

ИФП РАН

Бакалаврский диплом.

**Магнитный резонанс в антиферромагнетиках с цепочечной
структурой.**

Научный руководитель: д.ф.-м.н., проф. Смирнов Александр Иванович
Работу выполнил: Солдатов Тимофей Александрович, студент 922 группы МФТИ

г. Москва, 2012

Содержание.

1. Изучение магнитных свойств цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$ и $S = 1$.
2. Рассмотрение Valence-Bond-Solid модели (модели резонансных валентных связей) основного состояния цепочки спинов $S = 1$.
3. Детальное рассмотрение элементарных возбуждений и диаграммы энергетических уровней в холдейновском магнетике $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2(ClO_4)$ (NENP), изучение ЭСР (электронного спинового резонанса) в NENP на основе экспериментальных работ М. Дате, К. Киндо и М. Силинга (см. [15] и [17]).
4. Изучение ЭСР в бензоате меди (магнетике, содержащем цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$) на основе экспериментальной работы Аджири (см. [19]).
5. Исследование ЭСР в гербертсмитите ($ZnCu_3(OH)_6Cl_2$).

Введение.

Упорядочение атомных магнитных моментов в твердых телах связано с обменным взаимодействием, энергия которого значительно больше энергии дипольного взаимодействия спиновых магнитных моментов. Обменное взаимодействие возникает в связи со спиновой степенью свободы электронов и принципом Паули, который устанавливает взаимосвязь спиновой и координатной частей волновой функции системы тождественных частиц. Энергия обменного взаимодействия определяется кулоновским отталкиванием электронов и притяжением электронов к ядрам. Рассмотрим задачу о магнитных ионах, расположенных в узлах кристаллической решетки твердого тела. Гамильтониан обменного взаимодействия (гамильтониан Гайзенберга) имеет вид

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle}^N J \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

где угловые скобки $\langle i, j \rangle$ означают, что при суммировании каждая пара спинов берется только один раз. Будем учитывать взаимодействие только ближайших соседей, а обменный интеграл J считать одинаковым для всех магнитных ионов.

Представим гамильтониан (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 с индексом i . Но если в данном состоянии проекция спина имеет максимальное (минимальное) значение $S_z = S$ ($S_z = -S$), то действие оператора \hat{S}_i^+ (\hat{S}_i^-) сводится к умножению на ноль. Таким образом,

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

Рассмотрим цепочку спинов $S = \frac{1}{2}$ с $J < 0$ (ферромагнитный обмен). Волновая функция основного состояния такой цепочки соответствует максимальному значению проекции спина на всех узлах кристаллической решетки. Спиновая часть волновой функции имеет вид

$$|\dots \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots \rangle \quad (3)$$

Используя формулу (2), ясно, что это состояние является собственным состоянием гамильтониана Гайзенберга с минимально возможной энергией

$$E_0 = -\frac{1}{2}|J|NzS^2, \quad (4)$$

где N - полное число узлов решетки с магнитными ионами, z - число ближайших соседей магнитного иона.

Итак, в случае ферромагнитного обмена квантовое основное состояние соответствует классическому.

Рассмотрим теперь цепочку спинов $S = \frac{1}{2}$ с $J > 0$ (антиферромагнитный обмен). Можно 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 называется состоянием Нееля и имеет минимальную энергию в классической модели. Для спиновой цепочки с $S = \frac{1}{2}$ неелевская волновая функция имеет вид

$$|\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots \rangle \quad (5)$$

Средняя энергия этого состояния также выражается формулой (4). Заметим, что неелевское состояние искажается при действии на нее оператора (2), то есть не является собственным состоянием гамильтониана Гайзенберга. Поэтому предположение о виде волновой функции основного состояния оказалось неверным. Решение квантовой задачи для магнетиков с антиферромагнитным обменным взаимодействием должно быть более сложным.

Цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$.

Решение задачи Гайзенберга для цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ было получено на основе процедуры, предложенной Г. Бете для построения волновой функции основного состояния (см. [1]). Построение волновой функции описано в курсах по магнетизму (см. [2]). Здесь я приведу свойства основного состояния цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ без доказательства:

1. Основное состояние неупорядочено, среднее значение проекции спина на узле равно 0:
 $\langle S_i^z \rangle = 0$.
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. Говорят, что цепочка спинов $S = \frac{1}{2}$ при $T = 0$ K находится в критической точке перехода в антиферромагнитное состояние.
3. Энергия основного состояния была получена Л. Хультенем в 1938 г. (см. [3]):
 $E_{gs} = -JN(\ln 2 - \frac{1}{2})$.
 Эта энергия ниже неелевского состояния с двумя ближайшими соседями $E_0 = -\frac{1}{4}JN$ и выше энергии $E'_0 = -\frac{3}{4}JN$ классических моментов $S = \sqrt{S(S+1)}$ (см. Рис. 1).
4. В случае, когда нет внешнего магнитного поля, спектр возбуждений является безщелевым континуумом (см. Рис. 2(a)). Нижняя граница континуума выражается формулой (см. [4])

$$\varepsilon_{low}(k) = \frac{\pi J}{2} |\sin(ka)|. \quad (6)$$

Верхняя граница континуума, как было показано (см. [5]), выражается формулой

$$\varepsilon_{high}(k) = 2\varepsilon_{low}\left(\frac{k}{2}\right) = \pi J \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (7)$$

В случае, когда к цепочке приложено внешнее магнитное поле, спектр возбуждений имеет вид, показанный на Рис. 2(b) (взята из работы Д. Дендера (см. [18])). Элементарное возбуждение называют спином, и оно несет спин $S = \frac{1}{2}$. Так как в процессах рассеяния нейтронов или поглощения фотонов спин меняется на 1, то экспериментально измеряемым спектром возбуждений является континуум, соответствующий возбуждению пар спинов.

5. Восприимчивости обычного антиферромагнетика и спиновой цепочки представлены на Рис. 3. При $T > \frac{J}{k_B}$ в обоих случаях восприимчивость следует закону Кюри-Вейсса. Восприимчивость спиновой цепочки $S = \frac{1}{2}$ была получена в работе Дж. Боннер и М. Фишера (см. [6]): восприимчивость имеет пологий максимум при $T = 0.641J/k_B$, равный $\chi_{max} = 0.14692g^2\mu_B^2N/J$, и плавно убывает до $\chi(0) = 0.10122g^2\mu_B^2N/J$.

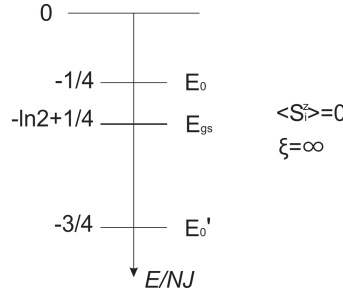


Рис. 1: Обменная энергия различных состояний цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$.

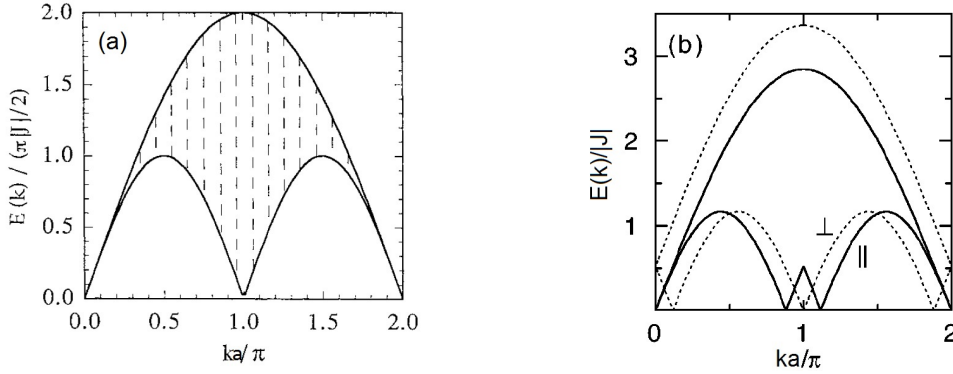


Рис. 2: Спектр возбуждений цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ (a) в отсутствие внешнего магнитного поля ($H = 0$), (b) во внешнем магнитном поле \vec{H} , где сплошными линиями показаны границы спионного континуума для спиновых флуктуаций параллельно вектору магнитного поля \vec{H} , а пунктирными линиями - границы спионного континуума для спиновых флуктуаций перпендикулярно вектору магнитного поля \vec{H} (см. [18]).

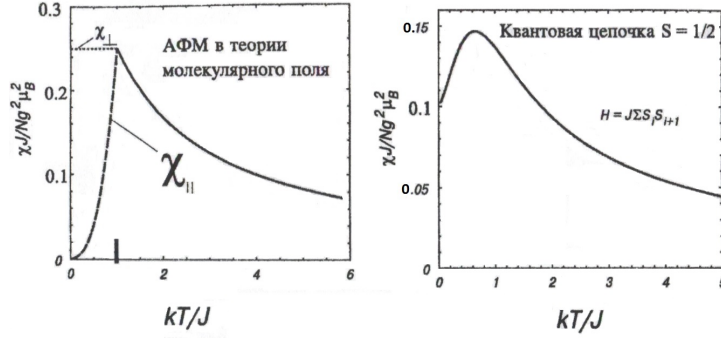


Рис. 3: Температурные зависимости восприимчивости АФМ и цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$.

Цепочка спинов $S = 1$.

