

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 538.955

# ФЕРРИМАГНЕТИЗМ СПИНОВОЙ ЦЕПОЧКИ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ОБМЕННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2021 г. В. Я. Кривнов<sup>1\*</sup>, Д. В. Дмитриев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: krivnov@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020;  
после доработки 26.08.2020;  
принята в печать 21.09.2020

Изучена квантовая спиновая модель дельта-цепочки с обменными взаимодействиями ферро-(F) и антиферромагнитного (AF) типов. Свойства модели существенно зависят от параметра фрустрации  $\alpha$  (отношения констант AF- и F-взаимодействий). При  $\alpha < 1/2$  основное состояние ферромагнитно, а при  $\alpha = 1/2$  происходит квантовый фазовый переход в другую фазу. На основании численных расчетов и анализа модели при больших значениях  $\alpha$  сделан вывод о том, что основное состояние при  $\alpha > 1/2$  магнитоупорядоченно и полный спин основного состояния равен половине максимально возможного. Сравнение свойств основного состояния классической и квантовой моделей показывает, что рассматриваемая модель есть пример системы, в которой квантовые эффекты ответственны за появление порядка из беспорядка.

**Ключевые слова:** спиновая дельта-цепочка, фрустрированные спиновые системы, ферро- и ферри-магнетизм.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21020102

### ВВЕДЕНИЕ

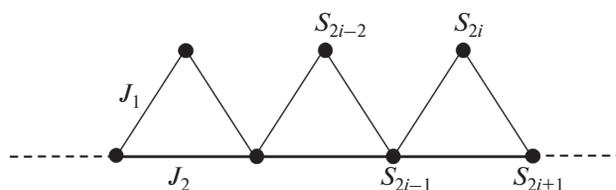
Низкоразмерные квантовые магнетики на геометрически фрустрированных решетках вызывают значительный интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения [1–3]. Важным классом таких объектов являются соединения, состоящие из треугольных кластеров магнитных ионов. К ним, например, относятся магнетики на двумерных и квазиодномерных решетках кагоме, решетках пирохлора и ряде других. Простейшим и типичным примером такой системы является так называемая дельта-цепочка, представляющая собой линейную цепь треугольников с магнитными ионами со спином  $1/2$  в их узлах (рис. 1). Магнитные свойства такой системы описываются моделью Гейзенберга, имеющей вид

$$H = J_1 \sum S_i S_{i+1} + J_2 \sum S_{2i-1} S_{2i+1}. \quad (1)$$

Квантовая дельта-цепочка, со спином  $s = 1/2$  с обоими антиферромагнитными (AF) взаимодействиями:  $J_1 > 0$ ,  $J_2 > 0$ , достаточно хорошо изучена и обладает рядом интересных свойств [2, 4–7]. В частности, при  $J_2 = J_1/2$  и магнитном поле, близком к насыщению, кривая намагниченности имеет плато со скачком намагниченности, а теплоемкость наряду с широким высокотемпературным максимумом имеет дополнительный низкотемпературный пик.

В то же время дельта-цепочка с  $s = 1/2$ , ферромагнитным взаимодействием  $J_1$  и антиферромагнитным взаимодействием  $J_2$  ( $J_1 < 0$ ,  $J_2 > 0$ ) (F–AF-модель) также весьма интересна, но до недавнего времени была изучена существенно меньше. Особый интерес вызывает изучение ее магнитных свойств в зависимости от значения параметра фрустрации  $\alpha = J_2/|J_1|$ . Ранее было лишь известно, что основное состояние F–AF-цепочки ферромагнитно, если параметр фрустрации  $\alpha < 1/2$ , но структура основного состояния при  $\alpha > 1/2$  до конца оставалась невыясненной, хотя и предполагалось, что основное состояние магнитоупорядоченно (ферримагнитно) при  $\alpha > 1/2$ . Критическое значение параметра фрустрации  $\alpha_{cr} = 1/2$  разделяет эти две фазы.

Дополнительной мотивацией для изучения F–AF-дельта-цепочки стало появление реальных



**Рис. 1.** Спиновая модель дельта-цепочки.

соединений, описываемых этой моделью. Примером такого рода соединений являются комплексы  $[\text{CuH}_2\text{O}] \cdot [\text{Cu}(\text{mal})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ , содержащие магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $1/2$  [8, 9]. Из анализа экспериментальных данных было установлено, что параметр фрустрации  $\alpha$  в этом соединении примерно равен единице.

