

УДК: 539.192

ТЕРМОДИНАМИКА СПИНОВЫХ ЦЕПОЧЕК, ИМЕЮЩИХ ТОПОЛОГИЮ "ГРЕБЕНКИ"

©2006 А. О. Гладкий, А. В. Любезный, В. О. Черановский

Показано, что на термодинамические свойства спиновых цепочек, имеющих топологию гребенки, значительно влияют четность числа спинов в элементарной ячейке и величина взаимодействия в "зубьях" гребенки. Для гребенки с нечетным числом атомов в элементарном звене показана возможность существования плато промежуточной намагниченности при низких температурах.

Химические соединения, имеющие квазиодномерную магнитную подрешетку, благодаря сильным корреляционным эффектам проявляют целый ряд необычных свойств, не свойственных обычным магнетикам [1]. Например, неорганические соединения SrCu_2O_3 и $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ имеют похожую квазиодномерную структуру магнитных подрешеток. Это лестницы, образованные двумя и тремя спиновыми цепочками соответственно. Однако первое соединение имеет щель в спектре возбуждений, а второе нет. Поэтому, несмотря на синглетное основное состояние, их магнитные свойства значительно отличаются. Большой интерес вызывают также квазиодномерные системы, имеющие макроскопический спин в основном состоянии. К соединениям с магнитной подрешеткой такого типа относятся различные органические и металлоорганические ферро- и ферримагнетики, такие как поли-БИПО [2], *p*-NPNN [3], комплексы с переносом заряда на основе декаметилферроцена [4] и др.

В настоящей работе будут рассмотрены спиновые цепочки с регулярно расположенными боковыми отростками – спиновые "гребенки". На рисунке 1 показаны два типичных представителя таких структур. У первой гребенки боковые отростки (зубья) расположены наиболее часто, и элементарная ячейка содержит два узла. У второй гребенки элементарная ячейка содержит три узла. Будем называть решетки с четным числом узлов в элементарной ячейке спиновыми гребенками первого типа, а решетки с нечетным числом узлов - гребенками второго типа.

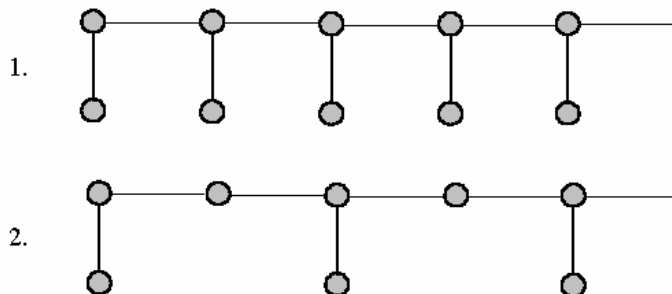


Рис. 1. Спиновые "гребенки".

Гейзенберговские гамильтонианы гребенок, представленных на рисунке 1, имеют вид

$$\mathbf{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{S}_{2i-2} \cdot \mathbf{S}_{2i} + \lambda \mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i} - h(\mathbf{S}_{2i-1} + \mathbf{S}_{2i}) \right], \quad (1)$$

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{S}_{3i-2} \cdot \mathbf{S}_{3i-1} + \mathbf{S}_{3i-1} \cdot \mathbf{S}_{3i+1} + \lambda \mathbf{S}_{3i-1} \cdot \mathbf{S}_{3i} - h(\mathbf{S}_{3i-2} + \mathbf{S}_{3i-1} + \mathbf{S}_{3i}) \right].$$

Здесь \mathbf{S}_i - одноэлектронный спиновый оператор, локализованный на *i*-том узле полиаллильной цепочки, параметр $\lambda \geq 0$ моделирует взаимодействие радикальных центров с атомами полиеновой цепочки, h - напряженность магнитного поля в энергетических единицах.

Как и спиновые лестницы из четного и нечетного числа цепочек, спиновые гребенки первого и второго типов имеют разные свойства. Согласно теореме Либа-Овчинникова [5,6] в отсутствие магнитного поля гамильтониан \mathbf{H}_1 (спиновая гребенка первого типа) имеет синглетное

основное состояние. Можно также показать с помощью теории возмущений, что при $\lambda \gg 1$ спектр возбуждений \mathbf{H}_1 имеет щель. В то же время, при $\lambda = 0$ основное состояние гамильтониана \mathbf{H}_2 или любой другой спиновой гребенки второго типа имеет характер спиновой волны [7], а полный спин основного состояния пропорционален числу элементарных звеньев ($S_0 = N/2$). Кроме того, при $N \rightarrow \infty$ гребенки второго типа характеризуются безщелевым спектром возбуждений [8].