В 1983 г. Ф. Д. М. Холдейн пришел к выводу о существенных различиях свойств цепочек целых и полуцелых спинов (см. [7]). Можно на качественном уровне понять отличие в свойствах основного состояния цепочек со спином $S = \frac{1}{2}$ и $S = 1$. Заметим, что для спина $S = 1$ возможно значение проекции с нулевым значением, а для спина $S = \frac{1}{2}$ нулевой проекции не существует. Неелевская функция не является собственной функцией гамильтониана. Положим, что собственная волновая функция есть линейная комбинация функций с определенными значениями проекций спинов на узлах, причем S_z может принимать значения $0, \pm 1$, например

$$|\dots \uparrow\uparrow 0 \downarrow\downarrow \uparrow\downarrow 0 \uparrow\downarrow \dots \rangle \quad (8)$$

Корреляция спинов, обусловленная обменным взаимодействием, через узел с нулевой проекцией передается слабо. Можно предположить, что длина спин - спиновой корреляции будет конечной. Было показано, что корреляции убывают экспоненциально на характерном расстоянии $\xi \simeq 7a$, где a - период расположения магнитных ионов. Конечная длина корреляции, в свою очередь, связана с наличием минимальной частоты в спектре возбуждений: $\omega_{min} \sim v/\xi$, где $v \simeq Ja/\hbar$ - скорость спиновых волн. Таким образом:

1. Основное состояние неупорядоченно:
 $\langle S_i^z \rangle = 0$.
2. Спиновые корреляции затухают экспоненциальным образом на расстоянии $\xi \simeq 7a$ (см. [8]):
 $|\langle S_i^z S_{i+k}^z \rangle| \propto e^{-k/7}$.
3. Энергия основного состояния была получена в численных экспериментах (см. [9]) и равна $E_{gs} = -1.4JN$. Эта энергия также попадает в интервал $-JNS(S+1) < E_{gs} < -JNS^2$, где $S = 1$ (см. Рис. 4).
4. Спектр возбуждений имеет энергетическую щель $\Delta \simeq 0.41J$ (значение получено в численных экспериментах (см. [10])). Спектр возбуждений представляет собой континуум, ширина которого максимальна при $k = 0$. Минимальной энергией Δ обладают возбуждения с $k = \pi/a$. М. Такахаши показал (см. [11]), что энергия возбуждений при $k = 0$ вдвое больше спиновой щели Δ (см. Рис. 6). Элементарное возбуждение несет спин $S = 1$.

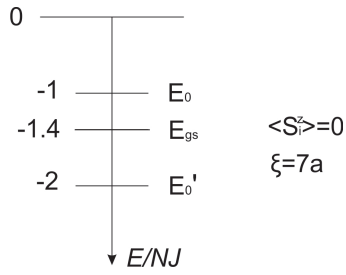


Рис. 4: Обменная энергия различных состояний цепочки спинов $S = 1$.

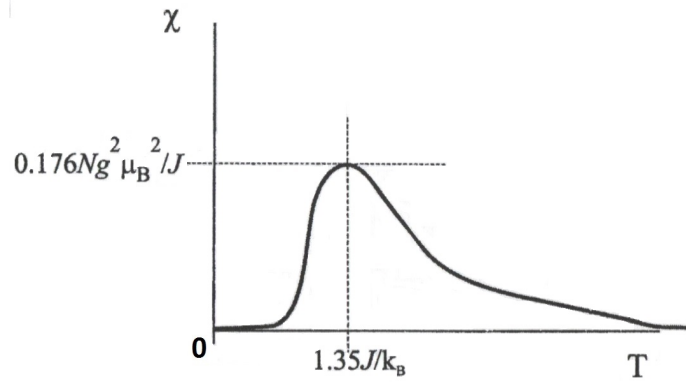


Рис. 5: Схематическое изображение температурной зависимости восприимчивости цепочки спинов $S = 1$ (см. [12]).

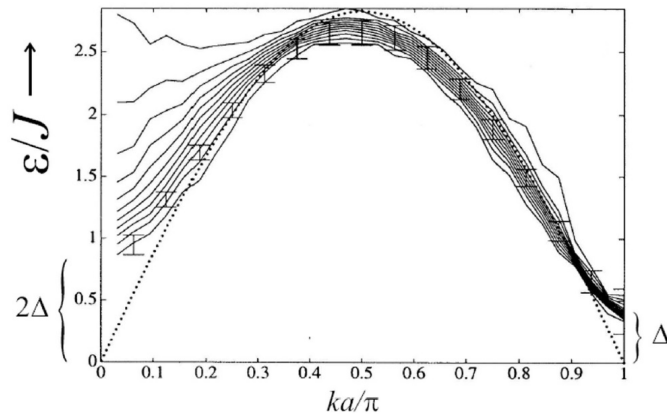


Рис. 6: Спектр возбуждений цепочки спинов $S = 1$, рассчитанный С. Мешковым методом Монте-Карло (см. [10]). Пунктир - квазиклассическая зависимость $\varepsilon = 2\sqrt{S(S+1)}J\sin(ka)$.

5. В связи с тем, что элементарные возбуждения отделены щелью Δ от основного состояния, магнитная восприимчивость "вымерзает" при $T \rightarrow 0$:

$$\chi(T) \propto \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\Delta/k_B T}. \quad (9)$$

При $T > \frac{J}{k_B}$ восприимчивость следует закону Кюри-Вейсса (качественное поведение на Рис. 5).

Таким образом, цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ и $S = 1$ кардинально отличаются друг от друга по своим свойствам.

Модель резонансных валентных связей основного состояния цепочки спинов $S = 1$.

Прежде, чем приступать к этой модели, рассмотрим простую задачу, результатом которой в дальнейшем воспользуемся. Пусть в пространстве расположены два магнитных атома со спинами $S = \frac{1}{2}$ в положениях 1 и 2 как показано на Рис. 7, связанные обменным взаимодействием J . Гамильтониан, описывающий такую систему, дается выражением

$$H = J \hat{S}_1 \hat{S}_2. \quad (10)$$

Требуется определить основное и возбужденное состояния в случаях $J > 0$ и $J < 0$. Для ферромагнитного обмена ($J < 0$) основное состояние представляет собой триплет с волновыми функциями $|\uparrow > (1)|\uparrow > (2)\rangle$, $|\downarrow > (1)|\downarrow > (2)\rangle$ и $[|\uparrow > (1)|\downarrow > (2)\rangle + |\downarrow > (1)|\uparrow > (2)\rangle]/\sqrt{2}$, где $|\uparrow > (i)\rangle$ - волновая функция магнитного атома в положении i с определенным значением проекции спина $S_z = \frac{1}{2}$, а $|\downarrow > (j)\rangle$ - волновая функция магнитного атома в положении j с определенным значением проекции спина $S_z = -\frac{1}{2}$, $i, j = 1, 2$. Возбужденное состояние есть синглет с волновой функцией $[|\uparrow > (1)|\downarrow > (2)\rangle - |\downarrow > (1)|\uparrow > (2)\rangle]/\sqrt{2}$. В случае антиферромагнитного обмена ($J > 0$) основным состоянием будет синглет, а возбужденным состоянием - триплет (см. Рис. 7). В обоих случаях расстояние между уровнями равно $|J|$.

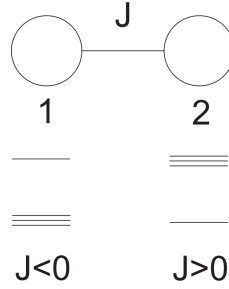


Рис. 7: Схема уровней энергии пары спинов $S = \frac{1}{2}$ (спинового димера).

И. Аффлек предложил использовать модель резонансных валентных связей для описания основного состояния цепочки спинов $S = 1$ (см. [13]). Она схематически показана на Рис. 8. В этой модели полагают, что спин магнитного атома $S = 1$ есть пара спинов $S = \frac{1}{2}$ с ферромагнитным обменом K ($K < 0$), и каждая пара спинов $S = \frac{1}{2}$ имеет валентную связь J_D антиферромагнитного происхождения ($J_D > 0$) с соседней парой (см. Рис. 8(a)). Существование энергетической щели Δ в спектре возбуждений можно понять следующим образом: когда энергия валентной связи J_D много больше энергии $|K|$, необходимой

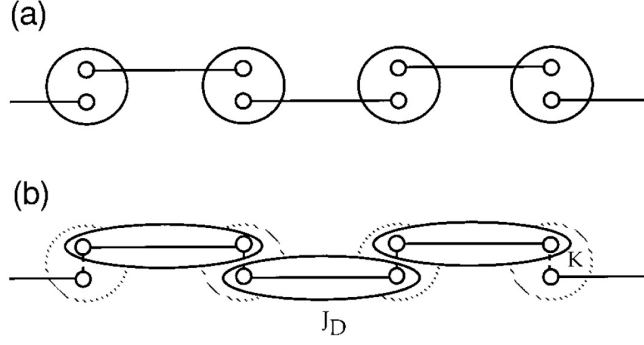


Рис. 8: (а) Схематическое представление модели резонансных валентных связей основного состояния цепочки спинов $S = 1$. Большими кругами показаны магнитные ионы со спинами $S = 1$, а маленькими - спины $S = \frac{1}{2}$. (б) Основное состояние с $J_D \gg |K|$, где J_D - энергия валентной связи ($J_D > 0$), а K - энергия, которую нужно затратить на то, чтобы сонаправить два спина $S = \frac{1}{2}$ в магнитном атоме ($K < 0$).