Другим очень интересным примером соединений, описываемых F–AF-моделью, являются недавно синтезированные циклические комплексы, содержащие магнитные молекулы  $\text{Fe}_{10}\text{Gd}_{10}$  с рекордным значением спина основного состояния молекулы:  $S = 60$  [10]. Оценка значения параметра фрустрации для этой молекулы показывает, что  $\alpha = 0.46$  [10]. Имеются также и другие примеры ферромагнитных молекулярных магнетиков [11].

Как было отмечено выше, при  $\alpha < 1/2$  основное состояние  $s = 1/2$  F–AF-цепочки является ферромагнитным, т.е. спин основного состояния  $S = N/2$  ( $N$  – число спинов цепочки). Значение параметра фрустрации  $\alpha_{cr} = 1/2$  соответствует квантовой критической точке; F–AF-модель при  $\alpha = \alpha_{cr}$  была детально исследована в наших работах [12–14]. В частности, подробный анализ этой весьма нетривиальной модели был недавно приведен в работе [15]. Напомним кратко об основных особенностях F–AF-цепочки при  $\alpha = \alpha_{cr}$ . Точными основными состояниями модели (1) являются как локализованные многомагнонные состояния, так и связанные состояния магнонов специального класса. Основное состояние реализуется при любом значении полного спина, и число всех основных состояний экспоненциально велико. Вследствие этого энтропия, приходящаяся на один спин, при нулевой температуре конечна и равна  $\ln(2)/2$ . Спектр возбуждений имеет экспоненциально малую щель, что приводит к необычному поведению низкотемпературной термодинамики. Эти свойства модели представляют несомненный интерес. Однако едва ли можно ожидать, что в настоящее время возможен синтез соединений, описываемых F–AF-моделью с параметром фрустрации, в точности равным критическому. (Заметим, тем не менее, что в магнитной молекуле  $\text{Fe}_{10}\text{Gd}_{10}$  параметр фрустрации близок к критическому значению.) Поэтому возникает вопрос о свойствах модели при произвольных значениях параметра  $\alpha$ . Свойства модели в ферромагнитной фазе при  $\alpha < 1/2$  исследованы достаточно подробно. В частности, было изучено низкотемпературное поведение модели в этой фазе [14, 15], и был проведен анализ экспериментально наблюдаемых свойств магнитной молекулы  $\text{Fe}_{10}\text{Gd}_{10}$ , параметр фрустрации которой  $\alpha < 1/2$ .

В настоящей работе мы остановимся на изучении F–AF-дельта-цепочки при  $\alpha > 1/2$ . Как мы отмечали выше, вопрос о природе основного со-

стояния в этой фазе остается открытым, хотя есть определенные основания ожидать, что основное состояние при  $\alpha > 1/2$  ферромагнитно, т.е. величина магнитного момента, приходящегося на один узел, отлична от нуля, но меньше максимального значения, равного  $1/2$ . Например, в нашей работе [13] по изучению F–AF-дельта-цепочки в случае предельной величины анизотропии обменных взаимодействий показано, что фазовая диаграмма основного состояния состоит из ферромагнитной и ферримагнитной фаз с критической линией между ними, и такая картина может также сохраниться и для изотропной модели (1). Тем не менее, этот вопрос требует дополнительного исследования.

### ФЕРРИМАГНИТНАЯ ФАЗА

Для начала интересно рассмотреть этот вопрос для классической версии модели (1). В классическом приближении операторы спина  $s = 1/2$  заменяются векторами с длиной  $s$ :  $\mathbf{S}_i = s\mathbf{n}_i$  ( $\mathbf{n}_i$  – единичный вектор), и квантовый гамильтониан (1) сводится к классическому. Для дальнейшего рассмотрения удобно представить этот гамильтониан в виде суммы гамильтонианов отдельных треугольников:

$$H = s^2 \sum H_i, \quad (2)$$

где  $H_i$  – гамильтониан  $i$ -того треугольника, имеющий вид (с заменой  $\mathbf{S}$  на  $\mathbf{n}$ )

$$H_i = -(n_{2i-1} + n_{2i+1})n_{2i} + \alpha n_{2i-1}n_{2i+1}, \quad (3)$$

где мы приняли, что  $J_1 = -1$ , а  $J_2 = \alpha$ .

