

Образование бесщелевой квантовой спиновой жидкости при орбитальном упорядочении в цепочке

С. С. Аплеснин^{+*1)}, Н. И. Пискунова*

⁺Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2007 г.

После переработки 14 мая 2007 г.

Оценен обменный механизм упорядочения электронов на e_g -орбиталях с учетом величины интегралов перескока через анион в одномерной системе квантовым методом Монте-Карло. Найдено магнитное состояние в виде бесщелевой квантовой спиновой жидкости. Определена область существования плато в зависимости намагниченности от поля и волновой вектор модуляции магнитной структуры $Q = \pi/2$ на плоскости магнитное поле – альтернирование обмена.

PACS: 73.43.Nq, 75.10.Jm, 75.10.Pq

Магнетики, имеющие двухкратное орбитальное квазивырождение, кроме взаимодействий, не зависящих от спинов, обнаруживают зависимость интеграла обмена от взаимного расположения орбиталей. Это приводит не только к изменению магнитных свойств, но и к изменению транспортных характеристик, например к гигантскому магнитосопротивлению в манганитах. Орбитальное упорядочение формирует квазинизкомерную магнитную структуру в KCuF_3 [1] и, возможно, приводит к образованию квантовых состояний, не имеющих дальнего магнитного порядка, в KCuCl_3 , [2] NH_3CuCl_3 [3]. При исследовании основного состояния и низкотемпературных эффектов в низкомерных системах существенную роль оказывают квантовые флуктуации в спиновой системе и в случае сильного взаимодействия спинов с орбиталями посредством обменного взаимодействия необходимо учесть, что интегралы перескока между соседними $3d$ ионами зависят как от типа орбиталей, так и от взаимного расположения узлов, поскольку распределение электронной плотности не является сферически симметричным.

Связь спинового порядка с орбитальным упорядочением наглядно иллюстрируется в модели Кугеля-Хомского [1] для гамильтониана перовскитов (e_g -ионы в узлах простой кубической решетки), полученного из многоэлектронного гамильтониана с одинаковыми параметрами обмена $J = 4t^2/U$, t – интеграл перескока, U – параметр кулоновского отталкивания на узле между $d_{z^2} - d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$ орбиталями. Более детальное вычисление интегралов пере-

скока электронов между соседними катионами вдоль оси x через анион (кислород, фтор, хлор и т.д.) приводит к выражению $t_{\alpha\beta}^x = E_{x,\alpha} E_{x,\beta} / (\epsilon_p - \epsilon_d)$, где ϵ_p, ϵ_d – энергия уровней для d - и p -орбиталей, $E_{x,\alpha}$ – интеграл перекрытия между $d_{x^2-y^2}$ - и p_x -орбиталями, а $E_{x,\beta}$ – между $d_{2x^2-z^2-y^2}$ и p_x -орбиталями, вычисленными в работе [4]. Тогда отношение интегралов перескока запишем в виде $t_{\alpha\alpha}/t_{\beta\beta} = 3/4$, $t_{\alpha\beta}/t_{\beta\beta} = \sqrt{3}/2$, и величины обменных взаимодействий между электронами на d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях отличаются практически в два раза $J_{\alpha\alpha}/J_{\beta\beta} = 0.56$, $J_{\alpha\beta}/J_{\beta\beta} = 0.75$. Конечно, при вычислении обменов необходимо учитывать и кулоновское взаимодействие между электронами как на узле, так и между разными орбиталями, и это приведет к модификации отношения обменов. Ниже рассмотрим модель с одним электроном (дыркой) на e_g орбитали, используя только обменный механизм электронов. Этой модели удовлетворяют перовскиты, содержащие ионы Mn^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} в октаэдрическом окружении.

