Квантовые кооперативные явления в металлоксидных соединениях

Лекция 5:

Орбитальное упорядочение в соединениях со структурой пироксена.

Низкоразмерные магнетики.

Основное состояние твердого тела

С понижением температуры квантовомеханическая система занимает наиболее энергетически выгодное, максимально упорядоченное ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ. Энтропия системы убывает по мере уменьшения температуры. Способы формирования основного состояния – в зависимости от конкретной ситуации: без фазового перехода или при помощи фазовых превращений.

Температура – разупорядочивающий фактор.

Магнитное поле – упорядочивающее действие для магнитной подсистемы.

Зарядовое упорядочение

Орбитальное упорядочение

Магнитное упорядочение

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Классическим случаем установления магнитного порядка в твердом теле является ферромагнитный или антиферромагнитный дальний порядок, спонтанно возникающий в 3D системе взаимодействующих ионов с локализованным магнитным моментом при понижении температуры.

Установлено, что основное состояние в случае <u>ферромагнетизма</u> является <u>бесщелевым</u>, а в случае <u>антиферромагнетизма</u> основное состояние отделено от первого возбужденного <u>щелью</u>, возникающей за счет анизотропии системы по отношению к направлению внешнего магнитного поля.

Эффекты ближнего и дальнего порядка

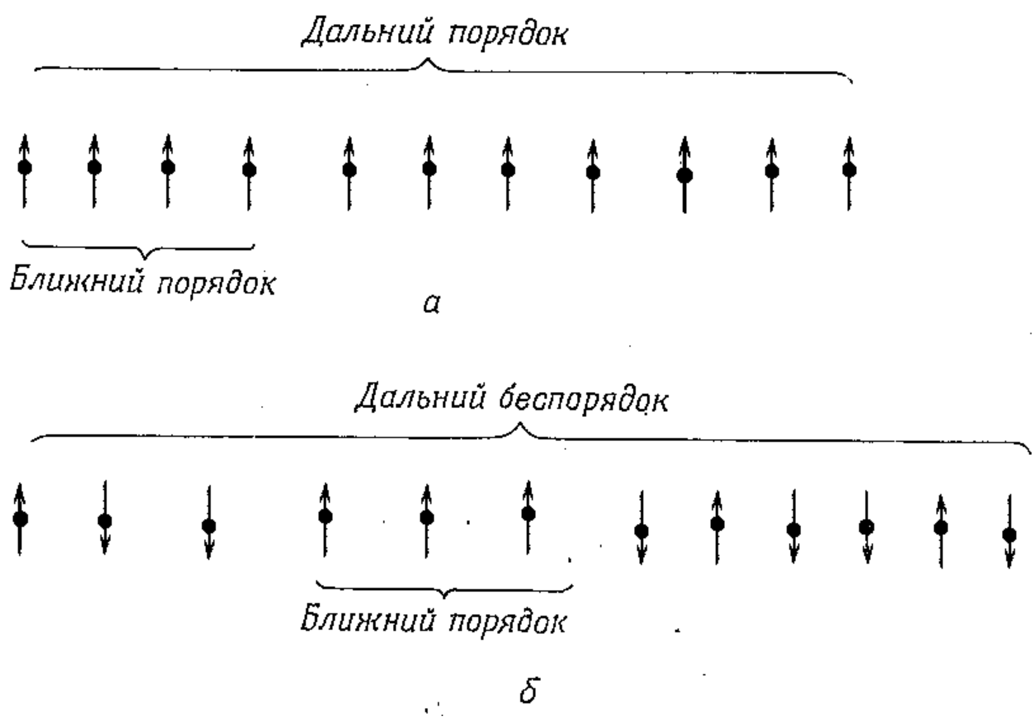
Взаимодействия между магнитными ионами являются близкодействующими, то есть важно учитывать соседей по решетке не дальше 4-й координационной сферы, однако эффективные размеры этого взаимодействия гораздо больше. Магнитные взаимодействия существуют при любой температуре, при понижении T их эффективность возрастает.

В приближении молекулярного поля (МП) предполагается, что на выделенный ион действует эффективное магнитное поле H_m, создаваемое всеми другими ионами. В таком приближении $T_C = \Theta_{CW}$, что не выполняется на практике, поскольку теория МП не учитывает эффекты ближнего порядка. В реальных веществах взаимодействие между соседними атомами проявляется при $T >> T_C$, а закон Кюри-Вейсса не выполняется вблизи T_C.

Эффекты ближнего и дальнего порядка

$T < T_C$

$T > T_C$



(а) Наличие дальнего порядка гарантирует наличие ближнего порядка;
(б) из наличия ближнего порядка не следует наличие дальнего порядка.

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

С понижением температуры эффективность магнитных взаимодействий растет, и при некоторой критической температуре в системе происходит фазовый переход в упорядоченное состояние. При фазовом переходе в узкой области температур наблюдаются аномалии на температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и теплоемкости $C(T)$, и возникает спонтанная намагниченность в системе.

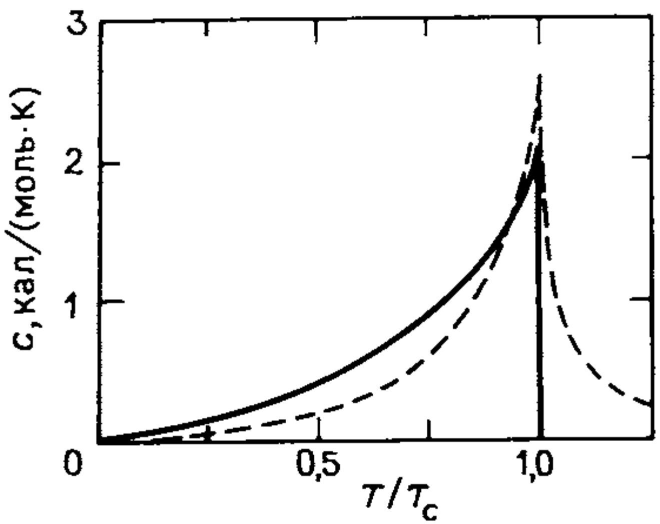
Для любого типа магнитного упорядочения (фм или афм) переход в упорядоченное состояние является фазовым переходом, и при T_C наблюдается аномалия (как правило λ-типа) в теплоемкости. В случае АФМ установлено соотношение между $C(T)$ и $\chi(T)$, согласно которому аномалии в теплоемкости определяются положительным бесконечным градиентом $\chi_{//}(T)$ при T_C:

