

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ В CuGeO_3 В ДВУМЕРНОЙ АНИЗОТРОПНОЙ МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА С АЛЬТЕРНИРОВАННЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

С. С. Аплеснин

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 28 марта 1997 г.

В двумерной модели Гейзенберга со спином $S = 1/2$ с альтернированным обменным взаимодействием по оси c и анизотропным распределением величины обменного взаимодействия на решетке, $J_b/J_c = 0.1$, при помощи квантованного метода Монте-Карло вычислены фазовые диаграммы антиферромагнетика, димерного состояния на плоскости, величина альтернирования обменного взаимодействия δ и анизотропия обменного взаимодействия $\Delta = 1 - J^{xy}/J^z$, $\Delta \sim \delta^{0.58(6)}$. Для $\Delta = 0.25$ вычислены: зависимость температуры перехода димерное состояние — парамагнетик от величины альтернирования обменного взаимодействия, $T_c(\delta) = 0.55(4)(\delta - 0.082(6))^{0.50(3)}$, величина энергетической щели синглет–триплет, зависимость намагниченности от внешнего поля для ряда параметров δ . Определены величины обменного взаимодействия $J_c = 127$ К, альтернирование обменного взаимодействия $\delta = 0.11J_c$, корреляционный радиус по оси c $\xi_c \approx 28c$. Температурные зависимости восприимчивости и теплоемкости хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение CuGeO_3 в области гелиевых температур находится в немагнитном состоянии, отделенном от возбужденного состояния энергетической щелью E , обнаруженной в спектре магнитных возбуждений из неупругого рассеяния нейтронов, $E_N = 23.5$ К [1, 2], электронного спинового резонанса (ESR) $E_{ESR} = 22 \pm 5$ К [3] и из температурной зависимости магнитной теплоемкости $E_C = 30$ К [4]. Магнитная восприимчивость резко стремится к нулю по всем трем осям при $T < T_c = 14$ К [5, 6], так же как интегральная интенсивность спинового резонанса [7, 8]. Измерение намагниченности в сильных магнитных полях показывает скачок $\Delta M \approx 0.025\mu_B$ в критических полях H_c вдоль a - b - и c -осей при $H_{ca} = 12.9$ Тл, $H_{cb} = 12.4$ Тл, $H_{cc} = 13.6$ Тл [8], что также указывает на наличие энергетической щели.

Образование димерного состояния в CuGeO_3 большинство авторов [6, 8] связывает со спин-пайерловским переходом. Исследование кристаллической структуры показывает удвоение кристаллической ячейки по осям c и a , вызванное изменением постоянных решетки вдоль этих осей на $\sim 0.2\%$ при температуре ниже $T_c = 14$ К [9]. Измерения постоянных решетки, энергетической щели при высоких давлениях, до 4 ГПа [10, 11], не дают основания полагать наличие спин-пайерловского перехода в данном соединении, так как постоянная решетки c практически не зависит от давления, тогда как щель возрастает на 20%. Калориметрические исследования в области T_c обнаруживают подобие скачка теплоемкости $\Delta C \approx 0.12$ Дж/моль·К [4], что составляет около 7% от

величины теплоемкости при $T = 14$ К. Согласно модели спин-пайерловского перехода скачок теплоемкости в точке T_c в приближении Хартри–Фока равен $\Delta C = 1.43\gamma T_c$ ($\gamma = 2k_B^2/3J$) [12] и для CuGeO_3 теоретическая оценка $\Delta C \approx 5$ Дж/моль·К более чем на порядок превышает экспериментальное значение.

В другой модели [13, 14] предполагается существование следующего за ближайшими соседями конкурирующего антиферромагнитного взаимодействия J_2 вдоль оси c . В рамках этой модели существует энергетическая щель в отсутствие димеризации решетки и восприимчивость в области высоких температур хорошо описывается с параметрами $\alpha = J_2/J_1 = 0.36$, $J_1 = 160$ К [13]. Однако вычисленная температура перехода больше экспериментально наблюдаемой, $T > 14$ К. Для устранения этого разногласия Кастилла [14] предложил рассматривать спин-пайерловское взаимодействие в антиферромагнетике с $\alpha < \alpha_c = 0.25$ [15], $\alpha = 0.24$, $J_1 = 150$ К, т. е. как будто щель вызвана слабой димеризацией решетки, а поведение $\chi(T)$ обусловлено конкуренцией обменного взаимодействия. Но эта модель не описывает кривую намагничивания $M(H)$ в сильных импульсных полях [16], и большинство нейтронографических исследований [17–19] не обнаруживают этого достаточно сильного взаимодействия ~ 37 К. Кроме того, введение примесей в рамках этой модели не способствует установлению антиферромагнитного порядка. Автором [20] предложено учесть четырехспиновый обмен, который образует щель синглет–триплет и неплохо описывает температурное поведение $\chi(T)$ в CuGeO_3 , однако константа четырехспинового обмена имеет нереальное значение при учете анизотропии обмена.

В упомянутых выше моделях считается, что спиновая система является одномерной. Из нейтронографических экспериментов [18] определены три обменных параметра соответственно по трем направлениям $J_c = 120$ К, $J_b/J_c = 0.1$, $J_a/J_c = -0.01$. Взаимодействие J_2 вдоль оси c не обнаружено. Хомский [21], используя параметры кристаллической структуры, вычислил параметры обменных взаимодействий $J_n^c = 11.6$ мэВ, $J_b/J_c \approx 0.06$, $J_a/J_c \approx 0.06$, $J_a/J_c \approx -3 \cdot 10^{-5}$, $J_{nn}^c/J_n^c = 0.23\text{--}0.3$ и оценил величину температуры спин-пайерловского перехода в $3D$ -случае $T_{SP} \sim \lambda' J_c / \ln(\lambda' J_c / z J_b)$, где z — число ближайших цепочек, λ' — константа спин-фононного взаимодействия. Для CuGeO_3 имеем $\lambda' = 0.2 J_c$ [22] и вычисленная величина спин-пайерловского перехода $T_{SP} \sim 38$ К в несколько раз превышает экспериментальную $T_c^{exp} = 14$ К. Во всех моделях не учитывалась анизотропия восприимчивости, которая в области максимального значения восприимчивости составляет $\sim 30\%$, анизотропия парамагнитной температуры Кюри $\theta_b/\theta_c \approx 0.75$ [5], анизотропия критических полей $H_{ca}/H_{ba} = 1.055$ [8]. Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что CuGeO_3 — квазидвумерный магнетик с анизотропными обменными взаимодействиями, у которого имеется щель в спектре возбуждений и отсутствует среднее значение спина на узле.

