

UNIVERZA V LJUBLJANI,  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO,  
ODDELEK ZA FIZIKO

Podiplomski seminar

# Enodimenzionalni magnetni sistemi

Avtor: Anton Potočnik

Mentor: izred. prof. dr. Denis Arčon

Ljubljana, 2009

# Kazalo

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Magnetizem v snoveh</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetni momenti . . . . .	4
2.2	Interakcije med magnetnimi momenti . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Enodimenzionalni magnetni sistemi</b>	<b>8</b>
3.1	Spinske verige ( $S = 1/2$ ) . . . . .	8
3.1.1	Magnonska in spinonska disperzijska relacija . . . . .	10
3.1.2	Spin-Peierls prehod . . . . .	11
3.2	Haldaneove verige ( $S = 1$ ) . . . . .	12
3.3	Spinske lestve . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Primeri enodimenzionalnih sistemov</b>	<b>13</b>
4.1	Vanadijev Oksobenzoat (VOB) . . . . .	13
4.2	$\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . . . . .	15
4.3	$\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$ (BPCB) . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Zaključek</b>	<b>16</b>

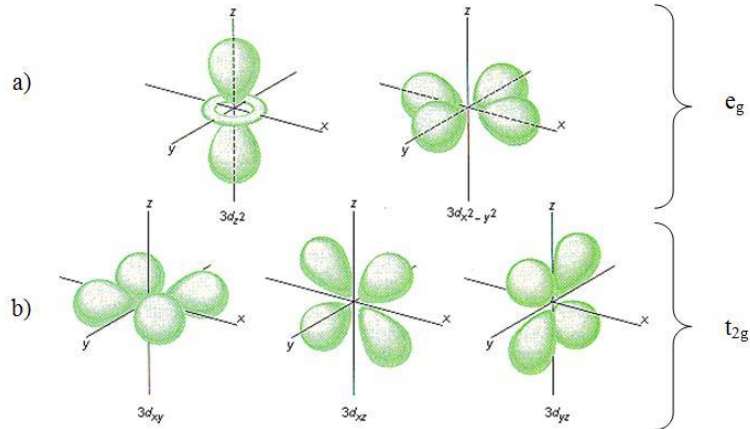
# 1 Uvod

Nizkodimenzionalni magnetni sistemi, kjer so magnetni momenti, ki so sklopljeni med seboj, razporejeni v dvodimenzionalni ravnini oziroma na enodimenzionalni verigi, so v zadnjem času deležni vedno večje pozornosti tako s strani teoretičnih kot tudi eksperimentalnih fizikov [1]. Zgodovina enodimenzionalnih magnetnih sistemov sega vse do začetka kvantne mehanike, saj se zaradi preprostosti enodimenzionalne sisteme lahko obravnava povsem analitično. Kvantna stanja magnetnih verig je prvi analitično izračunal že Bethe leta 1931 [2]. Z odkritjem visokotemperaturnih superprevodnikov v osemdesetih letih prejšnjega stoletja se je zanimanje za nizkodimenzionalne sisteme ponovno oživilo. Visokotemperaturni superprevodniki (npr.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) izhajajo iz dvodimenzionalnih baker oksidnih struktur. Te strukture so pred dopiranjem izolatorske in se uredijo v dvodimenzionalno antiferomagnetno stanje. Leta 2008 je sledilo odkritje novih visokotemperaturnih superprevodnikov na osnovi železovih oksipniktidov. Železovi ioni so v oksipniktidu razporejeni v dvodimenzionalnih plasteh ter so podobno kot baker oksidni superprevodniki pred dopiranjem v dvodimenzionalnem antiferomagnetnem stanju [3].

Enodimenzionalni sistemi se izkažejo še posebej zanimivi, saj omogočajo vrsto različnih eksotičnih magnetnih faz, kot so spinske verige, Haldaneove verige, magnetne lestve itd., kjer igrajo ključno vlogo kvantni pojavi [4]. Osnovna in vzbujena stanja teh faz so odvisna tako od strukturnih lastnosti, interakcij med momenti, kot tudi od tega ali je spin celoštevilčen ali polštevilčen. Pestrost eksperimentalno opaženih magnetnih faz in relativno preprost teoretični opis enodimenzionalnih sistemov je razlog za veliko zanimanje tega področja.

## 2 Magnetizem v snoveh

Magnetne snovi ločimo med seboj glede na njihov odziv, ko jih postavimo v zunanje magnetno polje. Snovi, ki imajo zapolnjene vse elektronske orbitale so običajno *diamagnetne snovi*. V diamagnetnih snoveh magnetizacija predstavlja le majhen delež zunanjega polja in mu je po smeri nasprotna. Susceptibilnost je negativna ter majhna glede na ostale magnetne snovi ( $\chi_D \sim -10^{-6}$ ). Materiale, v katerih se magnetizacija usmeri v smeri zunanjega magnetnega polja, imenujemo *paramagnetne snovi*. Pri paramagnetih, ki imajo zapolnjene elektronske orbitale, govorimo o Van Vleckovem paramagnetizmu in imajo podobno majhen odziv kot diamagnetne snovi ( $\chi_{VV} \sim +10^{-6}$ ). V kovinah, kjer prevodne elektrone obravnavamo kot Fermijev plin, govorimo o *Paulijevem paramagnetizmu*. Snovi z lokaliziranimi prostimi elektroni, npr. magnetne soli prehodnih elementov, organski radikali,... pa imenujemo *paramagnetne snovi*, s tipično susceptibilnostjo,  $\chi \sim +10^{-3}$ . Magnetni momenti niso sklopljeni le z zunanjim magnetnim poljem, temveč tudi med seboj preko tako imenovane izmenjalne interakcije. Če je ta sklopitev dovolj močna, pride do spontanega urejanja magnetnih momentov. Da bi bolje razumeli urejanje magnetnih momentov v 1D sistemih, bomo v nadaljevanju najprej vpeljali osnovne pojme, ki definirajo velikost magnetnega momenta prehodnih elementov