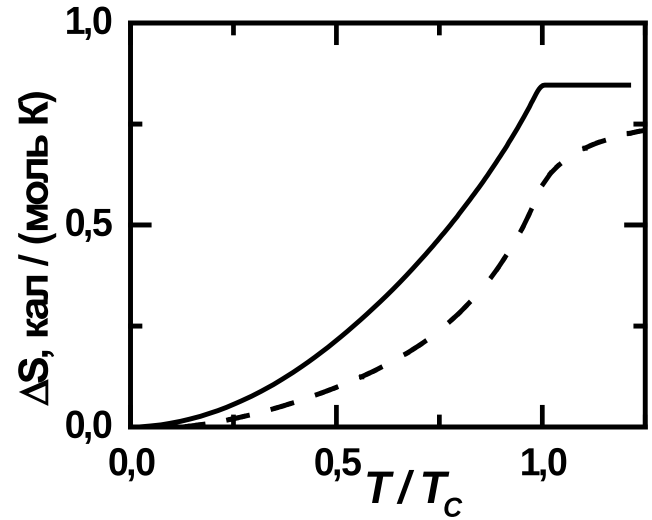
$$C(T) = A\frac{\partial(T\chi_{||}(T))}{\partial T}$$

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Полный порядок в магнитной системе будет достигнут только при T = 0, а с ростом температуры увеличивается отношение тепловой энергии к энергии магнитного взаимодействия, соответственно, растет беспорядок в системе. При этом энтропия возрастает, следовательно, существует магнитный вклад в теплоемкость:

$$\Delta S_M = \int_0^T C_M(T)\, d \ln T$$





Сплошная линия – расчет по теории молекулярного поля, обменное взаимодействие не учитывается. Пунктир – данные для Ni.

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Проинтегрировав $C(T)/T$, можно рассчитать магнитную энтропию. Изменение молярной энтропии, связанное с эффектами дальнего порядка составляет:

$$\Delta S_M = R\ ln(2S+1)$$

Ожидаемое изменение ΔS_M в интервале $0 < T < T_C$ никогда не достигается в реальных веществах, поскольку эффекты ближнего порядка при $T > T_C$ всегда вносят дополнительный вклад в дальнодействующее упорядочение. Часть энтропии набирается системой при $T > T_C$, поэтому ΔS_M $(0 < T < T_C)$ всегда меньше величины, рассчитанной по формуле.

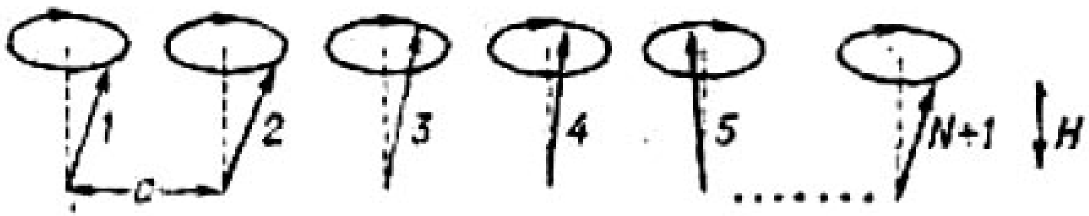
Величина магнитной энтропии, выделяющаяся при T_C, называется критической энтропией $\Delta S_C = \Delta S_M(T_C)$ и может служить характеристикой «идеальности» системы (100% энтропии при T_C выделится в отсутствии эффектов ближнего порядка).

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Метод спиновых волн позволяет рассмотреть коллективные магнитные возбуждения на фоне основного состояния системы как температурную активацию магнитных квазичастиц, называемых магнонами (спиновыми волнами).

В основном состоянии ферромагнитная система полностью упорядочена, все спины выстроены параллельно – это состояние является «вакуумом», нет никаких частиц. Возбуждение системы соответствует тому, что спин «отклоняется» от упорядоченного состояния, то есть одна из его компонент изменяет свое значение. Такие элементарные возбуждения называют магнонами. При $T \neq 0$ над вакуумом существует газ квазичастиц. Каждый магнон соответствует возбуждению одного спинового отклонения, и является, таким образом, коллективным возбуждением всей системы с сильной пространственной корреляцией электронных спинов. При этом количество упорядоченных спинов уменьшается.

Спиновые волны в ферромагнетике



Цепочка спинов в магнитном поле *H*:

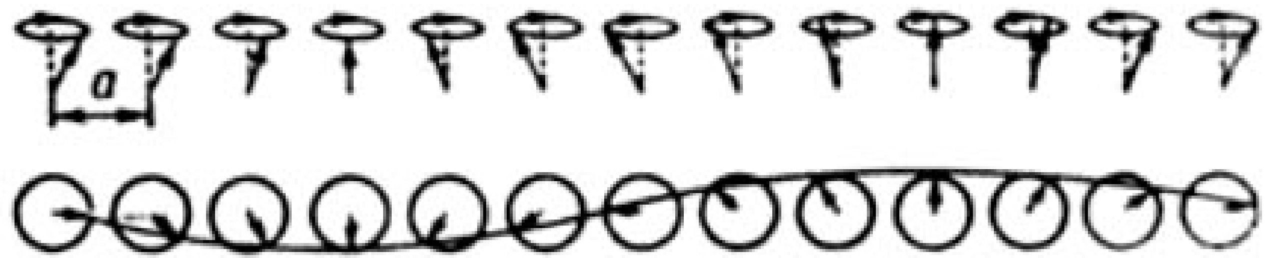
- магнитные моменты направлены против поля;

- спины прецессируют вокруг направления *H*.

