (3.3)$$

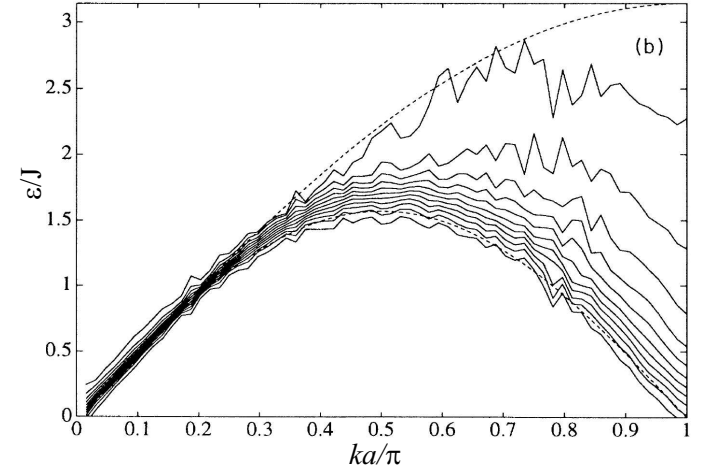


Рис. 3.2. Спектр возбуждений цепочки спинов  $S = 1/2$ . Плотность сплошных линий соответствует нормированной спектральной плотности [8]. Пунктирные линии — границы континуума согласно формулам (3.2), (3.3)

Наличие континуума возбуждений отличает спектр возбуждений квантовой спиновой цепочки от спектра трехмерного антиферромагнетика, в котором каждому значению волнового вектора соответствует только одно значение энергии. Эксперимент показывает, что в трехмерных антиферромагнитных системах спектр спиновых волн близок к рассчитанному в приближении молекулярного поля (то есть при замене операторов средними значениями соответствующих величин). Приближение теории молекулярного поля для цепочки спинов  $S = 1/2$  дает (см., например, [1]):

$$\varepsilon_{sw}(k) = J \sin(ka/2). \quad (3.4)$$

Спектр, рассчитанный в теории молекулярного поля, получен в предположении малых углов отклонения упорядоченной компоненты спина от равновесного направления. Для квантовой спиновой цепочки основное состояние неупорядочено и углы спиновых отклонений велики уже в основном состоянии.

Отметим, что ширина континуума при малых  $k$  стремится к нулю,

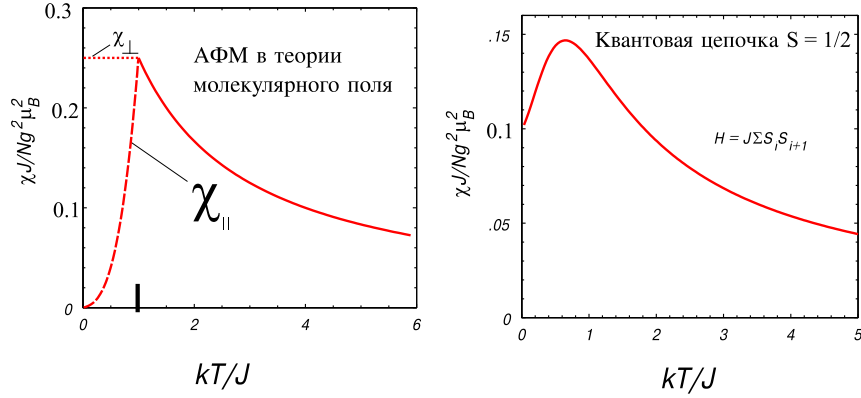


Рис. 3.3. Температурные зависимости восприимчивости антиферромагнетика (слева) и цепочки спинов  $S = 1/2$  (справа). Для восприимчивости антиферромагнетика приведена качественная зависимость в приближении молекулярного поля. Кривая восприимчивости квантовой спиновой цепочки проведена в соответствии с расчетом Боннер и Фишера [9]

то есть длинноволновые возбуждения, как и спиновые волны обычного антиферромагнетика, имеют большое время жизни и представляют собой собственные колебательные моды с высокой добротностью. Однако скорость  $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$  длинноволновых спиновых возбуждений больше скорости спиновых волн, вычисленной в классическом приближении (различие выражается множителем  $\pi/2$ ). Таким образом, спиновая цепочка, несмотря на отсутствие упорядочения, оказывается не только имеющей меньшую энергию, но еще и более "жесткой", чем неелевский антиферромагнетик. Континуум возбуждений характеризуется зависимостью спектральной плотности от частоты. Об определении и свойствах спектральной плотности см. Приложение 3.

Проиллюстрируем результаты "кабинетного" исследования континуума возбуждений с помощью результатов численного эксперимента, то есть результатов решения задачи Гейзенберга методом Монте-Карло. При этом подходе волновые функции и энергии состояний для конечной, но содержащей большое количество спинов цепочки, ищут в процессе численного моделирования релаксации

квантовой системы от некоторого начального состояния к равновесному состоянию при конечной температуре  $T$ . Температура  $T$  выбирается достаточно низкой, тогда состояние, задаваемое равновесной матрицей плотности, близко к состоянию, соответствующему данному значению энергии. На рисунке 3.2 изображен полученный С.В. Мешковым [8] спектр возбуждений цепочки, содержащей 64 спина  $S = 1/2$ . Спектральная плотность возбуждений изображена густотой сплошных линий, то есть область континуума — это область, занятая сплошными линиями. Здесь отчетливо видно существование континуума и хорошее соответствие границ континуума формулам (3.2, 3.3), представленным пунктирными линиями. Кроме того, данный численный эксперимент показывает, что спектральная плотность возбуждений максимальна вблизи нижней границы спектра возбуждений.

- Теперь сравним восприимчивость обычного антиферромагнетика и спиновой цепочки (см. рис. 3.3). При  $T > J/k_B$  в обоих случаях восприимчивость следует закону Кюри—Вейсса:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T+\theta)}. \quad (3.5)$$

В приближении молекулярного поля константа Кюри—Вейсса равна

$$\theta = \frac{4}{3} S(S+1) \frac{J}{k_B}, \quad (3.6)$$

то есть  $\theta = \frac{J}{k_B}$  для спина  $S = 1/2$ .

При охлаждении восприимчивость антиферромагнетика демонстрирует в точке Нееля излом, а ниже точки перехода появляется анизотропия восприимчивости — восприимчивость  $\chi_{||}$  по отношению к полю, параллельному оси упорядочения спинов, быстро уменьшается с температурой, стремясь к нулю при  $T \rightarrow 0$ , а "перпендикулярная" восприимчивость  $\chi_{\perp}$  мало меняется с температурой. Восприимчивость квантовых цепочек спинов  $S = 1/2$  была подробно изучена в работе Дж. Боннер и М. Фишера [9]. Они точно решали задачу для цепочек конечной длины (вплоть до  $N = 11$ ). Результаты, экстраполированные к бесконечной длине цепочки, показывают,

что восприимчивость имеет пологий максимум при  $T = 0.641J/k_B$ , а затем плавно убывает до значения  $\chi(0) = 0.10122g^2\mu_B^2/J$  на один спин. Восприимчивость цепочки в точке максимума равна  $\chi_{\max} = 0.14692g^2\mu_B^2/J$  на один спин. Значение восприимчивости спиновой цепочки при  $T = 0$  имеет тот же порядок величины, что и перпендикулярная восприимчивость антиферромагнетика, рассчитанная по теории молекулярного поля для  $S = 1/2$ :  $\chi_{mf} = 0.25g^2\mu_B^2/J$ .

В Приложении 2 к данному пособию приводится аппроксимационная формула для выражения зависимости восприимчивости спиновой цепочки от температуры.

#### 4. Отсутствие порядка в одномерном антиферромагнетике

Покажем, что отсутствие порядка в одномерном антиферромагнетике при  $T = 0$  является общим свойством и характерно не только для регулярных цепочек спинов  $S = 1/2$ . Этот результат получен Л.П. Питаевским и С. Стрингари [10], приводимое ниже рассуждение мы излагаем, следуя беседам с В.И. Марченко.

Допустим, что антиферромагнитное упорядочение (параметр порядка в виде вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  или вектора намагниченности подрешетки антиферромагнетика  $\mathbf{M}_0$ ) существует, тогда будут существовать спиновые возбуждения в виде спиновых волн антиферромагнетика, они обладают линейным спектром [1]:

$$\omega_k = \alpha k. \quad (4.1)$$

Эти возбуждения квантуются и при нуле температуры существуют в виде нулевых колебаний, их числа заполнения, как числа заполнения квантовых осцилляторов, равны  $n_k = 1/2$ . Вклад каждого из осцилляторов, характеризующихся волновым вектором  $\mathbf{k}$ , в полную энергию определяется изменением обменной энергии, которое возникает благодаря градиенту параметра порядка или градиенту угла  $\theta$  отклонения параметра порядка от оси квантования. Для малых углов отклонения полная энергия пропорциональна квадрату градиента угла  $\theta_k$ , так как линейный член отсутствует в силу инвариантности задачи по отношению к знаку градиента:

$$\delta E \propto (\nabla\theta_k)^2 \propto k^2\theta_k^2. \quad (4.2)$$

С другой стороны, изменение энергии определяется числом квантов нормальных колебаний:

$$\delta E_k = \varepsilon_k n_k. \quad (4.3)$$

Отсюда для угла отклонения параметра порядка получим

$$\theta_k^2 \propto \varepsilon_k n_k / k^2 \propto n_k / k \propto 1/k. \quad (4.4)$$

Наконец, учитывая, что уменьшение параметра порядка пропорционально квадрату угла отклонения, и суммируя вклады в уменьшение от возбуждения различных волновых мод, получим

$$|\delta \mathbf{M}_0| \propto \int_k \theta^2 dk \propto \int_k dk/k \rightarrow \infty. \quad (4.5)$$

Последний интеграл расходится на малых  $k$ , что означает разрушение параметра порядка нулевыми колебаниями. Отметим, что в случае ферромагнитного обмена закон дисперсии магнонов квадратичен и указанной расходимости не будет, что находится в соответствии с полученным выше результатом об упорядоченном основном состоянии ферромагнитной цепочки. Расходимость исчезнет также при переходе к двумерным или трехмерным спиновым системам.

Отметим здесь еще утверждение, касающееся конечных температур. *В одномерных и двумерных системах для гейзенберговских систем антиферромагнитный или ферромагнитный тип упорядочения при ненулевой температуре невозможен (теорема Мермина-Вагнера, см., например, [4]).* Это утверждение, однако, становится несправедливым при наличии анизотропии.

#### 5. Цепочка спинов $S = 1$

Спустя примерно полвека после получения результатов Бете о квантовых свойствах цепочки спинов  $S = 1/2$ , Ф.Д.М. Халдейн с помощью теоретико-полевых методов пришел к выводу о существенных различиях свойств цепочек целых и полуцелых спинов [11]. А именно, им было предсказано наличие цели обменной природы в спектре возбуждений цепочки спинов  $S = 1$  и цепочек с другими целыми значениями спина. Аналитической процедуры, подобной "анзацу Бете", в данном случае до сих пор не существует. Не вдаваясь в подробности теории Халдейна,

заметим, что различие свойств спинов  $S = 1$  и  $S = 1/2$  состоит, в частности, в том, что для спина  $S = 1$  возможно значение проекции, равной нулю, в то время как для  $S = 1/2$  нулевая проекция запрещена. Имея в виду это отличие, можно на качественном уровне проследить отличие в свойствах основного состояния цепочек со спином  $S = 1/2$  и  $S = 1$ .

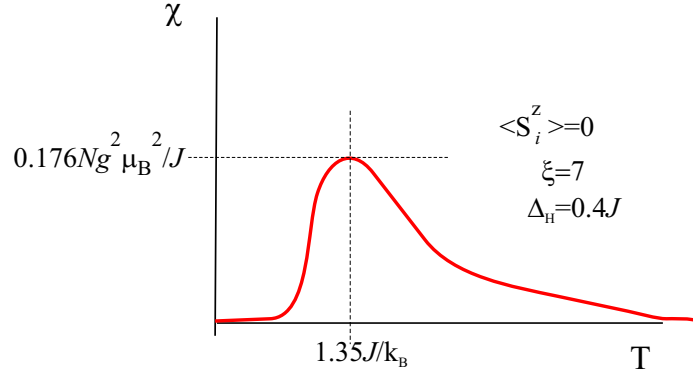


Рис. 5.1. Схематическое изображение температурной зависимости восприимчивости цепочки спинов  $S = 1$ . Масштаб по горизонтальной оси искажен. Численные значения максимальной восприимчивости и температуры максимума получены в диссертации Венга (C.Y. Weng) и приводятся по обзору [15]

Неелевская волновая функция, как мы видели, не является собственной для нашей задачи. Будем подбирать волновую функцию, соответствующую более энергетически выгодной спиновой конфигурации (см., например, [8]). При построении пробных волновых функций используем линейные комбинации функций с определенными значениями спиновых проекций на узлах цепочки. При этом, поскольку неелевская функция не подходит, нам придется использовать функции, в которых на узлах цепочки встречаются не только значения  $S_z = \pm 1$ , но и значения  $S_z = 0$ , например, такие:

$$|\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow 0 \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow 0 \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots\rangle \quad (5.1)$$

Корреляция спинов, обусловленная обменным взаимодействием, не передается через узел с нулевой проекцией. Таким образом, можно предположить, что длина спин-спиновой корреляции будет конечной. Дей-

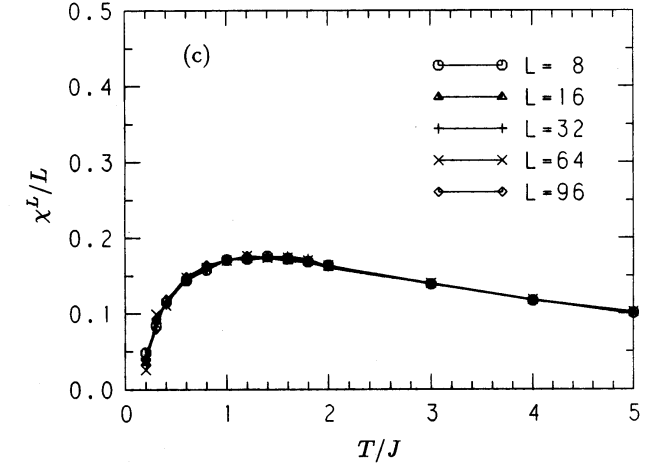


Рис. 5.2. Температурная зависимость восприимчивости конечных цепочек спинов  $S = 1$  [17], рассчитанная методом Монте-Карло

ствительно, расчеты, выполненные методом Монте-Карло [8, 12] и точной диагонализации гамильтониана для конечных цепочек [13], показали, что корреляции убывают экспоненциально на характерном расстоянии  $\xi \simeq 7a$ , где  $a$  — период расположения спинов в цепочке. Конечная длина корреляции  $\xi$  связана с наличием минимальной частоты в спектре возбуждений:  $\omega_{\min} \sim v/\xi$ , где  $v \simeq Ja/\hbar$  — скорость спиновых волн (аналогично минимальной частоте колебаний струны конечной длины). Полученное в численных экспериментах значение энергетической щели равно  $\Delta = 0.41 J$ . Таким образом, основные особенности цепочки спинов  $S = 1$  состоят в том, что она имеет неупорядоченное основное состояние ( $\langle S_i^z \rangle = 0$ ) с конечной длиной корреляции  $\xi$  и спектр возбуждений с энергетической щелью  $\Delta$ .