Легко убедиться, что для  $\alpha \leq 1/2$  основное состояние гамильтониана (2) является тривиальным ферромагнитным с параллельной ориентацией всех спинов. При  $\alpha > 1/2$  минимальная энергия (3) отдельного треугольника соответствует ферримагнитной конфигурации, показанной на рис. 2, в которой все спины треугольника,  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_2$ ,  $\mathbf{n}_3$ , лежат в одной плоскости и угол между спинами  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_3$  и вершинным спином  $\mathbf{n}_2$  равен  $\theta_0$ , где

$$\cos\theta_0 = \frac{1}{2\alpha}. \quad (4)$$

Согласно (4), магнитный момент  $m$  каждого треугольника равен

$$m = 1 + \frac{1}{\alpha}, \quad (5)$$

и параллелен спину  $\mathbf{n}_2$ .

На первый взгляд кажется, что полный магнитный момент цепочки равен  $nm$ , где  $n$  – число треугольников. Этот результат был бы справедлив, если бы все треугольники цепочки лежали в одной плоскости и все вершинные спины были бы параллельны. В действительности, конфигурация основного состояния необязательно долж-

на быть компланарной. Рассмотрим, например, два соседних треугольника со спинами  $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$  и  $(\mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4, \mathbf{n}_5)$ . Спины треугольника  $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$  лежат в одной плоскости, и их конфигурация удовлетворяет условию (4). Спины соседнего треугольника  $(\mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4, \mathbf{n}_5)$  также образуют ферримагнитную конфигурацию, но они могут лежать в любой плоскости, полученной в результате вращения этого треугольника вокруг спина  $\mathbf{n}_3$  на произвольный угол, так что основное состояние второго треугольника вырождено по углу между плоскостями  $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$  и  $(\mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4, \mathbf{n}_5)$ . Затем плоскость третьего треугольника  $(\mathbf{n}_5, \mathbf{n}_6, \mathbf{n}_7)$  может быть повернута на произвольный угол вокруг спина  $\mathbf{n}_5$  и т.д. В результате основное состояние классической дельта-цепочки при  $\alpha > 1/2$  бесконечно вырождено. Все конфигурации основного состояния могут быть описаны как случайные блуждания конечной длины на поверхности сферы. Усреднение по всем конфигурациям основного состояния приводит к нулевой намагниченности, несмотря на конечную намагниченность каждого треугольника. Магнитный момент в слабом магнитном поле ( $h \ll T$ ) растет линейно с увеличением напряженности поля [14]:

$$\frac{m}{n} = \chi h, \quad \chi = \frac{2\alpha + 1}{6T(2\alpha - 1)}. \quad (6)$$

В отличие от классической модели, которая допускает аналитическое рассмотрение, квантовая F–AF–дельта-цепочка при  $\alpha > 1/2$  может быть изучена лишь на основе приближенных методов или численных расчетов конечных цепочек. В проведенных нами численных расчетах спина основного состояния мы использовали как точную диагонализацию (exact diagonalization (ED)) соответствующих матриц, так и высокоэффективные приближенные методы, основанные на ренорм-групповой процедуре (DMRG), позволяющие существенно увеличить размеры цепочки по сравнению с доступными для ED-вычислений.

Оказалось, однако, что результаты расчетов основного состояния зависят от граничных условий (т.е. от того, являются ли цепочки циклическими или открытыми) и от четности числа треугольников в цепочке. Например, спин основного состояния  $S_{tot}$  циклической цепочки с четным числом треугольников уменьшается постепенно или скачками от  $S_{tot} = (N/4 + 1)$  до  $S_{tot} = 0$  при увеличении  $\alpha$  от  $1/2$  до величины  $\alpha_0$ , зависящей от  $N$ . Согласно численным расчетам,  $\alpha_0 \sim 1, \sim 2, \sim 3$  для  $N = 20, 24$  и  $36$  соответственно. Такая же ситуация наблюдается и для открытых цепочек с нечетным числом треугольников. С другой стороны, для открытых цепочек с четным числом треугольников спин  $S_{tot}$  был равен  $(N + 1)/4$  при всех значениях параметра  $\alpha > 1/2$  и для рассчитанных нами цепочек (до  $N \sim 60$ ). (Заметим, что подобное различие в

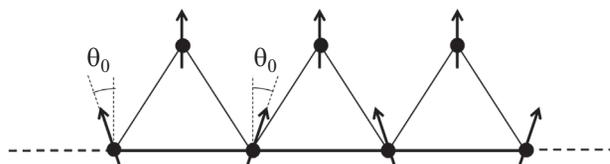


Рис. 2. Ферримагнитное состояние классической дельта-цепочки.