Так же как в $1D$ -модели, рассмотрим альтернирование обменного взаимодействия между ближайшими соседями по оси c . Альтернирование этого взаимодействия может быть вызвано не только нелинейным смещением атомов, связанных со структурным фазовым переходом, но и нелинейным взаимодействием спиновой и фононной подсистем, когда частоты упругих колебаний решетки близки к магнитным. В CuGeO_3 Ниши [18] определил смягчение фононной моды от 34 см^{-3} при 300 К до 30 см^{-1} при 5 К. В рамках этой модели возникает ряд вопросов: возможно ли образование димерного (синглетного) состояния в $2D$ -модели Гейзенберга, как повлияет анизотропия обменного взаимодействия на это состояние, какова зависимость энергетической щели между основным и возбужденным состоянием от величины альтернирования обменно-

го взаимодействия. Определив магнитную структуру, можно высказать предположения о природе элементарных возбуждений и о проявлении возможных эффектов при допировании CuGeO_3 немагнитными примесями.

Для решения этих вопросов, вытекающих из экспериментальных данных, используется квантовый метод Монте-Карло на основе траекторного алгоритма [23]. Основная идея алгоритма — преобразование квантовой D -мерной задачи в классическую $D + 1$ -мерную путем введения «временных» срезов в пространстве мнимого времени $0 < \tau < 1/T$ и реализации процедуры Монте-Карло в пространстве «мнимое время-координата».

2. МОДЕЛЬ

Рассмотрим двумерную решетку с локализованными в узлах решетки спинами $S = 1/2$ и анизотропным распределением связей между ближайшими спинами. Согласно экспериментальным данным [18] обменное взаимодействие по одной из осей на порядок больше, чем по другой, $J_b/J_c = 0.1$. Величина обменного взаимодействия J_c альтернирована по оси c , которую обозначим как z , т. е. $J_{1,1+1}^c = J_0 + \delta$, $J_{1+1,1+2}^c = J_0 - \delta$. Эта неоднородность обменного взаимодействия может быть вызвана как искажением решетки $J_{1,1+1}^c - J_{1+1,1+2}^c = \lambda' (u_1 - u_{1+1})$ (u — смещение атома из равновесного положения), так и ангармонизмом колебаний. Гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L \left\{ J_{i,j}^{z(b)} S_i^z S_j^z + J_{i,j}^{x,y(b)} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) / 2 \right\} - \frac{1}{2} \times \\ \times \sum_{i,j=1}^L \left\{ \left(J_{i,j}^{z(c)} + (-1)^j \delta^z \right) S_i^z S_j^z + \left(J_{i,j}^{x,y(b)} + (-1)^j \delta^{x,y} \right) (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) / 2 \right\} - \sum_{i=1}^N h^z S_i^z, \quad (1)$$

где $J^b < 0$ — анизотропное взаимодействие по оси c , $J^{z(b)} > J^{x,y(b)}$; $J^c < 0$ — анизотропное взаимодействие по оси c , $J^{z(c)} > J^{x,y(b)}$; $\delta^{z(x)}$ — альтернированность обменного взаимодействия по c ; $H = h^z/J^c$ — внешнее магнитное поле по оси c ; L — линейный размер решетки ($N = L \times L$).

Для преобразования D -мерной квантовой системы в $D + 1$ -мерную классическую разбиваем гамильтониан на слагаемые с различным типом связей и используем формулу Троттера для разложения экспоненциального оператора [24]:

$$e^{A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_p} = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[e^{A_1/m} e^{A_2/m} e^{A_3/m} \dots e^{A_p/m} \right]^m, \quad (2)$$

где m — целое положительное число, называемое числом Троттера. Зауки [25] была доказана теорема эквивалентности о соответствии статистической суммы D -мерной квантовой системы и $D + 1$ -мерной классической системы. Разбиение гамильтониана на слагаемые является произвольным — часто выбирают четные и нечетные слагаемые. Для фиксированного числа m соотношение (2) выполняется приближенно и увеличение размера кластера, как показано в [26], уменьшает погрешность вычислений. Разбиваем гамильтониан (1) на четырехспиновые кластеры (рис. 1) с перекрывающимися величинами обменных взаимодействий J , которые входят в кластеры A и B с весом $1/2$:

$$H = H^A + H^B = \sum_{i,j=1}^L (H_{2i-1,2j-1}^A + H_{2i,2j}^A) + \sum_{i,j=1}^L (H_{2i-1,2j}^B + H_{2i,2j-1}^B), \quad (3)$$

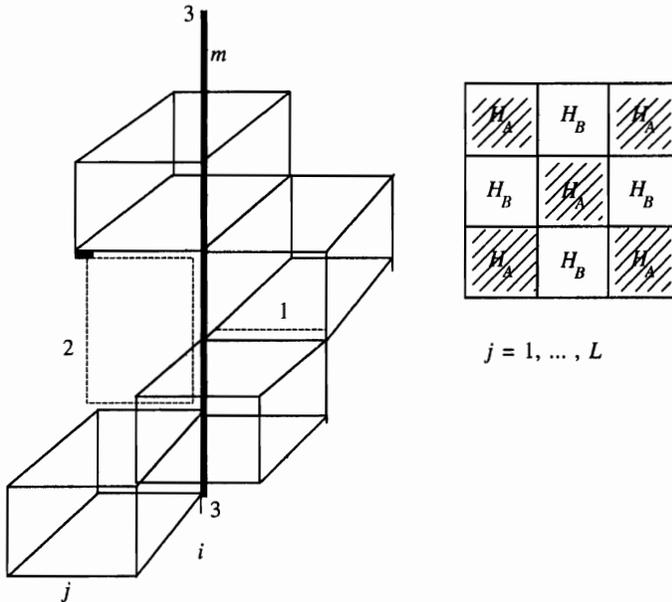


Рис. 1. Разбиение решетки на четырехспиновые кластеры, описываемые гамильтонианом H_A и H_B . 3D-решетка, состоящая из пространственных координат (i, j) и «времени» (m) , в которой проводились локальные (1), замкнутые (2) (пунктирная линия) и глобальные (толстая линия 3) повороты спинов

m -ое приближение статистической суммы $Z(m)$ имеет вид

$$Z(m) = \text{Tr} \left[\left\{ \exp(-\beta H^A/m) \exp(-\beta H^B/m) \right\}^m \right], \tag{4}$$