Если прецессия происходит синфазно ($\omega_0, k = 0$), то спиновой волны нет.

Если прецессия происходит в разных фазах, то возникает спиновая волна. На рисунке – «моментальный» снимок неоднородной прецесии.

Спиновые волны в ферромагнетике

а 

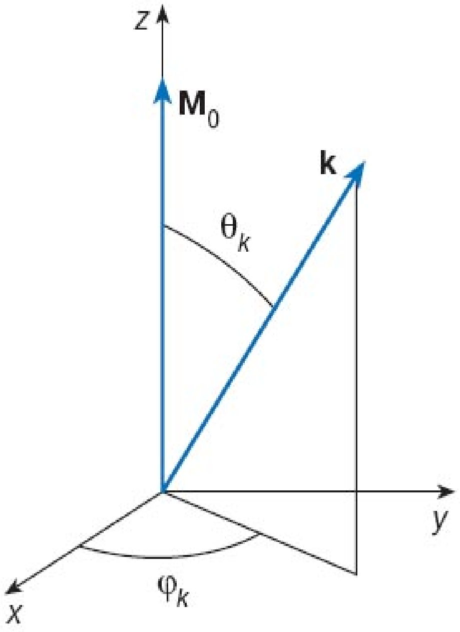
Внешнего магнитного поля нет. Спины в цепочке связаны обменным взаимодействием. Переворот одного спина на каком-то узле приведет к проигрышу в обменной энергии. Система поглощает энергию в виде коллективного возбуждения – отклонение спина от «правильного» положения размазывается по всем ионам в системе. Возникает волна намагниченности.

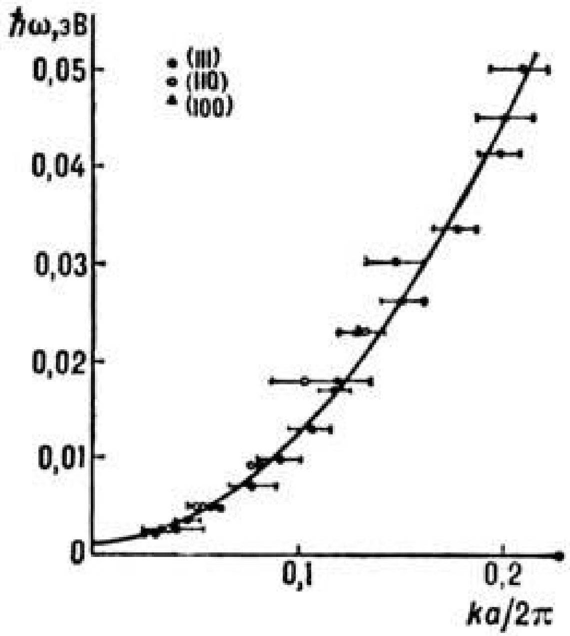
а) вид спиновой волны сбоку

б) вид сверху

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Спиновые волны (= квазичастицы магноны) в изотропном ферромагнетике обладают квадратичным законом дисперсии $\omega(k) \sim k^2$.





сплав CoFe

Для простой решетки с периодом *a* и взаимодействием только ближайших соседей при малых значениях волнового вектора энергия магнона пропорциональна k^2:

$$E_q \approx 2\, SJ(ka)^2$$

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Магноны в ферромагнетике ведут себя как слабо взаимодействующие квазичастицы и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна ($S = 1$), их спектр является бесщелевым. Таким образом, при $T = 0$ все магноны находятся в основном состоянии с нулевой энергией (Бозе-конденсат).

Чем выше температура, тем больше амплитуда спиновых волн, тем большее количество магнонов присутствует в ферромагнетике.

При повышении температуры возникает n_m возбужденных магнонов. Полный спин системы NS уменьшается на n_m, и намагниченность убывает.

Магноны в ферромагнетике вносят дополнительный вклад в удельную теплоемкость пропорциональный $C_\mathrm{m} \sim T^{3/2}$.

Магноны играют большую роль в процессах релаксации (спин-спиновая и спин-решеточная).

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

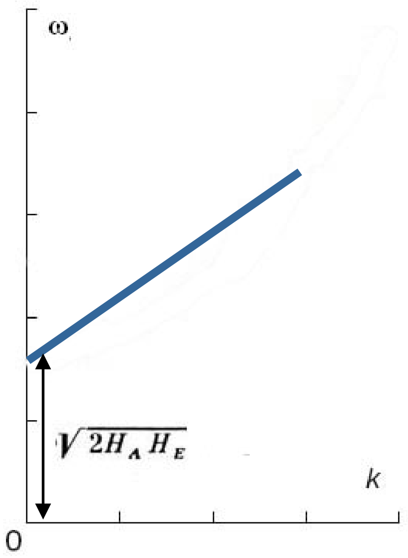
В основном состоянии в антиферромагнетике две подрешетки с независимыми магнитными моментами M_1 и M_2 компенсируют намагниченность друг друга.

Применение метода спиновых волн к антиферромагнитной системе также возможно, но в этом случае необходимо сразу учесть присутствие внутреннего «поля анизотропии» H_A, которое параллельно локальной ориентации спинов в каждом узле (направлено «вверх» в узле со спином +1, и направлено «вниз» в узле со спином -1). Это поле определяет направление оси квантования, которое может не совпадать с направлением внешнего поля, и стабилизирует это направление. Существование поля анизотропии приводит к тому, что основное состояние антиферромагнетика является устойчивым и отделено щелью в спектре магнонов от первого возбужденного состояния.

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

В антиферромагнетике типа «легкая ось» существуют две ветви спиновых волн:

$$\omega_{1,2}(k) = \gamma\sqrt{2H_A H_E + (\alpha_{\parallel} k_{\parallel})^2 + (\alpha_{\perp} k_{\perp})^2}$$



В случае $\mu H_A << pSJ$ (p – число ближайших соседей) частота магнона будет линейно зависеть от волнового вектора, также как и для спектра фононов $\omega \sim k$.

