

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИМЕРИЗОВАННЫХ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ЦЕПОЧЕК СО СПИНОМ $S = 1/2$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В. Л. Катков*<sup>1</sup>

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Рассмотрена спиновая линейная цепочка с антиферромагнитным взаимодействием ближайших соседей. Константы взаимодействия каждого спина с правым и левым соседями различны. В рамках модели Булаевского рассчитана магнитная теплоемкость в зависимости от температуры при разных параметрах альтернирования. Показано, что зависимость теплоемкости от температуры имеет два режима: первый, когда температура меньше половины величины запрещенной зоны, при этом в низкотемпературном пределе  $C \propto T^{-1} \exp(-\Delta/k_B T)$ , и второй, когда температура превосходит половину величины запрещенной зоны. При этом приближенно выполняется  $C \propto T$ .

A spin linear chain with antiferromagnetic interaction of nearest neighbors is considered. The interaction constants of each spin with the right and left neighbors are different. Within the Bulaevskii theory, the temperature dependence of magnetic heat capacity is calculated for different parameters of alternation. It is shown that at low temperature the behavior of the heat capacity has two regimes. In the former the temperature is less than the half of gap, while  $C \propto T^{-1} \exp(-\Delta/k_B T)$ , in the latter the temperature exceeds the half of gap. In this case approximately  $C \propto T$ .

PACS: 75.50.Ee

### ВВЕДЕНИЕ

Альтернированные антиферромагнитные (АФ) гейзенберговские цепочки отличаются от однородных тем, что константы взаимодействия в них поочередно меняются от спина к спину. Параметр альтернирования  $\gamma$  является их отношением. Он определен так, что в случае  $\gamma = 1$  цепочка однородная, а в случае  $\gamma = 0$  представляет собой набор не-взаимодействующих димеров. Здесь будет вычислена теплоемкость цепочек со спином  $S = 1/2$  в диапазоне изменения  $\gamma$  от нуля до единицы. Данная работа мотивирована тем, что в ряде предыдущих экспериментов по измерению теплоемкости было обнаружено, что магнитный вклад в теплоемкость спиновых цепочек с  $S = 1/2$  при сверхнизких температурах имеет «квазилинейный» вид  $C(T) = AT \exp(-\Delta/k_B T)$  [1–3], т. е. отличается от ожидаемого в случае АФ гейзенберговских цепочек линейного экспоненциальным множителем. Авторы связывают этот множитель с появлением в спектре магнитных возбуждений запрещенной зоны. Запрещенная зона, в свою очередь, может возникнуть вследствие слабой димеризации [1]. Основной целью данной работы является проверка предположения о том, действительно ли слабая димеризация при экстремально низких температурах приводит в результате к подобному поведению теплоемкости.

---

<sup>1</sup>E-mail: katkov@theor.jinr.ru

## 1. МОДЕЛЬ

Расчеты проводились в рамках модели, предложенной Л.Н.Булаевским [4, 5]. Отметим, что данная модель была использована ранее для описания магнитной восприимчивости в альтернированных цепочках [6], сравнение предсказаний этой модели с экспериментальными данными сделано в работе [7]. В то же время теплоемкость в рамках данной модели была получена только для однородной цепи [4]. В представленной работе теплоемкость будет рассчитана для различных параметров альтернирования  $\gamma$  в диапазоне температур, соответствующем экспериментально наблюдаемой «квазилинейной» теплоемкости в работах [1–3].

Гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N J(S_{2i}S_{2i-1} + \gamma S_{2i}S_{2i+1}), \quad (1)$$

где  $S_{i,1}$ ,  $S_{i,2}$  — операторы первого и второго спина в ячейке с номером  $i$ . Процедура введения фермиевских операторов и замена среднего значения четырех операторов через попарные средние (приближение Хартри–Фока) приводит к следующему выражению для средней энергии [5]:

$$E = \langle H \rangle = \sum_k (\omega_k^A n_k^A + \omega_k^B n_k^B) + \\ + 1/2 \sum_{k,q} V(kqqk) [(n_k^A n_q^A + n_k^B n_q^B + n_k^A n_q^B + n_k^B n_q^A) + \\ + V(kqkq)(-n_k^A n_q^A - n_k^B n_q^B + n_k^A n_q^B + n_k^B n_q^A)], \quad (2)$$

где

$$n_k^{A,B} = \left[ 1 + \exp \left( \pm \frac{\epsilon(k)}{k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (3) \\ \omega_k^{A,B} = -1/2(1 + \gamma) \pm 1/2 \sqrt{1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos k},$$