поведении спина основного состояния было обнаружено ранее в работе [16].) Как будет обсуждено ниже, это различие в поведении  $S_{tot}$  обусловлено эффектом конечномерности, и при  $N \gg 1$  полный спин  $S_{tot}$  не должен зависеть от типа цепочки. Для решения этого вопроса полезно рассмотреть дельта-цепочку при больших значениях параметра фрустрации. В пределе  $\alpha = \infty$  модель распадается на две несвязанные подсистемы: антиферромагнитную цепочку и подсистему невзаимодействующих спинов на вершинах треугольников. При больших, но конечных значениях  $\alpha$  взаимодействие между подсистемами можно учесть в рамках теории возмущений по величине  $1/\alpha$ . В этом случае удобно принять  $J_2 = 1, J_1 = -1/\alpha$ , и гамильтониан (1) будет иметь вид

$$H = H_0 + V, \quad (7)$$

$$V = -\frac{1}{\alpha} \sum (S_{2i-1} + S_{2i-1}) S_{2i}, \quad (8)$$

где  $H_0$  – гамильтониан антиферромагнитной цепочки спинов основания, а  $V$  – их взаимодействие со спинами вершин. Пусть циклическая цепочка содержит  $n$  треугольников и  $n$  спинов основания ( $n = N/2$ ) и  $n$  четно. Тогда основное состояние  $H_0$  является синглетом, и в силу его симметрии поправка первого порядка равна нулю. При этом вершинная подсистема вырождена по спину. Однако для триплета с  $S_{tot} = 1$  поправка первого порядка отлична от нуля. Она равна среднему  $\langle V \rangle$  по триpletу, которое имеет вид

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{\alpha} \sum \langle S_{2i-1}^z + S_{2i+1}^z \rangle S_{2i}^z. \quad (9)$$

Среднее  $\langle S_{2i}^z + S_{2i+1}^z \rangle$  по триpletному состоянию равно  $2/n$ , и минимум (9) достигается при  $S_{2i}^z = 1/2$ , т.е. подсистема вершинных спинов находится в ферромагнитном состоянии и  $S_{tot} = (n/2 + 1)$ . (Заметим, что именно такое значение  $S_{tot}$  имеют циклические цепочки с  $n \sim 10$  при  $\alpha \sim 1$ .) При этом  $\langle V \rangle = -1/\alpha$ . Разность энергий  $\Delta E$  нижайшего триплета и синглета AF-цепочки Гейзенберга, как известно, равна  $\Delta E = \pi^2/n$ , и переход из состояния с  $S_{tot} = 0$  в состояние с  $S_{tot} = (n/2 + 1)$  при большом значении  $\alpha$  происходит при  $n > \pi^2\alpha$ . Для  $\alpha = 10$  соответствующее  $n \sim 100$  ( $N \sim 200$ ), но численные

расчеты таких больших цепочек пока нельзя провести. Что касается открытых дельта-цепочек с четным числом треугольников, то AF-подсистема имеет нечетное число спинов, ее основное состояние имеет спин  $1/2$  и вклад первого порядка отличен от нуля. Подсистема вершинных спинов находится в ферромагнитном состоянии, и  $S_{tot} = n/2 + 1/2$ , как и наблюдается в численных расчетах таких цепочек. Таким образом, при больших значениях  $\alpha$  спин основного состояния открытых и достаточно больших циклических цепочек равен  $N/4$ . Необходимо, однако, отметить, что выше мы рассматривали вклады первого порядка по  $V$  для состояний антиферромагнитной цепочки с  $S = 1$  и  $S = 1/2$  для циклической и открытой цепочек соответственно. Это правильно, когда число спинов составляет сотни или тысячи. Если, однако, цепочка имеет макроскопические размеры, стартовым является состояние с также макроскопическим спином  $S$  AF-цепочки. В этом случае  $\langle V \rangle = -S/\alpha$  и полная энергия равна

$$E = E(S) - \frac{S}{\alpha}, \quad (10)$$

где  $E(S)$  — энергия нижайшего состояния со спином  $S$  AF-цепочки Гейзенберга, которая при  $S \ll n$  равна [17]

$$E(S) = E_0 + \frac{\pi^2 S^2}{2n}. \quad (11)$$

Здесь  $E_0$  — энергия основного состояния AF-цепочки.