Вклад магнонов в удельную теплоемкость будет в этом случае пропорционален $C_m \sim T^3$.

Величина щели 100 – 1000 ГГц.

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

Рождение магнона в антиферромагнетике связано не с переворотом одного спина, а с появлением двух спиновых отклонений на соседних ионах. Даже при $T = 0$ среднее спиновое отклонение не обращается в ноль, а ведет себя подобно интегралу:

$$n \sim \frac{N}{2}\int_q \frac{1}{q} d\vec{q}$$

Этот интеграл сходится, только когда $\vec{q}$ принадлежит двумерному или трехмерному множеству, а в 1D случае интеграл расходится, то есть, в одномерном антиферромагнетике нет устойчивого упорядоченного состояния даже при $T = 0$. Но в 2D и 3D случаях флуктуации, связанные не с температурным возбуждением магнонов, а с обменным взаимодействием соседей уже достаточны, чтобы разрушить основное упорядоченное состояние, и магнитный момент каждой из подрешеток не достигает максимума.

Число магнонов в АФМ и ФМ

С ростом температуры число магнонов n_{m} в объеме магнетика V растет:

$$n_m \sim V\left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}$$ в ферромагнетике

$$n_m \sim V\left(\frac{T}{T_N}\right)^{3}$$ в антиферромагнетике

Такая же зависимость от температуры характерна для магнонного вклада в теплоемкость при низких температурах:

$C_m \sim T^{3/2}$ в ферромагнетике

$C_m \sim T^{3}$ в антиферромагнетике

- Перерыв

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Система взаимодействующих 3D спинов описывается в общем случае гамильтонианом типа:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j$$

Чтобы определить, к примеру, форму температурной зависимости теплоемкости *C(T)* вблизи T_C, необходимо найти решения этого гамильтониана взаимодействующей системы многих тел. Такую задачу не удается решить точно, ввиду ее до сих пор непреодолимой математической сложности, и описание кооперативных явлений и фазовых переходов в системе производится на основе экспериментальных данных и численных расчетов. Чтобы получить некоторые теоретические предсказания, необходимо упростить гамильтониан.

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Первым тривиальным шагом является предположение, что обменное взаимодействие является постоянной величиной для трех направлений в решетке (J_x = *const*, J_y = *const*, J_z = *const*). Тогда гамильтониан системы выражается через сумму произведений операторов проекций полного спина узла:

$$\hat{H} = -\sum_{i\,j}\left(J_x \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z\right)$$

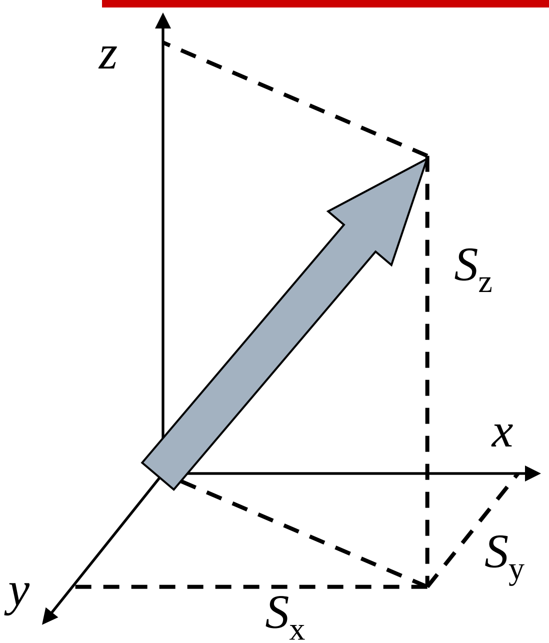
Следующим шагом упрощения является ограничение дальности взаимодействия. Рассматривается взаимодействие ионов, отстоящих друг от друга на 1-2 периода решетки, размерность системы понижается. Многие термодинамические параметры зависят от размерности магнитной подсистемы гораздо сильнее, чем от кристаллической структуры вещества.

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Размерность спина	Константы обмена	Модель
$n = 3$ $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 =$ $=S(S+1)$	$J_x = J_y = J_z$ $J_x = J_y,\ J_z = 0$ $J_x = J_y = 0,\ J_z$	Гейзенберга XY Z
$n = 2$ $S_x^2 + S_y^2 = S(S+1)$	$J_x = J_y$ $J_x = 0,\ J_y$	Планарная Планарная модель Изинга
$n = 1$ $S_z^2 = S(S+1)$	J_z	Изинга

L.J. de Jongh and A.R. Miedema. Adv. Phys., **23**, pp. 1-26 (1974)