Энергия основного состояния, полученная в численных экспериментах [17], равна

$$E_{g.s.} = -1.4JN, \quad (5.2)$$

мы видим, что и в случае  $S = 1$  энергия основного состояния попадает



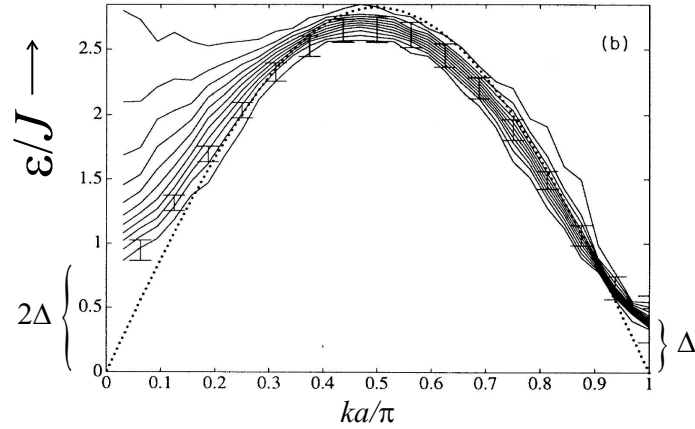


Рис. 5.3. Спектр возбуждений цепочки спинов  $S = 1$  [8]; рассчитанный методом Монте-Карло. Пунктир — квазиклассическая зависимость  $\varepsilon = 2\sqrt{S(S+1)}J \sin(ka)$  [16]

в интервал  $-JNS(S+1) < E_{g.s.} < -JNS^2$ .

Результаты расчета спектра методом Монте-Карло [8] изображены на рис. 5.3. Спектр возбуждений представляет собой континуум, ширина которого максимальна при  $k = 0$ , а минимальной энергией  $\Delta$  обладают возбуждения с  $k = \pi/a$ . Энергия возбуждений при  $k = 0$  вдвое превышает спиновую щель  $\Delta$ , что указывает на двухчастичный характер континуума.

Наличие энергетической щели имеет важное значение для наблюдаемых характеристик и магнитных свойств. Поскольку основное состояние синглетно, а все состояния с ненулевым магнитным моментом отделены щелью  $\Delta$ , то при низких температурах  $T < \Delta/k_B$  халдейновская цепочка, состоящая из магнитных атомов, должна стать немагнитной — восприимчивость "вымерзает" при  $T \rightarrow 0$  (см рис. 5.1). При низких температурах должна действовать асимптотика, отражающая щелевой характер спектра магнитных возбуждений, заполняющих зону, и описы-

вающая вымерзание восприимчивости [14]:

$$\chi(T) \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right). \quad (5.3)$$

При высоких температурах  $T > J/k_B$  поведение восприимчивости следует закону Кюри-Вейсса. В промежуточной области температур должен быть пологий максимум восприимчивости, характерный для области формирования ближних антиферромагнитных корреляций в одномерной системе. Зависимость, полученная Венгом с помощью экстраполяции высокотемпературного разложения, приведена в обзоре [15], для нее приводятся максимальное значение восприимчивости и температура, при которой имеется максимум восприимчивости. Эта зависимость не учитывает специфики основного состояния, однако дает правильные значения восприимчивости в промежуточной области температур. Качественное изображение зависимости восприимчивости от температуры для халдейновского магнетика приведено на рис. 5.1. Численный расчет восприимчивости халдейновской цепочки спинов  $S = 1$  выполнен методом Монте-Карло в работе [17]. Здесь получены зависимости восприимчивости от температуры для достаточно длинных конечных цепочек с циклическими граничными условиями. Результат расчетов приведен на рис. 5.2. Убедительно показано стремление восприимчивости к нулю при низкой температуре, а положение и величина максимума восприимчивости хорошо соответствует результатам Венга.

## 6. Альтернированные цепочки спинов $S = 1/2$

Опишем еще один вид спиновых цепочек, допускающих качественное понимание энергетического спектра и хорошо изученных теоретически и экспериментально. Рассмотрим вначале расположенные вдоль прямой пары спинов  $S = 1/2$ , такие, что обменный интеграл между спинами внутри пары равен  $2J$ , а между спинами различных пар равен нулю. В такой цепочке изолированных спиновых димеров основное состояние синглетно и немагнитно, первое возбужденное состояние есть триплет полного спина  $S_{tot} = 1$  и соответствует разрушению одного димера (переводу димера в магнитное состояние с  $S = 1$ ). Очевидно, что это возбужденное состояние отделено от основного щелью обменного происхождения  $\Delta = J$ . Эта тривиальная задача об изолированном димере будет иметь

отношение к многочастичным системам, если допустить взаимодействие между спинами различных димеров, то есть рассмотреть гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = J \sum_i [(1 - \delta) \hat{\mathbf{S}}_{2i-1} \hat{\mathbf{S}}_{2i} + (1 + \delta) \hat{\mathbf{S}}_{2i} \hat{\mathbf{S}}_{2i+1}] \quad (6.1)$$

Здесь  $0 \leq \delta \leq 1$ .

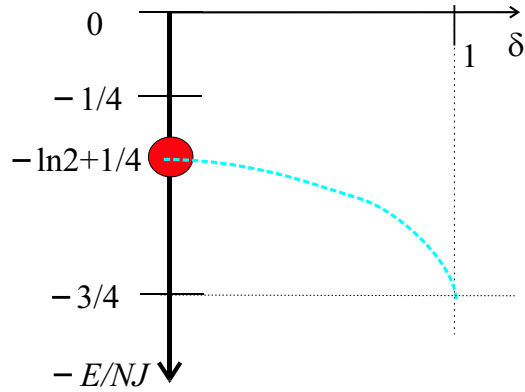


Рис. 6.1. Зависимость энергии основного состояния от параметра альтернирования для цепочки спинов  $S = 1/2$

В этой так называемой альтернированной цепочке обменный интеграл поочередно принимает значения  $J(1 \pm \delta)$ . Предельный случай  $\delta = 0$  соответствует регулярной цепочке, описанной в разделе 2. Второй предел  $\delta = 1$  соответствует изолированным димерам с энергией основного состояния  $-\frac{3}{4}JN$ . Средняя величина обменного интеграла равна  $J$  при всех  $\delta$ . Пример с изолированными димерами показывает наличие энергетической щели в спектре возбуждений такой цепочки. Естественно предположить, что при малом изменении гамильтониана, то есть при  $1 - \delta \ll 1$ , энергетическая щель также будет существовать, а при  $\delta \rightarrow 0$  щель должна обратиться в ноль, как в задаче о регулярной цепочке. Образование энергетической щели в слабо альтернированной цепочке исследовано Л.Н. Булаевским [18], он показал, что при малых  $\delta$  спиновая

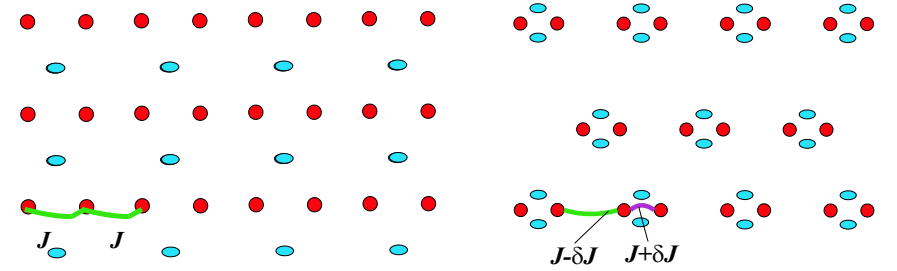


Рис. 6.2. Схематическое изображение спин-пайерлсовского перехода. Кружки изображают положения магнитных ионов, эллипсы — немагнитные ионы

щель линейна по параметру альтернирования:  $\Delta \simeq \delta J$ . В работе Даффи с соавторами [19] определена энергия основного состояния во всей допустимой области параметра  $\delta$ . При альтернировании цепочки энергия основного состояния плавно уменьшается от величины  $E_0$  до значения  $-\frac{3}{4}JN$  (см рис. 6.1).

Димеризация энергетически выгодна — обменная энергия альтернированной цепочки ниже, чем энергия регулярной цепочки при фиксированном значении средней величины обменного интеграла. Альтернирование может быть реализовано при модуляции межспинового расстояния в кристалле, когда атомы попарно сдвигаются и раздвигаются. Это происходит в некоторых магнитных структурах, когда одинаковые магнитные ионы занимают различные кристаллографические позиции и расстояние между ними принимает два значения. Однако такая модуляция может произойти и самопроизвольно. Теоретический расчет Л.Н. Булаевского [20] показывает, что понижение обменной энергии за счет димеризации  $\delta E_0 \propto \delta^2 \ln \delta$  превосходит проигрыш в упругой энергии при деформации решетки  $\delta E_{elastic} \propto \delta^2$ . Таким образом, открывается возможность фазового перехода в димеризованную спин-щелевую фазу с удвоением периода решетки. Такой фазовый переход получил название спин-пайерлсовского по аналогии с известным переходом Пайерлса из металлического в диэлектрическое состояние в одномерных проводниках. Переход Пайерлса также сопровождается удвоением периода решетки. Схематическое изображение спин-пайерлсовского перехода приведено на рис. 6.2. Отметим, что образование димеров в соседних спиновых

цепочках коррелировано и димеры расположены на правильной периодической трехмерной подрешетке.

В димеризованной фазе восприимчивость вымерзает при низких температурах вследствие возникновения спиновой щели, и кристалл оказывается немагнитным в слабых полях. Как и другие гейзенберговские спиновые цепочки с антиферромагнитным обменом, альтернированные цепочки спинов  $S = 1/2$  в основном состоянии неупорядочены:  $\langle S_i^z \rangle = 0$ . Длина корреляции в них конечна вследствие наличия спиновой щели.

## 7. Устойчивость неупорядоченных состояний. Квазиодномерные антиферромагнетики

Задача о спиновой цепочке с гамильтонианом (2.1) имеет чисто академический интерес, поскольку реальные цепочки магнитных ионов в кристаллах не изолированы, они взаимодействуют между собой, а также подвержены другим видам взаимодействий, например, воздействию кристаллической анизотропии. Поэтому весьма важным является вопрос об устойчивости неупорядоченных состояний гейзенберговских спиновых цепочек по отношению к малым возмущениям. Как было указано выше, основное состояние цепочки спинов  $S = 1/2$  является критическим при  $T = 0$ , то есть достаточно сколь угодно малого упорядочивающего воздействия (обмена в других измерениях), чтобы трехмерная система одномерных цепочек перешла в упорядоченное состояние. Оценим температуру такого упорядочения. Пусть обменный интеграл внутрицепочечного обмена равен  $J$ , а интеграл межцепочечного обмена равен  $J'$ , причем межцепочечный обмен слабый:  $J' \ll J$ . При абсолютном нуле длина корреляции в цепочке бесконечна. Для любой конечной температуры спин-спиновая длина корреляции  $\xi$  будет конечной. При низкой температуре  $T \ll J/k_B$  коррелированные области содержат большое число спинов. Энергия взаимодействия двух коррелированных областей из соседних цепочек порядка энергии обменного взаимодействия  $\xi/a$  пар спинов:  $J'S^2\xi/a$ . Это взаимодействие приводит к распространению корреляций во втором и третьем измерениях, то есть установлению трехмерного магнитного порядка. Для оценки температуры этого упорядочения, следуя теории молекулярного поля, будем считать энергию обменного взаимодействия коррелированных областей и тепловую энергию равны-

ми:

$$J'S^2\xi/a \sim k_B T_N. \quad (7.1)$$

Теперь оценим корреляционную длину, пользуясь стандартной процедурой статистической физики. При низкой температуре  $T \ll J/k_B$  угол  $\varphi$  отклонения соседних спинов от антипараллельной ориентации мал и определяется равенством соответствующего изменения обменной энергии и тепловой энергии:  $JS^2\varphi^2 \sim k_B T$ . При переходе от данного спина к соседнему и далее по цепочке угол  $\delta\varphi_{i0}$  отклонения спина в текущем узле решетки по отношению к опорному узлу совершает случайные блуждания с шагом  $\varphi$ :  $\delta\varphi_{i0} \sim \varphi\sqrt{i}$ . Таким образом, корреляция спинов будет потеряна при  $\delta\varphi_{i0} \sim 1$  на длине

$$\xi \sim aJS^2/k_B T_N. \quad (7.2)$$

Из соотношений (7.1) и (7.2) получаем оценку температуры Нееля для квазиодномерного магнетика

$$k_B T_N \sim S^2\sqrt{JJ'}. \quad (7.3)$$

Более точное рассмотрение температуры упорядочения квазиодномерного антиферромагнетика можно найти в работах [21, 22]. Эта температура значительно ниже температуры Нееля классического антиферромагнетика  $J/k_B$ . Таким образом, в реальных кристаллах, содержащих спиновые цепочки, основное неупорядоченное состояние с энергией (3.1) оказывается неустойчивым относительно образования трехмерной упорядоченной фазы при очень низкой температуре. Однако при температурах выше  $\sqrt{JJ'}/k_B$  спектры возбуждений и магнитная восприимчивость такого кристалла должны соответствовать описанным выше зависимостям для спиновых цепочек.