на то, чтобы противоположно направить два спина $S = \frac{1}{2}$ в магнитном атоме, цепочку спинов $S = 1$ можно рассматривать, как систему антиферромагнитных спиновых димеров, связанных слабым ферромагнитным взаимодействием (см. Рис. 8(b)). Тогда очевидно, что основное синглетное состояние отделено щелью $\Delta \sim J_D$ от возбужденного триплетного, как было показано выше. Увеличивая $|K|$ по отношению к J_D , энергетическая щель Δ будет уменьшаться, а триплетные возбуждения будут иметь дисперсию. Аккуратные вычисления показывают, что $\Delta \simeq 0.41J_D$ (см. [14]). Было также определено, что $\Delta \sim JS^2e^{-\pi S}$, где S - спин магнитного атома в цепочке, $S = 1, 2, 3, \dots$ (см. [7]). Таким образом, чем выше значение S , тем сложнее наблюдать щель.

Спин $S = 1$ в кристаллическом поле.

Определим резонансный спектр спина $S = 1$ в кристаллическом поле (выводы взяты из [16]). Для этого рассмотрим эффективный спиновый гамильтониан:

$$H = (g_x \mu_B \hat{S}_x H_x + g_y \mu_B \hat{S}_y H_y + g_z \mu_B \hat{S}_z H_z) + D_x \hat{S}_x^2 + D_y \hat{S}_y^2 + D_z \hat{S}_z^2, \quad (11)$$

где первое слагаемое есть энергия Зеемана спина $S = 1$, а оставшиеся слагаемые выражают орторомбическую анизотропию. D_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$ - тензор с компонентами в главных осях кристалла. Считаем сумму трех коэффициентов равной нулю, то есть $D_x + D_y + D_z = 0$ (если эта сумма отлична от нуля, ее можно приравнять нулю, предварительно вычтя из гамильтониана величину $\frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z)(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2) = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z)S(S+1)$, которая является постоянной, и сдвинет все уровни вверх или вниз на одинаковую величину, что не повлияет на картину резонансного спектра). Последнее означает, что в действительности имеются только два независимых коэффициента. Преобразуем выписанный гамильтониан:

$$H = (g_x \mu_B \hat{S}_x H_x + g_y \mu_B \hat{S}_y H_y + g_z \mu_B \hat{S}_z H_z) + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (12)$$

где $D = \frac{3}{2}D_z$, $E = \frac{1}{2}(D_x - D_y)$. Примем для определенности $D, E > 0$.

Пусть внешнее магнитное поле приложено вдоль оси z . Тогда спиновый гамильтониан приобретает вид:

$$H = g_z \mu_B \hat{S}_z H_z + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (13)$$

Можно показать, что собственные состояния и соответствующие им уровни энергии будут следующими:

$$|+\rangle = \cos(\alpha)|\uparrow\rangle + \sin(\alpha)|\downarrow\rangle, W_+ = \frac{1}{3}D + \sqrt{E^2 + (g_z \mu_B H_z)^2},$$

$$|0\rangle = |0\rangle, W_0 = -\frac{2}{3}D,$$

$$|-\rangle = \sin(\alpha)|\uparrow\rangle - \cos(\alpha)|\downarrow\rangle, W_- = \frac{1}{3}D - \sqrt{E^2 + (g_z \mu_B H_z)^2},$$

где $\text{tg}(2\alpha) = \frac{E}{g_z \mu_B H_z}$. Отсюда легко находим энергии перехода между уровнями:

$$\Delta W(|+\rangle \leftrightarrow |0\rangle) = D + \sqrt{E^2 + (g_z \mu_B H_z)^2},$$

$$\Delta W(|0\rangle \leftrightarrow |-\rangle) = -D + \sqrt{E^2 + (g_z \mu_B H_z)^2},$$

$$\Delta W(|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle) = 2\sqrt{E^2 + (g_z \mu_B H_z)^2}.$$

Поведение уровней энергии в частном случае $D = 2E$ показано на Рис. 9 вместе с переходами, для которых требуется квант $h\nu = \frac{5}{2}D$.

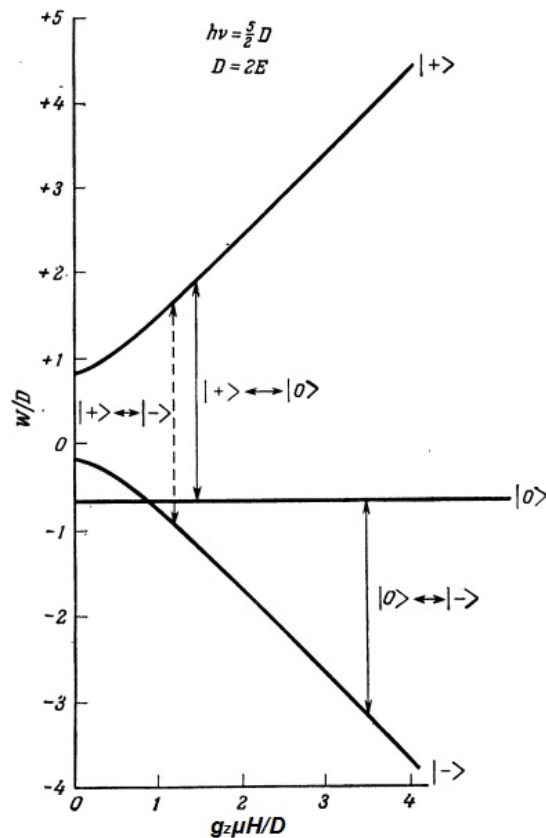


Рис. 9: Уровни энергии спина $S = 1$ с учетом ромбических расщеплений ($D = 2E$) и магнитного поля вдоль оси z в единицах $g_z \mu_B H/D$. Вертикальные стрелки обозначают разрешенные переходы для кванта $h\nu = \frac{5}{2}D$ (см. [16]).

Пусть теперь внешнее магнитное поле приложено вдоль оси x . Несложно получить спиновый гамильтониан в этом случае, проделав аналогичные преобразования:

$$H = g_x \mu_B \hat{S}_x H_x + \frac{1}{2}(3E - D)(\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) - \frac{1}{2}(D + E)(\hat{S}_y^2 - \hat{S}_z^2). \quad (14)$$

Используя результат для магнитного поля, направленного вдоль оси z , легко находим собственные состояния и уровни энергии:

$$|+\rangle = \cos(\alpha)|\uparrow\rangle + \sin(\alpha)|\downarrow\rangle, W_+ = \frac{1}{2}E - \frac{1}{6}D + \sqrt{\frac{1}{4}(E+D)^2 + (g_x \mu_B H_x)^2}, W_+(H=0) = \frac{1}{3}D + E,$$

$$|0\rangle = |0\rangle, W_0 = W_0(H=0) = \frac{1}{3}D - E,$$

$$|-\rangle = \sin(\alpha)|\uparrow\rangle - \cos(\alpha)|\downarrow\rangle, W_- = \frac{1}{2}E - \frac{1}{6}D - \sqrt{\frac{1}{4}(E+D)^2 + (g_x \mu_B H_x)^2}, W_-(H=0) = -\frac{2}{3}D,$$

где $\text{tg}(2\alpha) = -\frac{E+D}{2g_x \mu_B H_x}$. Энергии перехода между уровнями:

$$\Delta W(|+\rangle \leftrightarrow |0\rangle) = \frac{1}{2}(3E - D) + \sqrt{\frac{1}{4}(E+D)^2 + (g_x \mu_B H_x)^2},$$

$$\Delta W(|0\rangle \leftrightarrow |-\rangle) = -\frac{1}{2}(3E - D) + \sqrt{\frac{1}{4}(E+D)^2 + (g_x \mu_B H_x)^2},$$

$$\Delta W(|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle) = 2\sqrt{\frac{1}{4}(E+D)^2 + (g_x \mu_B H_x)^2}.$$

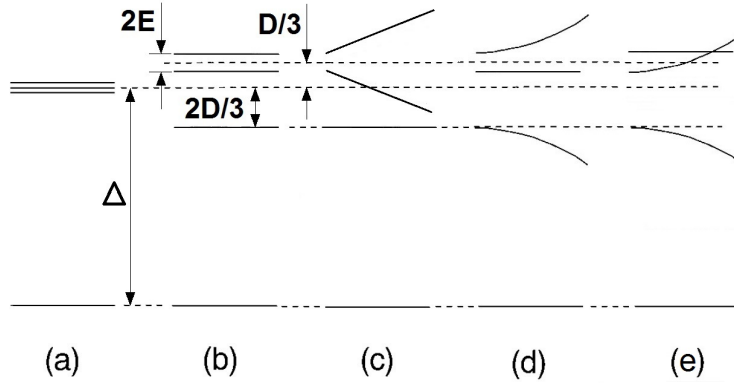


Рис. 10: Схема уровней энергии спина $S=1$. (a) Триpletное невырожденное состояние в изотропном случае в нулевом поле. (b) Триpletное вырожденное состояние с учетом орторомбической анизотропии в нулевом поле ($D, E > 0$). (c) Поведение уровней (b) во внешнем магнитном поле $\vec{H}||z$. (d) Поведение уровней (b) во внешнем магнитном поле $\vec{H}||x$. (e) Поведение уровней (b) во внешнем магнитном поле $\vec{H}||y$.

