ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
"Фізико-математичні науки"
№ 540, 2005, с. 5–13

JOURNAL OF LVIV POLYTECHNIC
NATIONAL UNIVERSITY
"Physical and mathematical sciences"
№ 540, 2005, p. 5–13

ЛОКАЛІЗОВАНІ МАГНОНИ

О. Держко[a, b]

[a] *Інститут фізики конденсованих систем НАН України*
вул. Свєнціцького 1, 79011, м. Львів, Україна
[b] *Національний університет "Львівська політехніка"*
вул. С. Бандери 12, 79013, м. Львів, Україна

(Отримано 30 березня 2005 р.)

Недавно у праці Й. Шуленбурга, А. Гонекера, Й. Шнака, Й. Ріхтера та Г.-Й. Шмідта (Phys. Rev. Lett., **88**, 167207 (2002)) було показано, що деякі квантові спінові антиферомагнетики з конкуруючими (фрустрованими) міжспіновими взаємодіями можуть перебувати у станах, які візуалізуються як локалізовані магнони. Більше того, такі локалізовані магнони є станами з найменшими значеннями енергії для відповідних значень намагніченості, а тому вони визначають властивості системи при нульовій температурі у сильних магнітних полях. Зокрема вони приводять до стрибка намагніченості у кривій намагніченість–поле, залишкової ентропії і структурної нестійкості гратки при полі насичення. У статті оглянуто теоретичні результати, які було отримано у цій ділянці фізики магнетиків протягом останніх років.

Ключові слова: квантові антиферомагнетики, геометричні фрустрації, локалізовані магнони, намагніченість, залишкова ентропія, спін-пайєрлсова нестійкість

PACS: 75.10.-b

УДК: 536.75; 538.9

Вступ

Багато магнітних властивостей твердих тіл (наприклад, магнетизм металів рідкісноземельної групи та їх сплавів чи неметалічних магнетиків) зумовлені електронами незаповнених внутрішніх оболонок атомів речовини (див., наприклад, [1, 2, 3]). Вирішальним при цьому є магнітні моменти електронів незаповнених оболонок і взаємодія між електронами. Поведінку локалізованих електронів незаповнених оболонок можна описати як поведінку системи спінів, що поміщені у вузли гратки відповідних йонів. Чи не найтиповіший гамільтоніан системи спінів є вигляду

$$H = \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} J_{\mathbf{nm}} \mathbf{s}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{s}_{\mathbf{m}}, \qquad (1)$$

де підсумовування здійснюють за вузлами гратки з магнітними йонами, $J_{\mathbf{nm}}$ є обмінний інтеграл, що визначається перекриттям електронних оболонок взаємодіючих йонів у вузлах $\mathbf{n}$ та $\mathbf{m}$ (при цьому звичайно враховують лише взаємодію найближчих сусідів), а $\mathbf{s}_{\mathbf{n}} = (s_{\mathbf{n}}^x, s_{\mathbf{n}}^y, s_{\mathbf{n}}^z)$ є оператор спіну у вузлі $\mathbf{n}$ (якщо величина спіну $s = 1/2$, то оператори компонент спіну можна зобразити матрицями Паулі).

Залежно від знака обмінного інтеграла розрізняють феромагнітну взаємодію ($J < 0$) і антиферомагнітну взаємодію ($J > 0$). У випадку феромагнетика основним є стан типу $|\uparrow\uparrow\ldots\uparrow\uparrow\rangle = \prod_{\mathbf{n}} |\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$, де $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$ є власний стан оператора $s_{\mathbf{n}}^z$ з максимальним власним значенням. Такий стан може реалізуватися для будь-яких граток.

Складнішим є випадок антиферомагнетика. Стан Нееля $|\uparrow\downarrow\ldots\uparrow\downarrow\rangle$ (тут $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle$ є власний стан оператора $s_{\mathbf{n}}^z$ з мінімальним власним значенням), по-перше, не є власним станом гамільтоніана (1). (Стан Нееля є власним станом гамільтоніана Ізинга, коли у гамільтоніані Гайзненберга (1) замість скалярного добутку $s_{\mathbf{n}} \cdot s_{\mathbf{m}}$ є $s_{\mathbf{n}}^z s_{\mathbf{m}}^z$.) Це особливо важливо, коли вимірність гратки стає меншою за три. По-друге, для антиферомагнетиків (на відміну від феромагнетиків) можлива геометрична фрустрація міжспінової взаємодії, тобто таке розташування магнітних йонів в кристалічній гратці, при якому неможливо антипаралельно впорядкувати всі спіни, що взаємодіють між собою. (Звичайно, є антиферомагнетики і без фрустрацій. Фрустрованих взаємодій немає для гратки, яка є сукупністю двох взаємно проникаючих підграток з взаємодією лише між вузлами з різних підграток. Так є, наприклад, у випадку простої кубічної гратки. У цьому разі маємо справу з двопідгратковим антиферомагнетиком.) Прикладом таких кристалічних структур, в яких антиферомагнітна взаємодія фрустрована, є трикутна гратка, гратка кагоме[1] (рис. 1) чи гратка пірохлору[2] (рис. 2). Через конкуренцію взає-

[1]Кагоме – це назва візерунка у японському кошикоплетінні з бамбука.
[2]Пірохлор (від грецьких слів *пір* – вогонь і *хлорос* – зелений) – мінерал класу окисів і гідроокисів металів [5].

модій (сильна фрустрація) спінова система із зменшенням температури може залишатися невпорядкованою, поводячи себе як "колективний парамагнетик". (Звичайний парамагнетик, який є сукупністю невзаємодіючих спінів, також не впорядковується із зменшенням температури.) На сьогодні відомо багато таких магнетиків, і експериментальне та теоретичне дослідження їх властивостей є актуальною задачею [7, 8, 9, 10].