Приведенный в этом разделе вывод о неизбежном упорядочении за счет слабого межцепочечного обмена относится только к цепочкам, в которых длина корреляции в основном состоянии бесконечна. Примерами таких цепочек могут быть регулярные цепочки спинов  $S = 1/2$  (а также других полуцелых спинов) или квазиклассические цепочки спинов  $S \gg 1$ . Однако для цепочек спинов  $S = 1$  и альтернированных цепочек спинов  $S = 1/2$  длина корреляции в основном состоянии конечна, то есть беспорядок в них более сильный, чем в "критической" цепочке спинов  $S = 1/2$ . Из приведенного выше вывода для температуры Нееля в

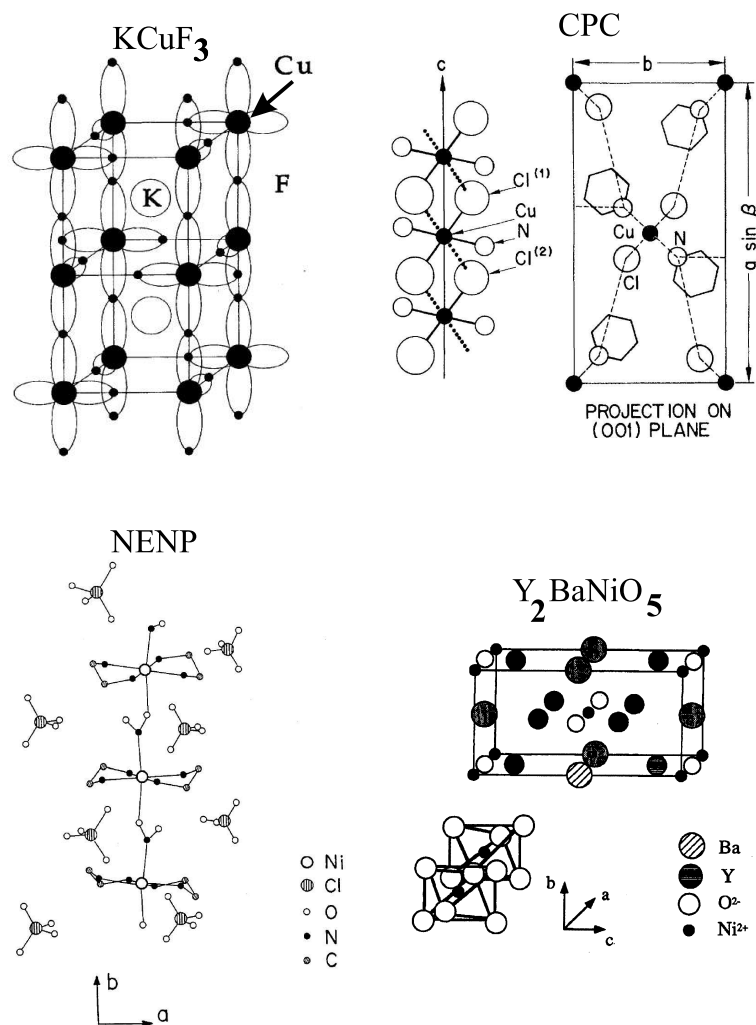


Рис. 7.1. Кристаллические структуры одномерных магнетиков, содержащих цепочки спинов  $S = 1/2$  (вверху) и цепочки спинов  $S = 1$  (внизу). Цитируется по работам [23] —  $\text{KCuF}_3$ ; [24] — CPC; [25] — NENP; [26] —  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$

квазиодномерном магнетике видно, что в случае спин-щелевых магнетиков, для магнитного упорядочения при абсолютном нуле будет необходима конечная величина межцепочечного обмена  $J'$ . Эти неупорядоченные состояния устойчивы по отношению к слабому межцепочечному обмену даже при  $T = 0$ .

## 8. Обзор экспериментальных результатов

### 8.1 Кристаллические структуры квазиодномерных магнетиков

В последние несколько десятилетий были синтезированы вещества, в кристаллической структуре которых магнитные ионы образуют цепочки вдоль одного из направлений, а в других направлениях разделены немагнитными ионами. Примеры цепочечных структур (так называемых одномерных магнетиков) приведены на рис. 7.1. В роли разделителей магнитных цепочек выступают органические или другие немагнитные комплексы, как в структуре  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)$  (сокращенное название CPC), изображенной на рис. 7.1 справа вверху или в структуре  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (сокращение NENP), изображенной на рис. 7.1 слева внизу. В структуре халдейновского магнетика  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  образование спиновых цепочек, вытянутых вдоль оси  $b$  (справа внизу), обеспечивается расположением немагнитных ионов Ba и Y, которые разделяют ионы никеля в направлениях, перпендикулярных оси  $b$ .

В некоторых кристаллах с цепочечной магнитной структурой выделенное направление сильного обмена обусловлено ориентацией орбиталей, то есть анизотропной структурой орбитальной части волновой функции, как в квазиодномерном антиферромагнетике  $\text{KCuF}_3$ . Цепочки спинов  $S = 1/2$  реализуются часто в соединениях, содержащих магнитные ионы двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ). В качестве магнитной основы халдейновских соединений обычно выступает ион никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , имеющий спин  $S = 1$  (конфигурация электронной оболочки  $3d^8$ ).

### 8.2 Магнетики, содержащие цепочки спинов $S = 1/2$

На рис. 7.2, 7.3, 7.4, 8.1 приведены зависимости восприимчивости от температуры для нескольких одномерных антиферромагнетиков, включая упомянутые выше магнетики  $\text{KCuF}_3$  и CPC. Эти соединения демонстри-

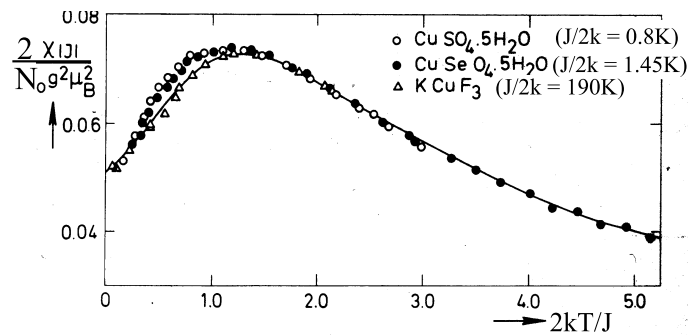


Рис. 7.2. Зависимость восприимчивости от температуры для нескольких соединений, содержащих цепочки спинов  $S = 1/2$ . Сплошная линия — теоретическая зависимость [9]. Рисунок из работы [15]

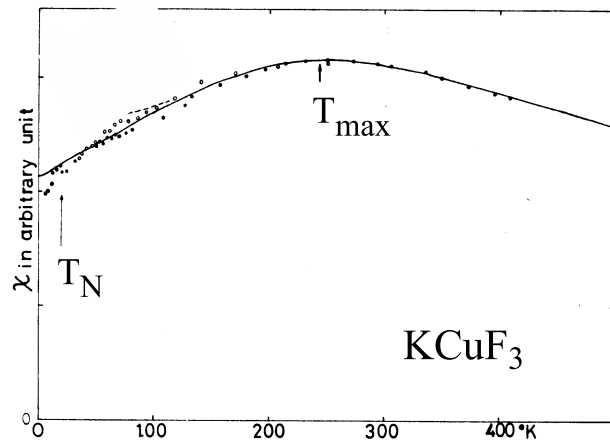


Рис. 7.3. Зависимость восприимчивости от температуры для квазиодномерного магнетика  $\text{KCuF}_3$ . Сплошная линия — теория [9] (использовано значение  $J = 380\text{K}$ ). Рисунок цитируется по [27]

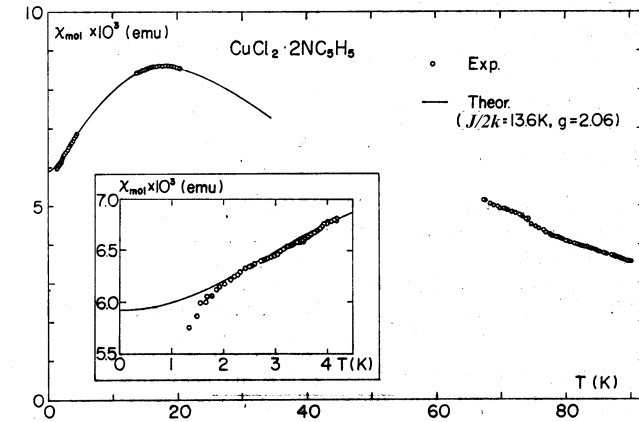


Рис. 7.4. Зависимость восприимчивости от температуры для соединения СРС. Сплошная линия — теория [9]. Рисунок цитируется по [28]

руют хорошее соответствие теоретической модели спиновой цепочки с антиферромагнитным гейзенберговским обменом и подчиняются закону Боннер—Фишера для изменения восприимчивости с температурой. При анализе экспериментальных данных всегда следует иметь в виду, в какой форме авторы записывают гамильтониан обменного взаимодействия. В некоторых работах (например, [8, 11, 26] и др.) используется форма (2.1), а в некоторых (например, [6, 9, 15] и др.) гамильтониан содержит еще множитель 2 (или  $-2$ ). Соответственно приводимое значение обменного интеграла для одного и того же вещества в двух разных работах может различаться в два раза, но это связано лишь с разной системой записи гамильтониана. В наших лекциях все экспериментальные данные и рисунки приведены к форме записи гамильтониана (2.1).

Соединение  $\text{KCuF}_3$  демонстрирует свойства квазиодномерного антиферромагнетика, то есть в области температур 40–400 К наблюдается поведение восприимчивости по кривой Боннер—Фишера, однако при температуре  $T_N = 39\text{K}$  происходит переход в трехмерную антиферромагнитную фазу. Изучение законов дисперсии спиновых волн в упорядоченной фазе позволяет определить соотношение межцепочечного и внутрицепочечного

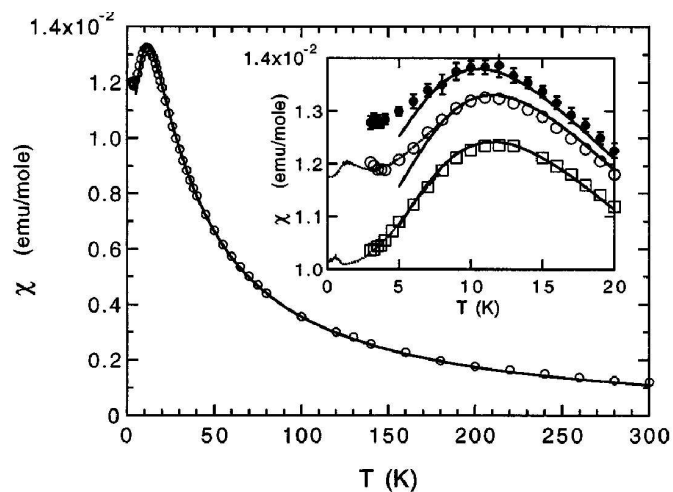


Рис. 8.1. Зависимость восприимчивости  $\chi_c$  от температуры для бензоата меди  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{D}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ . Сплошная линия — теория [9] (значение  $J = 1.57 \text{ meV}$ ). На вставке — восприимчивости  $\chi_a, \chi_b, \chi_c$ , измеренные при ориентации магнитного поля вдоль трех кристаллографических осей при низких температурах. Толстая сплошная линия — теория [9]; тонкая линия — эксперимент при температуре ниже 3 К. Рисунок из работы [29]

чечного обменных интегралов для  $\text{KCuF}_3$ :  $J'/J = 0.010 \pm 0.001$ . Оценка для температуры Нееля (7.3) находится в соответствии с наблюдаемым значением  $T_N$  и приведенным значением  $\frac{J'}{J}$ .

Для сравнения с одномерными и квазиодномерными магнетиками, описанными выше, на рис. 8.2 изображена зависимость  $\chi(T)$  для "классического" антиферромагнетика  $\text{MnF}_2$ .

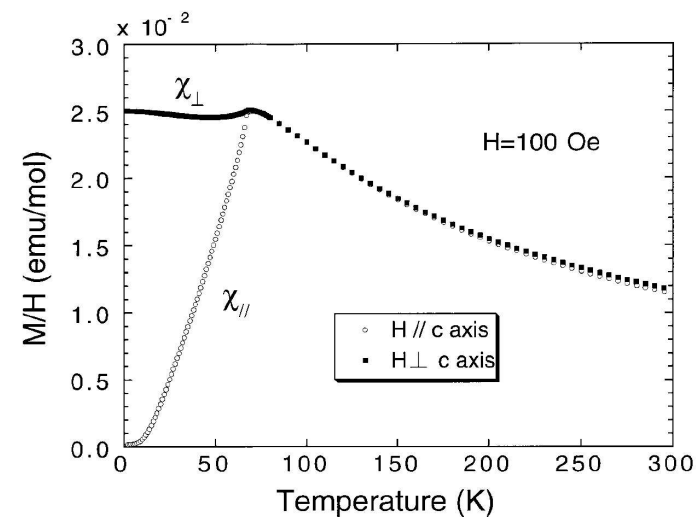


Рис. 8.2. Зависимость восприимчивости от температуры для традиционного антиферромагнетика  $\text{MnF}_2$ . Цитируется по [25]

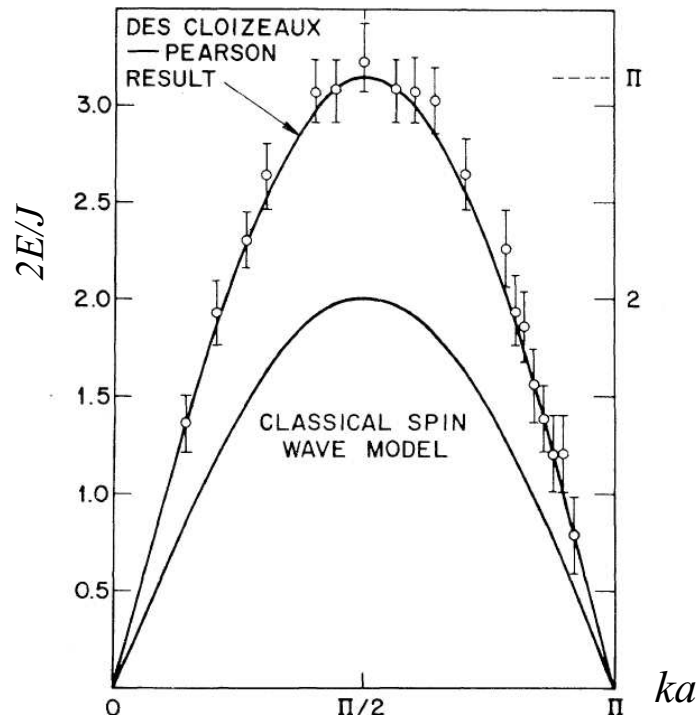


Рис. 8.3. Спектр спиновых возбуждений в соединении СРС. Экспериментальные точки соответствуют положению максимума спектральной плотности возбуждений. Сплошными линиями показаны теоретический результат для квантовой цепочки спинов  $S = 1/2$  (формула 3.2) и результат теории для классического антиферромагнетика. Рисунок цитируется по [24]

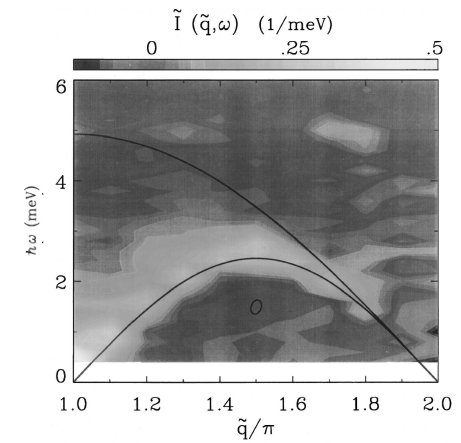


Рис. 8.4. Континуум возбуждений в бензоате меди  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{D}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  [29]. Сплошные линии — формулы (3.2, 3.3) с использованием значения  $J = 1.57 \text{ meV}$