Отметим, что спектр анизотропного аналога гамильтониана \mathbf{H}_1 изучался в работе [9], а гамильтониан \mathbf{H}_2 является одной из наиболее простых многоэлектронных моделей органического ферромагнетика – полиаллильной спиновой цепочки [6].

1. Спиновая гребенка первого типа

Рассмотрим более подробно характер спектра гамильтониана \mathbf{H}_1 . При $\lambda = 0$ спиновая гребенка переходит в однородную спиновую цепочку и набор изолированных спинов. Точный энергетический спектр такого объединения сильно вырожден и может быть найден с помощью анзаца Бете [10]. При больших λ основное состояние \mathbf{H}_1 имеет энергию $E_0(0) \approx -0.75N\lambda$ и отделено от возбужденных состояний энергетической щелью $\Delta E \sim \lambda$. Нижняя часть спектра триплетных возбуждений в этом случае определяется формулой

$$\Delta E_k = \lambda - \cos k, \quad k = 2\pi n / N, n = 0, 1 \dots N-1.$$

Так как гамильтониан \mathbf{H}_1 определен на решетке альтернантного типа, то в отсутствие магнитного поля и при положительных значениях λ нижние энергетические состояния спиновой гребенки $E_0(S)$, отвечающие заданному значению полного спина S , располагаются в порядке увеличения спина [5]

$$E_0(0) < E_0(1) < E_0(2) \dots < E_0(N).$$

Благодаря такому упорядочению, нижним состоянием в подпространстве с заданным значением z -проекции полного спина (M -подпространстве) будет состояние $E_0(M)$. Матричные элементы гамильтонианов \mathbf{H}_1 и \mathbf{H}_2 в таких подпространствах строятся особенно легко. Это позволяет определять величины $E_0(S)$ для конечных решеточных кластеров, находя нижние собственные значения разреженных матриц этих гамильтонианов методом Дэвидсона [11].

Для того чтобы оценить щель между основным и первым триплетным состояниями бесконечной гребенки $\Delta E_{ST}(\infty)$ при произвольных значениях параметра λ мы провели численные расчеты этой величины для решеточных кластеров ($N=5-9$). Оказалось, что в случае циклических граничных условий, а также при $\lambda < 0.5$ для линейных гребенок из N звеньев $\Delta E_{ST}(N)$ сильно зависит от четности N , что делает ненадежной экстраполяцию для оценки $\Delta E_{ST}(\infty)$. Тем не менее, расчеты показали наличие конечной энергетической щели, по крайней мере, для $\lambda > 0.5$ (Таблица 1).

Таким образом, можно ожидать, что при значениях λ , для которых ΔE_{ST} значительно больше энергии теплового движения, спиновая гребенка первого типа должна проявлять диамагнитные свойства.

Построение точной статистической суммы спиновой гребенки при промежуточных значениях λ требует знания полного спектра \mathbf{H}_1 . Такая задача может быть решена только численно для малых решеточных кластеров. Альтернативным способом изучения термодинамики модели может служить использование приближенных гамильтонианов, имеющих простой спектр, например, гамильтониана Изинга. Разумеется, результаты такого моделирования должны сопоставляться с результатами точных расчетов для малых решеточных кластеров.

Таблица 1. Зависимость величины $\Delta E_{ST}(N)$ линейных кластеров от параметра λ

λ / N	5	6	7	8	9	∞
0.1	0.00762	0.00446	0.00569	0.00403	0.00459	-
0.5	0.12629	0.11657	0.10929	0.10356	0.09896	0.07
1.	0.49797	0.48116	0.46950	0.46104	0.45470	0.40
1.5	0.97461	0.95520	0.94213	0.93291	0.92615	0.86
2.	1.47654	1.45627	1.44278	1.43335	1.42649	1.36

Изинговский аналог гамильтониана \mathbf{H}_1 имеет вид

$$\mathbf{H}_{1\text{Ising}} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \left[\sigma_{2i-2} \cdot \sigma_{2i} + \lambda \sigma_{2i-1} \cdot \sigma_{2i} - 2h(\sigma_{2i-1} + \sigma_{2i}) \right], \quad \sigma = \pm 1. \quad (2)$$