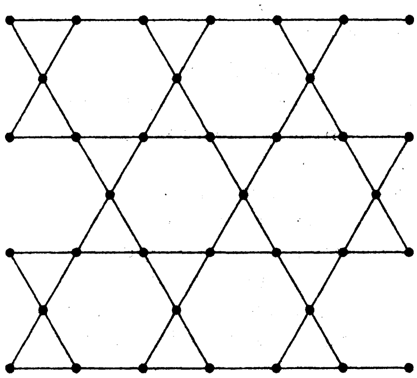

Рис. 1. Гратка кагоме. Прикладом матеріалу з такою граткою може слугувати $Ba_2Sn_2ZnCr_{7p}Ga_{10-7p}O_{22}$ (спін $s = 3/2$, величина обмінного інтегралу $J \sim 37\ldots 40K$) [4]

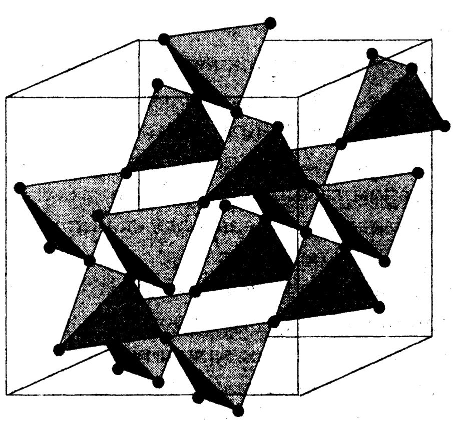

Рис. 2. Гратка пірохлору (рисунок взято з [6]). Вздовж напрямку [111] у пірохлорній гратці маємо чергування граток кагоме і трикутних граток. У сполуці $ZnCr_2O_4$ чи $CdCr_2O_4$ йони Cr^{3+} (величина спіну $s = 3/2$) займають вузли такої гратки

Недавно у працях німецьких теоретиків [11, 12, 13] (див. також оглядові статті [14, 15]) було виявлено цікаві особливості низькотемпературної поведінки широкого класу сильно фрустрованих квантових спінових антиферомагнетиків у сильному зовнішньому магнітному полі. Зокрема у цих працях було показано, що крива намагніченості в основному стані повинна мати стрибок при полі насичення. Це макроскопічний квантовий ефект: він зникає, коли спіни стають класичними (тобто величина спіну $s \to \infty$). Виявлена особливість зумовлена так званими локалізованими магнонами. Пізніше було показано, що гратки, які допускають локалізовані магнони, можуть виявляти структурну нестійкість (спін-пайєрлсову нестійкість) при полі насичення, яка може залишатися чи зникати із зменшенням магнітного поля [16, 17]. Крім того, через локалізовані магнони ентропія (на один вузол) при нульовій температурі залишається скінченною (залишкова ентропія) при полі насичення [18, 19, 20]. При низьких температурах залежність ентропія–поле має максимум при полі насичення, чим можна скористатися для магнітного охолодження [21, 22].

У наступних розділах ми розглянемо детальніше ці теоретичні результати. Ефекти, зумовлені локалізованими магнонами, досі не спостерігалися експериментально. У висновках розглянемо коротко можливість спостерігати їх при низькотемпературних вимірюваннях у відповідних сполуках.

Слід зазначити, що всі наведені у статті результати можна знайти в оригінальних працях. Ми, однак, сподіваємося, що, будучи зібраними разом, вони стануть зручним вступом до цієї групи задач фізики магнетиків.

I. Локалізовані магнони

Розгляньмо дещо загальніший, ніж (1) гамільтоніан

$$H = \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} J_{\mathbf{nm}} \left(\frac{1}{2} \left(s_{\mathbf{n}}^+ s_{\mathbf{m}}^- + s_{\mathbf{n}}^- s_{\mathbf{m}}^+ \right) + \Delta s_{\mathbf{n}}^z s_{\mathbf{m}}^z \right). \tag{2}$$

Тут $s_{\mathbf{n}}^{\pm} = s_{\mathbf{n}}^x \pm \mathrm{i} s_{\mathbf{n}}^y$, а Δ є параметр, що контролює анізотропію обмінної взаємодії ((2) перетворюється в (1), коли $\Delta = 1$). Розгляньмо далі для прикладу гратку кагоме (рис. 1) [12] і покажемо, що магнон, "захоплений" шестикутником, тобто

$$\begin{aligned} |\mathrm{l.m.}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (& |s-1_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6\rangle \\ & -|s_1, s-1_2, s_3, s_4, s_5, s_6\rangle \\ & +|s_1, s_2, s-1_3, s_4, s_5, s_6\rangle \\ & -|s_1, s_2, s_3, s-1_4, s_5, s_6\rangle \\ & +|s_1, s_2, s_3, s_4, s-1_5, s_6\rangle \\ & -|s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s-1_6\rangle) \\ & \cdot |s, \ldots, s\rangle \end{aligned} \tag{3}$$

(тут $|s_{\mathbf{n}}\rangle$ є власний стан оператора $s_{\mathbf{n}}^z$: $s_{\mathbf{n}}^z|s_{\mathbf{n}}\rangle = s|s_{\mathbf{n}}\rangle$), є власним станом гамільтоніана (2). Для цього розіб'ємо гамільтоніан (2) на такі три доданки:

$$H = H_L + H_{L-R} + H_R, \tag{4}$$

де H_L містить шість зв'язків, що утворюють шестикутник, H_{L-R} містить дванадцять зв'язків, що з'єднують шестикутник з рештою гратки, а H_R містить всі решта зв'язків (див. рис. 1). Скористаємося також добре відомими правилами дії спінових операторів (див., наприклад, [23])

$$s^{\pm}|s,s^z\rangle = \sqrt{s\,(s+1) - s^z\,(s^z \pm 1)}|s, s^z \pm 1\rangle,$$
$$s^z|s,s^z\rangle = s^z|s,s^z\rangle. \qquad (5)$$

Тоді безпосереднім обчисленням переконуємося, що

$$H_L|\text{l.m.}\rangle = (-2sJ + 2s\,(3s-1)\,J\Delta)\,|\text{l.m.}\rangle; \qquad (6)$$

$$H_{L-R}|\text{l.m.}\rangle = 2s\,(6s-1)\,J\Delta|\text{l.m.}\rangle \qquad (7)$$