Известно, что низкомерные системы с альтернированным обменом, имитирующим спин-пайерловский переход, находятся в более устойчивом состоянии и имеют выигрыш в энергии $E/J \sim \delta$, где $\delta = J_{i,i+1} - J_{i+1,i+1}$. Взаимодействие электронов на e_g -орбиталях с разными модами колебаний октаэдра формирует орбитальное упорядочение. Наиболее распространенный тип орбитального порядка связан с чередованием орбиталей $d_{3x^2-r^2}$, $d_{3y^2-r^2}$, схематичное расположение которых имеет вид $\uparrow\leftrightarrow\downarrow\leftrightarrow\uparrow$. Для оксидов или ионов, расположенных в искаженном октаэдре, это соответствует повороту оси искажения в плоскости xy на угол $\pi/2$. Эффективное

¹⁾e-mail: apl@iph.krasn.ru

взаимодействие между орбиталями $\sim g_k^2 \omega_k^{-1}$ (g – константа электрон-фононного взаимодействия, ω – частота колебаний октаэдра) достигает максимума на границе зоны Бриллюэна для перовскитоподобных кристаллов [5]. Другой случай связан со снятием вырождения e_g -орбиталей и с удвоением элементарной ячейки вдоль оси c . Например, чередование вытянутых и сжатых октаэдров вдоль тетрагональной оси вызовет перераспределение электронной плотности на d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях. Обменная энергия между спинами на соседних орбиталях может понизиться при упорядочении пар орбиталей $\uparrow\downarrow \leftrightarrow \downarrow\uparrow$ либо $d_{z^2} - d_{z^2} - d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$ соответственно для первого и второго случаев. В результате альтернирования обмена энергия системы понижается вследствие квантовых спиновых флуктуаций в низкомарных системах. Конкуренция обменной энергии с эффективным взаимодействием между орбиталями может в области низких температур вызвать изменение орбитального и спинового упорядочений либо привести к смягчению оптической моды колебаний в середине зоны Бриллюэна.

Рассмотрим модель с симметричным альтернированным обменом, описываемым гамильтонианом

$$H = - \sum_i [J(1 + \delta) \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + J \hat{S}_{i+1} \hat{S}_{i+2} + J(1 - \delta) \hat{S}_{i+2} \hat{S}_{i+3} + J \hat{S}_{i+3} \hat{S}_{i+4}] - \sum_i H_i S_i^z, \quad (1)$$

где $J \sim t_{\alpha\beta}^2$ – обменное взаимодействие, определяемое перескоком электронов между разными орбиталями на соседних узлах, H – внешнее магнитное поле. В элементарной ячейке содержится четыре спина, связанных обменов, $J, J(1 \pm \delta)$.

В качестве метода расчета выбран квантовый метод Монте-Карло, объединяющий два алгоритма: мировых линий (wordline) и непрерывного времени (continuous time) [6] для спинов $S = 1/2$, расположенных в узлах цепочки $L = 400$ с неоднородным распределением обмена и с периодическими граничными условиями. Метод расчета подробно описан в статье [7]. В рамках данного метода вычислены: намагниченность $m = 2\langle S^z \rangle$, спин-спиновые корреляционные функции, радиус корреляции, статическая восприимчивость $\chi = m/H$ во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси квантования, энергия и энтропия $S(T_i) = \int_0^{T_i} dT/T (dE/dT)$.

Радиус корреляции, определенный путем подгонки функции $\langle S^z(0)S^z(r) \rangle = A/r^\eta \exp(-r/\xi)$ к вычисленной зависимости спин-спиновой корреляционной функции от расстояния, изображен на рис.1. С ростом величины альтернирования наблюдается резкое

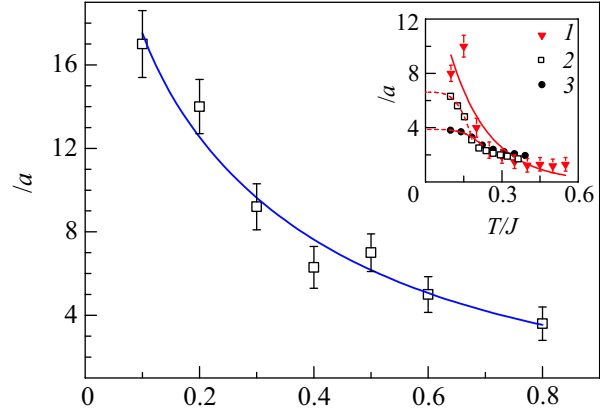


Рис.1. Радиус корреляции магнетика, нормированный на постоянную решетки a , с упорядочением пар орбиталей и аппроксимационная зависимость $\xi(\delta)$ (2) от величины альтернирования обмена. На вставке: радиус корреляции от температуры для $\delta = 0(1)$; $0.4(2)$; $0.8(3)$; $\xi = A/T$ (сплошная линия), $\xi = A - BT^3$ (пунктирная линия)