Аналогично получаем гамильтониан, собственные состояния и уровни энергии для внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси y :

$$H = g_y \mu_B \hat{S}_y H_y - \frac{1}{2}(3E + D)(\hat{S}_y^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + \frac{1}{2}(D - E)(\hat{S}_z^2 - \hat{S}_x^2), \quad (15)$$

$$|+\rangle = \cos(\alpha)|\uparrow\rangle + \sin(\alpha)|\downarrow\rangle, W_+ = -\frac{1}{2}E - \frac{1}{6}D + \sqrt{\frac{1}{4}(E-D)^2 + (g_y \mu_B H_y)^2}, W_+(H=0) = \frac{1}{3}D - E,$$

$$|0\rangle = |0\rangle, W_0 = W_0(H=0) = \frac{1}{3}D + E,$$

$| - \rangle = \sin(\alpha) | \uparrow \rangle - \cos(\alpha) | \downarrow \rangle$, $W_- = -\frac{1}{2}E - \frac{1}{6}D - \sqrt{\frac{1}{4}(E - D)^2 + (g_y\mu_B H_y)^2}$, $W_-(H = 0) = -\frac{2}{3}D$,

где $\operatorname{tg}(2\alpha) = \frac{D-E}{2g_y\mu_B H_y}$. Энергии перехода между уровнями:

$$\Delta W(| + \rangle \leftrightarrow | 0 \rangle) = -\frac{1}{2}(3E + D) + \sqrt{\frac{1}{4}(E - D)^2 + (g_y\mu_B H_y)^2},$$

$$\Delta W(| 0 \rangle \leftrightarrow | - \rangle) = \frac{1}{2}(3E + D) + \sqrt{\frac{1}{4}(E - D)^2 + (g_y\mu_B H_y)^2},$$

$$\Delta W(| + \rangle \leftrightarrow | - \rangle) = 2\sqrt{\frac{1}{4}(E - D)^2 + (g_y\mu_B H_y)^2}.$$

Итак, схематическое поведение энергетических уровней спина $S = 1$ в магнитном поле с учетом того, что центр триплета находится на расстоянии Δ от нулевого уровня энергии, изображено на Рис. 10.

ЭСР в холдейновском магнетике NENP.

В природе существуют вещества, содержащие цепочки магнитных ионов (например, со спинами $S = 1/2$, $S = 1$). На самом деле они не изолированы в кристаллах, а взаимодействуют между собой, и также подвержены другим видам воздействий (например, кристаллической анизотропии). Поэтому необходимо знать характер устойчивости неупорядоченных состояний спиновых цепочек по отношению к малым возмущениям. Известно, что для магнетиков, содержащих цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$, всегда найдется температура T_N , при которой трехмерная система цепочек переходит в упорядоченное состояние. Однако, в магнетиках, содержащих цепочки спинов $S = 1$, неупорядоченные состояния устойчивы по отношению к слабому межцепочечному обмену J' , то есть существует такое значение J'_c , что для всех $J' < J'_c$ магнетик не переходит в упорядоченное состояние при любых температурах. Выше температуры упорядочения (или при любых температурах, если порядок не наступает) спектр возбуждений и восприимчивость магнетика имеют такой же вид, как для спиновых цепочек.

Антиферромагнетики, содержащие цепочки целочисленных спинов, называют холдейновскими магнетиками. Наиболее широко изученным холдейновским магнетиком со спином $S = 1$ является материал $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2(ClO_4)$ (NENP) (см. Рис. 11). Параметры этого магнетика: $J/k_B = 47.5$ К, $|J'/J| = 4 \times 10^{-4}$, $g_x = 2.23$, $g_z = 2.15$, $g_y = 2.21$, где J - внутрицепочечный антиферромагнитный обменный интеграл, J' - межцепочечный ферромагнитный обменный интеграл, g_x , g_z , $g_y - g$ - факторы вдоль осей x , z и y соответственно. Заметим, что при таком значении обменного интеграла магнитные поля, заметно влияющие на свойства соединения, доступны в лабораторных условиях.

Первые эксперименты по ЭСР в холдейновских магнетиках были поставлены М. Дате и К. Киндо в 1990 г. (см. [15]). Измерения проводились именно с образцами NENP на частоте $\nu = 47$ ГГц. Следует отметить, что они не наблюдали перехода в упорядоченное состояние вплоть до температуры 1.2 К, что свидетельствует о пренебрежимо малых межцепочечных взаимодействиях. Температурные зависимости линии сигнала поглощения, а также интенсивности резонансного поглощения в случае, когда магнитное поле \vec{H} лежит в плоскости $x-y$ и направлено под углом 30° к оси x , представлены на Рис. 12 и Рис. 13 соответственно. Резонанс отвечает переходу R_a , показанному на Рис. 15. Угловая зависимость резонансного поля, отвечающего этому переходу, изображена на Рис. 14.

Как было указано раньше, элементарным возбуждением идеальной цепочки спинов $S = 1$ является триплет, вырожденный в нулевом магнитном поле. Спектр таких возбуждений показан на Рис. 6. В холдейновском магнетике NENP цепочки спинов $S = 1$ не изолированы, то есть оказывают влияние друг на друга, а также находятся под действием кристал-

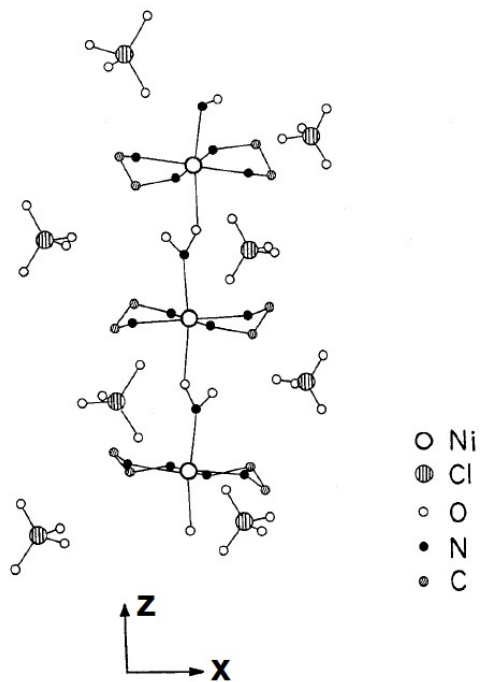


Рис. 11: Кристаллическая структура $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2(ClO_4)$ (NENP) (см. [15]).

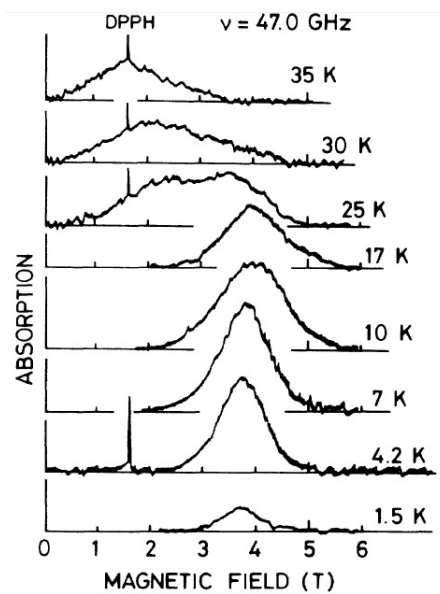


Рис. 12: Температурная зависимость сигнала резонанса в NENP. Магнитное поле лежит в плоскости $x - y$ и направлено под углом 30° к оси x (см. [15]).

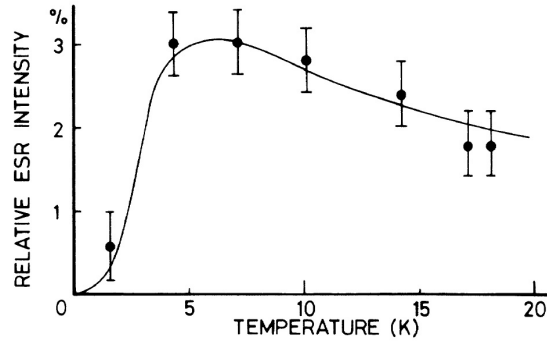


Рис. 13: Температурная зависимость интенсивности резонансного поглощения в NENP. Сплошная кривая выражает теоретическую зависимость с параметрами g , D , E , указанными в тексте (см. [15]).

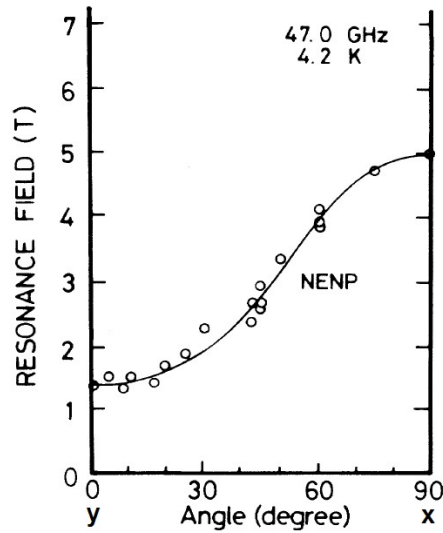


Рис. 14: Угловая зависимость резонансного поля \vec{H} (\vec{H} лежит в плоскости $x-y$). Сплошная кривая выражает теоретическую зависимость с параметрами g , D , E , указанными в тексте (см. [15]).