(при обчисленні (7) стає зрозумілим важливість *i)* знакозмінності у першому співмножнику у (3) і *ii)* наявності у гратці трикутників, які "оточують" шестикутники (і спричиняють фрустрацію антиферомагнітних взаємодій));

$$H_R|\text{l.m.}\rangle = (2N-18)\,s^2J\Delta|\text{l.m.}\rangle \qquad (8)$$

(N є число вузлів у гратці, $2N$ є число зв'язків у гратці, а $2N-18$ є число доданків у H_R). Збираючи (6), (7), (8) разом, можна записати

$$H|\text{l.m.}\rangle = (E_0 - \epsilon_1)\,|\text{l.m.}\rangle, \qquad (9)$$
$$E_0 = 2Ns^2J\Delta, \quad \epsilon_1 = 2sJ\,(1+2\Delta)\,,$$

де E_0 є енергія феромагнітно поляризованого стану, а ϵ_1 є енергія локалізованого магнона. Зрозуміло також, що намагніченість гратки з одним локалізованим магноном є $S^z = Ns - 1$.

Гратку можна продовжувати заповнювати локалізованими магнонами, аж поки їх число не почне дорівнювати $n_{\max}$. Для гратки кагоме $n_{\max} = N/9$ (бо кожен локалізований магнон потребує дев'ять вузлів). Енергія стану кристала з локалізованих магнонів є $E_0 - n_{\max}\epsilon_1$, а намагніченість гратки у цьому стані є $S^z = Ns - n_{\max}$.

Подібний аналіз для пірохлорної гратки (рис. 2) дає: енергія стану з n локалізованих магнонів (захоплених шестикутниками у паралельних кагоме шарах) є $E_0 - n\epsilon_1$, $E_0 = 3Ns^2J\Delta$, $\epsilon_1 = 2sJ\,(1+3\Delta)$, а $n_{\max} = N/12$ (див. [12]).

Важливо відзначити, що у простій квадратній гратці квадрат не може "захопити" магнона. Локалізовані магнони можуть існувати лише у деяких сильно фрустрованих антиферомагнітних гратках (див. інші приклади у [10, 11, 12, 14, 15]).

Хоча нам і вдалося знайти $n_{\max}+1$ власних станів гамільтоніана (2), ми пам'ятаємо, що всього є $(2s+1)^N$ таких власних станів; всі вони можуть бути важливими для розуміння макроскопічних властивостей спін-s системи. Цінність отриманого результату стає зрозумілою після того, як виявиться, що знайдені власні стани є власними станами з найменшою енергією у підпросторах з відповідними значеннями намагніченості. Не викликає сумніву те, що стан (3) є станом з найменшою енергією у підпросторі власних станів з намагніченістю $S^z = Ns - 1$ (бо магнон (3) є одномагнонним станом з найменшою енергією у кільці з шести спінів). Якщо ж йдеться про підпростір власних станів з намагніченістю $S^z = Ns - 2$, то наперед не зрозуміло, що матимемо найменшу енергію у стані з двома незалежними локалізованими магнонами (а чому, наприклад, не у двомагнонному стані у шестикутнику? чи у ще якомусь стані з намагніченістю $S^z = Ns - 2$?).

У працях [11, 13] було розглянуто квантові антиферомагнетики Гайзенберга і доведено ось що. Позначимо через E_0 енергію феромагнітно поляризованого стану, а через $E_{\min}(n)$ найменшу енергію у підпросторі з намагніченістю $S^z = Ns - n$. Тоді за певних умов (обмежень на величину спіну, параметра анізотропії, схеми взаємодій) можна знайти дуже загальну нерівність

$$E_{\min}(n) \geq (1-n)\,E_0 + nE_{\min}(1) =$$
$$= E_0 - n\,(E_0 - E_{\min}(1)) \qquad (10)$$

для всіх $n = 0, 1, \ldots, 2Ns$. Для локалізованих магнонів у (10) маємо рівність, що і доводить те, що це стани з найменшою енергією при відповідних значеннях намагніченості $S^z = \{Ns, Ns-1, \ldots, Ns - n_{\max}\}$. Для значень намагніченості $S^z < Ns - n_{\max}$ нерівність (10) залишається справедливою, але у цих підпросторах власних станів гамільтоніана вона дає надто грубу оцінку для $E_{\min}(n)$.

Отже, для класу сильно фрустрованих квантових антиферомагнетиків ми встановили, що у підпросторі з намагніченістю $S^z = Ns - n$, $n = 0, 1, \ldots, n_{\max}$ стани з найменшою енергією є n незалежних локалізованих магнонів; енергія цього стану є $E_0 - n\epsilon_1$; цей стан вироджений (при $0 < n < n_{\max}$) через свободу у виборі положення кожного локалізованого магнона на гратці. У наступних розділах ми побачимо, що незалежні локалізовані магнони зумовлюють низку особливостей поведінки магнетика у сильних магнітних полях при низьких температурах.