уменьшение радиуса корреляции (показатель степенной функции практически не меняется, $\eta = 1 \pm 0.08$). Производная $d\xi/dT$ имеет максимум при некоторой температуре T^* (вставка на рис.1). Интерполяция $\xi(T)$ полиномом третьей степени в области низких температур $T < T^*$ дает асимптотическое значение корреляционного радиуса. Аппроксимация вычисленных данных $\xi(\delta)$ степенной и экспоненциальной функцией

$$\xi = \frac{A}{(1 + \delta)^\alpha} \exp\left(\frac{1}{B\delta}\right) \quad (2)$$

с параметрами $\alpha = 3, B = 60(2), A = 11(1)$ дает наименьшую дисперсию по сравнению со степенной функцией. В предельных случаях $\delta \rightarrow 1$ корреляционный радиус порядка постоянной решетки, и при $\delta \rightarrow 0$ спин-спиновая корреляционная функция гейзенберговской цепочки с антиферромагнитным обменом имеет степенную зависимость.

Альтернирование обмена в спин-пайерловской цепочке индуцирует щель в спектре триплетных возбуждений и приводит к конечной величине радиуса корреляции в основном состоянии. На основе вычисленных зависимостей намагниченности и спиновых корреляционных функций от внешнего магнитного поля найдены критические поля H_c , соответствующие образованию дальнего магнитного порядка и величине щели в спектре триплетных возбуждений. Вычисления дают линейную зависимость $\Delta \cong 2\delta$ величины щели от альтернирования обмена и хорошо согласуются с предельным случаем для одного диме-

ра $H_c = gS^z J(1 + \delta) = 2J$. Термодинамические характеристики: теплоемкость, восприимчивость убывают по экспоненциальному закону ниже этой температуры.

Упорядоченное расположение пар орбиталей, описываемое гамильтонианом (1), приводит к появлению плато на кривой намагниченности $m(H)$, изображенной на рис.2, при некотором критическом зна-

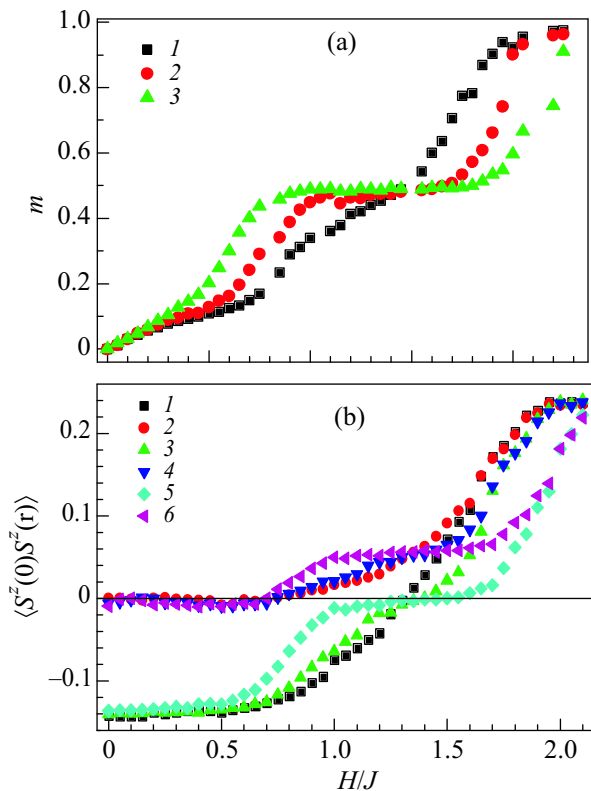


Рис.2. (a) Зависимость намагниченности m и (b) зависимость спин-спиновых корреляционных функций $\langle S^z(0)S^z(r) \rangle$ (b) на расстоянии $r = 1$ (1,3,5), $r = 31$ (2,4,6) от поля для $\delta = 0.2$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3) (значение погрешности соответствует размеру символа)

чении внешнего поля H_{c1} . Соответствующая величина намагниченности составляет $m = 0.5\mu_B$. Магнитный структурный фактор, определенный из спин-спиновой корреляционной функции

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{r_j} \exp(-iqr_j) S^z(0) S^z(r_j),$$

имеет главный максимум и ряд сателлитов (рис.3). Магнитное поле упорядочивает спины кинков по полю и стабилизирует дальний ферромагнитный магнитный порядок, который не совпадает с ближним порядком, вычисленным усреднением по цепочке спин-спиновой корреляционной функции в первой ко-