Использование метода трансфер-матрицы позволяет легко найти аналитическое выражение для статистической суммы $Z(\beta, h, N)$ этой модели ($\beta = 1/kT$, где k - постоянная Больцмана, T - температура)

$$Z(\beta, h, N) = \text{Tr}(\mathbf{T}^N), \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} t_1(h) & t_2(-h) \\ t_2(h) & t_1(-h) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$t_1(h) = 2 \exp(\tilde{\beta}(2h-1)) \cosh(\tilde{\beta}(2h-\lambda)), \quad \tilde{\beta} = \frac{\beta}{4},$$

$$t_2(h) = 2 \exp(\tilde{\beta}) \cosh[\tilde{\beta}(2h+\lambda)].$$

Зная функцию $Z(\beta, h, N)$, можно найти такие характеристики гребенки, как удельная намагниченность m и удельная теплоемкость C_v (в расчете на элементарное звено)

$$m = N^{-1} \beta^{-1} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial h}, \quad C_v = N^{-1} k \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}.$$

Наиболее просто это сделать в отсутствие внешнего магнитного поля. В этом случае

$$Z(\beta, 0, N) = \left[4 \cosh(\tilde{\beta}\lambda) \right]^N \left[\cosh^N(\tilde{\beta}) + (-1)^N \sinh^N(\tilde{\beta}) \right], \quad (4)$$

т.е. статистическая сумма зависит не только от величины, но и от четности N .

В пределе $N \rightarrow \infty$ получаем следующую формулу для C_v в отсутствие магнитного поля

$$C_v = k \tilde{\beta}^2 \left[\frac{\lambda^2}{\cosh^2(\tilde{\beta}\lambda)} + \frac{1}{\cosh^2(\tilde{\beta})} \right], \quad \tilde{\beta} = \frac{\beta}{4}. \quad (5)$$

Температурная зависимость (5) имеет экстремумы при значениях $\tilde{\beta}$, удовлетворяющих трансцендентному уравнению

$$\tilde{\beta} = \frac{\lambda^2 \cosh^2(\tilde{\beta}) + \cosh^2(\tilde{\beta}\lambda)}{\lambda^3 \cosh^2(\tilde{\beta}) \tanh(\tilde{\beta}\lambda) + \cosh^2(\tilde{\beta}\lambda) \tanh(\tilde{\beta})}. \quad (6)$$

Численный анализ этого уравнения показал, что в интервале $0 < \lambda < 0.28$ оно имеет три корня, а при $\lambda \geq 0.28$ один корень. Таким образом, в первом случае температурная зависимость C_v имеет два максимума, а во втором только один.

Положение низкотемпературного максимума при малых λ может быть найдено аналитически

$$T_{\max} = \frac{\lambda}{4\alpha}, \quad (7)$$

где $\alpha \approx 1.2$ - корень трансцендентного уравнения

$$\alpha \tanh(\alpha) = 1.$$

Отметим также, что при любом заданном значении температуры T величина C_v принимает максимальное значение в точке $\lambda = 4\alpha T$.

Чтобы проверить, насколько адекватно модель Изинга передает термодинамику спиновой гребенки первого типа, нами были проведены расчеты удельных теплоемкостей решеточных кластеров из N элементарных ячеек ($N = 4-6$), описываемых гамильтонианами \mathbf{H}_1 и $\mathbf{H}_{1\text{Ising}}$. Для этого использовались точные энергетические спектры кластеров, которые находились диагонализацией матриц соответствующих гамильтонианов отдельно в каждом подпространстве с заданным значением z - проекции полного спина кластера $0 \leq M \leq N$.

Типичные температурные зависимости удельной теплоемкости кластеров в нулевом поле приведены ниже на Рис.2 и Рис.3. Отметим, что при построении графиков температурной зависимости C_v за единицу энергии бралось обменное взаимодействие вдоль гребенки и в этих единицах использовался температурный шаг $kT = 0.01$.