где $\beta = 1/(k_B T)$. Когда m стремится к бесконечности, $Z(m)$ — точное значение статистической суммы в термодинамическом пределе. Так как все четырехспиновые кластеры коммутируют друг с другом в каждой части гамильтониана H^A или H^B , $Z(m)$ можно представить в виде

$$Z(m) = \text{Tr} [(L_A L_B)^m] = \text{Tr} \left[\left\{ \prod_{i,j=1}^L \exp(-\beta H_{2i-1,2j-1}^A/m) \exp(-\beta H_{2i,2j}^A/m) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-\beta H_{2i-1,2j}^B/m) \exp(-\beta H_{2i,2j-1}^B/m) \right\}^m \right]. \tag{5}$$

Образует полный ортогональный набор векторов состояний $\sigma_r = \{S_{i,j,r} \mid i, j = 1, 2, \dots, L\}$, $r = 1, 2, \dots, 4m$. Тогда

$$Z(m) = \sum_{\sigma_r} \langle \sigma_1 | L_A | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | L_B | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_{2m} | L_A | \sigma_1 \rangle \tag{6}$$

и (6) имеет выражение для классической статистической суммы 3D-решетки размером $N \times 4m$:

$$Z(m) = \sum_{\{\sigma_r\}} \prod_{\langle i,j,r \rangle} \exp(-\beta E(j, i, r)). \tag{7}$$

Здесь $E(i, j, r)$ — энергия блока из восьми спинов, определяемая матричным элементом

$$\exp(-\beta E(i, j, r)) = \langle S_{i,j,r} S_{i+1,j,r} S_{i,j+1,r} S_{i+1,j+1,r} | \exp(-\beta H^{A,B}(i, j)) \times \\ \times | S_{i,j,r+1} S_{i+1,j,r+1} S_{i,j+1,r+1} S_{i+1,j+1,r+1} \rangle. \quad (8)$$

Эта матрица $H^{A,B}(i, j)$ размером 16×16 разбивается на четыре независимые матрицы $T_1 = (2 \times 2)$, $2T_2 = (4 \times 4)$ и $T_3 = (6 \times 6)$. Собственные значения и векторы матриц T_1 , T_2 вычисляются аналитически, а T_3 — численно.

В процедуре Монте-Карло используются три типа переворота спинов: замкнутые (loop), локальные (local) и глобальные (global) (рис. 1). Все спины на выделенных линиях поворачиваются согласно вероятности перехода, определяемой из изменения локальной энергии (8). Нулевые матричные элементы (8) соответствуют бесконечной энергии и из процедуры исключаются. Повороты спинов на горизонтальных линиях имеют бесконечно малую вероятность и в процедуре также не участвуют. В вычислениях по методу Монте-Карло используются периодические граничные условия по троттеровскому направлению и по решетке. Линейный размер решетки $L = 40, 48, 64$ и $m = 16, 24, 32$. Количество шагов Монте-Карло на один спин изменялось от 3000 до 10000. Один шаг Монте-Карло определяется поворотом всех спинов на решетке размером $L \times L \times 4m$. Энергия E и теплоемкость C вычислялись по формулам

$$E = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j,r} F_{x,y}^r \right\rangle, \quad F_{i,j}^r = -\frac{\partial(\ln \rho_{i,j}^r)}{\partial \beta}, \quad C = \frac{dE}{dT}. \quad (9)$$

Здесь $\rho_{i,j}^r$ — матричные элементы локальной матрицы плотности ($i, j = 1 \dots L$, $r = 1 \dots m$). Сумма берется по $L \times L \times m$ восьми спиновым кластерам и скобки обозначают термодинамическое среднее. Намагниченность M и продольная восприимчивость χ определяются как

$$M = \left\langle \sum_{i,j,r} M_{i,j}^r \right\rangle, \quad M_{i,j}^r = \frac{1}{4m} \sum_{h_x, h_y=0}^1 (S_{i+h_x, j+h_y}^r + S_{i+h_x, j+h_y}^{r+1}), \quad (10)$$

$$S_i = \pm 1, \quad \chi = M/H.$$

Вычислены продольная $R(r) = \langle S_0^z S_r^z \rangle$ спин-спиновая и четырехспиновая $\langle S_i^z S_{i+1}^z S_{i+r}^z S_{i+r+1}^z \rangle$ корреляционные функции и их фурье-образ по сторонам и диагонали решетки, нормированные на величину спина соответственно $1/S^2$ и $1/S^4$:

$$S^z(q) = \frac{1}{L} \sum_{r=1}^L \exp(-iqr) \langle S_0^z S_r^z \rangle, \\ \langle t_q t_{-q} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{r=1}^L \exp(-iqr) \langle S_0^z S_1^z S_r^z S_{r+1}^z \rangle. \quad (11)$$

Термодинамическое среднее спина на узле определим как $\sigma = \lim_{r \rightarrow \infty} \sqrt{|\langle S_0^z S_r^z \rangle|}$. Корреляционный радиус взаимодействия спинов ξ и предэкспоненциальный показатель степени η определяются соотношением

$$R(r) = A/r^\eta \exp(-r/\xi), \quad (12)$$

где $R(r)$ — нормированная корреляционная функция $R(r) = |\langle S^z(0)S^z(r) \rangle - \langle S^z \rangle^2|$.

Вычислим корреляционные функции нормального типа спиновых операторов $\langle S^+(0)S^-(r) \rangle$, используя метод Хирша [27]. Идея этого метода в том, что мировые линии разрываются в троттеровском направлении на расстоянии $r = m$ и на этом расстоянии сравниваются волновые функции в S^z -представлении и затем определяется асимптотическая зависимость $m \rightarrow 0$. Вычисление этих корреляций требует проведения новой процедуры Монте-Карло со свободными граничными условиями в троттеровском направлении и увеличения времени счета в два раза.

Статистическая погрешность при расчете по методу Монте-Карло оценивалась стандартным методом. Вычислялось среднее значение, мгновенное значение запомнилось, и после окончания процедуры Монте-Карло вычислялось среднеквадратичное отклонение. Величина этой погрешности лежит в интервале 0.1–2%. Системная ошибка образуется за счет конечного числа m и пропорциональна $\sim A/(mT)^2$.

3. ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ АЛЬТЕРНИРОВАНИИ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Анизотропия обменного взаимодействия стремится установить в магнетике дальний антиферромагнитный порядок неелевского типа. Альтернирование обменного взаимодействия формирует димерное состояние, когда пары ближайших спинов образуют синглет. Изолированная пара имеет щель между синглетом и триплетом $E_c = J^{x,y}$. Между корреляционными функциями ближайших соседей в синглетном и в анизотропном антиферромагнетике без альтернирования ($\delta = 0$) выполняются соответственно соотношения $\langle S_0^+ S_1^- \rangle = 2\langle S_0^z S_1^z \rangle$ и $\langle S_0^z S_1^z \rangle \gg \langle S_0^+ S_1^- \rangle$. Согласно модели резонирующих валентных связей пары спинов, соединенных сильными взаимодействиями ($J_0 + \delta$), находятся в синглетном состоянии, а между остальными парами спинов по оси c взаимодействие отсутствует. Тогда четырехспиновая корреляционная функция по продольным компонентам, взятая в виде произведения этих пар $q = \langle S_0^z S_1^z S_r^z S_{r+1}^z \rangle - \langle S_0^z S_1^z S_{r+1}^z S_{r+2}^z \rangle$, на нечетных расстояниях будет больше, чем на четных. Между антиферромагнитным состоянием и состоянием резонирующих валентных связей существует смешанное состояние, когда между синглетами, расположенными на расстоянии радиуса корреляции ξ , существует корреляция по продольным компонентам спина. На определенном расстоянии эти корреляции стремятся к нулю, $\langle S_0^z S_r^z \rangle \rightarrow 0$, и взаимодействие между спинами отсутствует. Т.е. магнетик разбивается на несвязанные микрообласти, в которых могут распространяться обычные спиновые возбуждения. Ограниченный размер этих областей, согласно теореме Шульца [28], образует щель в спектре возбуждений $E_c \sim 1/\xi$. Димерное состояние становится энергетически выгоднее неелевского порядка за счет большого вклада энтропии в свободную энергию, так, энтропия $S \sim \ln W$, где $W = C_N^d = N!/d!(N-d)!$, d — число димеров.

Для определения зависимости области устойчивости антиферромагнитного и димерного состояний от величины альтернирования вычислим указанные выше характеристики при низких температурах $T/J = 0.06, 0.125$ для ряда параметров анизотропии обменного взаимодействия: $\Delta = 1 - J^{x,y}/J^z = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ и 0.5 . Критические значения δ_c , соответствующие разрушению дальнего антиферромагнитного порядка, определим по исчезновению намагниченности на узле и по точке перегиба параметра

димеризации q . Димеры образуются и в магнитоупорядоченном состоянии. Так, спиновая корреляционная функция по поперечным компонентам растет по оси c и убывает по оси b . Энергия димерного состояния превышает энергию антиферромагнитного и возрастает с ростом величины альтернирования обменного взаимодействия по степенному закону $E - E_{AF} = A\delta^\beta$, где степень β увеличивается с анизотропией обменного взаимодействия и для $\Delta = 0$ равна $\beta = 1.5(1)$. После перехода в димерное состояние корреляция между спинами в b -направлении резко убывает, $\langle S_0^z S_1^z \rangle$ уменьшается в несколько раз. Это связано с образованием синглетных пар по оси c . Для определения магнитной структуры распечатывались мгновенные значения намагниченности на узле и спиновой корреляционной функции $\langle S_0^z S_1^z \rangle$ на узле. Возможно, что солитоны в соседних цепочках смещены относительно друг друга.

Из спин-спиновых корреляционных функций от расстояния по трем направлениям — c , b и по диагонали — можно определить радиус корреляции и средние размеры упорядоченной области типа солитона. Корреляционный радиус расходуется в окрестности критического значения δ_c по степенному закону: $\xi = 5(4)/(\delta - \delta_c)^{0.50(5)}$. В пределах 10% эта функция является универсальной и не зависит от величины анизотропии обменного взаимодействия. Для изотропного случая показатель степени меняется: $\xi = 5/\delta^{0.70(4)}$. Неоднородность обменного взаимодействия по величине усиливает квантовые флуктуации и приводит к фазовому переходу второго рода антиферромагнетик-димерное состояние по δ . Фазовая граница этого перехода аппроксимируется степенной зависимостью $\Delta = A(\delta - B)^\alpha$ с подгоночными параметрами $A = 1.0 \pm 0.08$, $B = 0.0 \pm 0.01$ и $\alpha = 0.58 \pm 0.06$.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для CuGeO_3 анизотропия обменного взаимодействия $\Delta = 0.25$ и из соотношения $\Delta \sim \delta^{0.58}$ можно оценить критическую величину альтернирования обменного взаимодействия по оси c , равную $\delta_c \approx 0.09$, выше которой в CuGeO_3 реализуется димерное состояние. Для данной величины анизотропии обменного взаимодействия определим зависимость температуры перехода из димерного состояния в парамагнитное от величины δ и зависимость энергетической щели $E_g(\delta)$ между синглетным и триплетным состояниями из вычисленных зависимостей намагниченности от поля $M(H)$. Сравнивая экспериментальные значения T_c^{exp} , $M^{exp}(H)$ с теоретически вычисленными значениями, определим величины обменного взаимодействия J_{c0} и альтернирования δ . Критическую температуру T_c , при которой исчезает корреляция между димерами, определим из четырехспиновой корреляционной функции по максимуму dq/dT . Возбуждением синглета является триплет с $S^z = 0$, что вызывает сильное уменьшение корреляционной функции по поперечным компонентам по оси c с ростом температуры. По оси b , где альтернирование обменного взаимодействия отсутствует, температурное поведение корреляционных функций между ближайшими соседями аналогично поведению в магнитоупорядоченной фазе.