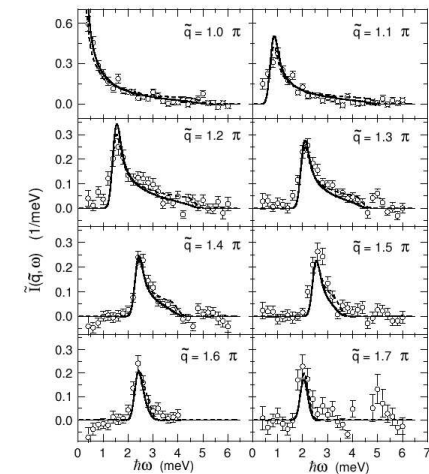


Рис. 8.5. Зависимости интенсивности неупругого рассеяния нейтронов от энергии при постоянных значениях переданного импульса в бензоате меди  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{D}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  [29]. Эта величина пропорциональна спектральной плотности возбуждений. Сплошная линия — теория [7], расчет проведен при  $J = 1.57 \text{ meV}$

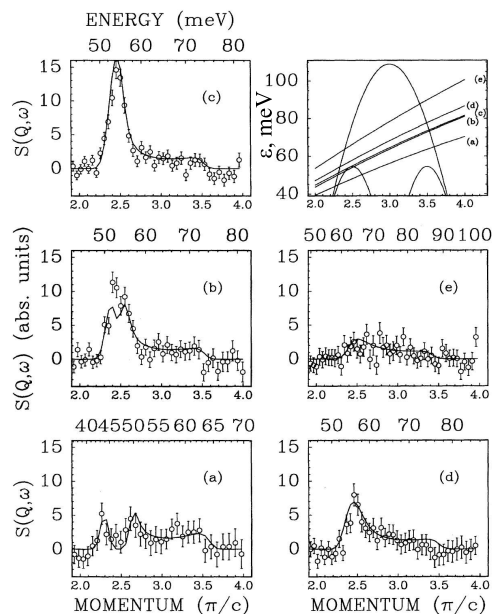


Рис. 8.6. Зависимости интенсивности неупругого рассеяния нейтронов от энергии (верхняя шкала) и переданного импульса (нижняя шкала) в квазиодномерном магнетике  $\text{KCuF}_3$ . [23] Сплошная линия — теория [7] (использовано значение  $J = 400 \text{ K}$ )

На рис. 8.3 приведен спектр спиновых возбуждений в соединении  $\text{SrS}$ , полученный в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Здесь показаны значения энергии, соответствующие максимуму сечения рассеяния нейтрона при данном значении переданного импульса, то есть закон дисперсии возбуждений с максимальным значением спектральной плотности. Измеренная зависимость энергии возбуждений от волнового вектора хорошо соответствует формуле де Клуаза—Пирсона (3.2) с значением  $J = 27.2 \text{ K}$ , определенным из статической восприимчивости с помощью соответствия кривой Боннер—Фишера.

Улучшение разрешающей способности и точности нейтронных измерений в последнее время позволило определить форму спектральной плотности и убедиться в том, что спектр возбуждений действительно имеет характер континуума. На рис. 8.4 изображены данные по изучению интенсивности потока нейтронов, рассеянных с передачей импульса  $q$  в бензоате меди. Количественные данные, иллюстрирующие спектральную структуру континуума (развертка по энергии при фиксированном переданном импульсе), показаны на рис. 8.5. Все сплошные кривые, описывающие спектральную плотность внутри континуума при разных значениях переданного импульса, зависят только от одного внешнего параметра — обменного интеграла, значение которого хорошо соответствует значению  $J = 1.57 \text{ meV}$ , определяемому из зависимости  $\chi(T)$  (см. рис. 8.1).

Аналогичные данные, но несколько в другой форме, получены для квазиодномерного магнетика  $\text{KCuF}_3$  при температуре  $T = 50 \text{ K}$ , то есть выше  $T_N$ . На рисунке 8.6 показаны зависимости сечения рассеяния нейтронов на спиновых возбуждениях от переданной энергии и волнового вектора. Верхняя правая панель рисунка показывает сечения континуума, которым соответствуют панели рисунка с экспериментальными данными. Наблюдается хорошее соответствие границ континуума и зависимостей спектральной плотности возбуждений от энергии и волнового вектора для одномерной цепочки спинов  $S = 1/2$  с обменным интегралом  $J = 394 \text{ K}$ .

Таким образом, экспериментальные данные, полученные на ряде соединений с цепочечной магнитной структурой, хорошо соответствуют описанным выше теоретическим представлениям для одномерной регулярной цепочки спинов  $S = 1/2$ . Восприимчивость демонстрирует по-



логий максимум и отсутствие фазовых переходов до температур, значительно ниже температуры максимума. Определенное из зависимости восприимчивости от температуры значение обменного интеграла соответствует значению обменного интеграла, описывающего максимальное и минимальное значения энергии возбуждений. Спектр возбуждений, измеренный с помощью неупругого рассеяния нейтронов, действительно является континуумом. Энергетический спектр располагается в области между энергиями  $\varepsilon_{high}(k) = \pi J |\sin(ka/2)|$  и  $\varepsilon_{low}(k) = \pi J/2 |\sin(ka)|$ . Спектр, полученный в эксперименте, является с хорошей точностью бесщелевым.

### 8.3 Экспериментальные исследования халдейновских магнетиков

Рассмотрим далее эксперименты в халдейновских системах. Большой объем экспериментальных данных получен для соединений, содержащих цепочки ионов никеля. На рисунках 8.7, 8.8 приведены зависимости восприимчивости от температуры для соединений NENP и  $Y_2BaNiO_5$ .

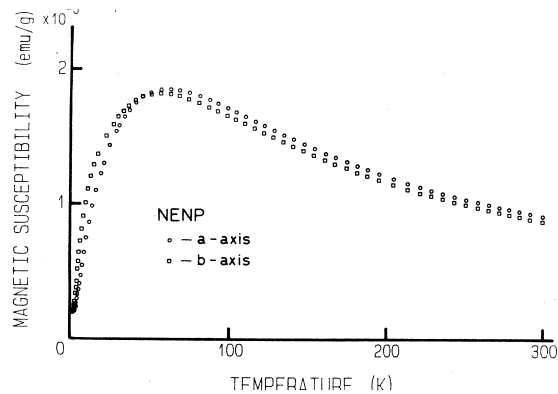


Рис. 8.7. Зависимость восприимчивости от температуры для халдейновского соединения NENP. Из работы [30]

Кроме максимума на кривой восприимчивости, соответствующего цепочечной природе этого магнетика, наблюдается еще и вымерзание восприимчивости при стремлении температуры к нулю, свидетельствующее о наличии щели в спектре спиновых возбуждений. Рост восприимчиво-

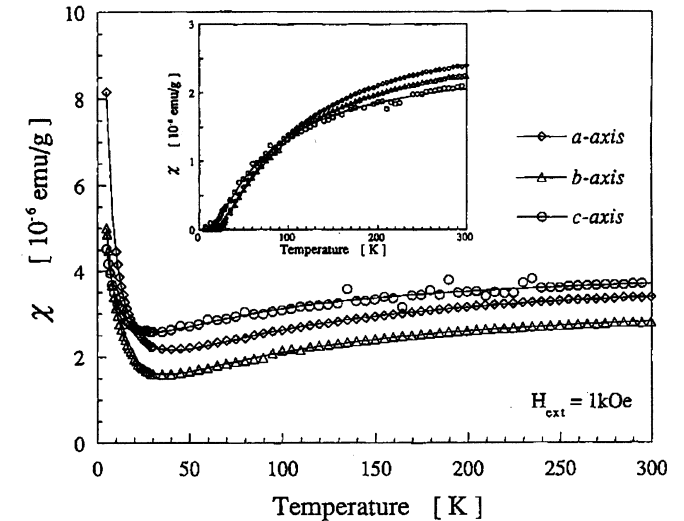


Рис. 8.8. Зависимость восприимчивости от температуры для халдейновского магнетика  $Y_2BaNiO_5$ . На вставке — восприимчивость после вычитания парамагнитного вклада дефектов. Из работы [31]

сти кристаллов  $Y_2BaNiO_5$  при низкой температуре связан с дефектами: как показали химические исследования, эти образцы содержат доли процента нестехиометрического кислорода, который приводит к тому, что небольшое количество ионов никеля приобретает заряд (+3), что нарушает однородность цепочек и приводит к появлению магнитных дефектов. Если вычесть парамагнитный вклад  $\chi_{para} \propto 1/(T + \Theta)$ , соответствующий концентрации дефектов, то, как видно из вставки к рисунку 8.8, оставшаяся часть восприимчивости демонстрирует характерное для спин-щелевых магнетиков вымерзание. Из показателя экспоненты вымерзания восприимчивости можно оценить величину энергетической щели в спектре магнитных возбуждений. Для кристаллов  $Y_2BaNiO_5$  эта оценка дает  $\Delta \sim 110$  K, для образцов NENP —  $\Delta \sim 13$  K. Измеренный с помощью неупругого рассеяния нейтронов спектр спиновых возбуждений свидетельствует о наличии щели в спектре. На рис. 8.10 и 8.11

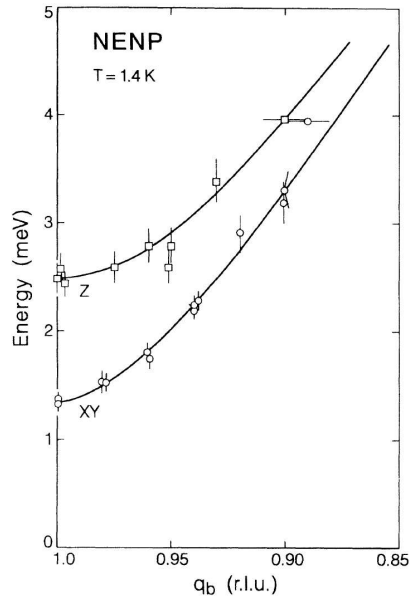


Рис. 8.9. Спектр спиновых возбуждений в соединении NENP, содержащем цепочки спинов  $S = 1$  [32]

видно, что минимальная энергия возбуждений реализуется при  $k = \pi/a$  и равна  $9.3 \text{ meV}$  (то есть примерно  $108 \text{ K}$ ) для кристаллов  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Таким образом, имеется хорошее соответствие величин  $\Delta$ , определенных из измерений магнитной восприимчивости и из нейтронных исследований. Отметим для ясности, что на рисунке 8.10 в качестве аргумента используется величина переданного импульса, измеренная в единицах периодов обратной решетки, то есть величина  $Q = 0.5$  или  $1.5$  соответствует импульсу возбуждения  $0.5 \cdot 2\pi/a = \pi/a$ . Величина обменного интеграла, определенная из измерений дисперсии магнитных возбуждений, составляет  $J = 280 \text{ K}$ . В соответствии с теорией величина щели должна быть  $0.4 J = 112 \text{ K}$ , что хорошо соответствует определенной из эксперимента величине  $108 \text{ K}$ .

Эксперименты по рассеянию нейтронов в кристаллах NENP показа-

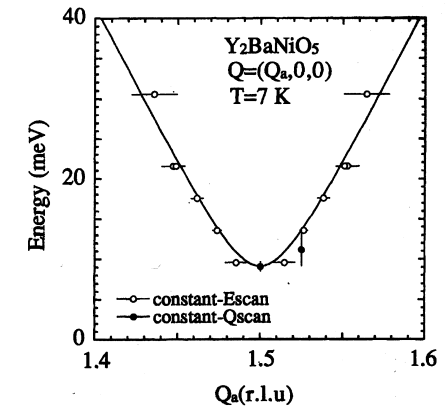


Рис. 8.10. Спектр спиновых возбуждений в соединении  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . [26]

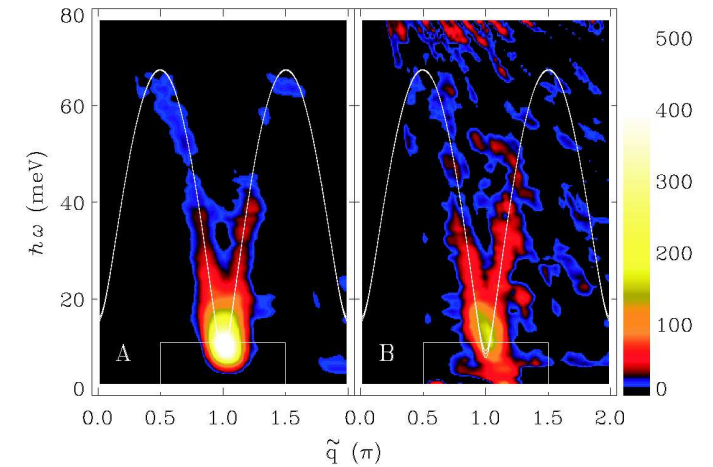


Рис. 8.11. Спектральная плотность спиновых возбуждений в соединении  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Левая панель — чистые монокристаллы, правая панель — допированный образец  $\text{Y}_{1.805}\text{Ca}_{0.095}\text{BaNiO}_5$  [33]

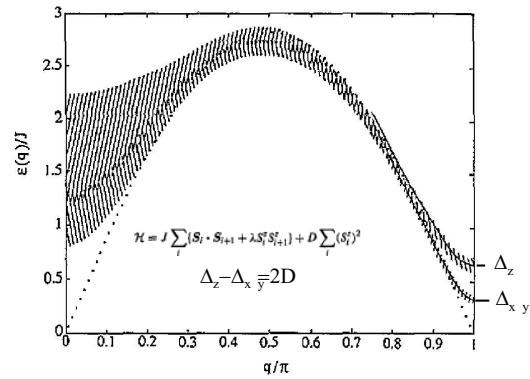


Рис. 8.12. Спектр халдейновского магнетика при учете кристаллической анизотропии [34]. Константа анизотропии  $D = 0.16J$

ли, что щель зависит от поляризации спиновых колебаний (см. рис 8.9). Для возбуждений, в которых колеблются компоненты спинов, параллельные кристаллографической оси  $b$ , щель равна  $\Delta_z = 2.5 \text{ meV} = 29 \text{ K}$ , а для возбуждений, поляризованных в перпендикулярной плоскости,  $\Delta_{xy} = 1.23 \text{ meV} = 14 \text{ K}$ . Зависимость щели от поляризации возбуждений связана с действием кристаллического поля, которое расщепляет спиновые подуровни триплетных возбуждений аналогично расщеплению спиновых подуровней спина  $S = 1$  в кристаллическом поле, описанному ниже. Спектр халдейновского магнетика в условиях действия анизотропии был рассчитан в работе [34] и показан на рис. 8.12.

При рассмотрении данных для кристаллов NENP следует иметь в виду, что в этой структуре расстояние между магнитными ионами вдоль цепочки равно половине периода решетки, поэтому условие  $k = \pi/a$  ( $a$  — период спиновой цепочки) выполняется, когда переданный нейтроном волновой вектор равен целому (а не половине, как в случае  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ !) числу векторов обратной решетки.

#### 8.4 Спин-пайерлсовский магнетик

В заключение обзора экспериментальных данных рассмотрим результаты исследования спин-пайерлсовского магнетика  $\text{CuGeO}_3$ . Магнитная структура этого соединения базируется на цепочках магнитных ионов

$\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S = 1/2$ .