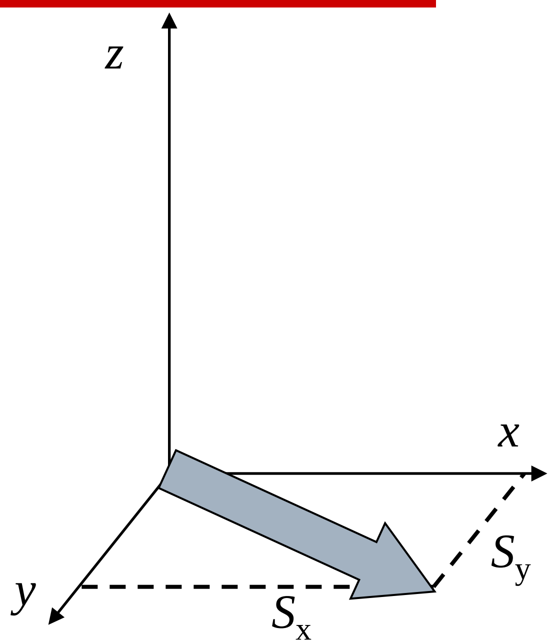
Уменьшение размерности спина



$n = 3$

$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1)$

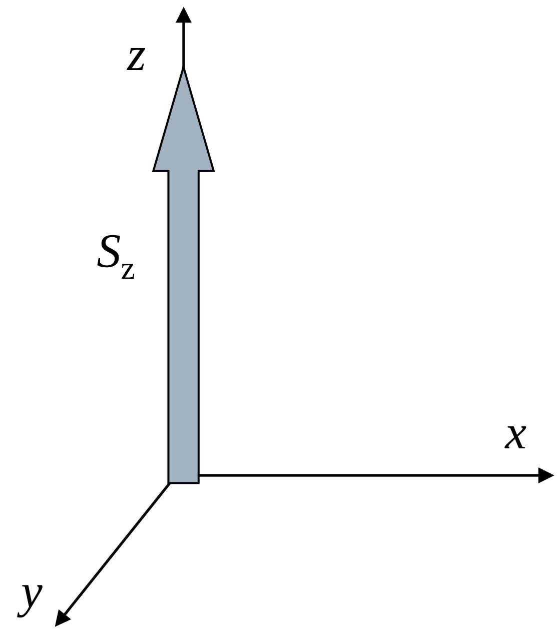
Модель Гейзенберга



$n = 2$

$S_x^2 + S_y^2 = S(S+1)$

$S_z = 0$



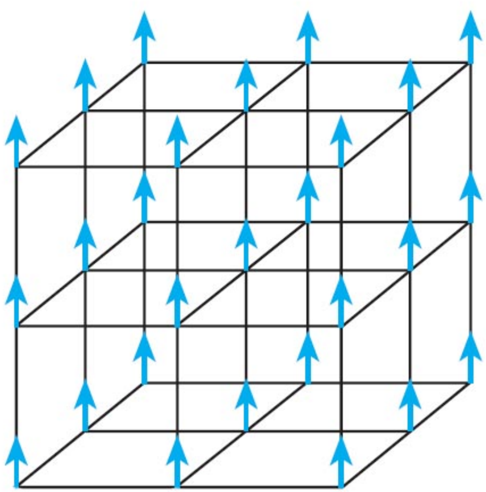
$n = 1$

$S_z^2 = S(S+1)$

$S_x = S_y = 0$

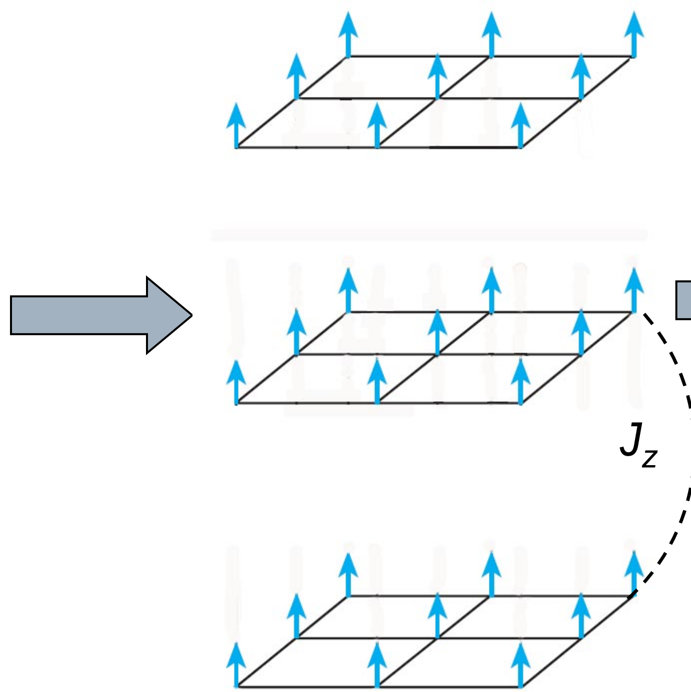
Модель Изинга

Уменьшение размерности магнитной подсистемы



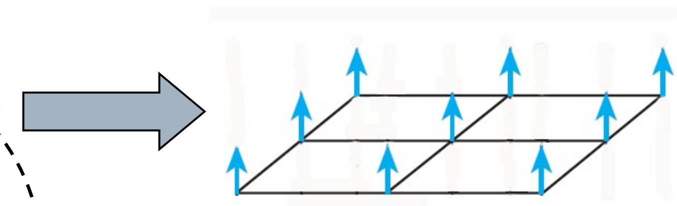
$J_x = J_y = J_z$

3D ФМ



$J_x = J_y >> J_z$

2D ФМ

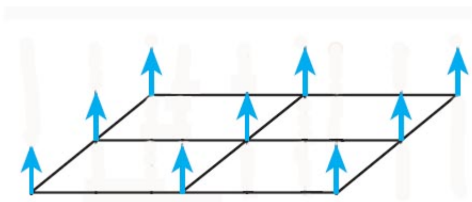


$J_x = J_y$, $J_z = 0$

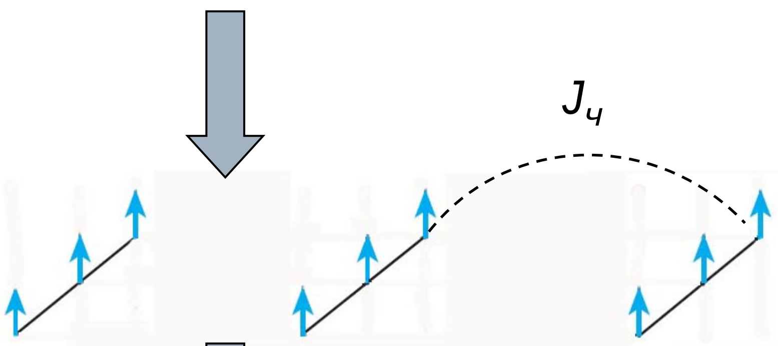
2D ФМ

изолированная плоскость

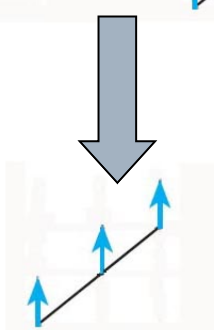
Уменьшение размерности магнитной подсистемы