В большинстве работ, представленных в монографии [29], предполагается, что основным возбуждением в димерном состоянии является спинон, когда один димер разрывается и образуются два противоположно направленных спина, расположенных на некотором расстоянии, или это эквивалентно солитонному возбуждению в $1D$ -цепочке

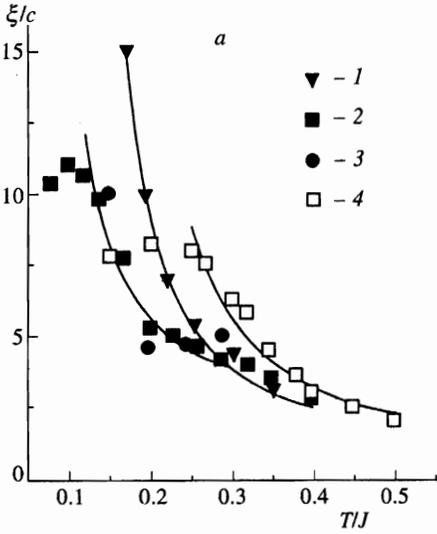
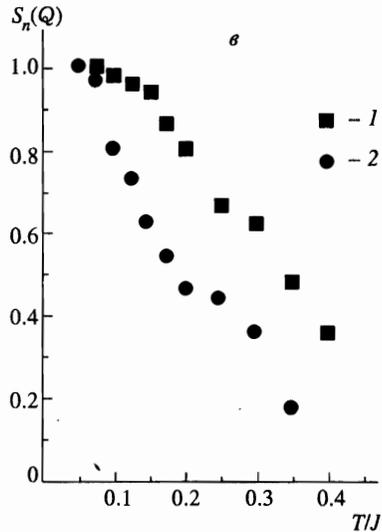
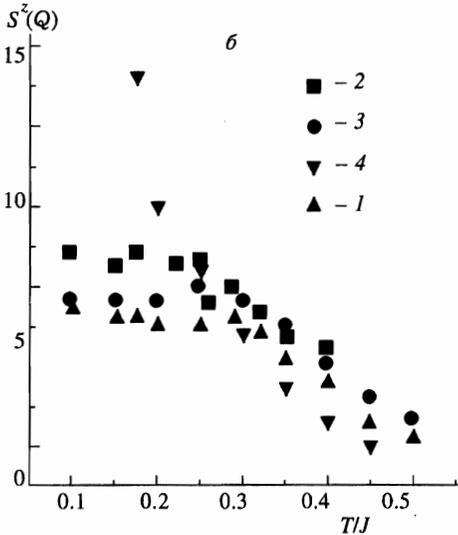


Рис. 2. Зависимость корреляционного радиуса ξ по оси c от температуры для $\delta = 0$ (1), 0.3 (2, 3), 0.5 (4) и $L = 64$ (2), 48 (3) (а). Зависимость фурье-гармоники $S^z(Q)$ на векторе обратной решетке $Q = \pi/c$ от температуры для $\delta = 0$ (1), 0.3 (2, 3), 0.5 (4) для $L = 64$ (2), 40 (3) (б). Нормированная интенсивность неупругого нейтронного рассеяния на $Q = \pi/c$ $S_n(Q) = S(Q, T)/S(Q, T = 4 \text{ К})$ [17] (2) и результаты расчетов по методу Монте-Карло для $\delta = 0.15$ (1) с $J_c = 127 \text{ К}$ (в)



спинов. Это справедливо, когда цепочка имеет вырожденное основное состояние синглетов на узлах (12)(34)(56)... и другого типа (23)(45)(67)... [21]. В модели с альтернирующими связями при перемещении синглета на соседний узел теряется энергия $\Delta E = 3\delta$. Вероятность образования триплета $W \propto \exp(-J^{x,y}/T)$. Если среднее расстояние между триплетами $p \sim 1/W$ превышает характерный размер корреляции димеров $p > \xi$, то взаимодействие между триплетами отсутствует. Аппроксимация корреляционного радиуса, изображенного на рис. 2а, степенной и экспоненциальной зависимостью дает более сложную природу возбуждений. Для анизотропного антиферромагнетика

($\delta = 0$) выше T_N наблюдается типичное степенное поведение $\xi = 0.50(5)/(T - 0.134(8))$. В димерном состоянии в области фазового перехода димерное состояние–парамагнетик ($T > 0.6T_c$) наименьшая погрешность достигается аппроксимацией $\xi = A/T \exp(\delta/T)$. Выше T_c зависимость корреляционного радиуса от температуры не зависит от альтернирования обменного взаимодействия. Возможно в T_c происходит кроссовер зависимости $\xi(T)$ от экспоненциальной к степенной, который связан с изменением характера возбуждений.

Выигрыш в энергии димерного состояния достигается за счет обмена по поперечным компонентам спина $E - E_{AF} \sim \delta^{1.5}$. Поэтому чем меньше величина корреляционной функции $\langle S_0^+ S_1^- \rangle$, тем меньше энергия по абсолютной величине. Появление момента спина на узле (например триплета с $S^z = 0$) фиксирует ближний магнитный порядок, но существенно не меняет корреляционную функцию по продольным компонентам. Поэтому ее фурье-гармоники практически не зависят от температуры в димерной фазе, включая фурье-гармонику на векторе обратной решетки $S^z(Q)$ (рис. 2б). В анизотропном антиферромагнетике $S^z(Q)$ очень резко меняется выше температуры Нееля. В CuGeO_3 интенсивность неупругого нейтронного рассеяния на векторе Q при $T < 14$ К также не зависит от температуры [17]. На рис. 2в изображена нормированная интенсивность нейтронов и результаты, полученные по методу Монте-Карло, с альтернированием обменного взаимодействия $J_{0c} = 127$ К и $\delta = 0.15$. Согласно с экспериментом улучшится, если взять меньшую величину неоднородности обменного взаимодействия $\delta = 0.11$. Однако это потребует большего размера решетки и соответственно большего числа шагов Монте-Карло, что невозможно осуществить на данном компьютере. Зависимость температуры перехода димерное состояние–парамагнетик хорошо аппроксимируется степенной зависимостью $T_c(\delta) = 0.55(4)(\delta - 0.082(6))^{0.50(3)}$.

Наличие щели между основным и возбужденным состояниями подтверждают данные по теплоемкости (рис. 3б). Аппроксимация $C(T)$ двухуровневой системой (типа Шотки) не описывает полученных результатов даже качественно. Теплоемкость в димерном состоянии хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, аналогичной для анизотропного антиферромагнетика, $C = A \exp(-E_g/2T)$, где E_g — величина щели между основным и возбужденным состояниями. Из аппроксимации следует, что отношение $E_g/T_c \approx 2.1(1)$ и хорошо совпадает с экспериментальными результатами $E_g^{exp}/T_c^{exp} = 2.14$ [4], так же, как температурное поведение $C(T)$ при $T < T_c$, изображенное на рис. 3в в нормированных единицах. Восприимчивость выше температуры перехода растет (рис. 3а), так как димеры ($S = 0$) еще сохраняются и постепенно при нагревании переходят в триплеты. Магнитное состояние можно представить в виде газа димеров в парамагнитной матрице. Для объяснения экспериментальных результатов по теплоемкости и восприимчивости выше T_c можно предложить две ситуации. Первая — это переход димерное состояние–парамагнетик является спин-пайерловским и структурный фазовый переход ниже $T_c = 14$ К вызывает альтернирование обменного взаимодействия. Тогда при $T > 14$ К теплоемкость, восприимчивость и интенсивность нейтронного рассеяния в CuGeO_3 меняются от температуры так же, как в анизотропном антиферромагнетике. Вторая — это нелинейный ангармонизм колебаний решетки увеличивает величину альтернирования обменного взаимодействия с ростом температуры. В этом случае теплоемкость будет возрастать при нагревании выше $T > 14$ К, что качественно согласуется с экспериментом (рис. 3в). Температурное поведение восприимчивости, вычисленное для $\delta = 0.15$ в предположении спин-пайерловского перехода, и оно же, вычисленное в предположении зависимости $\delta(T)$ (соответствующие