$k = 2\pi N/n$ ,  $n = 1, 2, \dots, N$  и  $N$  — число димеров. При стремлении  $N$  к бесконечности сумма заменяется интегралом. Потенциал взаимодействия выглядит следующим образом:

$$V(k_1, k_2, k_3, k_4) = \frac{1}{2} [1 + \gamma e^{i(k_4 - k_1)}] e^{-if(k_1, k_2, k_3, k_4)}, \\ f(k_1, k_2, k_3, k_4) = \phi(k_1) - \phi(k_2) + \phi(k_3) - \phi(k_4), \quad (4) \\ \phi(k) = \frac{1}{2} \arctan \left( -\frac{\gamma \sin k}{1 + \gamma \cos k} \right).$$

Спектр энергии магнитных возбуждений зависит от температуры и может быть найден путем решения системы уравнений [6]

$$\epsilon(k) = \frac{J}{2} \left[ \sqrt{1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos k} + \frac{C_1 + \gamma C_2 + (\gamma C_1 + C_2) \cos k}{\sqrt{1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos k}} \right], \quad (5)$$

$$C_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dk \frac{1 + \gamma \cos k}{\sqrt{1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos k}} \tanh \frac{\epsilon(k)}{2k_B T}, \quad (6)$$

$$C_2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dk \frac{\gamma^2 + \gamma \cos k}{\sqrt{1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos k}} \tanh \frac{\epsilon(k)}{2k_B T}. \quad (7)$$

Данная система была решена методом итераций, при этом интегрирование было заменено конечной суммой. Найденный таким образом спектр с помощью выражений (2) и (3) позволяет вычислить среднюю энергию как функцию от температуры и теплоемкость как производную средней энергии по температуре.

Все расчеты проводились для безразмерных температуры  $t = k_B T / J$  и энергии  $\epsilon = \epsilon / J$ . Величины средней энергии и теплоемкости были нормированы на один спин.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые зависимости величины запрещенной зоны в спектре магнитных возбуждений  $\Delta$  (также нормирована на  $J$ ) от температуры при разных значениях параметра  $\gamma$ . Зависимость  $\Delta$  от  $\gamma$  при  $t = 0$  представлена на рис. 2. Заметим, что в определенной области параметров  $\gamma$  и  $t$ , которая закрашена на рис. 3, наименьшая точка в дисперсионном соотношении находится не при  $k = \pi$ , кроме того, спектр энергии не может быть представлен в простом виде

$$\epsilon(k) = \Delta + a||k| - \pi|^n, \quad (8)$$

а имеет более сложную форму (схематично показано на рис. 3). Данное простое выражение было использовано в [8] для оценки низкотемпературной теплоемкости.

Приведенные кривые на рис. 1 показывают, что при очень низких температурах  $\Delta$  слабо зависит от  $t$ . Однако степень зависимости усиливается при уменьшении параметра альтернирования.

Опишем известные предельные случаи, которые позволяют контролировать адекватность численных результатов. При температуре, стремящейся к нулю, величина средней

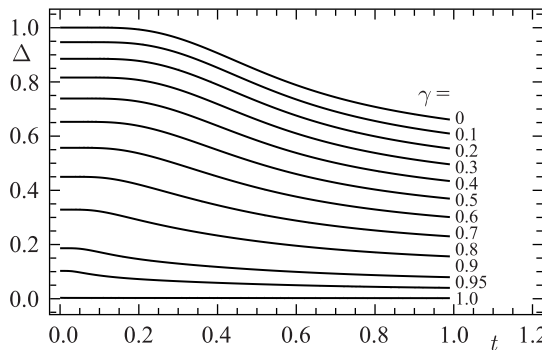


Рис. 1. Зависимость щели от температуры при разных параметрах альтернирования

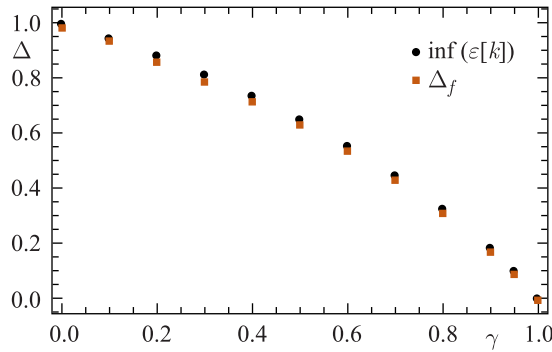


Рис. 2. Зависимость величины щели от параметра альтернирования. Квадраты получены как наименьшее значение  $\varepsilon(k)$  — решения системы (5)–(7). Темные кружки получены как параметр  $\Delta_f$  при аппроксимации кривых теплоемкости в пределе низких температур