II. Крива намагніченість–поле

Для опису поведінки спінової системи у зовнішньому магнітному полі до гамільтоніана (2) слід додати доданок Зеємана; повний гамільтоніан тепер матиме вигляд

$$H = \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} J_{\mathbf{nm}}\,(s^x_{\mathbf{n}}s^x_{\mathbf{m}} + s^y_{\mathbf{n}}s^y_{\mathbf{m}} + \Delta s^z_{\mathbf{n}}s^z_{\mathbf{m}}) -$$
$$-h\sum_{\mathbf{n}} s^z_{\mathbf{n}}. \qquad (11)$$

Нехай наявне зовнішнє магнітне поле h. При нульовій температурі $T = 0$ система перебуває в основному стані, і її енергія є

$$E_{\min}(S^z) - hS^z, \qquad (12)$$

де S^z визначаємо з умови

$$0 = \frac{\partial}{\partial S^z}\,(E_{\min}(S^z) - hS^z)\,. \qquad (13)$$

Умову (13) ще можна переписати так:

$$h = \frac{\partial}{\partial S^z} E_{\min}(S^z) = E_{\min}(S^z) - E_{\min}(S^z - 1). \quad (14)$$

Рівняння (14) визначає залежність S^z від h, тобто криву намагніченість–поле. Далі, для $S^z = \{Ns, Ns-1, \ldots, Ns - n_{\max}\}$ ми знаємо, що $E_{\min}(S^z) = E_0 - (Ns - S^z)\epsilon_1$. Тоді з (14) і (12) бачимо, що при $h = h_{\rm sat} = \epsilon_1$ (при полі насичення) стани з різним числом локалізованих магнонів мають однакову енергію $E_0 - \epsilon_1 Ns$. Це означає, що при полі насичення реалізуються всі стани з $S^z = \{Ns, Ns-1, \ldots, Ns - n_{\max}\}$, тобто крива намагніченість–поле, коли поле, зменшуючись, набуває значення $h_{\rm sat}$, має стрибок (вертикальну ділянку) із значення Ns до значення $Ns - n_{\max}$. Намагніченість на один вузол, нормована на величину спіну, $S^z/(Ns)$ зазнає стрибка із значення 1 до значення $1 - n_{\max}/(Ns)$. Величина стрибка різна для різних граток і залежить від кількості локалізованих магнонів, яку в неї можна "вмістити". Наприклад, для гратки кагоме це $1/(9s)$, для гратки пірохлору це $1/(12s)$. Зрозуміло, що стрибок зникає у класичній границі великих значень спіну $s \to \infty$. Відзначимо також, що ефект існує для різних значень анізотропії Δ. Із зміною параметра анізотропії від $\Delta = 0$ (XY модель) до $\Delta \to \infty$, $J\Delta \to J$ (модель Ізинга) змінюється лише значення поля насичення $h_{\rm sat}$, при якому стається стрибок, але не величина стрибка.

Важливе питання, яке природно тут виникає, стосується поведінки намагніченості при полях, менших за поле насичення. Можна очікувати, що у кривій намагніченість–поле має бути плато (горизонтальна ділянка) від значення поля $h_2 = h_{\rm sat} - \Delta h < h_{\rm sat}$ до поля насичення $h_{\rm sat}$. На користь цього свідчать результати точної діагоналізації. Наприклад, для гратки кагоме $1/N$ екстраполяція даних точної діагоналізації для малих систем $N = 27, 36, 45, 54$ дає $\Delta h \approx 0.07J$ [16]. Є і загальні аргументи про те, що стан "магнонного кристала" має мати збудження, відділені від основного стану енергетичною щілиною [24, 25]. З іншого боку, для доведення існування плато намагніченості треба б було показати, що

$$\left.\frac{\partial E_{\min(S^z)}}{\partial S^z}\right|_{S^z \to Ns - n_{\max} - 0} \neq \neq \left.\frac{\partial E_{\min}(S^z)}{\partial S^z}\right|_{S^z \to Ns - n_{\max} + 0}. \quad (15)$$

Ми вміємо обчислити праву частину у (15), але нічого не знаємо про $E_{\min}(S^z)$ у лівій частині (15) (крім вже згаданих даних точної діагоналізації для малих систем: тоді у лівій частині (15) є $h_2 = E_{\min}(Ns - n_{\max}) - E_{\min}(Ns - n_{\max} - 1)$, а у правій частині (15) є $h_{\rm sat} = E_{\min}(Ns - n_{\max} + 1) - E_{\min}(Ns - n_{\max})$).

Підсумовуючи результати цього розділу, підкреслимо, що у працях [11, 12] було строго показано особливість кривої намагніченості цілого класу сильно фрустрованих квантових антиферомагнетиків, яка зумовлена локалізованими магнонами. При нульовій температурі така крива повинна мати стрибок при полі насичення; величина стрибка намагніченості залежить від того, на якій конкретній гратці задана спінова модель.

III. Залишкова ентропія

Наприкінці першого розділу ми вже зазначали, що стан з n незалежних локалізованих магнонів, де $1 \le n < n_{\max}$, має величезну кратність виродження, адже ці n магнонів можна по-різному розмістити на гратці. Крім того, стани з різним числом локалізованих магнонів при полі насичення мають однакову енергію. Число способів розмістити всеможливе число локалізованих магнонів від $n = 0$ до $n = n_{\max}$ на гратці з N вузлів найпростіше оцінити як $2^{n_{\max}}$. Справді, розбивши гратку на $n_{\max}$ комірок, ми кажемо, що кожна комірка може або містити локалізований магнон, або ні. Але справжнє число способів розмістити всеможливе число локалізованих магнонів від $n = 0$ до $n = n_{\max}$, яке позначимо $\mathcal{W}$, звичайно є більшим. Його можна знайти строго для деяких граток, переформулювавши задачу про розміщення локалізованих магнонів, у вигляді (допоміжної) задачі про статистичну механіку деякої класичної системи жорстких об'єктів на певній гратці.

Розгляньмо для прикладу гратку кагоме (рис. 1 і рис. 3). Локалізованим магнонам можна співставити жорсткі шестикутники на допоміжній трикутній гратці так, як показано на рис. 3. При цьому зв'язок між числом вузлів у спіновій гратці N і числом вузлів у допоміжній гратці $\mathcal{N}$ є таким: $N = 3\mathcal{N}$.