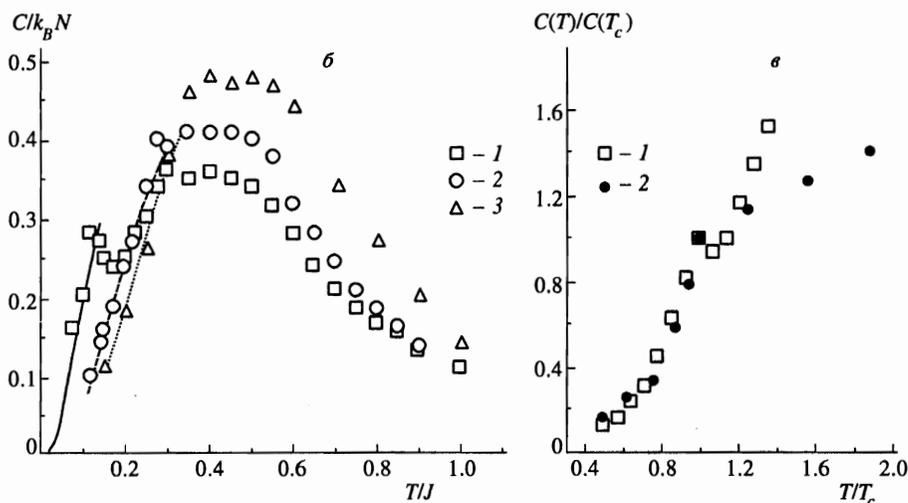
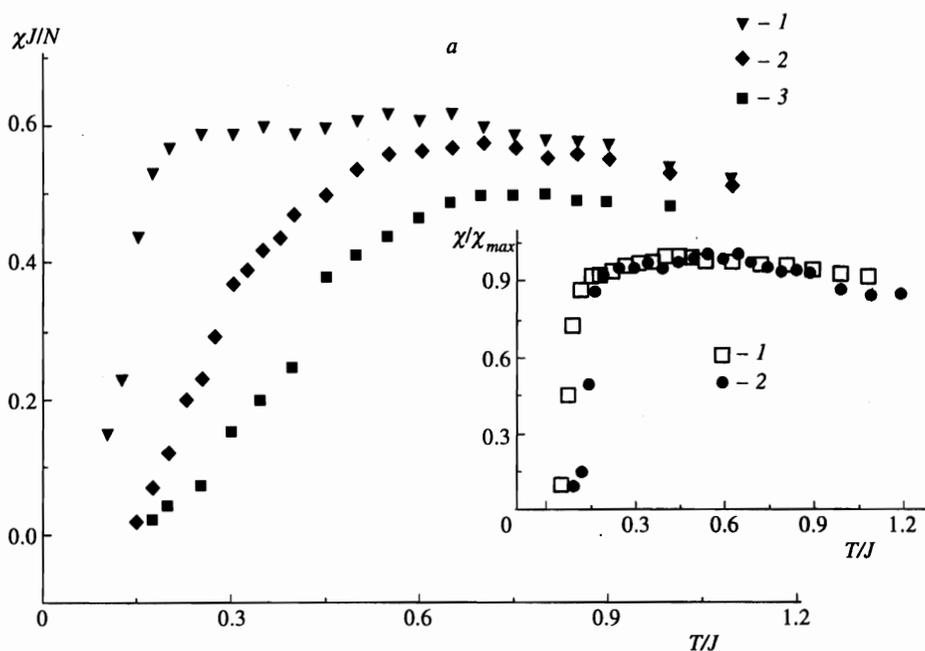


Рис. 3. Восприимчивость в поле $H/J = 0.01$ (а) и теплоемкость (б) для $\delta = 0$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3). На вставке изображена нормированная восприимчивость χ/χ_{max} CuGeO_3 (1) [5] и результаты расчетов по методу Монте-Карло (2) для $\delta = 0.15$. Нормированная теплоемкость $C(T)/C(T_c)$ — результат эксперимента (1) [4] и расчета по методу Монте-Карло (2) (б)

$T_c(\delta)$, т. е. величина восприимчивости берется в T_c), совпадают между собой в нормированных единицах χ/χ_{max} и хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными на вставке рис. 3а.

Из зависимостей намагниченности от поля по оси c , изображенных на рис. 4, определим критическое поле H_c и величину скачка намагниченности ΔM для разных величин альтернирования обменного взаимодействия δ . Для $H > H_c$ коррелированное димерное состояние исчезает. Критическое поле H_c соответствует величине поля, при которой производная параметра порядка димерного состояния dq/dH максимальна (рис. 4б) и появляется дальний ферромагнитный порядок, $\langle S_0^z S_{r=L/2}^z \rangle \neq 0$, хотя корреляционные функции между ближайшими соседями остаются отрицательными до более высоких значений магнитных полей (рис. 4а). Поэтому в этих полях $M(H)$ зависит от величины альтернирования обменного взаимодействия. Поле насыщения H_{c2} совпадает с классическим значением $H_{c2} = 2zS(J_c + J_b)$. Величина скачка намагниченности (вставка на рис. 4в) увеличивается по степенному закону, $\Delta M = 0.05(\delta - 0.08)^{0.5}$. Эта зависимость следует из того факта, что размер области коррелирующих димеров составляет $\xi_c \xi_b$ и появление одного триплета в этой области дает магнитный момент $\sim 2/(\xi_c \xi_b)$, так для $\delta = 0.11$ $\xi_c = 28$, $\xi_b \approx 5$, $\Delta M \sim 0.013 \mu_B$. Подставляя экспериментальное значение $\Delta M = 0.025 \mu_B$ [8] в теоретически определенную зависимость $\Delta M(\delta)$, определим величину альтернирования обменного взаимодействия $\delta = 0.11(1)$ в CuGeO_3 и температуру перехода $T_c/J = 0.11$, что соответствует величине обменного взаимодействия $J_0c = 127$ К.