Минимизация (10) по  $S$  дает оптимальное значение спина AF-подсистемы:

$$S^* = \frac{n}{\pi^2 \alpha}, \quad (12)$$

и полный спин  $S_{tot}$  равен

$$S_{tot} = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi^2 \alpha} \right) n. \quad (13)$$

Таким образом, при больших значениях  $\alpha$  спин основного состояния составляет половину от максимального значения, равного  $N/2$ . При этом магнитные моменты, приходящиеся на один узел антиферромагнитной цепочки и вершинной подсистемы, равны  $1/\pi^2 \alpha$  и  $1/2$  соответственно. Хотя полученный результат относится к области больших значений  $\alpha$ , можно ожидать, что спин основного состояния  $S_{tot}$  будет описываться формулой (13) при всех  $\alpha > 1/2$ , и это имеет место как для открытых цепочек с четным числом треугольников, так и для достаточно больших циклических цепочек.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы изучили модель дельта-цепочки с ферро- и антиферромагнитными обменными взаимодей-

ствиями. Основное внимание уделено области значений параметра фрустрации  $\alpha > 1/2$ . Показано, что некоторые противоречия в результатах численных расчетов обусловлены эффектом конечности рассчитываемых цепочек. На основании анализа модели при больших значениях  $\alpha$  сделан вывод о том, что основное состояние при  $\alpha > 1/2$  ферромагнитно и его полный спин  $S_{tot}$  зависит от  $\alpha$  и превышает  $N/4$ . Недавние численные расчеты, проведенные в работе [18], подтверждают этот вывод. Таким образом, основное состояние квантовой F-AF-модели при  $\alpha > 1/2$  является магнитоупорядоченным в отличие от классической модели, где оно бесконечно вырождено и разупорядоченно. Таким образом, рассматриваемая модель принадлежит к классу систем, в которых реализуется явление “порядок из беспорядка” (“order by disorder”), когда квантовые флуктуации формируют упорядоченное состояние из разупорядоченного.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diep H.T.* Frustrated Spin Systems. Singapore: World Scientific, 2013.
2. *Derzhko O., Richter J., Maksymenko M.* // Intern. J. Modern Phys. 2015. V. 29. № 12. P. 1530007.
3. *Дмитриев Д.В., Кривнов В.Я.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 3. С. 24.
4. *Zhitomirsky M.E., Tsunetsugu H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 10. P. 100403.
5. *Schnack J., Schmidt H.-J., Richter J., Schulenburg J.* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 24. № 4. P. 475.
6. *Richter J., Schulenburg J., Honecker A., Schnack J., Schmidt H.J.* // J. Phys.: Condens. Mater. 2004. V. 16. № 11. P. S779.
7. *Derzhko O., Richter J.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 10. P. 104415.
8. *Ruiz-Perez C., Hernandez-Molina M., Lorenzo-Luis P. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 17. P. 3845.
9. *Inagaki Y., Narumi Y., Kindo K. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2005. V. 74. № 10. P. 2831.
10. *Baniodeh A., Magnani N., Lan Y. et al.* // Npj Quant. Mater. 2018. V. 3.1. P. 10.
11. *Моргунов П.Б., Tanimoto Y., Inoue K., Yoshida Y., Курман М.В.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 5. С. 89.
12. *Krivnov V.Ya., Dmitriev D.V., Nishimoto S., Drechsler S.-L., Richter J.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 1. P. 014441.
13. *Dmitriev D.V., Krivnov V.Ya.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 5. P. 054407.
14. *Dmitriev D.V., Krivnov V.Ya., Richter J., Schnack J.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 9. P. 094410.
15. *Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В., Эрхман Н.С.* // Хим. физика. 2019. Т. 28. № 12. С. 24.
16. *Tonegawa T., Kaburagi M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 898.
17. *Griffiths R.B.* // Phys. Rev. 1964. V. 133. № 3. P. A768.
18. *Yamaguchi T., Drechsler S.-L., Ohta Y., Nishimoto S.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. № 10. P. 104407.