Розгляньмо задачу про обчислення великої канонічної статистичної суми

$$\Xi(T, z, \mathcal{N}) = \sum_{n=0,1,2,\ldots} z^n Z_n(T, \mathcal{N}) \quad (16)$$

газу жорстких (твердих) шестикутників чи, як їх ще також називають, гексагонів на трикутній гратці. У формулі (16) $Z_n(T, \mathcal{N})$ є канонічною статистичною сумою n жорстких шестикутників на трикутній гратці з $\mathcal{N}$ вузлів ($\mathcal{N}$ відіграє роль об'єму системи; крім того, у даному випадку жорстких об'єктів залежності від температури у (16) насправді немає). Зрозуміло, що $Z_n(T, \mathcal{N})$ є число всіх станів (число всіх допустимих конфігурацій), тобто число способів розміщення n жорстких шестикутників на трикутній гратці з $\mathcal{N}$ вузлів. Нас цікавить $\Xi(T, 1, \mathcal{N})$, бо

$$\mathcal{W} = \sum_{n=0,1,2,\ldots} Z_n(T, \mathcal{N}). \quad (17)$$

Задачу про жорсткі шестикутники на трикутній гратці розв'язав Р. Бекстер [26, 27, 28]. Його розв'язок для числа способів розміщення жорстких шестикутників на трикутній гратці при $\mathcal{N} \to \infty$ дає

$$\mathcal{W} = \exp\left(0.333242721976\ldots\mathcal{N}\right). \quad (18)$$

Число $\mathcal{W}$ має очевидний зв'язок з термодинамічною ентропією

$$S = -k \sum_{l=1}^{\mathcal{W}} (1/\mathcal{W}) \ln(1/\mathcal{W}) = k \ln \mathcal{W}. \qquad (19)$$

Звичайно нас цікавить ентропія на один вузол $\mathcal{S}$ у термодинамічні границі, яка для гратки кагоме при нульовій температурі і полі насичення на основі (18), (19) і з врахуванням того, що $N = 3\mathcal{N}$, є

$$\frac{\mathcal{S}}{k} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{W} \approx 0.111081. \qquad (20)$$

Формула (20) дає значення ентропії на один вузол при нульовій температурі $T = 0$ і полі насичення $h = h_{\rm sat}$ антиферомагнетика на гратці кагоме. Це значення відмінне від нуля через величезну кратність виродження основного стану. У реальних системах це виродження знімається (наприклад, через відхилення від ідеальної геометрії) і $\mathcal{S} = 0$ у згоді з третім началом термодинаміки [29].

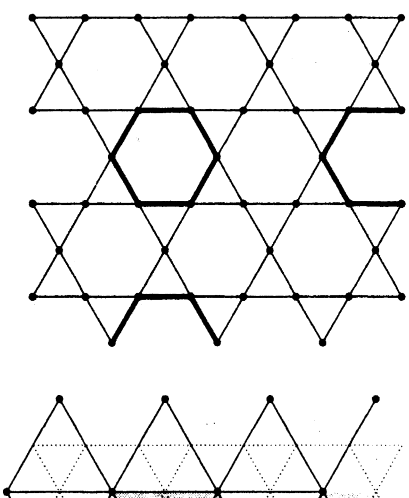

Рис. 3. Гратка кагоме з локалізованими магнонами (зверху) і допоміжна трикутна гратка з жорсткими шестикутниками (знизу). Магнони є локалізовані у шестикутниках з "жирними" сторонами; на допоміжній гратці показані відповідні їм жорсткі шестикутники

А що стається з ентропією в основному стані при менших полях? (При більших полях, очевидно, вона дорівнює нулю.) Відповідь на це запитання можна отримати на основі даних точної діагоналізації. Наскільки нам відомо, таких результатів немає для гратки кагоме, але є для іншої сильно фрустрованої квантової антиферомагнітної спінової системи, яка може локалізувати магнони — Δ-подібного ланцюжка. Дані точної діагоналізації для малих систем з $N = 8, 12, 16$ для Δ-подібного ланцюжка [18] виявляють тенденцію: число станів при $h < h_{\rm sat}$ не зростає із ростом розмірів системи, а отже $\mathcal{S} \to 0$ при $h < h_{\rm sat}$. Дані точної діагоналізації дозволяють зрозуміти поведінку залежності ентропія–поле і при ненульових температурах. При низьких температурах замість стрибка ентропії (що дорівнює величині залишкової ентропії) при полі насичення $h_{\rm sat}$ слід очікувати максимуму у низькотемпературній залежності ентропія–поле при полі насичення $h_{\rm sat}$. Це може бути використано для магнітного охолодження. Питання про застосування геометрично фрустрованих антиферомагнетиків як матеріалів для магнітних холодильників обговорювалося у праці М. Житомірского [21]. З проведеного теоретичного аналізу видно принципову можливість використання сильно фрустрованих антиферомагнетиків для магнітного охолодження; питання про конкретні матеріали і умови, за яких вони б могли працювати у магнітних холодильниках, ще потребують подальших досліджень.

На закінчення цього розділу відзначимо, що залишкова ентропія зумовлена лише самим фактом існування незалежних локалізованих магнонів, і вона не залежить ані від величини анізотропії Δ, ані від величини спіну s (хоча найяскравіше ефект зростання низькотемпературної ентропії при полі насичення виявляється у випадку $s = 1/2$).

У зв'язку з цим доречно навести іншу просту спінову модель, у якій також є залишкова ентропія в основному стані, величина якої, однак, сильно залежить від величини спіну s. Йдеться про спіновий ланцюжок Ізинга у зовнішньому полі з гамільтоніаном

$$H = \sum_n J s_n^z s_{n+1}^z - h \sum_n s_n^z. \qquad (21)$$

Для випадку $s = 1/2$ добре відомий вираз для вільної енергії Гельмгольца (на один вузол) $f(T, h)$ (див. формулу (2.1.17) у книжці [28]) дозволяє дослідити залежність ентропії $\mathcal{S}/k = -\partial f(T,h)/\partial T$ від поля h, коли $T \to 0$. Для феромагнітної взаємодії $\mathcal{S}/k \to 0$ для всіх полів h, а для антиферомагнітної взаємодії $\mathcal{S}/k \to 0$ для всіх полів крім поля насичення $h_{\rm sat} = J$, при якому $\mathcal{S}/k = \ln\left(\left(1+\sqrt{5}\right)/2\right)$ [30]. Цей результат легко зрозуміти, адже конфігурації $|\ldots \downarrow_n \uparrow_{n+1} \ldots\rangle$, $|\ldots \uparrow_n \downarrow_{n+1} \ldots\rangle$ і $|\ldots \uparrow_n \uparrow_{n+1} \ldots\rangle$ при полі насичення $h_{\rm sat} = J$ мають однакову енергію, а число таких конфігурацій експоненційно зростає з ростом числа спінів у ланцюжку. У результаті ентропія на один вузол виявляється скінченною.