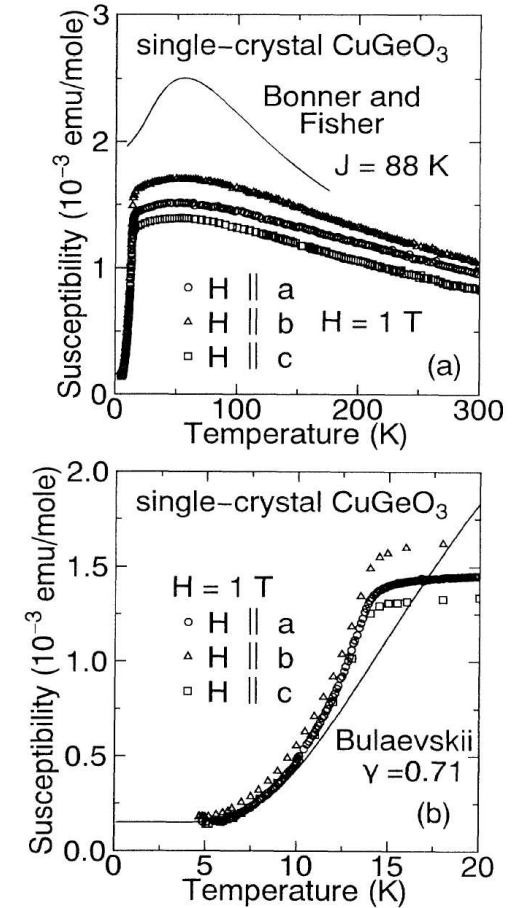


Рис. 8.13. Зависимость восприимчивости от температуры для спин-пайерлсовского соединения  $\text{CuGeO}_3$ , содержащего цепочки спинов  $S = 1/2$  [35]

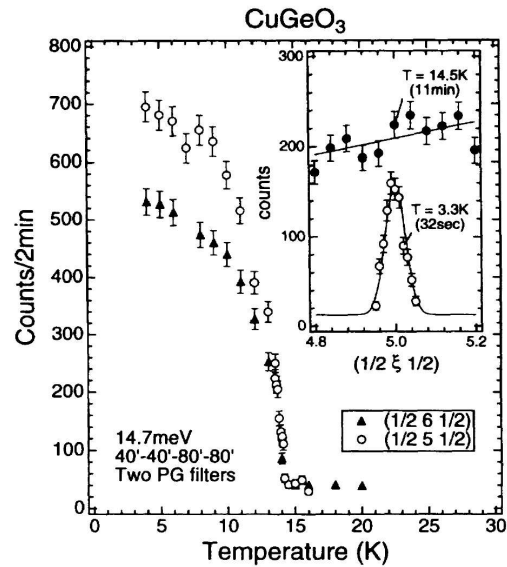


Рис. 8.14. Зависимость интенсивности брэгговских рефлексов дифракции нейтронов от температуры для спин-пайерлсовского соединения  $\text{CuGeO}_3$ . [36]

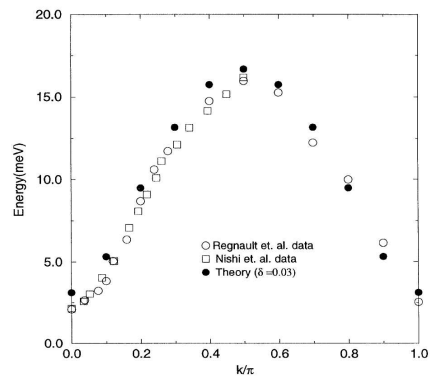


Рис. 8.15. Спектр спиновых возбуждений спин-пайерлсовского магнетика  $\text{CuGeO}_3$ . Рисунок приводится по работе [37]

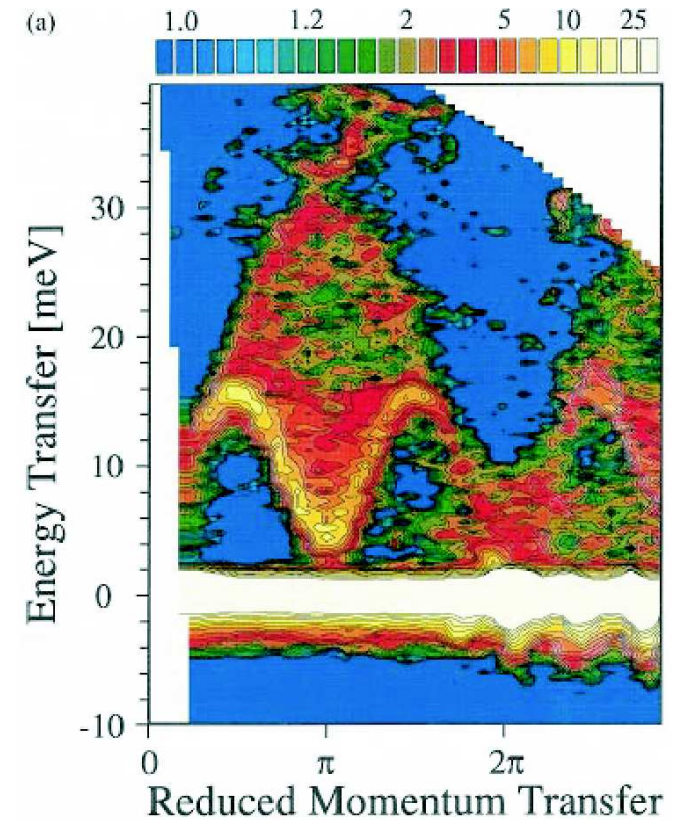


Рис. 8.16. Спектральная плотность спиновых возбуждений спин-пайерлсовского магнетика  $\text{CuGeO}_3$  (шкала спектральной плотности, изображаемой цветом, приведена сверху). Рисунок приводится по работе [38]

Кривая восприимчивости (рис. 8.13), демонстрирующая при достаточно высоких температурах поведение, характерное для антиферромагнитных цепочек (пологий максимум), при более низких температурах демонстрирует резкий излом, указывающий на фазовый переход при  $T = 14$  К. Исследование свойств кристаллической решетки показывает (см рис. 8.14) возникновение удвоения периода решетки, сопровождающее откры-

тие спиновой щели, обнаруженное в измерениях восприимчивости. Исследование неупругого рассеяния нейтронов показывает наличие щели  $\Delta = 2\text{meV}$  в спектре спиновых возбуждений (рис. 8.15). Отсутствие магнитного упорядочения подтверждается изотропностью восприимчивости и наличием континуума возбуждений. Спектральная плотность внутри этого континуума измерена в экспериментах по рассеянию нейтронов и изображена на рис. 8.16. В целом, за исключением щели в спектре, континуум оказывается аналогичным тому, что наблюдается в регулярных цепочках спинов  $S = 1/2$ . Обнаружение магнитного фазового перехода в спин-щелевое состояние, сопровождающееся удвоением периода решетки указывает на реализацию магнитоупругой неустойчивости с переходом спиновых цепочек в альтернированное состояние. Реализация такого состояния в классической физике была бы невозможна — в классическом пределе большого спина  $S \rightarrow \infty$  относительное различие квадратов проекции спина и квадрата модуля спина стремится к нулю, и область энергий, в которой заметен выигрыш в энергии димеризованной фазы, сужается до нуля.

Межцепочечное взаимодействие в спин-пайерсовском магнетике  $\text{CuGeO}_3$  составляет  $J' = 0.1J$  и, если бы не произошел спин-пайерсовский переход при температуре 14 К, этот кристалл упорядочился бы антиферромагнитным образом при температуре порядка 10 К. Однако, после открывания спиновой щели  $\Delta(0) = 25$  К квантово-разупорядоченная спин-пайерсовская фаза становится более энергетически выгодной. Кроме того, она устойчива и выживает под воздействием возмущения, создаваемого межцепочечным обменом.

## 9. Дефекты в спин-щелевых магнетиках

### 9.1 Описание проблемы

Примесные ионы в кристаллах могут занимать положения "внедрения", если они занимают позиции между узлами кристаллической решетки основной матрицы или "замещения", если примесный ион становится в один из узлов основной кристаллической решетки на место определенного иона. Примеси замещения должны иметь близкую к иону матрицы структуру валентной оболочки и близкое значение ионного радиуса. Введение немагнитных примесей замещения магнитных ионов позволя-

ет получать так называемые "разбавленные" магнетики. При магнитном разбавлении одномерных магнетиков мы получим определенное количество "магнитных" обрывов спиновых цепочек. Крайние спины фрагментов спиновых цепочек имеют только один соседний спин и таким образом пространственная однородность спиновой цепочки будет нарушена. В качестве примесей, обрывающих спиновые цепочки ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ , применяется замещение на немагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Введение немагнитного иона на место магнитного приводит к обрыву спиновой цепочки и локальному нарушению синглетного состояния. В результате, как показывает анализ, вблизи примеси образуется область антиферромагнитно скоррелированных ненулевых средних проекций спина, то есть области локального антиферромагнитного порядка. Далее мы будем называть эти антиферромагнитные области кластерами. Спиновая структура таких кластеров была рассчитана для халдейновского магнетика методом Монте-Карло и показана на рис.9.1. Подчеркнем, что эти кластеры образованы спинами основной матрицы, средние значения проекции которых восстановлены из синглетного немагнитного фона обменным взаимодействием со спинами вблизи обрыва цепочки. Количество магнитных ионов в кластере порядка  $\xi/a$ , модуль средней проекции спина максимален вблизи конца цепочки и затухает при удалении вглубь цепочки. Кластер имеет ненулевой полный спин и полный магнитный момент. Формирование кластеров с локальным антиферромагнитным упорядочением в спин-пайерсовском магнетике с примесями рассмотрено в теоретической работе [39], где также предсказывается образование локального антиферромагнитного порядка в области рядом с дефектом, содержащей несколько десятков спинов.

Строго говоря, образование ненулевых средних значений проекций  $\langle S_i^z \rangle$  вблизи обрыва спиновой цепочки существует только для ненулевого полного спина фрагмента  $S_{tot}$  и в состоянии с ненулевой полной проекцией. Такие состояния являются основными для фрагментов цепочки, содержащих нечетное количество спинов. Фрагменты из четного количества спинов имеют в качестве основного состояния синглет. Однако для достаточно длинных фрагментов (с длиной, значительно превосходящей длину корреляции  $\xi$ ) обменная корреляция спинов, находящихся вблизи разных концов фрагмента нарушается сколь угодно малым взаимодействием или тепловыми флуктуациями, поэтому естественно вве-

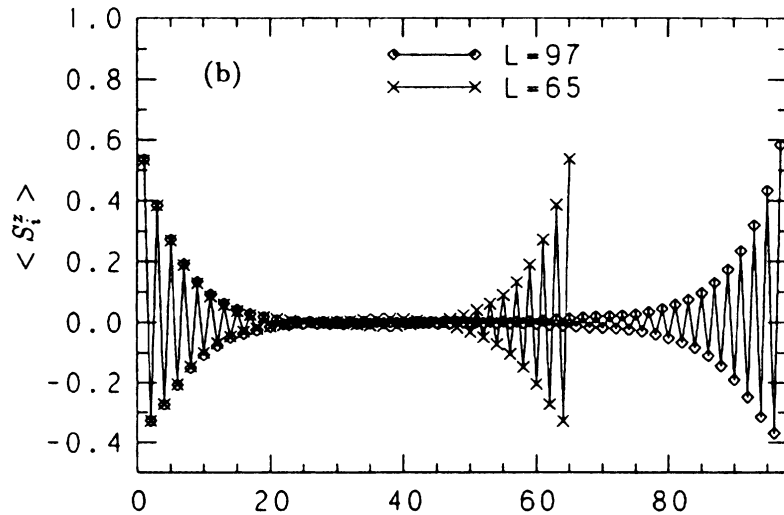


Рис. 9.1. Спиновая структура фрагмента халдейновской спиновой цепочки из нечетного количества спинов в состоянии с  $S_{tot}^z=1$ . Цитируется по [12]

сти понятие о спиновой степени свободы области, прилегающей к концу фрагмента. Реальные свойства этих областей по указанной причине не должны быть зависящими от полного количества спинов в фрагменте цепочки или от изменения числа спинов в длинном фрагменте на единицу. На рис. 9.1 изображены результаты моделирования для фрагментов цепочки спинов  $S = 1$ , содержащих нечетное количество спинов, и, следовательно, имеющих в основном состоянии полный спин 1. Представленные значения  $\langle S_i^z \rangle$  получены для состояния фрагментов, соответствующих  $S_{tot}^z=1$ .

Кроме того, возникновение кластеров приводит к необычному явлению — стимулированию дальнего антиферромагнитного порядка примесями, внедренными в спин-щелевую матрицу. Этот эффект был предсказан в работе [40], а затем был обнаружен в спин-пайерлсовском магнетике [41], халдейновском магнетике [42], и димерной спиновой системе [43]. Наведение магнитного порядка примесями (в том числе и немагнитны-

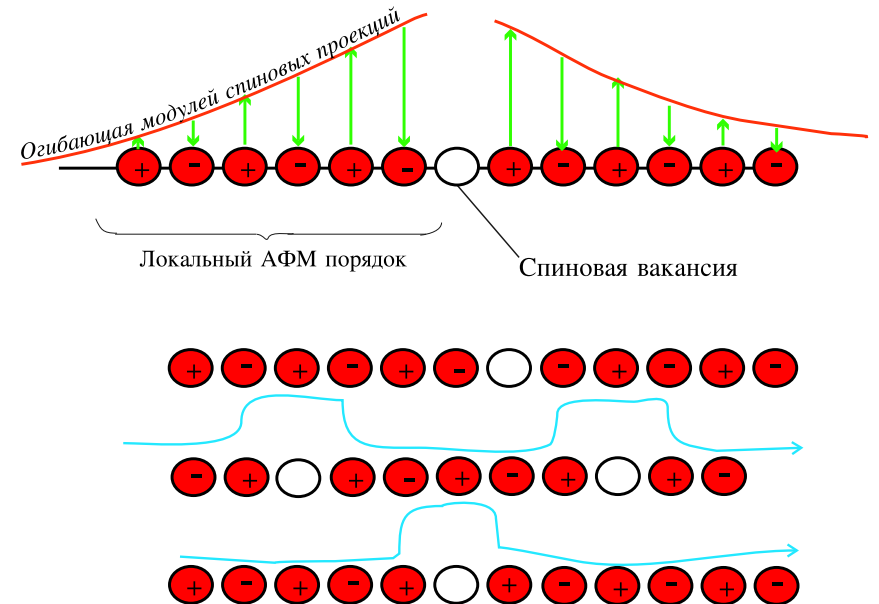


Рис. 9.2. Иллюстрация распространения локального антиферромагнитного порядка, образованного примесями, на весь образец. При движении вдоль сплошных линий сохраняется антиферромагнитная корреляция соседних спинов — соседями любого спина с положительной проекцией (+) являются спины с отрицательными проекциями (-). Знак проекции на узле решетки, несущем спин, может быть получен из знака проекции опорного спина с помощью "шахматного" алгоритма

ми) объясняется тем, что крылья спиновых кластеров перекрываются, а кластеры локального порядка в соседних цепочках коррелируются за счет слабого межцепочечного взаимодействия, и антиферромагнитный порядок распространяется на весь образец (см. рис 9.2). Параметр порядка оказывается при этом сильно неоднородным в пространстве. Подчеркнем, что для этого явления необходимо слабое межцепочечное взаимодействие (то есть слабая трехмерность магнитных взаимодействий, или, другими словами, магнитная "квазиодномерность" кристалла).