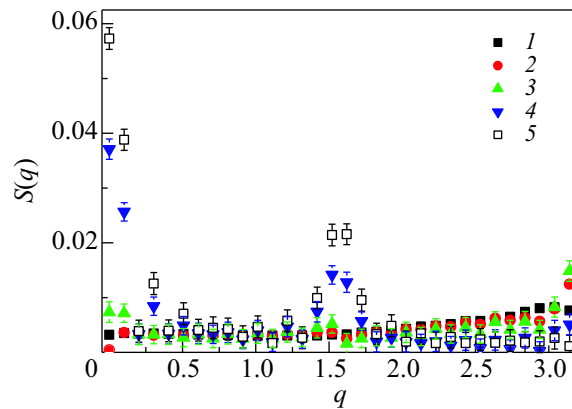


Рис.3. Магнитный структурный фактор $S(q)$ магнетика с орбитальным упорядочением пар $\delta = 0.6$ во внешнем магнитном поле $H/J = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 1.1 (5)

ординатной сфере. С ростом магнитного поля наблюдается модуляция магнитной структуры с волновым вектором $q = \pi/2$ в окрестности магнитного поля $H \sim H_{c1}$. Линейная зависимость $m(H)$ в области слабых внешних полей указывает на отсутствие щели в спектре триплетных спиновых возбуждений, и магнитное состояние представляет собой квантовую спиновую жидкость с конечной величиной радиуса корреляции.

Полученные данные можно интерпретировать, предположив спин элементарной ячейки в основном состоянии синглет, а возбужденные состояния соответствуют триплету с $S^z = 1$. Под действием магнитного поля эти состояния расщепляются и при H_{c1} энергии мультиплетов с $S^z = 1$ и с $S^z = 0$ пересекаются. Расположение спинов в цепочке в области плато $H_{c1} < H < H_{c2}$, определенное из анализа спин-спиновых корреляционных функций (рис.2b), можно представить в виде $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$. Модуляция магнитной структуры хорошо описывается волновым вектором $Q = \pi/2$.

В поле H_{c2} пересекаются мультиплеты с $S^z = 1$ и с $S^z = 2$, ближний порядок совпадает по знаку с дальним ферромагнитным FM порядком и исчезает модуляция FM. Эта интерпретация подтверждается данными критических полей H_{c1}, H_{c2} , найденными в результате точной диагонализации кластера из четырех спинов при $\delta \rightarrow 1$, представленными на рис.4. Упорядочение пар орбиталей в магнитном поле индуцирует три типа магнитного порядка: ближний антиферромагнитный порядок (AF), FM и модулированным FM с $Q = \pi/2$ в зависимости от соотношения величин магнитного поля и альтернирования обмена. Области этих фаз изображены на рис.4 на плоскости магнитное поле – альтернирование обмена.

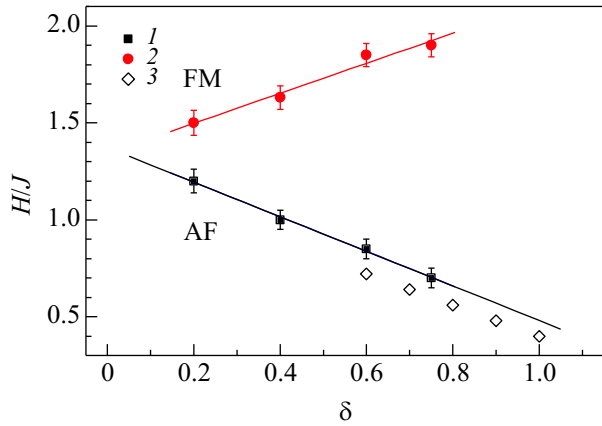


Рис.4. Фазовая диаграмма магнетика с орбитальным упорядочением пар, содержащая области с ближним антиферромагнитным порядком (AF), ферромагнитным (FM), и модулированного FM, имеющего плато $m(H) = 1/2\mu_B$ в интервале полей $H_{c1}(1) - H_{c2}(2)$ на плоскости: магнитное поле – альтернирование обмена. Критические поля $H_{c1}(3)$ соответствуют переходу синглет-триплет в кластере из четырех спинов