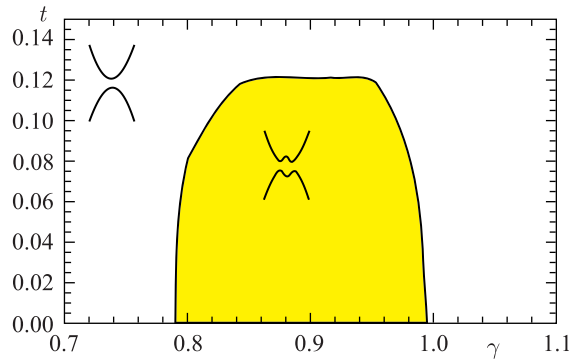


Рис. 3 (цветной в электронной версии). Внутри области, окрашенной желтым, минимум энергии магнитных возбуждений спектра не соответствует значению  $k = \pi$ . В остальной области такое соответствие есть

энергии в модели Булаевского может быть найдена аналитически в виде

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{4}(1 + \gamma) - \frac{1}{2}(C_1 + C_2) - \frac{C_1^2}{4} - \frac{C_2^2}{4\gamma}, \quad (9)$$

в этом пределе выражения (6) и (7) для коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$  принимают вид

$$C_1 = \frac{1}{\pi} \left( (1 + \gamma)E \left[ \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^2} \right] + (1 - \gamma)K \left[ \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^2} \right] \right),$$

$$C_2 = \frac{1}{\pi} \left( (1 + \gamma)E \left[ \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^2} \right] - (1 - \gamma)K \left[ \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^2} \right] \right).$$

В случае, когда  $\gamma = 1$ , цепочка становится однородной. В данной цепочке отсутствует щель в энергетическом спектре, и при стремлении температуры к нулю теплоемкость превращается в линейную функцию  $C(T) = AT$ . Различные модели дают близкие значения для коэффициента пропорциональности  $A$ . В частности, используемая здесь модель Булаевского дает  $A = \pi/[3(1 + 2/\pi)] \approx 0,64$ , Боннер и Фишер в своих расчетах получили

0,7 [9], вычисления с помощью анзаца Бете [7, 10], а также вычисления в рамках модели ферми-жидкости [11] приводят к значению  $2/3 \approx 0,67$ .

Другой предельный случай, когда  $\gamma = 0$ . При этом цепочка превращается в совокупность невзаимодействующих димеров с синглетным основным состоянием. Теплоемкость будет соответствовать так называемой аномалии Шоттки [12]:

$$C(T) = \frac{2(\Delta/k_B T)^2 \exp(-\Delta/k_B T)}{[1 + 2 \exp(-\Delta/k_B T)]^2}, \quad (10)$$

т. е. при  $T \rightarrow 0$

$$C(t) \propto t^{-2} \exp(-\Delta/t). \quad (11)$$

Для описания экспериментальных данных в случае сильно димеризованных гейзенберговских цепочек (см., например, [7, 13]) широко используется формула

$$C(t) = \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta}{\pi a}\right)^{1/2} \left(\frac{\Delta}{t}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\Delta}{t}\right), \quad (12)$$

которая получена в модели, предложенной в [8] для случая  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta \gg T$ , при использовании дисперсионного соотношения (8) и  $n = 2$ .

Оба предельных случая при сверхнизких температурах могут быть описаны выражением вида

$$C(t) \propto t^k \exp(-\Delta/t), \quad (13)$$

где для невзаимодействующих димеров  $k = -2$ ,  $\Delta = 1$ , а для однородной цепочки  $k = 1$ ,  $\Delta = 0$ . Далее будет изучен вопрос, выполняется ли закон (13) для промежуточных значений  $\gamma$ , и если выполняется, то как выглядят зависимости  $k(\gamma)$  и  $\Delta(\gamma)$ . Заметим, что данное выражение является обобщением низкотемпературного поведения теплоемкости широкого круга систем с запрещенной зоной [14].