### 9.2 Эффективный спин обрыва цепочки в халдейновском магнетике.

Для халдейновского магнетика весьма интересной является проблема эффективного спина, возникающего при обрыве цепочки. Существует гипотеза об эффективном спине  $S = 1/2$ , возникающем вблизи обрыва цепочки [44]. Данная гипотеза наглядно иллюстрируется и подтверждается численным моделированием [12], см. рис. 9.1. Ненулевые средние значения проекций спинов в фрагменте цепочки спинов  $S = 1$  сосредотачиваются вблизи концов фрагмента, значения проекций спинов вблизи одного конца практически не зависят от состояния второго конца фрагмента (при достаточно длинной цепочке). Сумма проекций спинов, находящихся вблизи конца фрагмента, составляет  $\frac{1}{2}$ . В этом можно убедиться простым суммированием спиновых проекций, изображенных на рис. 9.1. Вдали от концов среднее значение проекции спина равно нулю. Точная диагонализация гамильтониана (1) для конечных цепочек спинов  $S = 1$  [13] показывает, что достаточно длинные фрагменты спиновых цепочек обладают двумя близкими уровнями энергии, один из которых синглетный, а второй — триплетный. Расстояние между этими уровнями мало по параметру  $\exp(-l/\xi)$ , где  $l$  — длина фрагмента. Таким образом, основное состояние длинного фрагмента (или двух концевых степеней свободы) четырехкратно вырождено, как у системы из двух спинов  $S = 1/2$ , то есть, длинный отрезок цепочки спинов  $S = 1$  оказывается эквивалентным двум степеням свободы со спином  $S = 1/2$ , как по величине спиновых проекций, так и по кратности вырождения.

Проблему эффективного спина удобно исследовать экспериментально методом магнитного резонанса. Спектр магнитного резонанса существенно зависит от эффективного спина магнитного объекта, поскольку уровни энергии расщепляются кристаллическим полем для спина  $S = 1$

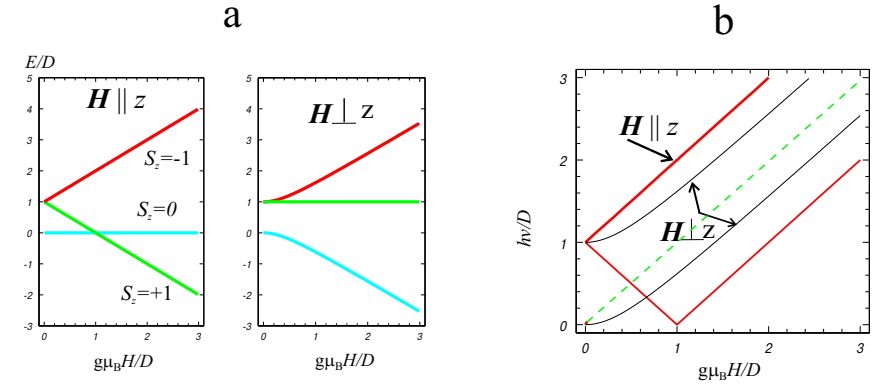


Рис. 9.3. а: уровни энергии спина  $S = 1$  в кристаллическом поле. б: частоты переходов, возбуждаемых радиочастотным полем. Пунктирная линия — частота перехода для спина  $S = 1/2$

и не расщепляются для  $S = 1/2$  ( см. рис. 9.3).

Действительно, рассмотрим взаимодействие магнитного иона, имеющего спин  $S = 1$  с кристаллическим полем, то есть кулоновским полем окружающих его ионов. Орбитальный момент испытывает в кристаллическом поле так называемое замораживание — вследствие нарушения осевой симметрии проекция орбитального момента перестает быть интегралом движения и среднее значение всех проекций орбитального момента равно нулю, в то время как квадрат орбитального момента сохраняет ненулевое значение (о замораживании орбитального момента см., например, Приложение М в книге Киттеля [1]). Таким образом, в кристаллах магнитный момент ионов переходных металлов в основном обусловлен спиновым магнитным моментом. Спин-орбитальное взаимодействие (его гамильтониан выражается оператором  $\mathcal{H}_{SL} = \lambda \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}}$ ), при учете по теории возмущений, дает поправки к энергии, квадратичные по  $S_z$ , и его действие обычно описывают слагаемым эффективного спинового гамильтониана (то есть гамильтониана, содержащего только спиновые переменные). Это слагаемое, очевидно, имеет вид  $DS_z^2$ . Параметр спинового гамильтониана  $D$  называется константой одноионной анизотропии, он зависит от константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и соответ-

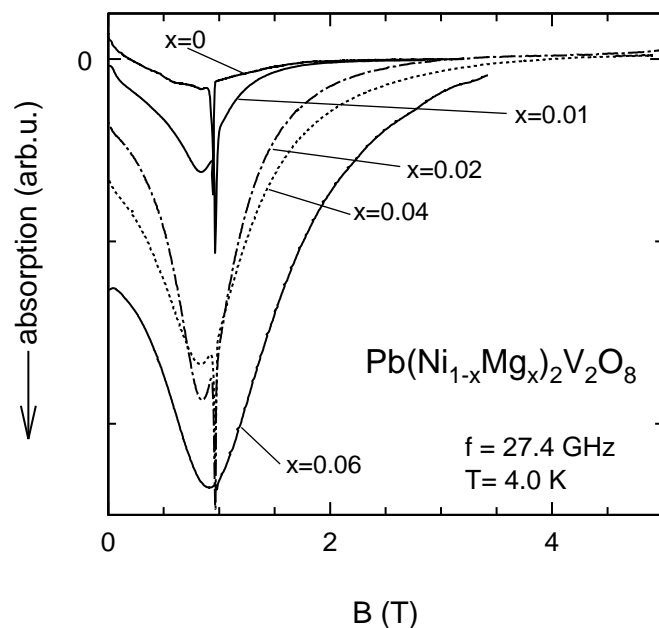


Рис. 9.4. Линии магнитного резонанса разбавленного халдейновского магнетика, нормированные на единицу массы [46]. Узкая линия при  $B = 0.98$  Т - метка дифинилпикрилгидразила:  $g = 2.0$

ствующих матричных элементов, входящих в теорию возмущения. Подробнее о спиновом гамильтониане см., например, книгу [45]. Очевидно, что действие кристаллической анизотропии с гамильтонианом вида  $DS_z^2$  расщепляет спиновые подуровни для магнитного иона со спином  $S = 1$  и не расщепляет их для спина  $S = 1/2$ . Поэтому спектры магнитного резонанса оказываются существенно различными для разных спинов магнитных ионов или для различных значений полного спина спиновых конгломератов. Зависимость резонансных частот от магнитного поля иллюстрируется на рис. 9.3. Спектр магнитного резонанса для комплекса с  $S = 1$  характеризуется ненулевой частотой в нулевом магнитном поле. Магнитный резонанс комплекса с  $S = 1/2$  происходит на частоте  $\omega = g\mu_B H/\hbar$ .

Таким образом, наблюдение магнитного резонанса свободных концов халдейновских цепочек представляет существенный интерес для определения эффективного спина конца цепочки. Первое наблюдение магнитного резонанса концов оборванных халдейновских цепочек проводилось при малом замещении ионов  $Ni^{2+}$  ионами  $Cu^{2+}$  в органическом соединении  $[Ni(C_2H_8N_2)_2(NO_2)]ClO_4$  (сокращенно NENP) [44]. Полученные спектры интерпретировались на основе модели трех связанных спинов: двух спинов на концах цепочек и спина примесного иона. Изучение магнитного резонанса диамагнитно-разбавленного халдейновского магнетика  $PbNi_2V_2O_8$  [46] дает возможность наблюдать сигнал свободных концов спиновых цепочек, а также проследить эффекты взаимодействия концов цепочек при изучении зависимости формы линии от концентрации. На рис. 9.4 показаны линии магнитного резонанса керамического (поликристаллического) образца халдейновского магнетика  $PbNi_2V_2O_8$ , в котором произведено замещение части магнитных ионов  $Ni^{2+}$  на немагнитные ионы  $Mg^{2+}$ . Видно, что допирование немагнитными ионами приводит к увеличению интенсивности магнитного резонанса.

Измерение подобных спектров в диапазоне частот 9–110 ГГц позволяет получить зависимость частоты парамагнитного резонанса от магнитного поля. Эта зависимость изображена на рисунке 9.5. Зависимость резонансной частоты от поля с хорошей точностью оказывается линейной, проходящей через начало координат. Эти данные свидетельствуют об отсутствии начального расщепления, превышающего 0.5 ГГц. При наличии расщепления в кристаллическом поле резонансные линии керамического образца превратились бы в протяженные полосы поглощения. Порядок величины ожидаемого расщепления в случае эффективного спина  $S = 1$  можно определить, воспользовавшись величиной  $D = -0.23$  meV, определенной из измерений спектра магнитных возбуждений в экспериментах по рассеянию нейтронов [47]. Приведенная величина константы одноионной анизотропии соответствует величине расщепления 56 ГГц. При таком расщеплении, как следует из рис. 9.3, мы должны были бы наблюдать в керамическом образце чрезвычайно широкую полосу поглощения, несовместимую с наблюдаемыми резонансными линиями, показанными на рис. 9.4. Таким образом, спектр парамагнитного резонанса с нулевой частотой в нулевом поле свидетельствует об эффективных спинах  $S = 1/2$ , возникающих на концах оборванных спиновых цепочек.



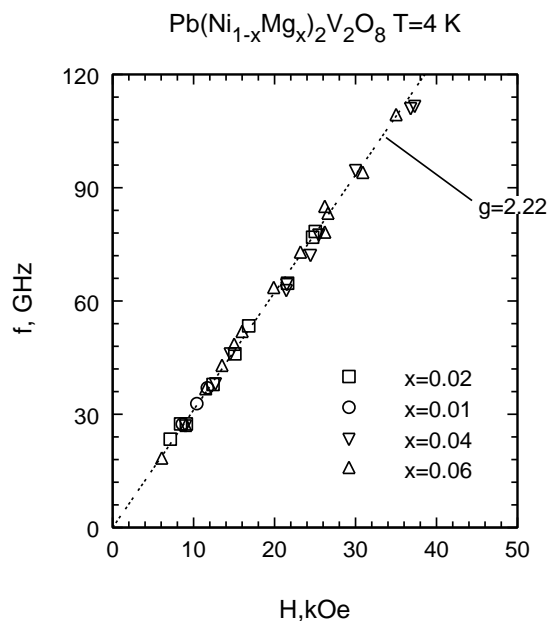


Рис. 9.5. Зависимость частоты спинового резонанса от магнитного поля керамических образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  в парамагнитной фазе ( $T = 5$  K) [46]

чек в  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Данные рис. 9.4 свидетельствуют также о значительном увеличении ширины линии при увеличении концентрации дефектов: ширина линии при  $x = 0.02$  на 0.5 Т больше, чем при  $x = 0.01$ . Такое значительное увеличение ширины линии не может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием (соответствующие локальные поля имеют порядок величины 0.01 Т). Принимая во внимание многоспиновый характер магнитных дефектов, это уширение линии можно связать со взаимным касанием кластеров и использовать для оценки размера кластера  $L$ . Учтем, что для немагнитного допирования касание кластеров происходит в фрагментах длиной  $2L$ , а средняя длина фрагмента равна  $a/x$ . Отсюда получим оценку размера кластера в  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ :  $L \sim 10a$ . Эта оценка хорошо согласуется с теоретическим значением длины спин-спиновой корреляции  $\xi$  в халдейновском магнетике.

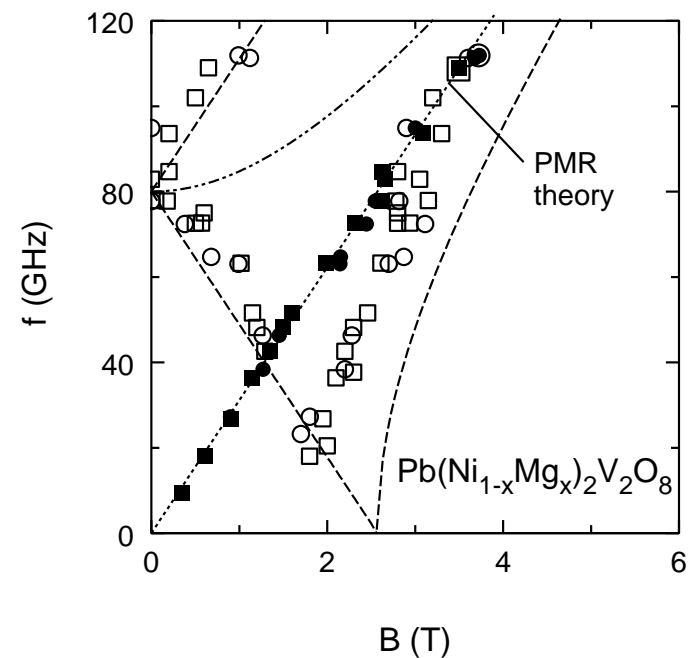


Рис. 9.6. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля керамических образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  в парамагнитной фазе ( $T = 5$  K, черные символы) и в упорядоченной фазе ( $T = 1.3$  K, незакрашенные символы) [46]

### 9.3 Исследование стимулированного дефектами магнитного упорядочения.

При понижении температуры в образцах с примесями происходит переход в антиферромагнитное состояние. Поскольку упорядочение возникает вследствие перекрытия крыльев кластеров, параметр порядка является сильно неоднородным.