Знайдемо залишкову ентропію для антиферомагнітного ланцюжка Ізинга при полі насичення. Вільну енергію Гельмгольца на один вузол можна виразити через матрицю переносу [28]

$$f(T,h) = -kT \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \mathrm{Tr}\mathbf{T}^N. \qquad (22)$$

Для $s = 1/2$ розмірність матриці переносу 2×2; при цьому $T_{11} = \exp(J/(4kT))\exp((-J+h)/(2kT))$, $T_{12} = T_{21} = \exp(J/(4kT))$, $T_{22} = \exp(J/(4kT))\exp((-J-h)/(2kT))$. Бачимо, що при полі насичення $h = h_{\text{sat}} = J$ і нульовій температурі $T = 0$ згідно з (22) слід знайти більше власне значення матриці

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};$$

воно дорівнює $\left(1+\sqrt{5}\right)/2$. Тому згідно з (22) відразу отримуємо наведене вище значення залишкової ентропії. У випадку $s = 1$ розмірність матриці переносу є 3×3; при цьому $T_{11} = \exp((-J+h)/(kT))$, $T_{12} = T_{21} = \exp(h/(2kT))$, $T_{13} = T_{31} = \exp(J/(kT))$, $T_{22} = 1$, $T_{23} = T_{32} = \exp(-h/(2kT))$, $T_{33} = \exp((-J-h)/(kT))$. Бачимо, що при полі насичення $h_{\text{sat}} = 2J$ і нульовій температурі $T = 0$ слід знайти найбільше власне значення матриці

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

воно дорівнює 2, а тому $\mathcal{S}/k = \ln 2$. Подібно для випадку $s = 3/2$ знаходимо, що значення залишкової ентропії при полі насичення $h_{\text{sat}} = 3J$ є $\mathcal{S}/k = \ln\left(\left(1+\sqrt{13}\right)/2\right)$.

Важливо підкреслити, що залишкова ентропія антиферомагнітного ланцюжка Ізинга при полі насичення зростає з ростом величини спіну s, що є наслідком зростання числа конфігурацій з однаковою енергією при полі насичення. На відміну від цього, залишкова ентропія сильно фрустрованих антиферомагнітних граток з локалізованими магнонами при полі насичення не залежить від величини спіну.

IV. Структурна нестійкість

Вивчимо питання про структурну нестійкість гратки, яка допускає локалізацію магнонів, через спінграткову взаємодію. Для конкретності розгляньмо гратку кагоме (рис. 1) [16]. Щоб перевірити можливість граткової деформації завдяки механізму Пайєрлса, припустимо, що є мала граткова деформація, яка зберігає симетрію, необхідну для існування локалізованих магнонів (3) (рис. 4), і перевіримо, чи зменшення магнітної енергії (якщо воно взагалі є) є більшим за збільшення пружної енергії (яке завжди є при деформації). Це типова схема аналізу спінпайєрлсової нестійкості у адіабатичному наближенні, коли вважається, що енергії граткових коливань (фононні частоти) значно менші за енергії у магнітній підсистемі (наприклад, значення обмінного інтегралу).

Припустимо, що вузли шестикутника змістилися до центра (див. рис. 4). Тоді обмінні взаємодії вздовж шестикутника змінилися так:

$$J \to (1+\delta)\,J, \qquad (23)$$

тоді ж як вздовж сторін трикутників, що оточують шестикутник, так:

$$J \to \left(1 - \frac{\delta}{2}\right) J, \qquad (24)$$

де параметр δ є пропорційний зміщенню вузлів, а зміна обмінних інтегралів обчислена у лінійному наближенні за δ.

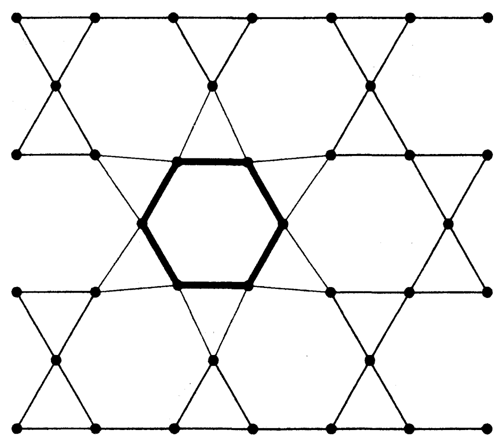

Рис. 4. Гратка кагоме з одним деформованим шестикутником

Зміни обмінних взаємодій (23), (24) зумовлюють зміну в (9). Енергія локалізованого магнона у деформованій гратці зростає

$$\epsilon_1 = \epsilon_1(0) \to \epsilon_1(\delta) = \epsilon_1(0) + s\,(2+\Delta)\,\delta J, \qquad (25)$$

що, зрозуміло, приводить до зменшення магнітної енергії. Зростання пружної енергії є $9\alpha\delta^2$ (параметр α пропорційний пружній сталій гратки). Зміна повної енергії є

$$-s\,(2+\Delta)\,\delta J + 9\alpha\delta^2, \qquad (26)$$

а для n незалежних локалізованих магнонів у деформованій гратці результат (26) слід помножити на n. Мінімум повної енергії відбувається при

$$\delta^\star = \frac{s\,(2+\Delta)}{18}\frac{J}{\alpha}, \qquad (27)$$

що і свідчить про структурну нестійкість гратки кагоме при полі насичення.