Результат расчета для интервала параметров альтернирования от 0,0 до 1,0 с шагом 0,1 приведен на рис. 4. Предельные случаи  $\gamma = 0$  и  $\gamma = 1$  в указанном интервале температур хорошо совпадают с описанными аналитическими выражениями. Для проверки предположения о справедливости (13) для промежуточных значений  $\gamma$  рассчитанная теплоемкость

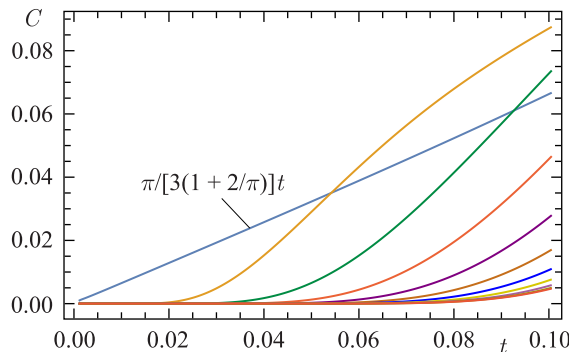


Рис. 4. Теплоемкость при параметрах  $\gamma$  от 0,0 до 1,0 с шагом 0,1. Случай  $\gamma = 1$  совпадает с выражением  $C = \pi/[3(1 + 2/\pi)]t$ , а случай  $\gamma = 0$  — с выражением (10)

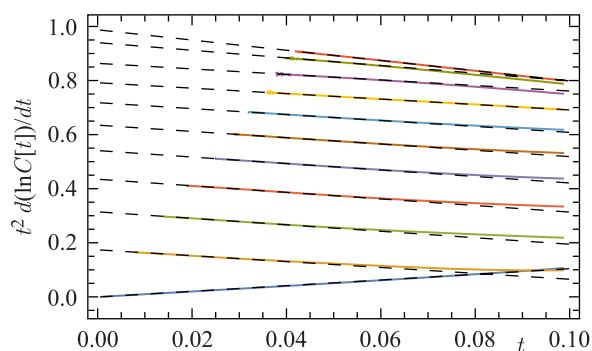


Рис. 5. «Линеаризованная» теплоемкость при параметрах  $\gamma$  от 0,0 до 1,0 с шагом 0,1. Штриховые прямые соответствуют функциям  $l(t) = k_f t + \Delta_f$ . Подгоночные параметры  $k_f$  и  $\Delta_f$  приведены в таблице

сначала логарифмировалась, затем дифференцировалась по температуре и умножалась на  $t^2$ . Если данную процедуру проделать с выражением (13), то мы получим прямую  $l(t) = k_f t + \Delta_f$ . Соответственно, близость рассчитанной теплоемкости к прямой линии, после применения данной процедуры, будет указывать на справедливость этого феноменологического выражения. Результат применения данной процедуры к теплоемкости, приведенной на рис. 4, показан на рис. 5. Штриховые линии соответствуют прямым  $l(t) = k_f t + \Delta_f$ . Параметры  $k_f$  и  $\Delta_f$  получены путем аппроксимации расчетных кривых в области низких температур. Они приведены в таблице. Видно, что для рассмотренных значений параметров альтернирование закон (13) хорошо выполняется. Температурная динамика щели также себя не проявляет, это соответствует тому обстоятельству, что в области низких значений температуры для рассмотренных  $\gamma$  щель действительно слабо зависит от  $t$ . На рис. 2 приведены также  $\Delta_f$ . Видно, что они хорошо совпадают с наименьшим значением функции  $\varepsilon(k)$  при  $t = 0$ .

$\gamma$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\Delta_f$	1,0	0,94	0,86	0,79	0,72	0,64	0,54	0,44	0,31	0,17	0,0
$k_f$	-1,9	-1,4	-1,0	-1,0	-1,1	-1,16	-1,2	-1,22	-1,2	-1,1	1,0

Далее рассмотрим случай слабой димеризации, т. е. интервал параметров  $\gamma$  от 0,9 до 1,0 с шагом 0,01. Кривые теплоемкости и «линеаризованной» теплоемкости приведены на рис. 6 и 7 соответственно. Штриховые линии соответствуют (13), где зависимости коэффициентов определены выражениями

$$k_f = 12,06^\gamma - 22,5\gamma + 9,735, \quad (14)$$

$$\Delta_f = -2,38\gamma^2 + 2,78\gamma - 0,4. \quad (15)$$

Видно, что температурное поведение теплоемкости соответствует двум режимам. В первом случае  $t < \Delta/2$ , тогда хорошо выполняется (13), однако при этом  $k \approx -1$  (более точно данная зависимость задается выражением (14)). Во втором случае  $t > \Delta/2$ , тогда зависимость  $C(t)$  приближается к стандартной линейной, характерной для одномерной цепочки.