Рассмотрим основные характеристики этого экзотического состояния — параметр порядка и температуру упорядочения, следуя представлению, развитым в [40]. В качестве параметра порядка будем рассматривать значение модуля проекции спина на узле, усредненное по времени и по

узлам решетки:  $|\langle S_i^z \rangle|$ . При малых концентрациях ( $x \ll a/\xi$ ) модуль проекции спина на узле  $|\langle S_i^z \rangle|$  имеет заметную величину (порядка  $S$ ) только вблизи примесей, в областях цепочек длиной порядка длины корреляции  $\xi$ . Отсюда получаем оценку

$$|\langle S_i^z \rangle| = x\xi/a. \quad (9.1)$$

Оценим теперь температуру упорядочения, следуя работе [40]. Взаимодействие динамически коррелированных областей (в которых происходят быстрые флуктуации спинов) в чистом спин-щелевом магнетике не приводит к упорядочению при слабом межцепочечном обмене, поскольку разупорядоченное состояние является более выгодным при  $J' \ll \Delta$ . Области локального антиферромагнитного порядка вблизи примесей, находящихся в соседних цепочках, однако, взаимодействуют посредством слабого межцепочечного обмена. Если в соседних цепочках рядом оказываются два кластера, их локальные параметры порядка коррелируются, так, что область когерентного антиферромагнитного порядка (с правильным чередованием знаков спиновых проекций в шахматном порядке) распространяется на два кластера. Учтем, что при взаимодействии коррелированной области с жестким локальным порядком из данной цепочки с соседней цепочкой, вероятность наличия упорядоченного кластера в соседней цепочке будет порядка  $x\xi/a$ . Тогда приравнявая среднюю энергию взаимодействия кластеров энергии тепловых флуктуаций, получаем для температуры индуцированного примесями антиферромагнитного упорядочения оценку

$$k_B T_N \simeq J' S^2 \left(\frac{\xi}{a}\right)^2 x. \quad (9.2)$$

Теперь рассмотрим эксперименты, позволяющие оценить параметр порядка и проследить зависимость температуры упорядочения от концентрации.

При охлаждении образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ниже температуры Нееля  $T_N$  ( $T_{N_{max}}=3.4$  К при  $x=0.04$ ) происходит трансформация линии магнитного резонансного поглощения в характерную для порошкового образца антиферромагнетика полосу поглощения (эволюция формы линии на различных частотах приведена на рис. 9.7). Края этой полосы со-

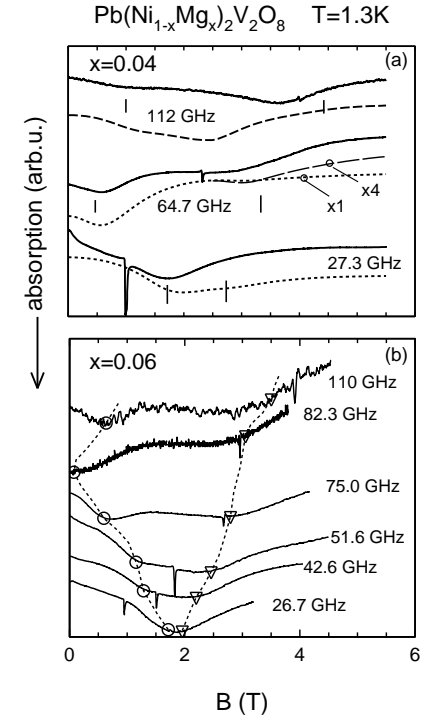


Рис. 9.7. Записи зависимостей поглощения микроволновой мощности на различных частотах от магнитного поля для керамических образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  в упорядоченной фазе ( $T = 1.3$  К) [46]. Символами, соединенными пунктирной линией, обозначены края полосы поглощения

ответствуют частотам антиферромагнитного резонанса для рациональных направлений магнитного поля. Из величин магнитных полей, в которых наблюдаются края полосы резонансного поглощения, был определен спектр частот антиферромагнитного резонанса (АФМР) для различных направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей. Зависимость резонансных частот АФМР от магнитного поля показана на рис. 9.6, она качественно соответствует спектру резонансных частот антиферромагнетика с анизотропией типа "легкая ось". По этим

данным, в частности, можно определить щель в спектре магнитного резонанса  $\omega_0/2\pi = 80$  GHz. В приближении молекулярного поля величина щели определяется параметром порядка  $|\langle S_i^z \rangle|$  и константами анизотропии и обмена (см, например, [1]):

$$\hbar\omega_0 = 4\sqrt{|D|J} |\langle S_i^z \rangle|. \quad (9.3)$$

Используя величины  $J = 9$  meV,  $D = -0.23$  meV, полученные в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [47], получаем оценку  $|\langle S_i^z \rangle| \simeq 0.06$ . Приведенное значение соответствует максимальному значению среднего параметра порядка, достигаемого при  $x = 0.04$ . Таким образом, индуцированный примесями параметр порядка является относительно малым — составляет примерно 6 процентов от параметра порядка трехмерного антиферромагнетика.

Для экспериментального определения зависимости параметра порядка от концентрации примесей мы рассмотрим зависимость от  $x$  щели антиферромагнитного резонанса, которая является мерой параметра порядка. Эта зависимость, вместе с зависимостью температуры Нееля от концентрации представлена на рис. 9.8.

Мы видим, что для области умеренных концентраций параметр порядка и температура Нееля пропорциональны концентрации немагнитных примесей в соответствии с формулами (9.1, 9.2).

#### 9.4 Микроскопическое разделение фаз при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении

При фазовом переходе в антиферромагнитное состояние сигнал магнитного резонанса обычно трансформируется из сигнала парамагнитного резонанса в сигнал антиферромагнитного резонанса. Частота парамагнитного резонанса определяется свойствами изолированных магнитных ионов, а частота антиферромагнитного резонанса определяется колебаниями параметра порядка. Таким образом, фазовый переход в упорядоченное состояние сопровождается перестройкой спектра магнитного резонанса и наблюдение этой перестройки позволяет определить температуру перехода и другие характеристики фазового превращения. В описанных выше опытах с достаточно большой (более 3 процентов) концентрацией примеси примесные ионы расположены друг к другу близко, на расстояниях порядка длины корреляции  $\xi$ . При таких концен-

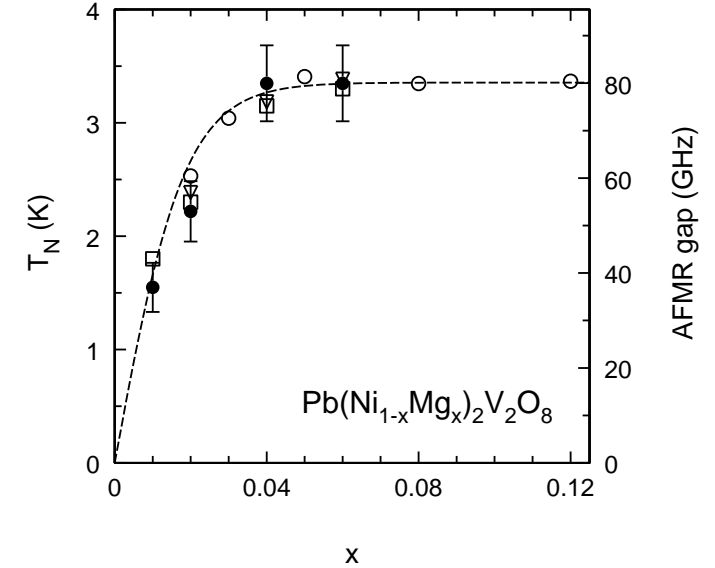


Рис. 9.8. Зависимость щели в спектре антиферромагнитного резонанса (черные символы) и температуры Нееля (незакрашенные символы) [46]

трациях переход в антиферромагнитное состояние оказался аналогичным фазовому переходу обычных трехмерных антиферромагнетиков. Особый интерес представляют малые концентрации, когда расстояние между примесными атомами в цепочках превосходит длину  $\xi$  и спиновые кластеры разделены остатками синглетной матрицы. Для образцов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  отличие низкотемпературных спектров образцов с  $x < 0.03$  от спектров образцов с  $x > 0.03$  состоит в том, что для малой концентрации резонансная линия парамагнитного типа сохраняется вплоть до низких температур. То есть при низких температурах наблюдается сосуществование двух видов магнитного резонанса.

Более тщательно изучить этот эффект сосуществования двух резонансов можно на монокристаллических образцах  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ , в которых однородность распределения примеси по образцу и содержание примеси было специально проконтролировано. Неоднородность распре-

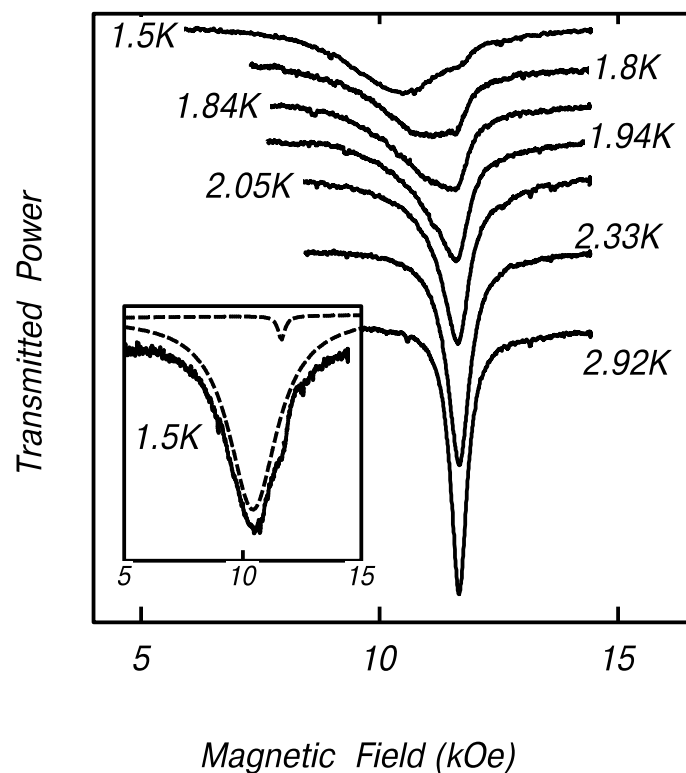


Рис. 9.9. Изменение формы линии магнитного резонанса в окрестности температуры Нееля в монокристалле  $\text{Cu}_{0.983}\text{Mg}_{0.017}\text{GeO}_3$  [48]:  $\mathbf{H} \parallel b$ ,  $f = 36$  ГГц,  $T_N = 2.25$  К.

деления концентрации примеси по образцу не превышала  $10^{-3}$ . Монокристаллы позволяют получить узкие линии магнитного резонанса, не усредненные по всем ориентациям кристаллографических осей, как в керамическом образце. На рис. 9.9 показана эволюция спектра магнитного резонанса при переходе через точку Нееля в допированном спин-пайерлсовском магнетике  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  для  $x = 0.017$ . Мы видим, что при понижении температуры линия парамагнитного резонанса расщепляется на две. Одна компонента соответствует парамагнитному резонансу — значение резонансного поля не зависит от температуры и совпадает

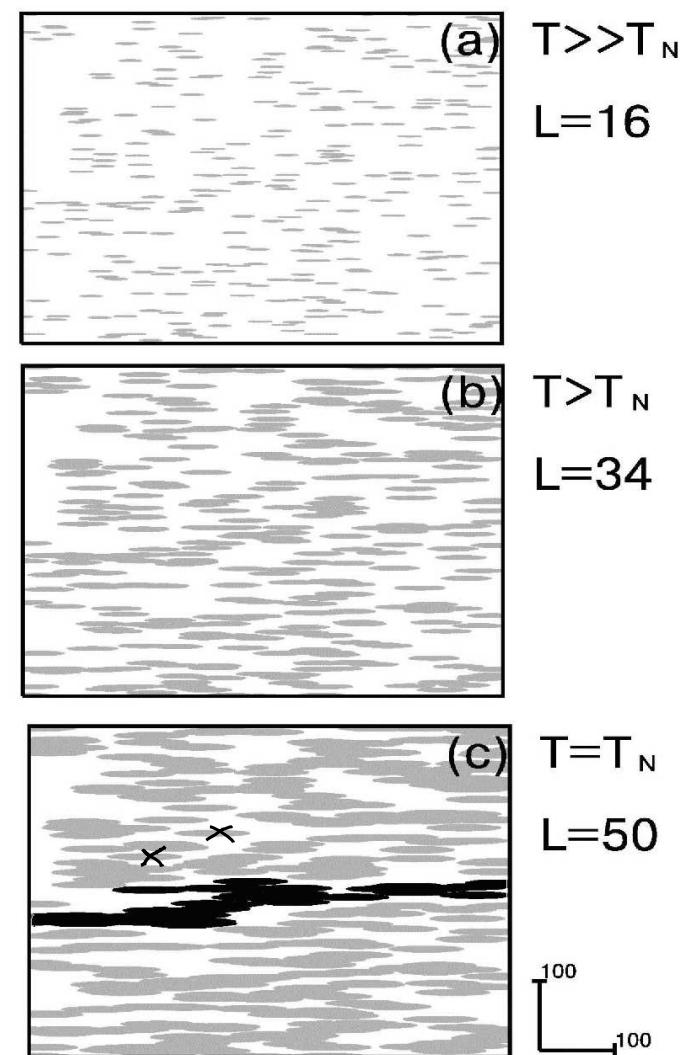


Рис. 9.10. Результат упрощенного моделирования структуры индуцированной примесями упорядоченной фазы [48]: серым отмечены области локального антиферромагнитного порядка, черным — наибольшая из этих областей, белым — неупорядоченные области, крестиками отмечены два одиночных кластера

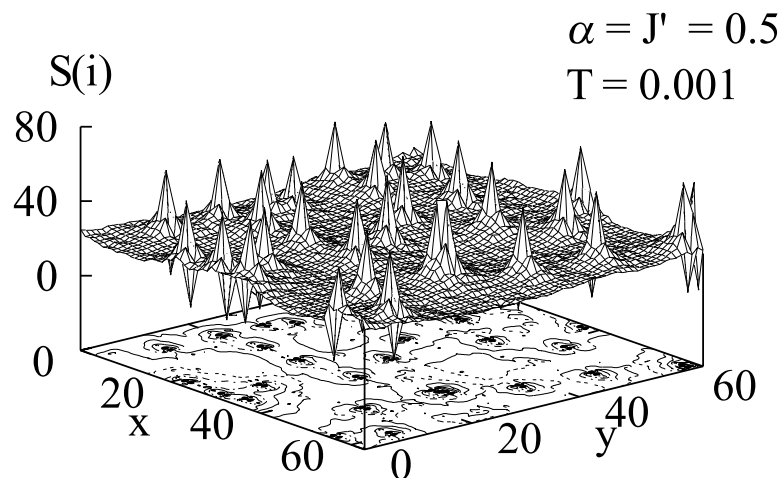


Рис. 9.11. Результат численного моделирования методом Монте-Карло структуры индуцированной примесями упорядоченной фазы [50]

с резонансным полем парамагнитной фазы. Положение второй компоненты спектра зависит от температуры, зависимость частоты от поля для нее (см. [48]) соответствует спектру двухосного антиферромагнетика. Существует широкая область температур, в которой одновременно наблюдаются две линии — антиферромагнитного и парамагнитного резонанса. Однородность распределения примесей по образцу и малый температурный интервал перехода (0.1 К) исключают объяснение сосуществования двух линий магнитного резонанса за счет макроскопической неоднородности образца. Одновременное наличие двух резонансных мод в образце не может быть истолковано в рамках рассмотрения одной фазы, поскольку антиферромагнитной фазе соответствуют колебания параметра порядка, исключаяющие парамагнитную моду резонанса, а парамагнитная фаза, тем более, не допускает расщепления линии. Возможным объяснением одновременного существования двух резонансных мод является микроскопическое фазовое расслоение образца на парамагнитные и антиферромагнитные области. Действительно, рассмотрим спиновые кластеры, образующиеся вокруг примесных атомов и будем считать, что