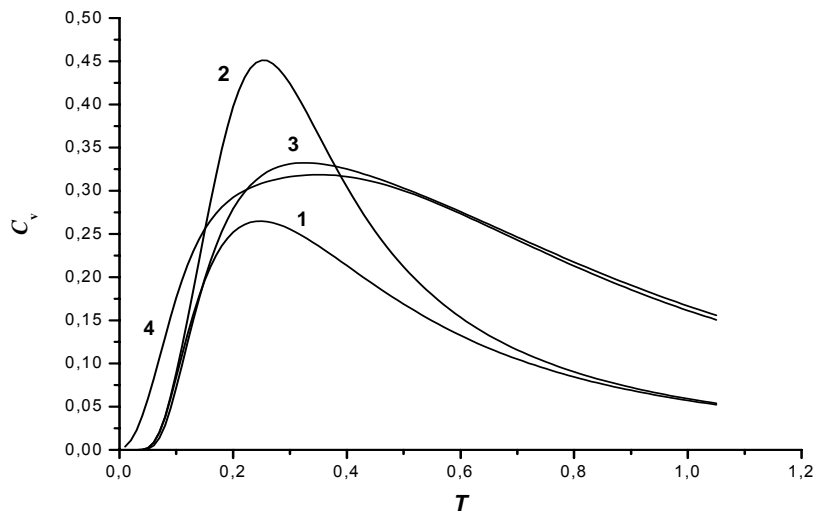


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_v в единицах k при $\lambda = 1$ для решеточных кластеров:

- 1) $N = 5$, 2) $N = 6$ - гамильтониан $\mathbf{H}_{1\text{Ising}}$; 3) $N = 5$, 4) $N = 6$ - гамильтониан \mathbf{H}_1 .

Согласно этим расчетам при $\lambda = 1$ в нулевом поле гамильтониан Изинга правильно передает общий характер температурной зависимости теплоемкости с одним максимумом. Иная картина наблюдается при малых значениях λ . Учет квантовых флуктуаций (гамильтониан \mathbf{H}_1) приводит к появлению дополнительного максимума по сравнению с расчетом в рамках модели Изинга.

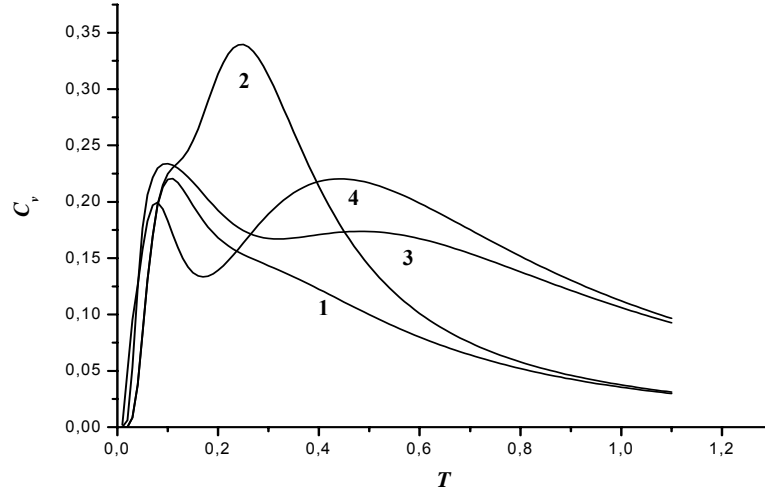


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости в единицах k при $\lambda = 0.5$ для решеточных кластеров:

- 1) $N = 5$, 2) $N = 6$ - гамильтониан $\mathbf{H}_{1\text{lsing}}$; 3) $N = 5$, 4) $N = 6$ - гамильтониан \mathbf{H}_1 .

2. Полиаллильная цепочка

Расчеты нижней части спектра полиаллильной цепочки методом численной группы перенормировки (DMRG) показали существование трех различных типов возбуждений [11]. Первый тип возбуждений имеет безщелевой характер и ведет к уменьшению полного спина цепочки ($S < S_0$). Второй тип характеризуется увеличением полного спина ($S > S_0$) и отделен от основного состояния энергетической щелью ΔE_1 . При этом нижние энергетические уровни, отвечающие $S > S_0$, располагаются в порядке возрастания полного спина. Третий тип возбуждений не меняет полный спин цепочки и согласно численным расчетам характеризуется энергетической щелью ΔE_2 ($\Delta E_2 < \Delta E_1$). Можно предположить, что наличие в спектре возбуждений щели ΔE_1 приводит к появлению плато в полевой зависимости намагниченности при $S_0 = N/2$ и особенностям в полевом и температурном поведении магнитной восприимчивости.

При низких температурах в слабых полях основной вклад в статистическую сумму модели дают возбуждения, понижающие полный спин, которые могут быть описаны в рамках кластерного приближения гамильтонианом однородной спиновой цепочки с эффективным ферромагнитным взаимодействием.

$$\mathbf{H}_{eff} = [E_0(1) - E_0(0)] \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + [3E_0(1) + E_0(0)]/4, \quad (8)$$

где $E_0(0)$ и $E_0(1)$ - энергии нижних уровней кластера из двух элементарных звеньев, отвечающие подпространствам $S = 0$ и $S = 1$.