Наличие плато в кривой намагничивания $m(H) = 1/2$ наблюдалось также и для других моделей, например, в антиферромагнитной цепочке с анизотропией типа легкая плоскость и со спином на узле $S = 3/2$ [8] и в зигзагообразной цепочке с альтернированным обменом и обменным взаимодействием между спинами $S = 1/2$, следующими за ближайшими соседями [9]. Этот эффект объяснялся образованием димеров и спинов в первом случае и наведенной XY анизотропией во второй модели. Индуцированная внутренними параметрами гамильтониана анизотропия приводит к образованию щели в спектре триплетных возбуждений. Для выяснения вопроса об активационном характере спектра возбуждений в фазе с модулированным FM в области полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ вычислим температурные зависимости магнитной восприимчивости и магнитного структурного фактора в интервале полей, в котором наблюдается плато $m = 1/2$. Щель в спектре спиновых возбуждений ΔE индуцирует экспоненциальное поведение восприимчивости $\chi \sim \exp(\Delta E/k_B T)$.

На рис.5 изображены зависимости восприимчивости от температуры при фиксированной величине альтернирования обмена, вычисленные в разных полях. Поведение восприимчивости $\chi(T)$ имеет плавный вид и аппроксимируется степенным законом. Здесь можно выделить две области магнитных полей $H < H^*$ и $H > H^*$, разделенных полем $H^* \cong (H_{c1} + H_{c2})/0.5$ с различным температурным поведением спиновых корреляционных функций. Так в

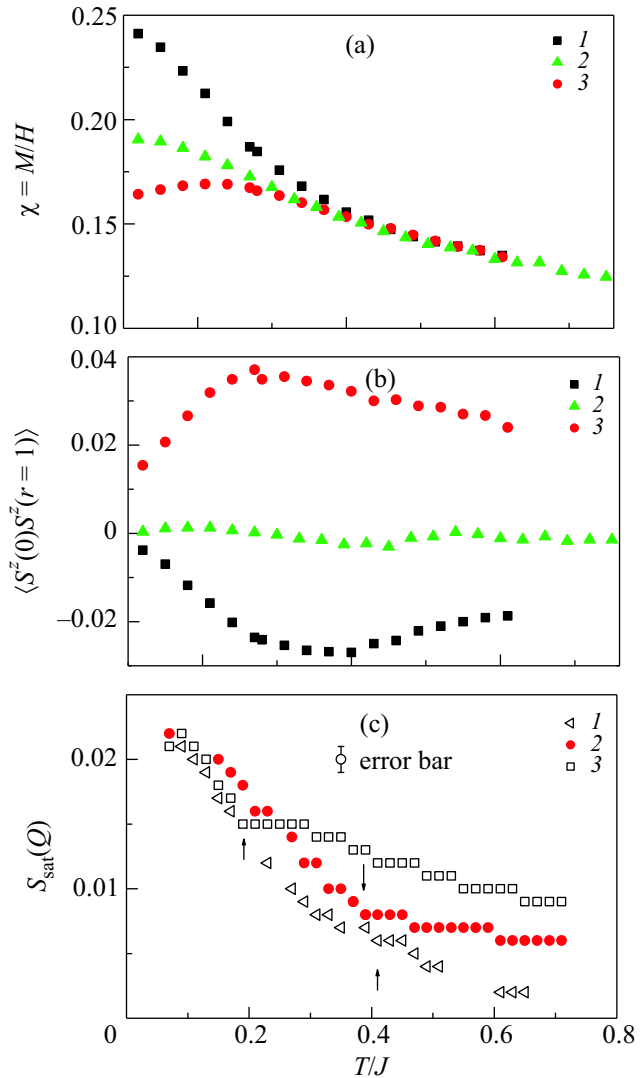


Рис.5. Восприимчивость $\chi = M/H$ (a), спиновые корреляционные функции $\langle S^z(0)S^z(r=1) \rangle$ (b) (размеры символа соответствуют погрешности) и интенсивность сверхструктурного рефлекса $S_{\text{sat}}(q)$ (c) альтернированной цепочки с $\delta = 0.6$ в поле $H/J = 1(1), 1.3(2), 1.6(3)$ от температуры. Температура, соответствующая исчезновению модулированной FM структуры с $Q = \pi/2$, обозначена стрелками