когерентный антиферромагнитный порядок существует в области размером  $L^*$ , удовлетворяющим соотношению

$$k_B T = JS^2 \exp\{-2L^*/\xi\}. \quad (9.4)$$

На расстояниях, больших, чем  $L^*$ , антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. В поперечных направлениях антиферромагнитные корреляции распространяются на расстояния, определяемые обменными интегралами в соответствующих направлениях. Так мы приходим к упрощенной модели [48], в которой в окрестности каждого примесного центра существует антиферромагнитная область эллиптической формы. Длина эллипса вдоль цепочек определяется уравнением (3), в поперечных направлениях она уменьшена в соответствии с отношениями обменных интегралов. При высокой температуре области локального антиферромагнитного порядка малы и не касаются друг друга (рис. 9.10-а), параметры порядка в них некоррелированы и дальний порядок отсутствует, а каждый из кластеров дает вклад в восприимчивость образца и в сигнал магнитного резонанса в соответствии с наличием у кластера полного магнитного момента. Поэтому восприимчивость и спектр магнитного резонанса имеют парамагнитный характер. При понижении температуры размер кластеров растет, некоторые из них начинают соприкасаться, что приводит к возникновению более протяженных областей с когерентным антиферромагнитным порядком, охватывающих несколько примесных атомов (рис. 9.10-б). Наконец, как показано на рис. 9.10-с, возникает область антиферромагнитного порядка, "протекающая" через весь образец. Возникновение такой области соответствует порогу протекания в задаче о перколяции взаимопроникающих сфер [49]. При этом значении  $L^*$ , а также в окрестности него, в образце еще имеются одиночные кластеры, обладающие магнитным моментом и изолированные от больших антиферромагнитных областей слабо возмущенной синглетной матрицей. Два одиночных кластера помечены на рис. 9.10-с крестами. Свободные (полные) спины этих кластеров продолжают давать сигналы парамагнитного резонанса, как и выше точки перехода. Таким образом, ниже точки Нееля в образце имеются три типа областей: 1) области с локальным антиферромагнитным порядком достаточно большого размера, дающие сигналы антиферромагнитного резонанса, 2) области синглетной матрицы, не имеющие магнитного отклика,

3) одиночные кластеры, отделенные от антиферромагнитных областей синглетной матрицей.

Полученная картина микроскопического фазового расслоения находится в соответствии с двумерным численным моделированием, выполненным методом Монте-Карло для основного состояния спин-пайерловских и халдейновских систем с примесями [50]. Результат этого численного моделирования представлен на рис. 9.11. Здесь изображены средние значения проекций спинов на двумерной решетке при наличии межцепочечного обмена  $J' = 0.5J$  и для параметра альтернирования  $\delta = 0.5$ . Рисунок показывает, что в окрестностях спиновых вакансий имеются ненулевые антиферромагнитно-коррелированные проекции спинов (пики локального параметра порядка), а в промежутках между пиками находится слабо возмущенная синглетная матрица. Существенным результатом моделирования [50] является демонстрация сильной модуляции параметра порядка, которая составляет практически 100 процентов. Допуская, что исчезающе малый параметр порядка в областях между примесями будет разрушен тепловыми флуктуациями при конечных температурах, мы приходим к эквивалентности структуры, полученной в [50], и структуры, предложенной выше на основе сосуществования двух сигналов магнитного резонанса.

## 10. Заключение

На примере магнитных кристаллов, содержащих одномерные спиновые цепочки с антиферромагнитным обменом, мы рассмотрели квантово-разупорядоченные основные состояния и их необычные магнитные свойства, такие, например, как обращение в нуль магнитной восприимчивости при низкой температуре. Введение примесей в спин-целые магнетики приводит к восстановлению магнитного отклика аналогично тому, как в полупроводниках введение примесей приводит к появлению проводимости.

Данное пособие не затрагивает других квантово-разупорядоченных состояний, реализующихся в спиновых структурах в виде двумерных и трехмерных димерных сетей а также в геометрически фрустрированных магнетиках. Таким образом, мы привели лишь некоторые примеры и описали некоторые принципы, лежащие в основе формирования спин-

жидкостного состояния, являющегося альтернативой изучавшегося на протяжении многих лет магнитоупорядоченного состояния.

## 11. Приложения

1. Соотношения между спектроскопическими, энергетическими и магнитными единицами  
 $1 \text{ meV} \Rightarrow 234.2 \text{ ГГц} \Rightarrow 11.6 \text{ К} \Rightarrow 83.68 \text{ кЭ}$
2. Формула для аппроксимации зависимости Боннер—Фишера для восприимчивости цепочек спинов  $S = 1/2$

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{2k_B T} \frac{A + BX^{-1} + CX^{-2}}{1 + DX^{-1} + EX^{-2} + FX^{-3}}$$

$$X = 2k_B T / |J|$$

$$A = 0.25, B = 0.14995, C = 0.30094, D = 1.9862, E = 0.68854, F = 6.0626$$

приводится по тексту работы M. Isobe, Yu. Ueda, Journ. Phys. Soc. Japan **65**, 1178 (1996).

3. Спектральная плотность возбуждений

Спектр спиновых возбуждений в твердом теле, то есть те значения волновых векторов и частот, на которых может поглощаться или излучаться энергия внешних полей, определяются парными динамическими корреляциями спинов:

$$\langle S_i^\alpha(t) S_k^\beta(0) \rangle. \quad (11.1)$$

Фурье-спектр этого коррелятора

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{i,k} \langle S_i^\alpha(t) S_k^\beta(0) \rangle e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)} \quad (11.2)$$

имеет вид функции с острым резонансным пиком на частоте  $\omega(\mathbf{Q})$  для определенного значения  $\mathbf{Q}$ , если в среде может быть возбуждена плоская спиновая волна с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ . Динамическая

корреляционная функция  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  определяет энергию, поглощаемую системой от внешних полей. Поглощаемая мощность характеризуется мнимой частью обобщенной восприимчивости  $\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ . Связь восприимчивости и корреляционной функции определяется флуктуационно-диссипативной теоремой:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{1 - \exp(\hbar\omega/k_B T)} \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{\pi g^2 \mu_B^2} \quad (11.3)$$

Система с добротными нормальными колебаниями обладает острыми резонансными пиками на зависимостях от частоты функций  $\chi''$  и  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  при фиксированных значениях волнового вектора  $\mathbf{Q}$ . В случае малой добротности собственных колебаний или при отсутствии колебательных мод движения, эти функции частоты  $\omega$  имеют широкий спектр значений при фиксированном значении волнового вектора. Спектральная плотность корреляционной функции при заданном значении волнового вектора называется спектральной плотностью магнонов, или просто спектральной плотностью возбуждений. Динамическая корреляционная функция  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  определяет сечение рассеяния нейтронов, соответствующее передаче волнового вектора  $\mathbf{Q}$  и энергии  $\hbar\omega$  и может быть измерена экспериментально. Таким образом, поток нейтронов, рассеянный с определенными значениями переданного волнового вектора и энергии пропорционален функции  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  и спектральной плотности возбуждений. Эксперименты по магнитному резонансу, в которых волновым вектором фотона можно, как правило, пренебречь, определяют мнимую часть восприимчивости  $\chi''(0, \omega)$ . Особенности этой функции частоты соответствуют частотам спиновых колебаний с нулевым волновым вектором. Эти частоты во многих случаях определяют энергетические щели в спектре спиновых возбуждений.

## Литература

- [1] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. Главы 15, 16, 17, Приложение М.
- [2] Боровик-Романов А.С. Лекции по низкотемпературному магнетизму. — Новосибирск: изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1976.
- [3] Bethe H. // Z. Physik. 1931. **71**. P. 205.
- [4] Маттис Д. Теория магнетизма. — М.: Мир, 1967. Глава 6.
- [5] Hulthén L. // Arkiv. Math Aston. Fysik. 1938. **26A**. P. 11.
- [6] des Cloizeaux J., Pearson J.J. // Phys. Rev. 1962. **128**. P. 2131.
- [7] Müller G., Thomas H., Beck H., Bonner J.C. // Phys. Rev. B. 1981. **24**. P. 1429.
- [8] Meshkov S.V. // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 6167.
- [9] Bonner J., Fisher M. // Phys. Rev. 1964. **135**. P. A640.
- [10] Pitaevski L., Stringari S. // J. Low Temp. Phys. 1991. **85**. P. 377.
- [11] Haldane F.D.M. // Phys. Rev. Lett. 1983. **50**. P. 1153.
- [12] Miyashita S., Yamamoto S. // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 913.
- [13] Kennedy T. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. **2**. 5737.
- [14] Troyer M., Tsunetsugu H., Würtz D. // Phys. Rev. B. 1994. **50**. P. 13515.
- [15] de Jongh L. J., Miedema A. R. // Adv. in Phys. 1974. **23** P. 1. [переиздание: Adv. in Phys. 2001. **50**. P. 947.
- [16] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1952. **86**. P. 694.
- [17] Miyashita S., Yamamoto S. // Journ. Phys. Soc. Japan. 1993. **62**. 1459.
- [18] Булаевский Л.Н. // ФТТ. 1969. **11**. P. 1132.
- [19] Duffy Jr, W., Barr K.P. // Phys. Rev. 1968. **165**. P. 647.

- [20] Булаевский Л. Н.// ЖЭТФ. 1963. **44**. с. 1008.
- [21] Hennesy M.J., McElwee C.D., Richards P. M.// Phys. Rev. B. 1973. **7**. P. 930.
- [22] Scalapino D.J., Imry Y., Pincus P.// Phys. Rev. B. 1975. **11**. P. 2042.
- [23] Tennant D., Cowley R., Nagler S., Tsvelik A. M.// Phys. Rev. B. 1995. **52**. 13368.
- [24] Endoh Y., Shirane G., Birgeneau R.J., Richards P.M., Holt S.L.// Phys. Rev. Lett. 1974. **32**. P. 170.
- [25] Katsumata K.// J. Phys.: Condens. Matter. 2000. **12**. P. R589.
- [26] Sakaguchi T., Kakurai K., Yokoo T., Akimitsu J.// Journ. Phys. Soc. Jpn. 1996. **65**. P. 3025.
- [27] Hirakawa K., Yamada I., Kurogi Yu.// Journal de Physique. 1971. **S32**. P. C1-890.
- [28] Takeda K., Matsukawa S., Haseda T.// Journ. Phys. Soc. Jpn. 1971. **30**. 1331.
- [29] Dender D.C., Davidovich D., Reich D.H., Broholm C.// Phys. Rev. B. 1996. **53**. 2583.
- [30] Takeuchi T., Ono M., Hori H., Yosida T., Yamagishi A., Date M.// Journ. Phys. Soc. Jpn. 1992. **61**. 3255.
- [31] Yokoo T., Sakaguchi T., Kakurai K., Akimitsu J.// Journ. Phys. Soc. Jpn. 1995. **64**. P. 3651.
- [32] Regnault L.P., Zaliznyak I., Renard J.P., Vettier C.// Phys. Rev. B. 1994. **50**. P. 9174.
- [33] Xu G., Aeppli G., Bischer P., Broholm C., J.F. DiTusa, Frost C.D., Ito T., Oka K., Takagi H., Treacy M.// Science. 2000. **289**. 419.
- [34] Regnault L-P., Zaliznyak I.A., Meshkov S.V.// Journ. Phys.: Condens. Matter 1993. **5**. P. L677-L684.

- [35] Hase M., Terasaki I. Uchinokura K.// Phys. Rev. Lett. 1993. **70**. P. 3651.
- [36] Hirota K. et al, Phys. Rev. Lett. 1994. **73**. P. 736.
- [37] Castilla G., Chakravarty S., Emery V.Y.// Phys. Rev. Lett. 1995. **75**. P. 1823.
- [38] Arai M., Fujita M., Motokawa M., Akimitsu J., and Bennington S.M.// Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 3649.
- [39] Fukuyama H., Tanimoto T., Saito M.// J. Phys. Soc. Jpn. 1996. **65**. P. 1182.
- [40] Shender E.F., Kivelson S.A.// Phys. Rev. Lett. 1991. **66**. P. 2384.
- [41] Regnault L.P., Renard J.P., Dhahlenne G., Revcolevschi A.// Europhys. Lett. 1995. **32**. P. 579.
- [42] Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I. et al.// Phys. Rev. Lett. . 1999. **83**. P. 632.
- [43] Oosawa V., Ono T., Tanaka H.// Phys. Rev. B. 2002. **66**. P. 020405. **120**, 164 (2001).
- [44] Hagiwara M., Katsumata K., Affleck I. et al.// Phys. Rev. Lett. 1990. **65**. 3181.
- [45] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений переходных групп. — М.: Наука, 1972.
- [46] Smirnov A.I., Glazkov V.N., Krug von Nidda H.-A. et al.// Phys. Rev. B. 2002. **65**. P. 174422.
- [47] Zheludev A., Masuda T., Tsukada I. et al.// Phys. Rev. B. 2000. **62**. P. 8921.
- [48] Glazkov V.N., Smirnov A.I., Uchinokura K., Masuda T.// Phys. Rev. B. 2002. **65**, P. 144427.
- [49] Shante V.K.S. and Kirkpatrick S.// Adv. Phys. 1971. **20**. 325.
- [50] Yasuda S., Todo S., Matsumoto M., Takayama H.// Phys. Rev. B. 2001. **64**. P. 092405.



## Оглавление

<b>1</b>	<b>Введение.</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Основное состояние антиферромагнетика</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Цепочка спинов <math>S = 1/2</math></b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Отсутствие порядка в одномерном антиферромагнетике</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Цепочка спинов <math>S = 1</math></b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Альтернированные цепочки спинов <math>S = 1/2</math></b>	<b>17</b>
<b>7</b>	<b>Устойчивость неупорядоченных состояний. Квазиодномерные антиферромагнетики</b>	<b>20</b>
<b>8</b>	<b>Обзор экспериментальных результатов</b>	<b>23</b>
8.1	Кристаллические структуры квазиодномерных магнетиков . . . . .	23
8.2	Магнетики, содержащие цепочки спинов $S = 1/2$ . . . . .	23
8.3	Экспериментальные исследования халдейновских магнетиков . . . . .	32
8.4	Спин-пайерлсовский магнетик . . . . .	36
<b>9</b>	<b>Дефекты в спин-щелевых магнетиках</b>	<b>40</b>
9.1	Описание проблемы . . . . .	40
9.2	Эффективный спин обрыва цепочки в халдейновском магнетике. . . . .	44
9.3	Исследование стимулированного дефектами магнитного упорядочения. . . . .	49
9.4	Микроскопическое разделение фаз при индуцированном примесями антиферромагнитном упорядочении . . . . .	52
<b>10</b>	<b>Заключение</b>	<b>58</b>
<b>11</b>	<b>Приложения</b>	<b>59</b>
<b>12</b>	<b>Литература</b>	<b>61</b>