Как показывают численные расчеты с этим эффективным гамильтонианом, он хорошо воспроизводит температурную зависимость удельной теплоемкости кластеров, описываемых полным гамильтонианом \mathbf{H}_2 . Однако, очевидно, что в достаточно сильном магнитном поле намагниченность полиаллильной цепочки будет превосходить максимально возможную намагниченность кластерной модели, рассмотренной выше. Изучение этой возможности требует дополнительного анализа.

Рассмотрим снова упрощенный изинговский аналог гамильтониана \mathbf{H}_2

$$\mathbf{H}_{2\text{Ising}} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \left[\sigma_{3i-2} \cdot \sigma_{3i-1} + \sigma_{3i-1} \cdot \sigma_{3i+1} + \lambda \sigma_{3i-1} \cdot \sigma_{3i} - 2h(\sigma_{3i-2} + \sigma_{3i-1} + \sigma_{3i}) \right], \quad \sigma = \pm 1. \quad (9)$$

Статистическая сумма $Z(\beta, h, N)$ для такого гамильтониана может быть легко записана через собственные значения соответствующей трансфер-матрицы \mathbf{T} ε_1 и ε_2

$$Z(\beta, h, N) = \text{Tr}(\mathbf{T}^N) = \varepsilon_1^N + \varepsilon_2^N, \quad (10)$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} t(1) & t(0) \\ t(0) & t(-1) \end{pmatrix},$$

$$t(n) = \exp[2\tilde{\beta}(h-1)n] f(h) + \exp[2\tilde{\beta}(h+1)n] f(-h),$$

$$f(h) = \exp[\tilde{\beta}(4h - \lambda)] + \exp(\tilde{\beta}\lambda).$$

При $h = 0$ статистическая сумма модели определяется выражением

$$Z(\beta, 0, N) = \left[8 \cosh(\tilde{\beta}\lambda) \right]^N \left[\left(\cosh(\tilde{\beta}) \right)^{2N} + \left(\sinh(\tilde{\beta}) \right)^{2N} \right],$$

а удельная теплоемкость бесконечной полиаллильной цепочки C_v принимает вид, аналогичный формуле (5) для гребенки первого типа

$$C_v = k\tilde{\beta}^2 \left(\frac{\lambda^2}{\cosh^2(\tilde{\beta}\lambda)} + \frac{2}{\cosh^2(\tilde{\beta})} \right). \quad (11)$$

Численный анализ температурной зависимости C_v показал, что эта величина имеет два максимума, если $0 < \lambda < 0.238$ и один максимум, если $\lambda \geq 0.238$. Как и в случае гребенки первого типа, при значениях λ из первого интервала положение первого максимума определяется формулой (7).

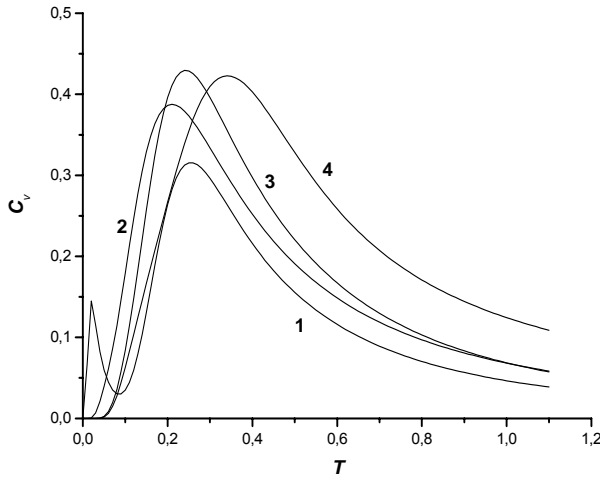


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_v кластера полиаллильной цепочки из 12 спинов в различных полях: 1) $\lambda = 0.1, h = 0$, 2) $\lambda = 0.1, h = 0.5$, 3) $\lambda = 1, h = 0$, 4) $\lambda = 1, h = 1$.