поле $H < H^*$ с ростом температуры восстанавливается ближний антиферромагнитный порядок (рис.5b) и температурное поведение магнитного структурного фактора аналогично поведению антиферромагнетика в спин-флоп фазе. Волновой вектор сверхструктурного рефлекса (рис.5c) исчезает при некоторой температуре T^* , монотонно возрастающей с ростом величины альтернирования обмена. Исчезновение модуляции структуры коррелирует с увеличением роста энтропии при $T^* \sim 0.45(\delta = 0.6)$. Рост намагничен-

ности (рис.5а) и появление ближнего ферромагнитного порядка (рис.5б) с повышением температуры в сильных полях $H > H^*$ указывают на подавление квантовых флуктуаций магнитным полем. Температура, соответствующая максимуму намагниченности и исчезновению волнового вектора сверхструктуры (рис.5с), соответствует области кроссовера перехода с режима квантовых флуктуаций к классическим. Возможно, этот эффект проявляется и при индуцировании ближнего АФ порядка в поле $H < H^*$. Так в интервале температур $T = 0.25 - 0.3$ ($\delta = 0.6$) в зависимости энтропии $S(T)$ наблюдается точка перегиба.

Магнитная восприимчивость (рис.6) магнетиков с орбитальным упорядочением обнаруживает максимум при температуре T_{\max} . Температурное поведение

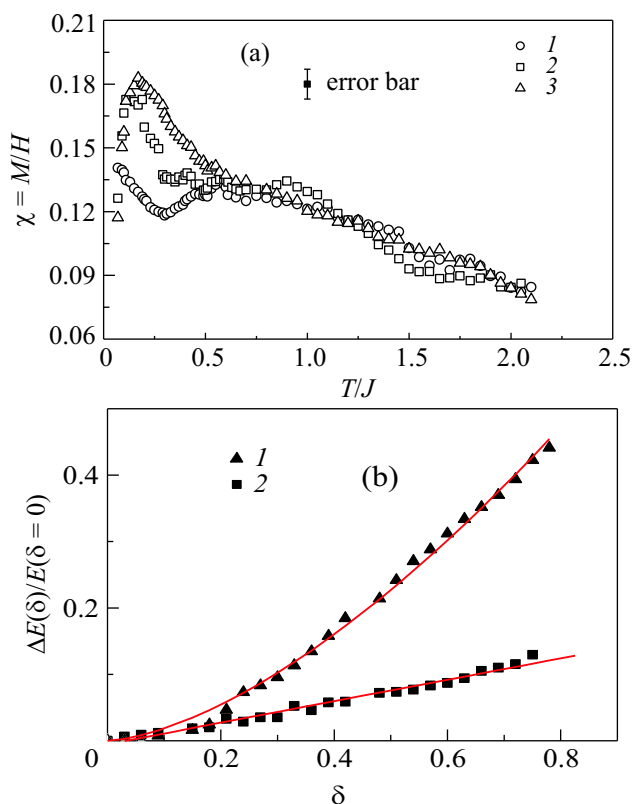


Рис.6. Восприимчивость (а) магнетика с орбитальным упорядочением для $\delta = 0.2(1)$, $0.4(2)$, $0.6(3)$, вычисленная МС методом в поле $H/J = 0.1$, от температуры. Относительное изменение энергии от величины альтернирования обмена $\Delta E = (E(\delta) - E(\delta = 0))$ для спин-пайерловской модели (1), при упорядочении орбиталей (2) и аппроксимационные степенные функции $\Delta E/E(\delta = 0) = A\delta^\alpha$ с параметрами $A = 0.67(2)$, $\alpha = 1.50(4)(1)$, $A = 0.15(1)$, $\alpha = 1(2)$ (orbital ordering) от альтернирования обмена (значение погрешности соответствует размеру символа)

ние восприимчивости в этой области подобно восприимчивости двухуровневой системы синглет-триплет. Спектр возбуждения несвязанных кластеров из четырех спинов при $\delta = 1$ и взаимодействующих между собой ($\delta \rightarrow 1$) принципиально отличается. В первом случае энергия триплетного состояния $E_t = -J$. При переходе к непрерывной цепочке, $\delta \rightarrow 1$, возбужденные состояния соответствуют спинонам с энергией $E_s = -1.5J$, то есть энергия щели между основным и возбужденным состояниями в два раза меньше для спинов по сравнению с магнанными возбуждениями.