лического поля. Было отмечено, что межцепочечные взаимодействия пренебрежимо малы, и переход в упорядоченное состояние не происходит при сколь угодно малых температурах. Поэтому спектр элементарных возбуждений в NENP должен иметь такой же вид, как для идеальных спиновых цепочек. Остается только учесть влияние кристаллической анизотропии, снимающее вырождение возбужденного триплета для каждого волнового вектора $k \in [0; \frac{\pi}{a}]$, расщепляя его на три энергетических уровня. Задача о нахождении энергетических уровней и резонансного спектра спина $S = 1$ в кристаллическом поле в зависимости от величины внешнего магнитного поля была решена в предыдущем параграфе. Таким образом, для каждого элементарного возбуждения с волновым вектором $k \in [0; \frac{\pi}{a}]$ можно

построить диаграмму энергетических уровней в магнитном поле, показанную на Рис. 10(с), Рис. 10(d) и Рис. 10(e). Строго говоря, параметры Δ , D , E зависят от волнового вектора k .

М. Дате и К. Киндо догадались, что полученные результаты следует описывать в рамках переходов между уровнями возбужденного триплета. Ясно, что наблюдались резонансы для элементарных возбуждений с волновыми векторами, близкими к значению $k = \frac{\pi}{a}$, так как они имеют наименьшую активационную энергию (щель минимального значения) (см. Рис. 6). Интерпретируя результаты своих экспериментов с помощью гамильтониана (12), они получили значения $\Delta/k_B = 13$ К, $D/k_B = -11$ К, $E/k_B = -0.92$ К.

Ясно, что исследованный М. Дате и К. Киндо резонанс возникает из-за перехода между возбужденными состояниями, а не из-за перехода с основного состояния. Интенсивность сигнала поглощения зависит от разности заселенностей уровней, участвующих в резонансе. Если есть энергетическая щель между основным и возбужденным состояниями, заселенность возбужденного состояния увеличивается с ростом температуры. С другой стороны, разность заселенностей возбужденных состояний меньше при высоких температурах. Таким образом, интенсивность этого сигнала достигает максимума при некоторой температуре (см. Рис. 13).

Качественно параметры можно определить следующим образом. Используя формулы для уровней возбужденного триплета (см. предыдущий параграф) и учитывая, что его центр находится на расстоянии щели Δ от уровня энергии основного состояния, выражаем критическое поле, параллельное и перпендикулярное цепочке:

$$H_{\parallel}^c = \frac{\Delta + \frac{D}{3}}{g_{\parallel}\mu_B}, \quad (16)$$

$$H_{\perp}^c = \frac{\sqrt{\Delta^2 - \frac{\Delta D}{3} - \frac{2D^2}{9}}}{g_{\perp}\mu_B}, \quad (17)$$

где величиной E пренебрегаем.

Решая систему из (16), (17) относительно Δ и D , получаем:

$$\Delta = \frac{(g_{\perp}\mu_B H_{\perp}^c)^2 + 2(g_{\parallel}\mu_B H_{\parallel}^c)^2}{3g_{\parallel}\mu_B H_{\parallel}^c}, \quad (18)$$

$$D = \frac{-(g_{\perp}\mu_B H_{\perp}^c)^2 + (g_{\parallel}\mu_B H_{\parallel}^c)^2}{g_{\parallel}\mu_B H_{\parallel}^c}, \quad (19)$$

При подстановке в эти формулы экспериментально измеренных значений критических полей $H_x^c \approx 10$ Т, $H_y^c \approx 9.3$ Т, $H_z^c \approx 7$ Т и g -факторов получаем оценочные значения для величины щели Δ и одноионной анизотропии D . Далее пользуясь точными формулами для критических полей H_x^c и H_y^c , определяем приближенное значение величины E по формуле:

$$E = \sqrt{(g_y\mu_B H_y^c)^2 + \frac{1}{4}D^2} - \sqrt{(g_x\mu_B H_x^c)^2 + \frac{1}{4}D^2}. \quad (20)$$

Диаграмма энергетических уровней NENP показана на Рис. 15 (взята из работы М. Дате и К. Киндо (см. [15])), которая соответствует элементарным возбуждениям с волновыми векторами, близкими к значению $\frac{\pi}{a}$, о чем уже говорилось выше. Здесь основное состояние имеет нулевую энергию, а триплет, находящийся на расстоянии Δ от уровня энергии основного состояния, расщеплен на три синглета в нулевом магнитном поле. Все переходы между энергетическими уровнями возможны вне зависимости от направления внешнего

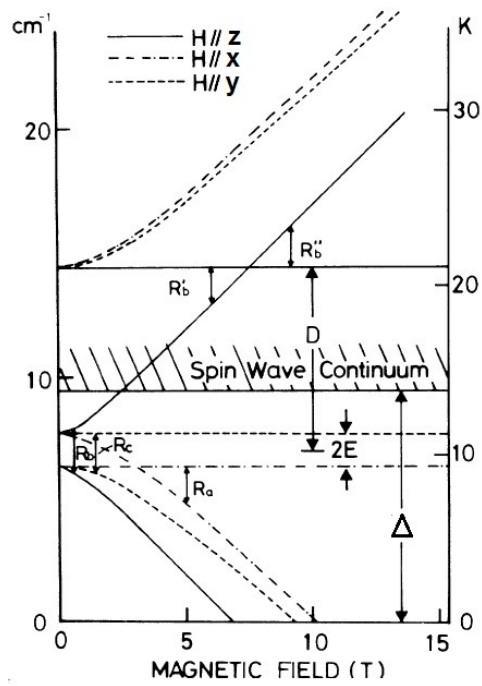


Рис. 15: Диаграмма уровней энергии NENP в магнитном поле (полевая зависимость спин-волнового континуума не показана) (см. [15]).

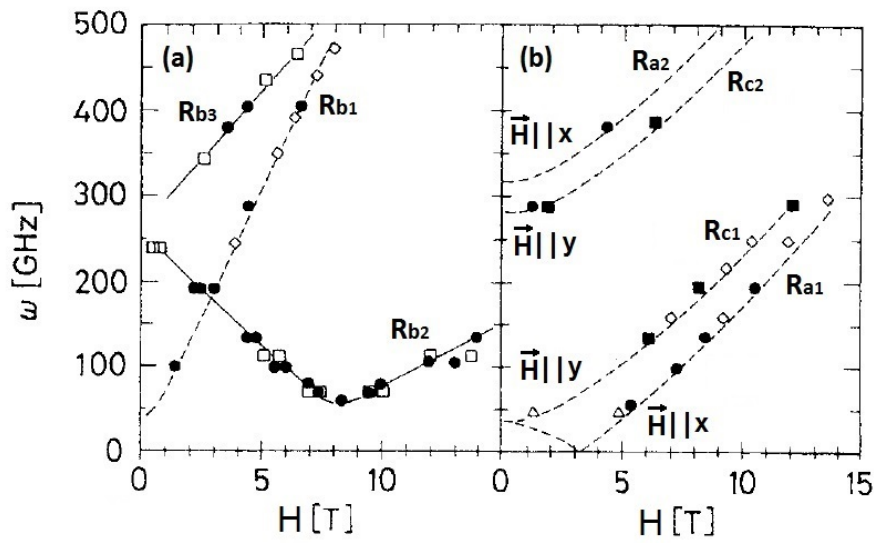


Рис. 16: Точки $\nu(H)$ электронного спинового резонанса в NENP (a) $\vec{H}||z$, (b) $\vec{H}||x, y$ (см. [17]).

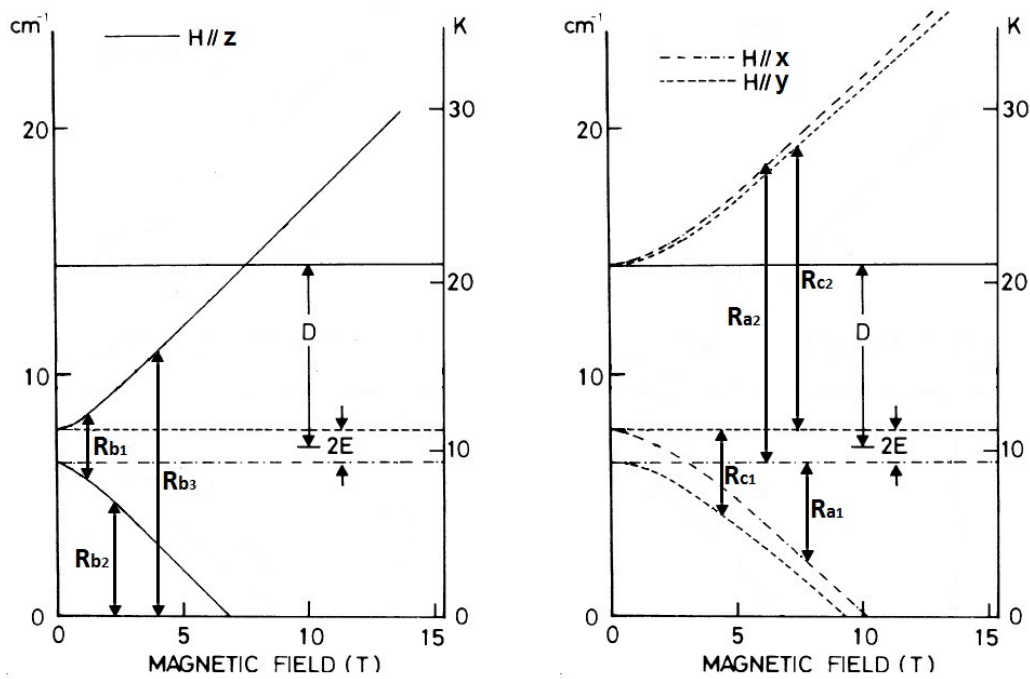


Рис. 17: Диаграмма уровней энергии NENP и наблюдаемые в работе М. Силинга переходы в случаях $\vec{B}||z$ и $\vec{B}||x, y$.