Мы полагаем, что такое влияние магнитного поля на теп-

нами были проведены численные расчеты точного энергетического спектра гамильтониана \mathbf{H}_2 для решеточных кластеров с периодическими граничными условиями, содержащих 6-12 спинов. На основе этих расчетов по известным спектральным формулам вычислялись температурная зависимость удельной теплоемкости C_v в различных полях (Рис.4) и полевая зависимость намагниченности m при различных температурах (Рис.5). При построении температурных и полевых зависимостей аргументы kT и h менялись с шагом 0.01. Как видно из Рис.4, в нулевом поле температурная зависимость C_v имеет два максимума при $\lambda = 0.1$ и один максимум при $\lambda = 1$ в полном согласии с формулой (11) для модели Изинга. В первом случае включение магнитного поля подавляет низкотемпературный максимум, а во втором приводит к небольшому сдвигу максимума в сторону более высоких температур.

лоемкость вызвано эффектом Зеемана (увеличением расстояния между энергетическими уровнями из различных M - подпространств).

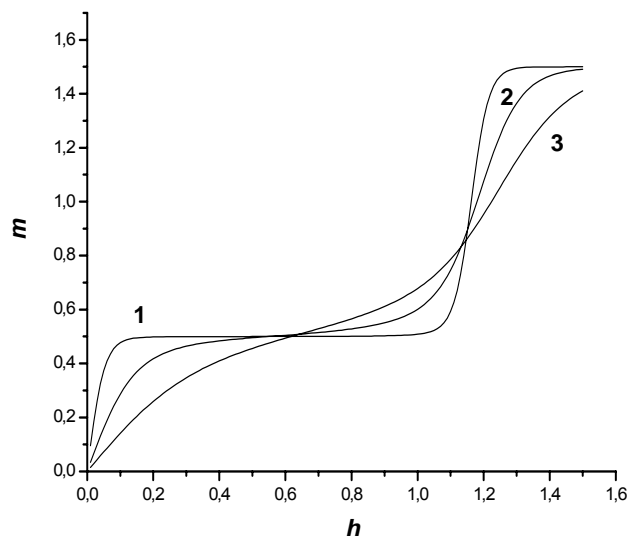


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности m кластера полиаллильной цепочки из 12 спинов при $\lambda = 1$ и различных температурах: 1) $kT = 0.1$, 2) $kT = 0.2$, 3) $kT = 0.3$.

возбуждений из различных M - подпространств и разрушает плато промежуточной намагниченности.

Полевая зависимость удельной намагниченности, представленная на Рис.5, при низких температурах имеет промежуточное плато при $m = 0.5$ (намагниченность насыщения равна 1.5). Величина $m = 0.5$ отвечает максимальному значению магнитного момента основного состояния полиаллильной цепочки при нулевой температуре в отсутствие поля h . Наличие критических значений магнитного поля, отвечающих началу и концу плато намагниченности при ненулевой температуре, хорошо согласуется со щелевым характером третьего типа возбуждений полиаллильной цепочки, увеличивающих z - проекцию полного спина. Ширина плато уменьшается с уменьшением величины λ . В то же время повышение температуры выравнивает бальмановские веса воз-

Литература

1. Cabra D.C., Honecker A., and Pujol P. Phys.Rev. B 1998, V.58, No.2, P.6241-6257.
2. Korshak Y.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. Nature 1987, V.326 (6111), P.370-472.
3. Takahashi M. et al. Phys. Rev. Lett. 1991, V.67, No.6, P.746.
4. Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. J. Phys.Rev. B 1992 V.46, No.9, P.5357-5365.
5. Lieb E.H., Mattis D. J. Math. Phys. 1962, V.3, No 4, P.749-751.
6. Ovchinnikov A.A. Theor. Chim. Acta 1978, V.47, No 4 P.297-304.
7. Овчинников А.А., Черановский В.О. ФТТ, 1987, Т.29, №.10, С.3100-3107.
8. Овчинников А.А., Черановский В.О. Доклады АН СССР Физика 1982, Т.266, № 4, С.838-840.
9. Езерская Е.В. Физика Низких Температур, 1995, Т.21, №9, С.951-955.
10. Bethe H. Z.Phys., 1931, V.71, No.8, S.205-226.
11. Davidson E.R. Journal of Computational Physics 1975, V.17, No.1, P.87-94.
12. Cheranovskii V.O., Ozkan I. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, V. 223, P.156-162.

Поступила в редакцию 5 августа 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. O. Gladkiy, A. V. Lyubeznyi and V. O. Cheranovskii. Thermodynamics of spin chains with comb structure.

Thermodynamic properties of the spin chains with comb structure are shown to strongly depend on the number of spins per unit cell and value of coupling constant for teeth. The intermediate magnetization plateau is found for the comb with three spins per unit cell at low temperatures.