Из полученной магнитной структуры можно предсказать эффекты, к которым приведет диамагнитное разбавление по узлам; например, замещение атомов меди на цинк при критической концентрации $x = 0.015 \div 0.02$ [30] и замещение Cu на Ga [31] в CuGeO_3 приводят к увеличению восприимчивости в области низких температур и образованию антиферромагнитного порядка согласно данным по антиферромагнитному резонансу [32]. Замещение Ge атомами Si при $x = 0.7\%$ также образует антиферромагнитный порядок при низких температурах [33]. Атом кремния меньше атомов германия, и согласно теоретическим оценкам [17] обменное взаимодействие $J_c \approx 0$. Так как Ge влияет на две связи Cu–O–Cu, то допирование Si сводится к разрыву двух связей. При замещении меди цинком также рвутся связи по оси c . Это приводит к нарушению движения димеров и уменьшению энтропийного вклада в энергию. Согласно расчетам по методу Монте-Карло энергия димерного состояния для $\delta = 0.11$ превышает энергию антиферромагнитного на 3%, что соответствует энергии на один спин ~ 2 К. Разбавление при этих концентрациях приводит к такому же порядку уменьшения величины энергии $E_{DS}(x)/E_{DS}(0) \approx 1 - 2x$. В разбавленном CuGeO_3 ось c является осью легкого намагничивания и поле спин-флопа составляет $H_c \approx 1, 2$ Тл [34]. Если примесь существенно не меняет поля анизотропии, то можно оценить величину момента на узле из $H_c/J \sim z\sigma\sqrt{2\Delta}$, $\sigma \sim 0.01 \mu_B$ и температуру Нееля разбавленного анизотропного антиферромагнетика, которая порядка величины поля обменного взаимодействия $T_c \sim 2$ К, что неплохо согласуется с экспериментом [30, 31]. Эффективный момент можно оценить и другим путем. Так, в коррелирующей антиферромагнитной области размером $\xi_c \xi_b$ при удалении одного спина образуется нечетное число спинов, вклад которых в эффективный момент $\sim 1/(\xi_c \xi_b) \sim 0.0072 \mu_B$ при критической концентрации $x_c = 0.7\%$. К подобным эффектам может приводить недостаток кислорода в CuGeO_3 , из-за нарушенных химических связей возможно образование диамагнитного атома меди. В работе [7] было показано влияние термообработки на магнитные свойства CuGeO_3 . Недостаток

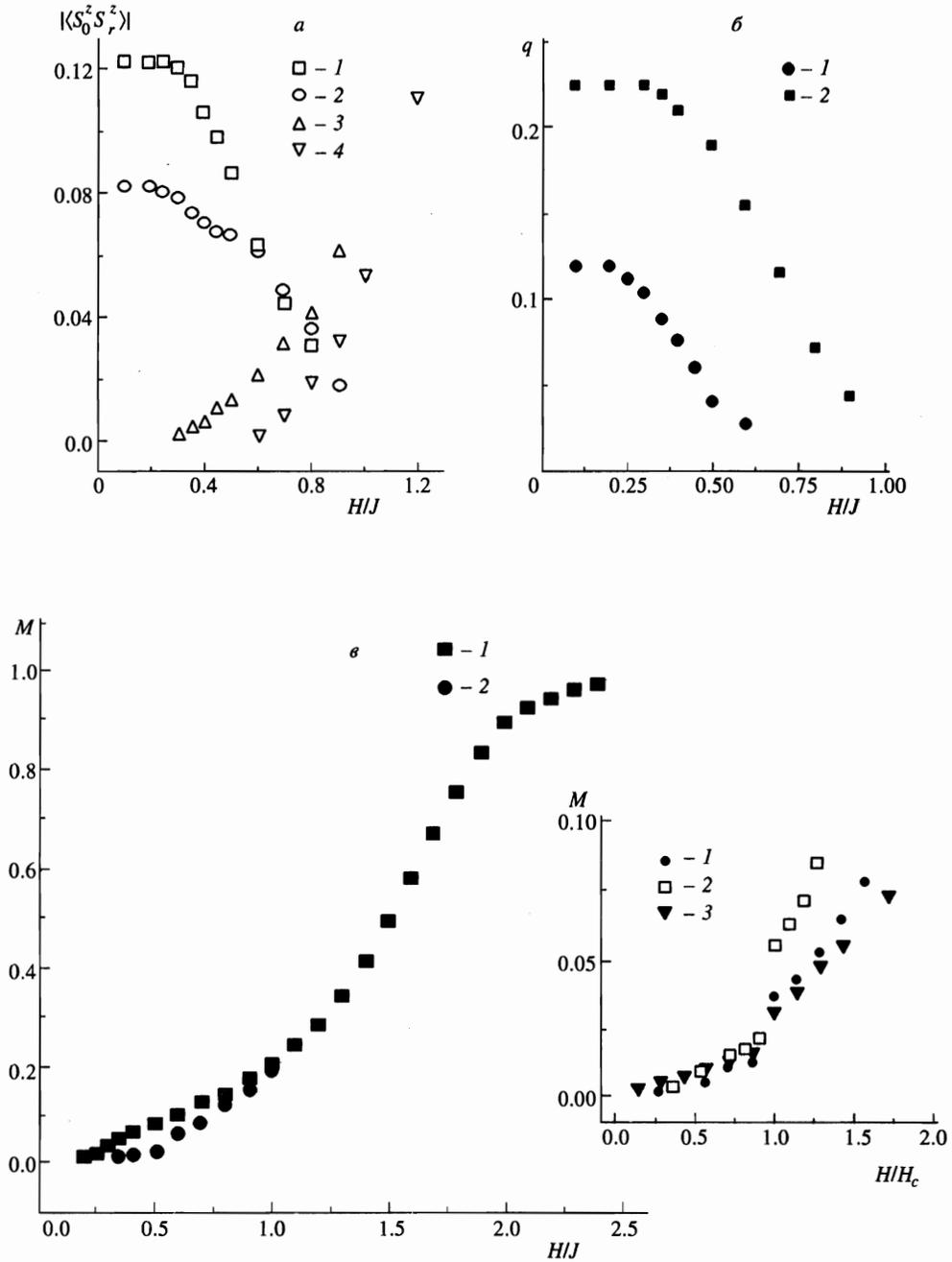


Рис. 4. Спировые корреляционные функции для димерного состояния при $\delta = 0.15$ (1, 3), 0.3 (2, 4) на расстоянии $r = 1$ (1, 2) и $r = 32$ (3, 4) по оси c (а); параметр димеризации q для $\delta = 0.15$ (1), 0.3 (2) (б); зависимость намагниченности от внешнего поля для $\delta = 0.3$ (1), 0.6 (2). На вставке — зависимость M от приведенного поля H/H_c для $\delta = 0.15$ (1), 0.3 (2) и эксперимент (3) [8] (г)

кислорода действует аналогично парамагнитной примеси — наблюдается расходимость восприимчивости и нелинейная зависимость $M(H)$.