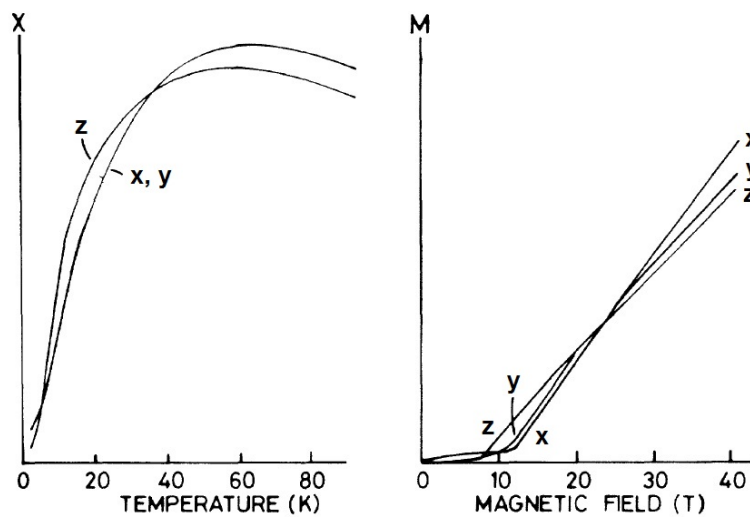


Рис. 18: Эскизы восприимчивости и магнитного момента в NENP.

магнитного поля. Переходы R_a , R_b и R_c наблюдались экспериментально, но переходы R'_b и R''_b обнаружить не удалось из-за малой чувствительности.

Рис. 16 иллюстрирует наиболее полные экспериментальные данные по электронному

спиновому резонансу в NENP (из работы М. Силинга 1995 г. (см. [17])). На Рис. 17 показаны переходы, которые наблюдал Силинг для различных ориентаций магнитного поля. Резонансные переходы из основного состояния могут быть определены по температурной зависимости интенсивности сигнала, так как их интенсивности возрастают с понижением температуры.

На Рис. 18 представлены зависимости магнитного момента и магнитной восприимчивости NENP от температуры. $\chi(T) \propto e^{-\Delta/T} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Из этой асимптотики получается оценка для величины щели $\Delta \simeq 11 - 17$ К. Температура, соответствующая максимуму восприимчивости, есть $\Theta \simeq 60$ К. В соответствии с квазиклассической теорией одномерных спиновых цепочек со спином $S = 1$ $k_B\Theta = 1.35J$. Отсюда получаем величину обменного интеграла $J \simeq 44$ К. Из Рис. 18 ясно, что образец начинает намагничиваться только тогда, когда величина внешнего магнитного поля превышает критическое значение H_c , что соответствует гипотезе о неупорядоченном основном состоянии и наличии щели в спектре возбуждений.

Таким образом, результаты исследований NENP, моделирующего цепочку спинов $S = 1$ с антиферромагнитным обменом, качественно и количественно подтверждают теорию Холдейна.

ЭСР в бензоате меди.

Бензоат меди ($Cu(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$) - кристалл, содержащий цепочки магнитных ионов меди со спинами $S = \frac{1}{2}$. Спектр возбуждений цепочки спинов $S = \frac{1}{2}$ показан на Рис. 2. Параметры этого магнетика: $J/k_B = 8.6$ К, $|J'/J| \ll 1$, $g_x = 2.20$, $g_y = 2.06$, $g_z = 2.25$, где J - внутрицепочечный антиферромагнитный обменный интеграл, J' - межцепочечный ферромагнитный обменный интеграл, $g_x, g_y, g_z - g$ - факторы вдоль осей x, z и y соответственно (ось z направлена вдоль цепочки). В отсутствие внешнего магнитного поля элементарные возбуждения не имеют щели, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. Рис. 20). Однако, исследователи обнаружили замечательное явление: внешним магнитным полем наводилась щель в спектре магнитных возбуждений, то есть $\Delta = \Delta(\vec{H})$, причем $\Delta(H = 0) = 0$. Ярким подтверждением этого факта являлась температурная зависимость теплоемкости вещества, магнитная часть которой имела щелевой характер. Зависимость $\Delta = \Delta(\vec{H})$ была экспериментально изучена в работах [18] и [19]. Примеры резонансных кривых для поля $\vec{H}||z$ при различных температурах приведены на Рис. 19.

В области низких температур резонансная частота для магнитных возбуждений при $k = 0$ выражается формулой:

$$h\nu(\vec{H}) = \sqrt{(g(\vec{H})\mu_B H)^2 + (\Delta(\vec{H}))^2}, \quad (21)$$

где $g(\vec{H}) - g$ - фактор вдоль направления внешнего магнитного поля. На Рис. 20 представлена частотно - полевая зависимость резонанса в бензоате меди при $T = 0.5$ К и различных ориентациях магнитного поля. На этом же рисунке показана полевая зависимость щели.

Было проверено, что величина щели подчиняется следующему закону:

$$\Delta(H) \propto H^{2/3}. \quad (22)$$

На Рис. 20 эта зависимость показана сплошной и пунктирной линиями.

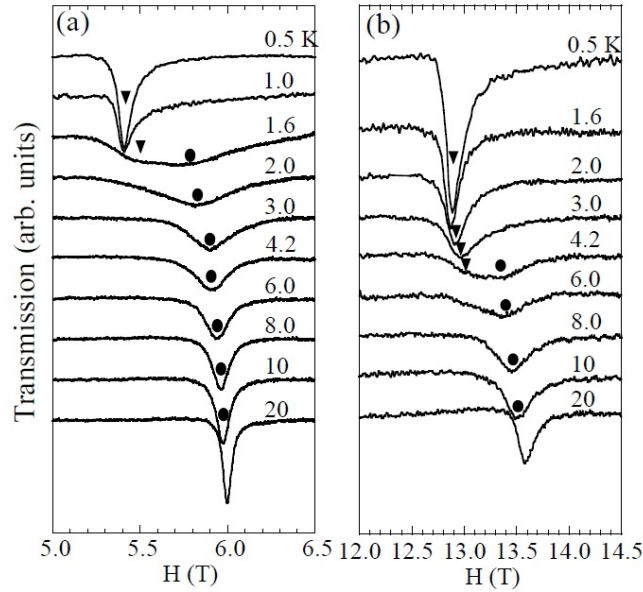


Рис. 19: Примеры резонансных кривых для поля $\vec{H}||z$ при (a) $\nu = 190$ ГГц, (b) $\nu = 428.9$ ГГц. Круглешками отмечены линии ЭПР, а треугольниками - линии резонанса спинов, спектр которых имеет наведенную магнитным полем щель (см. [19]).

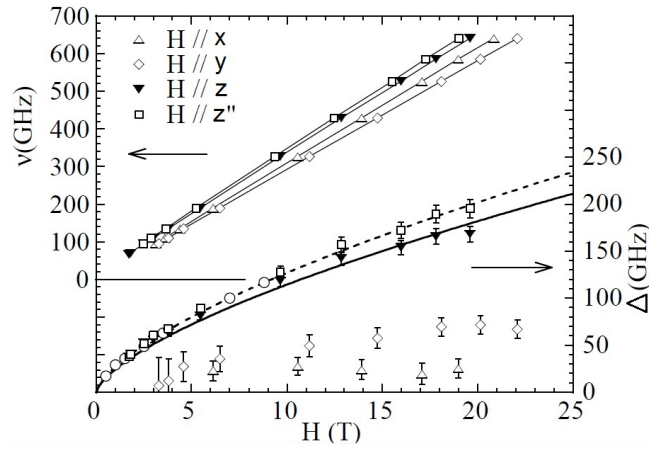


Рис. 20: Резонансная частота ν и щель Δ в зависимости от внешнего магнитного поля \vec{H} при различной его ориентации. В верхней части рисунка показана зависимость $\nu(\vec{H})$, в нижней - зависимость $\Delta(\vec{H})$. Ось z'' лежит в плоскости $x - z$ и направлена под углом 21° к оси z . Круглешками показаны значения щели, полученные Д. Дендером из температурной зависимости теплоемкости кристалла. Данные, отмеченные квадратиками, взяты из работы И. Аффлека (см. [20]). Остальные экспериментальные точки вычислены Аджино по формуле (18).

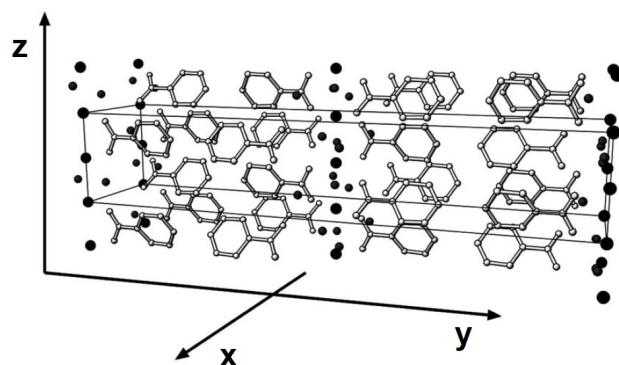


Рис. 21: Кристаллическая структура бензоата меди.