$J_x = J_y$, $J_z = 0$ 2D ФМ   изолированная плоскость



$J_x >> J_y$ 1D ФМ



J_x , $J_y = 0$ 1D ФМ изолированная цепочка

Квантовая модель Гейзенберга

Изотропное обменное взаимодействие, описываемое моделями Гейзенберга ($n = 3$, $J_x = J_y = J_z$) и планарной ($n = 2$, $J_x = J_y$) возможно только для высокосимметричного расположения магнитных ионов в системе. Общий вид гамильтониана в этом случае:

$$\hat{H} = -J\sum_{i\,j}\hat{\vec{S}}_i\hat{\vec{S}}_j$$

Несмотря на массу возможностей для анизотропии, существует много систем, где такие модели применимы. Как правило, магнетизм в этих соединениях связан с присутствием ионов Mn^{2+}, Fe^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{2+}. Примером магнитного диэлектрика, для которого расчеты магнитной теплоемкости по модели Гейзенберга дают хорошее согласие с экспериментом, является $KNiF_3$. Это соединение имеет высокосимметричную кубическую структуру перовскита, спин $S = 1$ находится на ионе Ni^{2+}.

Квантовая модель Изинга

Модель Изинга соответствует сильной анизотропии. Рассматривается оператор проекции спина только на одно направление, гамильтониан системы упрощается, и уровни энергии имеют следующий вид:

$$E = -J\sum_{i\,j}\sigma_i\,\sigma_j$$

где спиновое число в каждом узле решетки может принимать два значения $\sigma_i = \pm 1$. Такая модель не дает точного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы, она интересна тем, что допускает математическое решение.

Лучшими примерами 3D систем Изинга являются изоморфные соединения Cs_3CoCl_5 и Rb_3CoCl_5. Их тетрагональная структура содержит ионы Co^{2+} (S-3/2) в тетраэдрическом окружении ионов Cl, разделенные ионами Cs(Rb) и ионами Cl так, что магнитные атомы образуют простую кубическую решетку.

Квантовая модель Изинга

Преимущество модели Изинга состоит в том, что расчет термодинамических свойств можно свести к комбинаторной задаче. Энергия системы и статистическая сумма записываются в виде:

$$E = -pN\frac{J}{2} + 2N_{\uparrow\downarrow}J$$

$$Z = y^{-\frac{pN}{4}} \sum_{N_{\uparrow}\,N_{\uparrow\downarrow}} g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}) = y^{-\frac{pN}{4}} \Lambda_N(y)$$

где p - координационное число решетки, N - полное число атомов в системе, $N_{\uparrow(\downarrow)}$ - число атомов со спином направленным вверх (вниз), $N_{\uparrow\downarrow}$ - число пар соседних спинов с антипараллельным направлением спинов, $g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow})$ - число способов, которыми можно реализовать в решетке $N_{\uparrow}$ спинов вверх, чтобы при этом было ровно $N_{\uparrow\downarrow}$ пар соседних антипараллельных спинов, $y = e^{-2J/kT}$.

Точные решения задачи Изинга

Задача Изинга допускает точное решение для двух частных случаев:

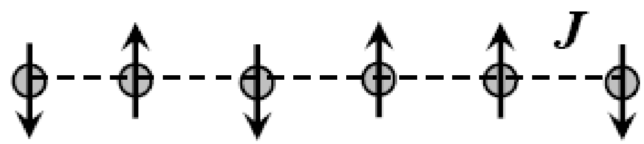
1) Расчет основного состояния линейной бесконечной цепочки магнитных атомов. Для доказательства используется общая техника *“Bethe ansatz”*, впервые для этого случая примененная Изингом.

2) Расчет основного состояния 2D квадратной решетки, проведенный Онзагером.

Для 3D решеток точных решений задачи Изинга не найдено. Можно предположить, что в 3D системе топологические условия более благоприятны для реализации упорядоченного основного состояния, чем в 2D и 1D случаях

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Линейная бесконечная цепочка магнитных атомов, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием *J.*



Важным результатом точного решения в 1D случае является то, что решение, соответствующее появлению спонтанной намагниченности в системе при $T \neq 0$, отсутствует, то есть линейная бесконечная цепочка магнитных атомов не упорядочивается при любой конечной температуре. Основное состояние достигается только при $T = 0$, щели в энергетическом спектре магнитных возбуждений нет.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Дальний порядок в цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием J, разрушается переворотом одного спина. При этом магнитная энергия увеличивается на J, а энтропия увеличивается на $k\ln N$. Изменение свободной энергии при перевороте спина записывается как:

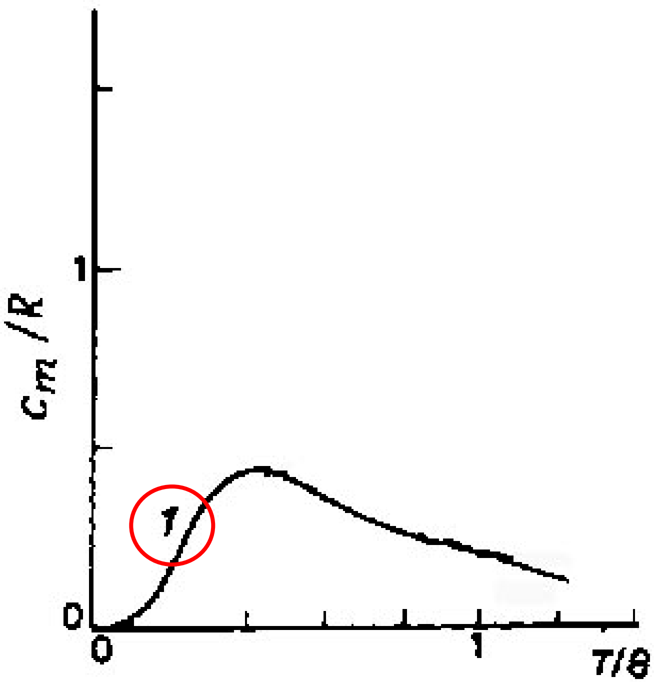
$$\Delta F = J - kT\, ln\, N$$

и может быть сделано отрицательным при любой сколь угодно низкой температуре, за счет выбора достаточно большого значения N – числа атомов в цепочке.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Свободная энергия является непрерывной функцией температуры, магнитная теплоемкость определяется формулой:

$$C_M = R\left(\frac{J}{kT}\right)^2 sch^2\left(\frac{J}{kT}\right)$$



Одномерный случай (кривая 1) – магнитная теплоемкость имеет плавный максимум в окрестности $kT = J$, но не обнаруживает фазового перехода.