Итак, в двумерной модели Гейзенберга с анизотропными связями и альтернированным обменным взаимодействием возможно образование коррелирующего димерного состояния, т. е. магнетик разбивается на конечные области с антиферромагнитным упорядочением, которые имеют энергетическую щель между основным и возбужденным состояниями. Для CuGeO_3 определены размеры этой области соответственно по осям c и b : $\xi_c \approx 28c$, $\xi_b \approx 5b$; величины обменного взаимодействия $J_c = 127$ К и его альтернирования $\delta = 0.11J_c$ при $T < 14$ К. Парамагнитная восприимчивость и теплоемкость при $T < T_c$ хорошо описываются в рамках данной модели. Линейный рост теплоемкости в парафазе возможно вызван нелинейным ангармонизмом, например, из-за нелинейного спин-фононного взаимодействия увеличивается неальтернированность обменного взаимодействия. Небольшая величина магнитного момента при критическом значении магнитного поля H_c связана с образованием одного триплета ($S = 1$) в коррелирующей области размером $\xi_c \xi_b \approx 140bc$, которую можно определить как солитон. Газ солитонов имеет критическую температуру перехода в парафазу, и фурье-спектр парной спиновой корреляционной функции в этом состоянии слабо зависит от температуры и качественно совпадает с температурной зависимостью интегральной интенсивности неупругого рассеяния нейтронов.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда наука (проект № 6F0004).

Литература

1. M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **50**, 6508 (1994).
2. O. Fujita, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1677 (1995).
3. L. C. Brunel, T. M. Brill, I. Zaliznyak, J. P. Boucher, and J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1699 (1992).
4. T. C. Kobayashi, A. Koda, H. Honda, C. U. Hong, K. Amaya, T. Asano, Y. Ajiro, M. Mekato, and T. Yosida, *Physica B* **211**, 205 (1995).
5. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, А. М. Воротынов, А. И. Круглик, А. Г. Клименко, А. Д. Валиев, С. С. Аплеснин, *ЖЭТФ* **98**, 1382 (1990).
6. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
7. Г. А. Петраковский, А. И. Панкрац, К. А. Саблина, А. М. Воротынов, Д. А. Великанов, А. Д. Васильев, Г. Шимчек, С. Колесник, *ФТТ* **38**, 1857 (1996).
8. H. Nory, M. Furusawa, S. Sugai, M. Honda, T. Takeuchi, and K. Kindo, *Physica B* **211**, 180 (1995).
9. J. P. Pouget, L. R. Regnault, M. Arn, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4037 (1994).
10. Q. J. Harris, Q. Feng, R. J. Birgerneau, H. Hirota, K. Kakurai, J. E. Lorenzo, G. Shirane, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, and Y. Shibuya, *Phys. Rev. B* **50**, 12606 (1994).
11. M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu, K. Kakurai, and Y. Fujii, *Phys. Rev. B* **52**, R6959 (1995-II).
12. T. Wei, A. J. Heeger, M. B. Salamon, and G. E. Delker, *Sol. State Comm.* **21**, 595 (1977).
13. J. Riera and A. Dobry, *Phys. Rev. B* **51**, 16098 (1995).
14. G. Castilla, S. Chakravarty, and V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1823 (1995).
15. Y. Nonomura and M. Suzuki, *J. Phys. A: Math. Gen.* **27**, 1127 (1994).

16. H. Nojiri, Y. Shimamoto, N. Miura, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, and Y. Shibuya, *Physica B* **211**, 184 (1995).
17. B. Roessli, P. Fisher, J. Schefer, W. Buhner, A. Furrer, T. Vogt, G. Petrakovskii, and K. Sablina, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 8469 (1994).
18. M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu, Technical Report of ISSR ser. A **2759**, 1 (1993).
19. K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 736 (1994).
20. С. С. Аплеснин, *ФТТ* **38**, 1868 (1996).
21. D. Khomskii, W. Geertsma, and M. Mostovoy, *Elementary excitations exchange interaction and spin-Peierls transition in CuGeO₃*, Invited talk at the XXI Intern. Conf. on Low Temperature Physics, Prague-8-14 August (1996), submitted to *Gzech. J. Physics*.
22. M. Hase, L. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
23. H. Raedt and A. Lagendijk, *Phys. Rep.* **127**, 233 (1985).
24. M. Suzuki, *J. Stat. Phys.* **43**, 883 (1986).
25. M. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **56**, 1454 (1976).
26. T. Tsuzuki, *Prog. Theor. Phys.* **73**, 1352 (1985).
27. J. E. Hirsch and R. L. Sugar, *Phys. Rev. B* **26**, 5039 (1982).
28. H. A. Schulz and T. A. Ziman, *Europhys. Lett.* **18**, 355 (1992).
29. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллестивизированных электронов*, Наука, Москва (1994).
30. K. Uchinokura, M. Hase, and Y. Sasago, *Physica B* **211**, 175 (1995).
31. Г. А. Петраковский, А. М. Воротынов, К. А. Саблина, А. И. Панкрац, Д. А. Великанов, *ФТТ* **38**, 3430 (1996).
32. А. И. Смирнов, В. Н. Глазков, А. Н. Васильев, Л. И. Леонюк, С. Коад, Д. Мак Пол, Г. Дален, А. Ревколевчи, Письма в *ЖЭТФ* **64**, 277 (1996).
33. J. P. Renard, *Europhys. Lett.* **30**, 475 (1996).
34. M. Poirier, R. Beaudry, M. Castonguay, M. L. Plumer, G. Quirion, F. S. Razavi, A. Revcolevschi, and G. Dhalenne, *Phys. Rev. B* **52**, R6971 (1995-II).