Исследование гербертсмитита ($ZnCu_3(OH)_6Cl_2$) методами ЭСР.

Гербертсмитит ($ZnCu_3(OH)_6Cl_2$) - уникальный материал. Предполагается, что в этом изоляторе, кристаллическая решетка которого носит название кагоме, формируется экзотическая сильнокоррелированная квантовая спиновая жидкость (КСЖ). КСЖ может рассматриваться как квантовое состояние вещества, состоящего из гипотетических частиц - беззарядовых ферми - спинов, имеющих спин $1/2$ и способных к течению, как обычная жидкость. На основе существующих экспериментальных результатов (см. [21], [22]) можно сделать вывод, что основное состояние КСЖ не должно иметь магнитного упорядочения как в случае спиновых жидкостей со щелью, так и без нее. Как было проверено, в гербертсмитите нет дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 50 mK .

Схема экспериментальной установки показана на Рис. 22 (взята из бакалаврской работы К. Ю. Поварова). Экспериментальная установка состоит из следующих основных объектов: гелиевый криостат с откачкой 4He , сверхпроводящий соленоид, генератор СВЧ, резонатор, фазочувствительный синхронный детектор, мультиметр, осциллограф, компьютер. Следует отметить, что параллельно соленоиду в цепь питания включен шунт, предохраняющий установку от повреждения в случае исчезновения сверхпроводимости в соленоиде. Вместе с образцом в резонатор помещался ДФПГ для независимого точного определения магнитного поля в образце по частоте, так как это вещество имеет парамагнитный резонанс с $g = 2$.

Образцы гербертсмитита представляют собой прозрачные кристаллы синего - зеленого цвета. В своем эксперименте я измерял ЭСР одного из них. В первой серии экспериментов образец был установлен так, что внешнее магнитное поле было направлено перпендикулярно кагоме - плоскостям. Измерения проводились при температуре $T = 1.3\text{ K}$. Результаты следующие: наблюдался одиночный спиновый резонанс с g - фактором $g = 2.16 \pm 0.05$. Пример резонансной линии и частотно-полевая зависимость представлены на Рис. 23 и Рис. 24 соответственно. Положение резонанса определялось при помощи фитирования лоренцевской кривой. В следующей серии экспериментов образец был повернут так, что направление внешнего магнитного поля было параллельно кагоме - плоскостям, при этом наблюдался двойной резонанс. Далее была найдена экстремальная ориентация поля и измерена частотно - полевая зависимость резонансов при этой ориентации. Измерения также проводились при температуре $T = 1.3\text{ K}$. Результаты следующие: наблюдались два спиновых резонанса с g - факторами $g = 2.11 \pm 0.05$ и $g = 2.34 \pm 0.05$. Пример резонансной линии и частотно-полевая

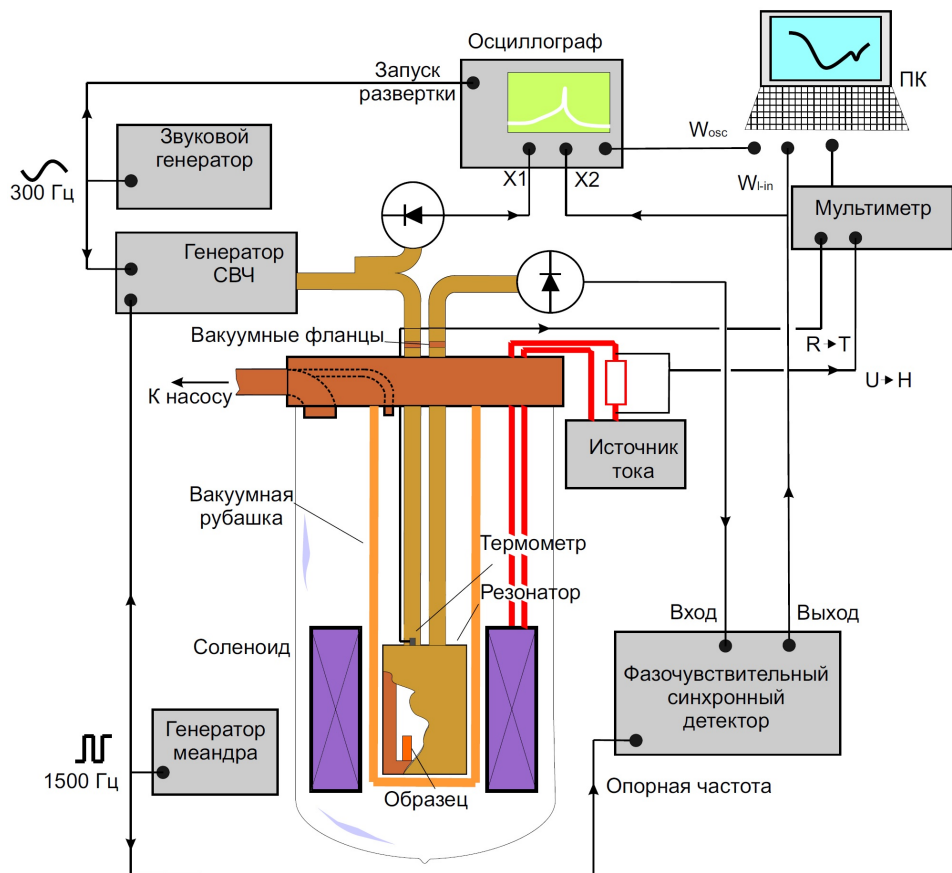


Рис. 22: Схема экспериментальной установки (из бакалаврской работы К. Ю. Поварова).

зависимость представлены на Рис. 25 и Рис. 26 соответственно. Как видно из графиков, резонанс с меньшим g -фактором близок к парамагнитному резонансу (который в пределах погрешности измерений совпадает со значением из первой серии экспериментов). Частотно-полевая зависимость резонанса с большим g -фактором, предполагается, соответствует обычному парамагнитному резонансу примесных ионов Cu , лежащих между кагоме-плоскостями. Поэтому можно заключить, что в спин-жидкостной фазе спектр возбуждений при $k = 0$ является безщелевым, однако сигнал от дефектов пока не дает возможности качественно анализировать сигнал от кагоме-плоскостей.

Итак, были получены следующие значения g -факторов:

$$g(\vec{H} \perp \text{кагоме-плоскости}) = 2.16 \pm 0.05,$$

$$g_1(\vec{H} \parallel \text{кагоме-плоскости}) = 2.11 \pm 0.05,$$

$$g_2(\vec{H} \parallel \text{кагоме-плоскости}) = 2.34 \pm 0.05.$$

Результаты по исследованию ЭСР в гербертсмитите не являются законченными. Требуются дальнейшие эксперименты в широком интервале температур и частот.

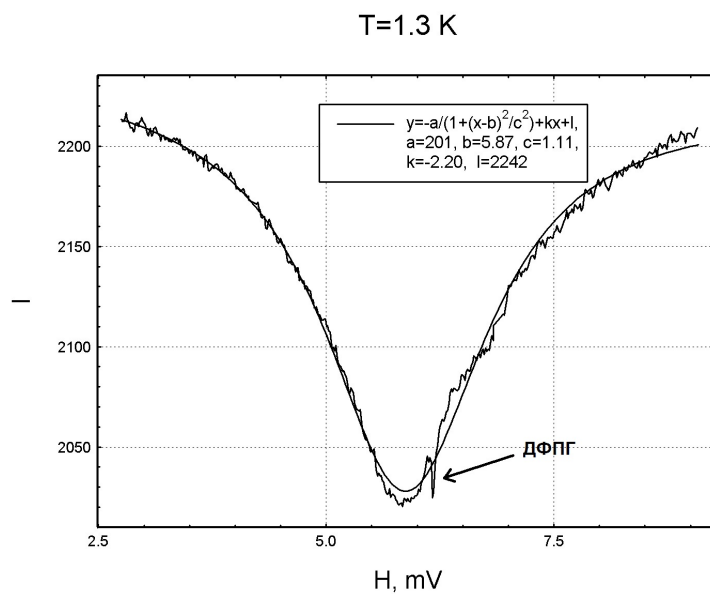


Рис. 23: Линия ЭСР в герберсмитите на частоте $f = 26.91$ ГГц, внешнее магнитное поле $\vec{H} \perp$ кагоме - плоскости. Резонансная кривая фитировалась лоренцевской кривой (параметры фитирования показаны на рисунке). $1 \text{ T} = 0.157 \text{ mV}$.