Що стається, коли магнітне поле зменшується? Відповідь можна дати, проаналізувавши дані точної діагоналізації для малих систем. Припустимо, що магнітна енергія залежить від параметра δ як

$$E_{\min}(S^z,\delta) = E_{\min}(S^z,0) + A\delta^p. \qquad (28)$$

З даних точної діагоналізації для малих систем, взявши $\delta \sim 10^{-4}$, можна знайти показник p. Зрозуміло, що $p < 2$ (і, звичайно, $A < 0$) свідчить про структурну нестійкість гратки, тоді ж як $p \geq 2$ є свідченням стійкості гратки щодо вибраної деформації. Результати точної діагоналізації підтверджують, що $p = 1$ при $S^z = Ns - n_{\max}$ [16, 17]. У табл. 1 наведено результати для параметра p для малих систем кагоме з $s = 1/2$, $\Delta = 1$, $n_{\max}$ деформованими шестикутниками для станів з намагніченістю $S^z = N/2 - n_{\max} - 1$. Бачимо, що значення цього параметра є 2, що свідчить про відсутність розглянутої деформації при менших значеннях магнітного поля. (Хоча для $N = 27$ і $S^z = N/2 - n_{\max} - 1 = 19/2$ маємо $p \approx 1.002$ вже для $S^z = N/2 - n_{\max} - 2 = 17/2$ знову $p \approx 1.994$. Показник p залишається дорівнювати 2 і для інших значень N при $S^z < N/2 - n_{\max} - 1$.)

N	18	27	36	45	54
p	2.000	1.002	2.000	1.998	2.055

Табл. 1. Параметр p, який характеризує зменшення магнітної енергії в основному стані при деформації гратки кагоме, для малих систем з $s = 1/2$, $\Delta = 1$ і $n_{\max}$ деформованими шестикутниками при $S^z = N/2 - n_{\max} - 1$ (див. [16]).

Вкажемо також на гістерезисні явища, які супроводжують спін-пайєрлсову нестійкість у сильному магнітному полі. Якщо збільшувати магнітне поле, то перехід у феромагнітно поляризований стан стається при полі насичення $h_{\text{sat}}(\delta^\star) = \epsilon_1(\delta^\star) - 9\alpha\delta^{\star 2}$. З іншого боку із зменшенням магнітного поля феромагнітно поляризований стан залишається стійким, аж поки поле не досягне значення $h_{\text{sat}}(0) = \epsilon_1(0) < \epsilon_1(\delta^\star)$.

На закінчення підкреслимо, що проведений аналіз не гарантує, що саме розглянута на рис. 4 конфігурація реалізується у сильному магнітному полі (може є і інші кофігурації, для яких зміна повної енергії ще менша), але гарантує, що однорідна гратка напевно не реалізується у полі насичення (бо існують деформації, що дають виграш у повній енергії).

Висновки

У статті ми спробували оглянути результати, отримані у роботах Й. Ріхтера з співробітниками про локалізовані магнони у сильно фрустрованих квантових антиферомагнетиках і їх прояв у низькотемпературних властивостях у сильних магнітних полях. У цій ділянці фізики магнетиків залишається багато відкритих питань, які, без сумніву, будуть предметом досліджень у майбутньому. Одне з найважливіших питань стосується зміни у локалізованих магнонних станах, коли геометрія гратки (наприклад, гратки кагоме) відхиляється від ідеальної. Інше питання — випадок ненульових температур. Ці питання важливі, наприклад, для розуміння ефектів коливань вузлів гратки, що в свою чергу важливо для експериментальних досліджень ефектів, зумовлених локалізованими магнонами.

Як вже було зазначено, на сьогодні ми не маємо експериментально виявлених ефектів локалізованих магнонів. Для таких досліджень, по-перше, потрібно мати відповідні матеріали з ідеальною геометрією. Друга умова — обмінна взаємодія повинна бути достатньо малою, щоб сильні магнітні поля, які істотні для спостереження ефектів локалізованих магнонів, були досяжними. У праці [16] наведена оцінка для поля насичення $s = 1/2$ гратки кагоме: $h_{\text{sat}}[Tesla] \sim \sim 2.23J[\text{K}]$. Тому обмінні взаємодії повинні бути $\sim$ 20K. (З іншого боку обмінні взаємодії не повинні бути занадто малими, коли інші малі взаємодії вступають у гру.) Як вже вказувалося, важливо дослідити теоретично, як модифікується крива намагніченість–поле чи структурна нестійкість при полі насичення, якщо геометрія гратки відхиляється від ідеальної, а також випадок низької (але не нульової) температури. Для виявленої спін-пайєрлсової нестійкості важливо також мати матеріали, для опису поведінки яких застосовне адіабатичне наближення (теоретичний аналіз поза межами адіабатичного наближення досі не виконано). Видається найпростіше могло б виглядати дослідження залишкової ентропії, зумовленої локалізованими магнонами [18, 19, 20, 21, 22]. У цьому випадку є результати теоретичного аналізу (хоча і для простішої моделі, ніж гратка кагоме — Δ-подібного ланцюжка) і для ненульових температур, і для відхилення від ідеальної геометрії. Ці результати свідчать про те, що ефекти локалізованих магнонів "виживають"! Вимірювання магнітної теплоємності $C_h(T)$ у магнітному полі і обчислення магнітної ентропії згідно з формулою

$$S_h(T) = \int_0^T \mathrm{d}T \frac{C_h(T)}{T} \tag{29}$$

(нижня межа є, звичайно, скінченне (хоч і мале) значення температури) дозволяє дослідити залежність ентропія–поле при низьких температурах в околі поля насичення h_{sat} (про подібні дослідження для сполуки $Dy_2Ti_2O_7$ див. працю [31]) і порівняти експериментальні результати з теоретичними передбаченнями.