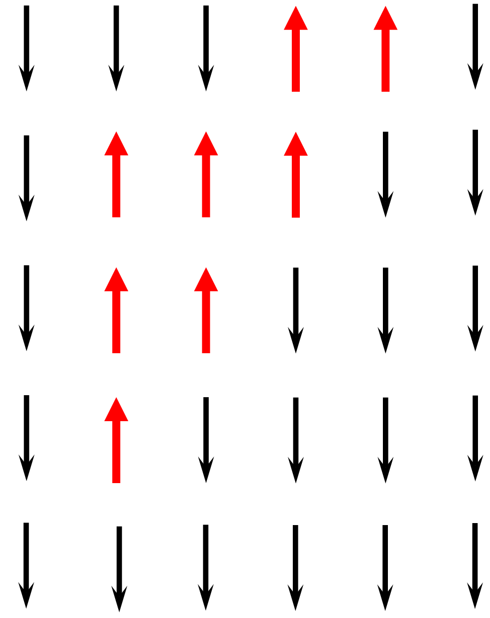
Решение задачи Изинга в одномерном случае

Благодаря уникальной возможности точного решения задачи Изинга в одномерном случае, теория свойств одномерной магнитной цепочки со спином $S = 1/2$ подробно разработана, сделано множество численных расчетов, и эти результаты подтверждены экспериментально. Дальнейшее усложнение магнитной структуры и реальные взаимодействия между низкоразмерными элементами в 3D кристалле приводят к появлению совершенно новых свойств в этих системах. Примерами могут служить спин-Пайерлсовский переход, обнаруженный в $CuGeO_3$ - единственном на сегодняшний день неорганическом веществе с такими свойствами, и сложный фазовый переход в NaV_2O_5, связанный с зарядовым упорядочением, структурным превращением и открыванием щели в спектре магнитных возбуждений.

Решение задачи Изинга в двумерном случае

В случае 2D решетки дальний магнитный порядок разрушить не так легко, как в 1D. Например, может существовать замкнутая область, с измененными значениями спинов. Граница области представляет собой L связей типа ↑↓.

Образование этой границы приводит к увеличению энергии системы на LJ, а энтропия при этом увеличивается на величину ~ $k \ln L^3$ (это грубая оценка основана на том, что существует ~ L^3 способов провести границу области).



Решение задачи Изинга в двумерном случае

Изменение свободной энергии в этом случае равно:

$$\Delta F = LJ - kT\,ln\,L^3$$

и становится положительным при температуре $T < 2J/\,k\;ln3$. Ниже этой температуры в основном состоянии будет магнитный порядок, устойчивый по отношению к переворотам спинов в решетке.

Результаты точного расчета определяют значение критической температуры T_C, ниже которой 2D решетка спинов Изинга ферромагнитна или антиферромагнитна:

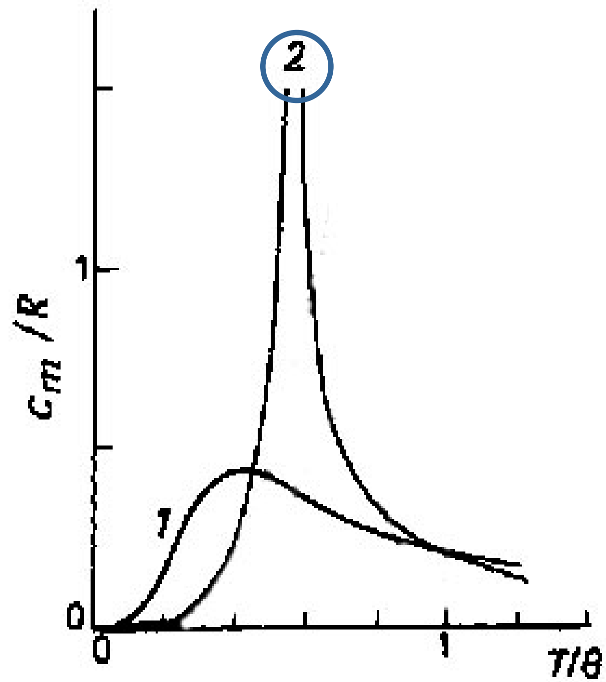
$$kT_C = \frac{2J}{ln(1+\sqrt{2}\,)}$$

Решение задачи Изинга в двумерном случае

Свободная энергия является в этом случае непрерывной функцией температуры, но $C(T_C) \to \infty$, а по обе стороны от T_C спадает по логарифмическому закону.

При понижении температуры происходит 3D упорядочение, поскольку в реальном кристалле цепочки или слои магнитных ионов взаимодействуют между собой. При этом на $C(T)$ обычно наблюдается особенность λ-типа.

Особенность логарифмического характера, предсказанная Онзагером, до сих пор не наблюдалась ни в одном реальном веществе.



Магнитная энтропия

Характеристикой магнитной модели, выбранной для описания системы, может служить сравнение экспериментально полученной величины критической энтропии ΔS_C и теоретической оценки $R\ln(2S+1)$. При $T > T_C$ эффекты ближнего порядка обуславливают 3D упорядочение, при этом величина ближнего взаимодействия зависит как от природы решетки, так и от выбранной модели.