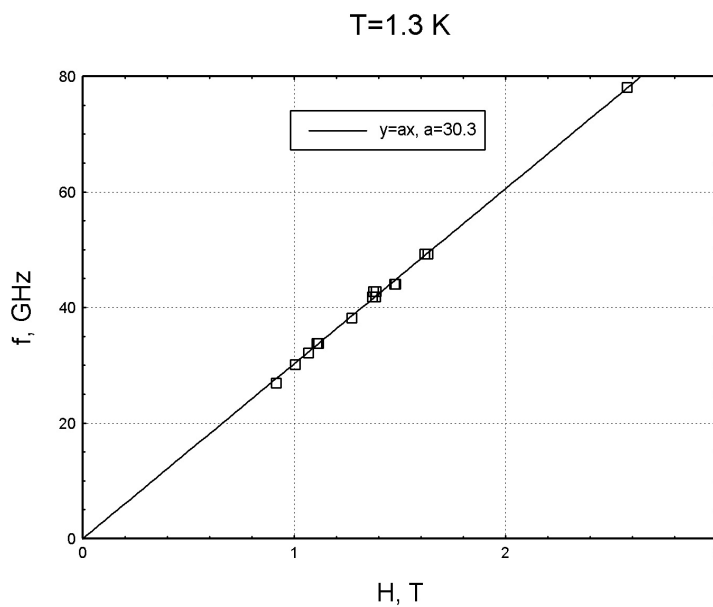


Рис. 24: Данные ЭСР в герберсмитите (диапазоне частот f : 26 - 78 ГГц), внешнее магнитное поле $\vec{H} \perp$ кагоме - плоскости.

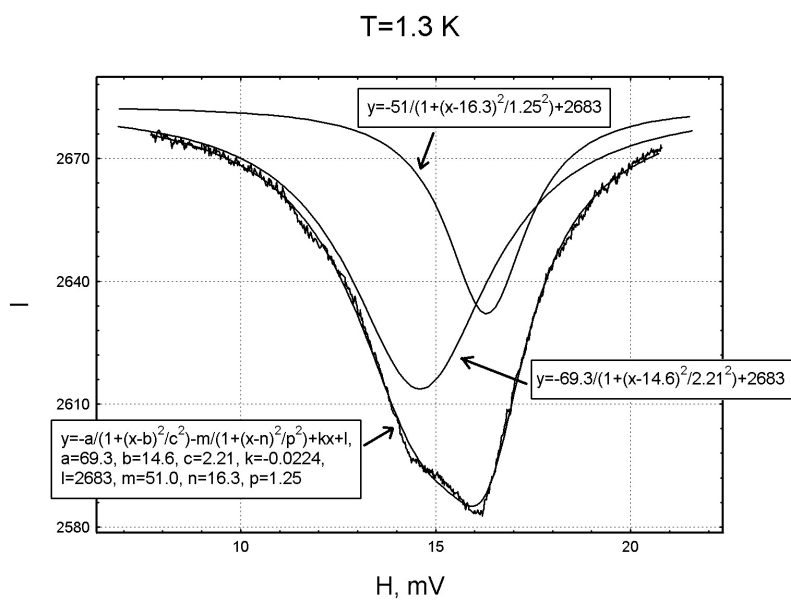


Рис. 25: Линия ЭСР в герберсмитите на частоте $f = 78.05$ ГГц, внешнее магнитное поле $\vec{H} \parallel$ кагоме - плоскости. Резонансная кривая фитировалась двумя лоренцевскими кривыми (параметры фитирования показаны на рисунке). $1 \text{ T} = 0.157 \text{ mV}$.

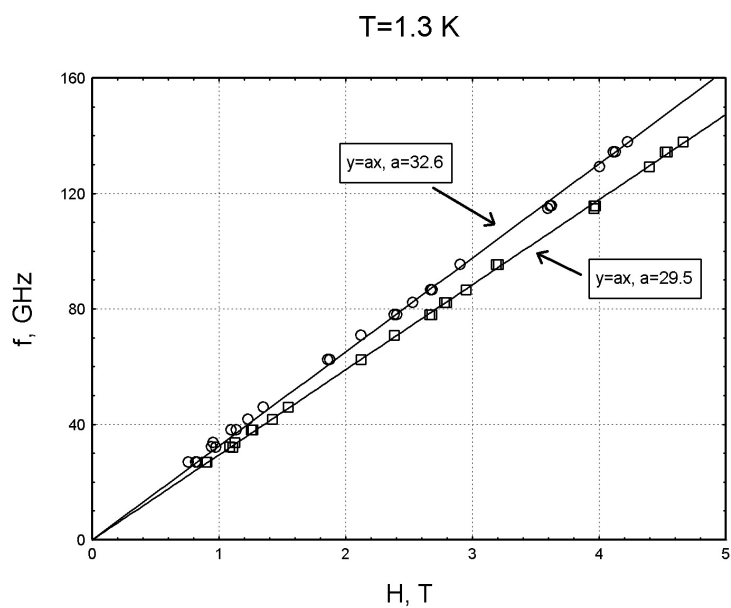


Рис. 26: Данные ЭСР в герберсмитите (диапазоне частот f : 27 - 138 ГГц), внешнее магнитное поле $\vec{H} \parallel$ кагоме - плоскости.

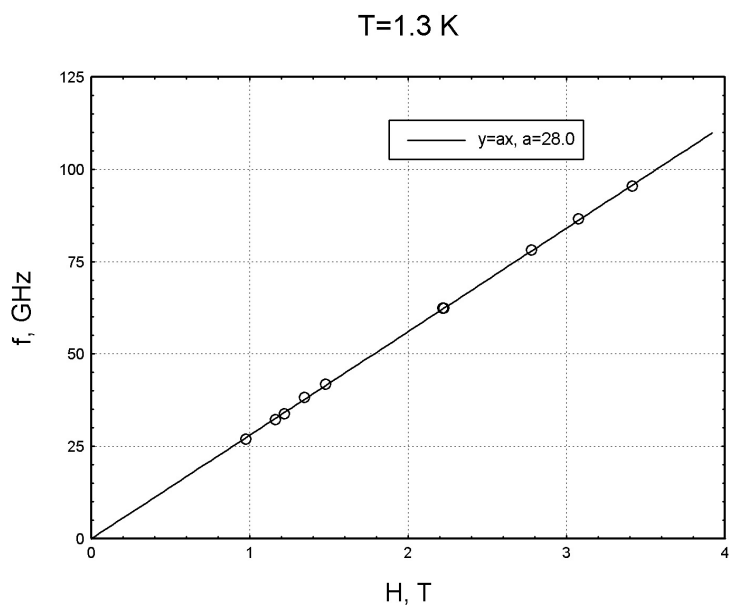


Рис. 27: Данные ЭСР в ДФПГ (диапазоне частот f : 27 - 95.5 ГГц).

Заключение.

В работе рассмотрены основные свойства цепочек спинов $S = \frac{1}{2}$ и $S = 1$, Valence-Bond-Solid (VBS) модель основного состояния цепочки спинов $S = 1$ и резонансный спектр спина $S = 1$ в кристаллическом поле. Далее приведены обзоры экспериментальных работ М. Дате и К. Киндо, М. Силинга по изучению соединения NENP ($Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2(ClO_4)$), моделирующего цепочку спинов $S = 1$ (представлены линии ЭСР, частотно - полевые зависимости ЭСР, приведены численные результаты, и было показано, как из них можно получить параметры модельного гамильтониана), и экспериментальных работ Д. Дендера и Аджиро по изучению бензоата меди, моделирующего цепочку спинов $S = \frac{1}{2}$ (приведены линии ЭСР и частотно - полевые зависимости ЭСР). В последней части были освещены результаты оригинальных исследований ЭСР в гербертсмитите.

Список литературы

- [1] Bethe H. // Z. Physik. 1931. **71**. P. 205.
- [2] Маттис Д. Теория магнетизма. – М.: Мир, 1967. Глава 6.
- [3] Hulthen L. // Arkiv. Math. Aston. Fysik. 1938. **26A**. P. 11.
- [4] des Cloizeaux J., Pearson J. J. // Phys. Rev. 1962. **128**. P. 2131.
- [5] Muller G., Thomas H., Beck H., Bonner J. C. // Phys. Rev. B. 1981. **24**. P. 1429.
- [6] Bonner J., Fisher M. // Phys. Rev. 1964. 1964. **135**. P. A640.
- [7] Haldane F. D. M. // Phys. Rev. Lett. 1983. **50**. P. 1153.
- [8] Kennedy T. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. **2**. 5737.
- [9] Miyashita S., Yamamoto S. // Journ. Phys. Soc. Japan. 1993. **62**. P. 1459.
- [10] Meshkov S. V. // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 6167.
- [11] Takahashi M. // Phys. Rev. Lett. 1989. **62**. P. 2313.
- [12] de Jongh L. J., Miedema A. R. // Adv. in Phys. 2001. **50**. P. 947.
- [13] Affleck I., Kennedy T., Lieb E. H., Tasaki H. // Phys. Rev. Lett. 1987. **59**. P. 799.
- [14] Golinelli O., Jolicoeur Th., Lacaze R. // Phys. Rev. B. 1994. 1964. **50**. P. 3037.
- [15] Date M., Kindo K. // Phys. Rev. Lett. 1990. **65**. P. 1659.
- [16] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 1 – М.: Мир, 1972. Глава 3.
- [17] Sieling M., Palme W., Luthi B. // Z. Phys. B. 1995. **96**. P. 297.
- [18] Dender D. C., Hammar P. R., Reich D. H., Broholm C., Aeppli G. // Phys. Rev. Lett. 1990. **79**. P. 1750.
- [19] Asano T., Nojiri H., Inagaki Y., Boucher J. P., Sakon T., Ajiro Y., Motokawa M. // Phys. Rev. Lett. 1990. **84**. P. 5880.
- [20] Affleck I., Oshikawa M. // Phys. Rev. B. 1999. **62**. P. 9200.
- [21] Helton J. S. // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. P. 107204 .
- [22] Bert F., Mendels P. // J. Phys. Soc. Jpn. 2010. **79**. P. 11001.