На закінчення зауважимо, що виявлені ефекти локалізованих магнонів в магнітних (спінових) моделях можуть мати аналоги і у інших сильно корельованих квантових системах (наприклад, електронних)[3]. Появу у певних сильно фрустрованих гратках локалізованих магнонів можна розглядати як наявність у цих гратках плоскої (бездисперсійної) магнонної зони (енергетичні зони нульової ширини). Звичайно і для сильно зв'язаних електронів на такій гратці матимемо електронну енергетичну зону нульової ширини. Питання про можливі прояви у фізичних

[3] Відомо, що спін-1/2 модель Гайзенберга (2) можна розглядати як модель взаємодіючих твердосферних бозонів.

властивостях таких зон (тобто локалізованих одночастинкових станів) за наявності міжелектронної взаємодії (наприклад, одновузлової взаємодії Габарда чи взаємодії Фалікова-Кімбала, Кондо тощо) видається цікавим і інтригуючим. Вкажемо також тут на численні роботи стосовно феромагнетизму Мільке у моделі Габарда з одночастинковими енергетичними зонами нульової ширини [32, 33] (про феромагнітний основний стан моделі Габарда на гратці кагоме див., зокрема, працю А. Мільке [34]).

Автор вдячний Й. Ріхтеру, який залучив його до досліджень з теорії фрустрованих антиферомагнетиків. Написання цієї статті ініціював Г. Понеділок, за що автор йому дякує. Автор дякує Т. Крохмальському і Т. Верхоляку, які прочитали рукопис і зробили зауваження.

Література

[1] Каганов М.И., Цукерник В.М., Природа магнетизма (Наука, Москва, 1982).

[2] Уайт Р., Квантовая теория магнетизма (Мир, Москва, 1985).

[3] Вонсовский С.В., Магнетизм (Наука, Москва, 1971).

[4] Bono D., Mendels P., Collin G., Blanchard N., Phys. Rev. Lett., **92**, 217202 (2004);
Bono D., Limot L., Mendels P., Collin G., Blanchard N., arXiv:cond-mat/0503496.

[5] Лазаренко Є.К., Курс мінералогії (Вища школа, Київ, 1970).

[6] Elhajal M., Canals B., Sunyer i Borrell R., Lacroix C., arXiv:cond-mat/0503009.

[7] Moessner R., Can. J. Phys., **79**, 1283 (2001).

[8] Lhuillier C., Misguich G., arXiv:cond-mat/0109146.

[9] Misguich G., Lhuillier C., arXiv:cond-mat/0310405.

[10] Richter J., Schulenburg J., Honecker A., in "Quantum Magnetism", Lecture Notes in Physics **645**, Schollwöck U., Richter J., Farnell D. J. J., Bishop R. F., Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 2004), pp. 85-183.

[11] Schnack J., Schmidt H.-J., Richter J., Schulenburg J., Eur. Phys. J. B, **24**, 475 (2001).

[12] Schulenburg J., Honecker A., Schnack J., Richter J., Schmidt H.-J., Phys. Rev. Lett., **88**, 167207 (2002).

[13] Schmidt H.-J., J. Phys. A, **35**, 6545 (2002).

[14] Richter J., Schulenburg J., Honecker A., Schnack J., Schmidt H.-J., J. Phys.: Condens. Matter, **16**, S779 (2004).

[15] Richter J., arXiv:cond-mat/0503243.

[16] Richter J., Derzhko O., Schulenburg J., Phys. Rev. Lett., **93**, 107206 (2004).

[17] Derzhko O., Richter J., Schulenburg J., arXiv: Cond-mat/0510582.

[18] Derzhko O., Richter J., Phys. Rev. B, **70**, 104415 (2004).

[19] Zhitomirsky M.E., Honecker A., J. Stat. Mech.: Theor. Exp., P07012 (2004).

[20] Zhitomirsky M.E., Tsunetsugu H., Phys. Rev. B, **70**, 100403(R) (2004).

[21] Zhitomirsky M.E., Phys. Rev. B, **67**, 104421 (2003).

[22] Сосин С.С., Прозорова Л.А., Смирнов А.И., УФН, **175**, 92 (2005).

[23] Вакарчук І.О., Квантова механіка (Львівський державний університет ім.І.Франка, Львів, 1998).

[24] Momoi T., Totsuka K., Phys. Rev. B, **61**, 3231 (2000).

[25] Oshikawa M., Phys. Rev. Lett., **84**, 1535 (2000).

[26] Baxter R.J., Tsang S.K., J. Phys. A, **13**, 1023 (1980).

[27] Baxter R.J., J. Phys. A, **13**, L61 (1980).

[28] Бэкстер Р., Точно решаемые модели в статистической механике (Мир, Москва, 1985).

[29] Кобилянський В.Б., Статистична фізика (Вища школа, Київ, 1972).

[30] Metcalf B.D., Yang C.P., Phys. Rev. B, **18**, 2304 (1978).

[31] Hiroi Z., Matsuhira K., Takagi S., Tayama T., Sakakibara T., J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 411 (2003).

[32] Tasaki H., arXiv:cond-mat/9512169;
Tasaki H., J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 4353 (1998).

[33] Tasaki H., arXiv:cond-mat/9712219.

[34] Mielke A., J. Phys. A, **25**, 4335 (1992).

LOCALIZED MAGNONS

O. Derzhko[a, b]

[a]*Institute for Condensed Matter Physics*
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine
[b]*National University "Lvivska Politechnika"*
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

Recently, in the paper by J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter and H.-J. Schmidt (Phys. Rev. Lett., **88**, 167207 (2002)) it has been shown that some frustrated quantum spin antiferromagnets may have as the eigenstates the so-called independent localized magnons. Moreover, such localized magnon states are the states with the lowest energy for the corresponding values of magnetization and therefore they determine the zero-temperature properties of the system in strong magnetic fields. In particular, they lead to a magnetization jump in the magnetization curve, a residual entropy and a structural lattice instability at the saturation field. In the present paper we review the results which have been obtained during the last years in this field of physics of magnets.

Keywords: quantum antiferromagnets, geometrical frustrations, localized magnons, magnetization, residual entropy, spin-Peierls instability

PACS: 75.10.-b

UDK: 536.75; 538.9