Понижение энергии антиферромагнитной цепочки с неоднородным периодическим распределением обмена вызвано сокращением эффективной длины цепочки, связанной с изменением радиуса корреляции. Так в предельных случаях энергия на один спин в бесконечной АФ цепочке $E_{\text{chain}} = -2 \ln 2 + 0.5 \simeq -0.4433J$, а в димере $E_d = -0.75J$. В результате энергия альтернированной цепочки будет зависеть от волнового вектора модуляции обмена, то есть чем больше спинов в элементарной ячейке связаны сильным обменом, тем меньше изменение в энергии цепочки будет наблюдаться при альтернировании обмена. Элементарная ячейка содержит два и четыре спина, соответственно, в спин-пайерловском магнетике (SP) и при орбитальном упорядочении. Расчеты Монте-Карло относительного изменения энергии от величины альтернирования обмена, представленные на рис.6б, хорошо аппроксимируются степенной функцией $\Delta E/E = A\delta^\alpha$ с параметрами $A = 0.67(2)$, $\alpha = 1, 50(4)$ (SP), $A = 0.15(1)$, $\alpha = 1$ (orbital ordering). При $\delta \rightarrow 1$ полученные результаты практически совпадают с изменением энергии, вычисленной на кластере из четырех спинов для спин-пайерловской модели $\Delta E/E = 0.69$ (exact), 0.67 (МС) и при орбитальном упорядочении $\Delta E/E = 0.14$ (exact), $0.15(1)$ (МС).

Используя типичные параметры интегралов перескока с катиона на анион $t_{d_{z^2}-p} = 2$ эВ; $t_{d_{x^2-y^2}-p} = 0.5$ эВ, $t_{d_{x^2-y^2}-p} = 1.5$ эВ, величину зарядовой щели $\epsilon_p - \epsilon_d = 3$ эВ, $U = 6$ эВ, оценим выигрыш в обменной энергии при упорядочении пар d_{z^2} -орбиталей $\uparrow\downarrow \Leftrightarrow \Leftrightarrow \Delta E_{ex} \sim 0.05$ эВ и для другого типа упорядочения орбиталей $d_{z^2} - d_{z^2} - d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$, соответственно, $\Delta E_{ex} \sim 0.017$ эВ. В результате конкуренции кулоновского и обменного взаимодействий между электронами на соседних орбиталах может индуцироваться определенный тип орбитального порядка с волновым вектором структуры $Q = \pi/2$. В магнетиках с узкими оптическими зонами и слабой дисперсией оптической моды колебаний и константы электрон-фононного взаимодействия $\sim g_k^2 \omega_k^{-1}$ вблизи границы

зоны, возможно, обменный механизм приведет к изменению магнитного и орбитального порядков при понижении температуры.

Итак, в квазинизкомерном магнетике с одним электроном (дыркой) на e_g орбитали и конкурирующими кулоновским и обменным взаимодействиями возможно образование орбитального порядка с волновым вектором структуры $Q = \pi/2$ либо смягчение упругой моды колебаний в окрестности этого вектора. Магнитное состояние при упорядочении пар орбиталей представляет бесщелевую квантовую спиновую жидкость с конечным радиусом корреляции. Определена фазовая диаграмма модулированного ферромагнетика, имеющего плато на кривой намагниченности $m(H) = 1/2$, на плоскости магнитное поле – альтернирование обмена.

Работа выполнена при поддержке ФУП по лоту 2007-3-1.3-24-01-286.

1. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
2. H. Tanaka, K. Takatsu, W. Shiramura, and T. Ono, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1945 (1996).
3. W. Shiramura, K. Takatsu, and B. Kurniawan, J. Phys. Soc. Jap. **67**, 1548 (1998).
4. J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
5. D. Reznik and W. Reichardt, Phys. Rev. B **71**, 092301 (2005).
6. N. V. Prokof'ev and B. V. Svistunov, Phys. Rev. Lett. **81**, 2514 (1998); Н. В. Прокофьев, Б. В. Свистунов, И. С. Тупицын, ЖЭТФ **114**, 570 (1998).
7. С. С. Аплеснин, ЖЭТФ **124**, 1080 (2003).
8. M. Oshikawa, M. Yamanaka, and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **78**, 1984 (1997).
9. K. Totsuka, Phys. Rev. B **57**, 3454 (1998).