Расчеты показывают: $\Delta S_C / S_\text{T}$ ~ 80% в модели Изинга,

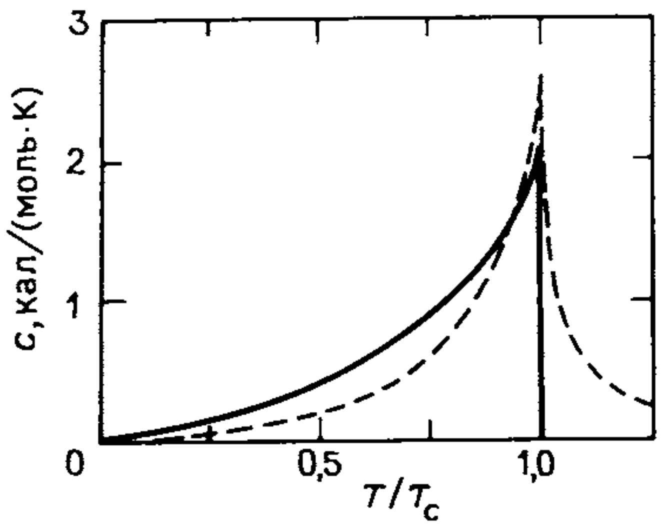
в модели Гейзенберга $\Delta S_C / S_\text{T}$ меньше,

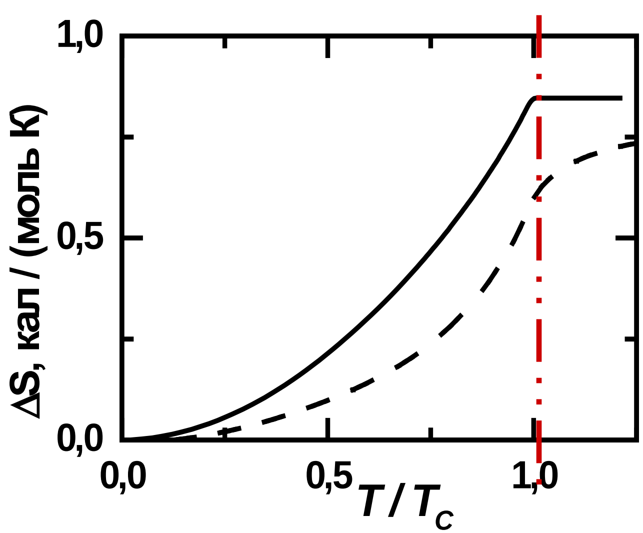
то есть роль взаимодействий ближнего порядка в модели Гейзенберга заметно возрастает.

Магнитная энтропия

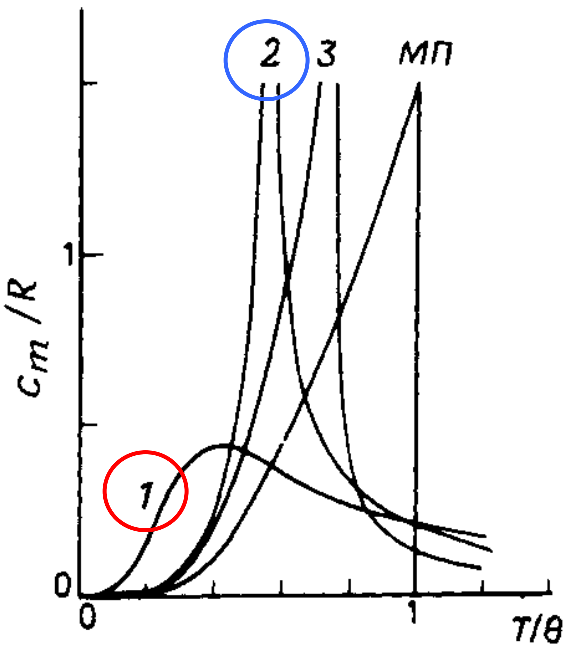
"Хвост" магнитной теплоемкости при $T > T_C$ для модели Изинга примерно в три раза меньше, чем для модели Гейзенберга, то есть магнитные взаимодействия для второй модели начинают проявляться при более высоких температурах.

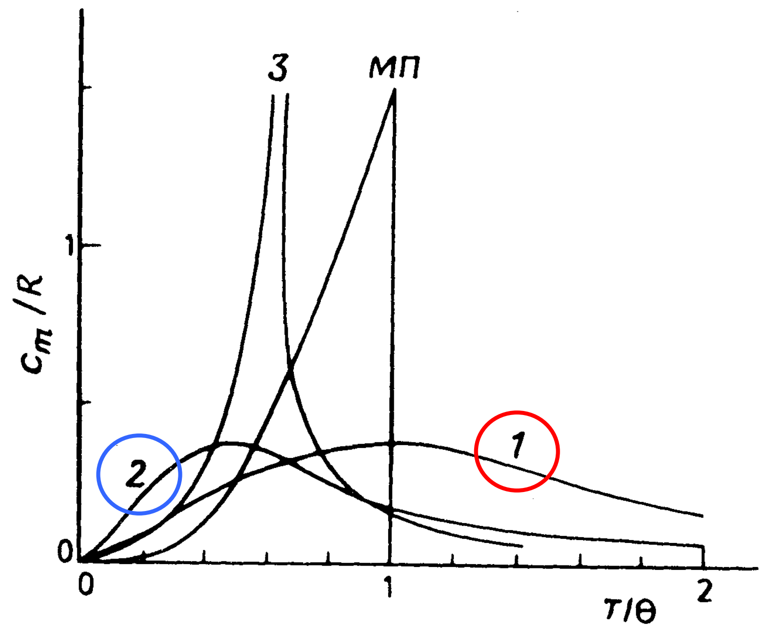
Пунктир – ион Ni^{2+} -высокосимметричный гейзенберговский ион





Теплоемкость в моделях Изинга и Гейзенберга для S = ½





Расчеты по модели Изинга. Для 1 и 2 – точные решения.

Расчеты по модели Гейзенберга. Эффекты ближнего порядка проявляются при более высоких T.