В заключение можно сделать вывод, что при низких температурах димеризация не приводит к закону  $C \propto t \exp(-\Delta/t)$ , обнаруженному экспериментально. Возникновение

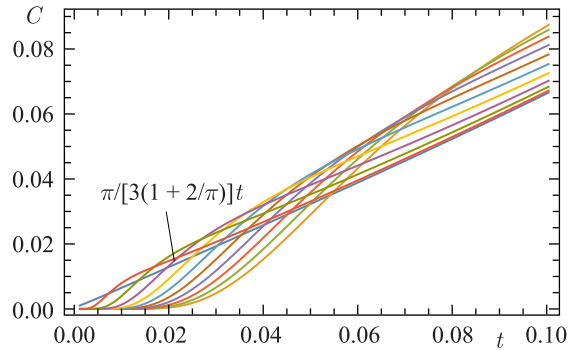


Рис. 6. Теплоемкость при параметрах  $\gamma$  от 0,9 до 1,0 с шагом 0,01. Случай  $\gamma = 1$  совпадает с выражением  $C = \pi/[3(1 + 2/\pi)]t$

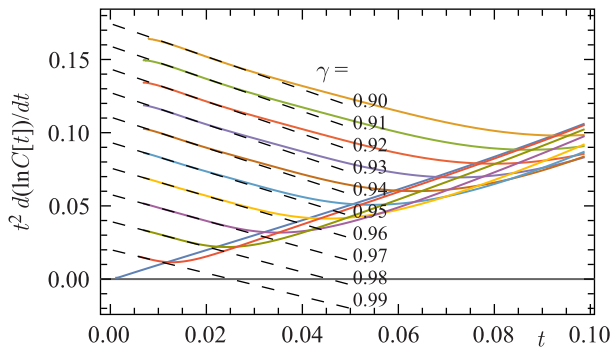


Рис. 7. «Линеаризованная» теплоемкость при параметрах  $\gamma$  от 0,9 до 1,0 с шагом 0,01. Штриховые прямые соответствуют функциям  $f(t) = k_f t + \Delta_f$ . Подгоночные параметры могут быть найдены с помощью следующих выражений:  $k_f = 12,06\gamma^7 - 22,52\gamma + 9,735$  и  $\Delta_f = -2,38\gamma^2 + 2,78\gamma - 0,4$

запрещенной зоны критически меняет характер кривых ( $k$  из 1 превращается в  $-1$ ). Однако линейная зависимость восстанавливается, когда температура начинает превышать размер запрещенной зоны. Это указывает на то, что экспериментально наблюдаемый закон поведения магнитной теплоемкости  $t \exp(-\Delta/t)$  не является следствием слабой димеризации, а возникает по каким-то иным причинам (особенности спектра магнитных возбуждений, взаимодействие дальних соседей или образование двумерной решетки). Кроме того, расчеты показали, что только достаточно сильная димеризация ( $\gamma < 0,2$ ) приводит к существенному отклонению  $k$  от  $-1$ , что позволяет оценить предел применимости выражения (12), где  $k = -1,5$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Majumdar S., Hardy V., Lees M.R., Paul D. McK., Rousselière H., Grebille D. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 024405.
2. Sahling S., Remenyi G., Lorenzo J.E., Monceau P., Katkov V.L., Osipov V.A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 144107.
3. Sahling S., Lorenzo J.E., Katkov V.L. // J. Low Temp. Phys. (submitted).

4. *Bulaevskii L. N.* // Sov. Phys. JETP. 1963. V. 16. P. 685.
5. *Bulaevskii L. N.* // Ibid. V. 17. P. 684.
6. *Bulaevskii L. N.* // Sov. Phys. Solid State. 1969. V. 11. P. 921.
7. *Klümper A., Johnston D. C.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4701–4704.
8. *Troyer M., Tsunetsugu H., Würtz D.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13515–13527.
9. *Bonner J. C., Fisher M. E.* // Phys. Rev. A. 1964. V. 135. P. A640–A658.
10. *Affleck I.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 746–748.
11. *Yamada Tomoji* // Prog. Theor. Phys. 1969. V. 41. P. 880–890.
12. *Carlin R. L.* Magnetochemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.
13. *Sahling S., Remenyi G., Paulsen C., Monceau P., Saligrama V., Marin C., Revcolevschi A., Regnault L. P., Raymond S., Lorenzo J. E.* // Nat. Phys. 2015. V. 11. P. 255–260.
14. *Šniak M., Vedral V., Brukner Č.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 064108.

Получено 8 июня 2018 г.