Slika 1: Pet d-orbital. a)  $e_g$  orbitale, ki so usmerjene vzdolž osi  $x$ ,  $y$  ter  $z$ . b)  $t_{2g}$  orbitale, ki so usmerjene med osmi  $x$  in  $y$ ,  $x$  in  $z$  ter  $y$ .

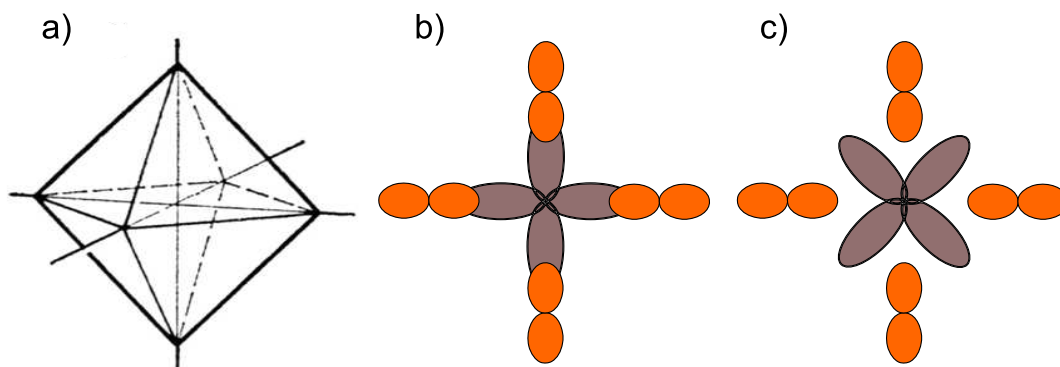
ter si ogledali na kakšne načine magnetni momenti interagirajo med seboj.

## 2.1 Magnetni momenti

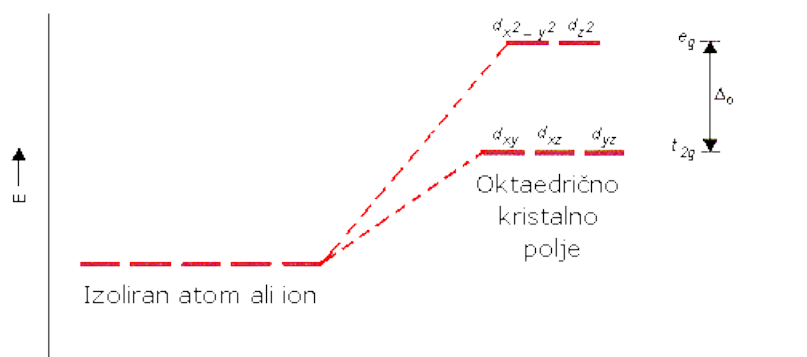
Magnetni materiali največkrat vsebujejo atome prehodnih elementov, ki imajo nezapolnjene 3d-orbitale (npr. Fe, V, Ni, ...), ali atome redkih zemelj, z nezapolnjenimi 4f-orbitalami (npr. La, Pr, Nd, ...). Ti elementi so magnetni, ker vsebujejo magnetne momente, ki so posledica neparjenih elektronov s skupno vrtilno količino različno od nič. Za elektrone velja podobno kot v klasični sliki za krožeč nabit delec, da je magnetni moment sorazmeren vrtilni količini, le da v kvantni mehaniki orbitalni prištejemo spinsko vrtilno količino in vsoto definiramo kot skupno vrtilno količino [4],

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{J},$$

kjer je  $\gamma$  giromagnetno razmerje ter  $\boldsymbol{J}$  skupna vrtilna količina. Skupno vrtilno količino elektronov v atomu določimo glede na razvrstitev elektronov po elektronskih orbitalah, kjer glavno vlogo igrata Paulijevo izključitveno načelo ter elektrostatska interakcija med elektroni. Pravila polnjenja orbital in določitev ustrezne skupne vrtilne količine so strnjena v treh Hundovih pravilih. (1) Elektroni zapolnjujejo orbitale tako, da je najprej spinsko kvantno število največje možno, (2) nato je šele orbitalno kvantno število največje možno. (3) Skupno vrtilno kvantno število je definirano kot  $\boldsymbol{J} = |\boldsymbol{L} - \boldsymbol{S}|$ , kadar je lupina napolnjena do polovice in  $\boldsymbol{J} = |\boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}|$ , kadar je napolnjena nad polovico. Če uporabimo ta pravila na petih degeneriranih d-orbitalah opazimo, da se število neparjenih elektronov ne ujema z eksperimentalnimi vrednostmi [4]. Upoštevati moramo, da so atomi razporejeni v kristalno mrežo, znotraj katere elektrostatsko interagirajo s sosednjimi atomi. Zaradi elektrostatskega polja sosedov oziroma t.i. *kristalnega polja* vseh pet d-orbital ni degeneriranih, temveč jih ločimo v dve skupini: dve  $e_g$  orbitali, ki so usmerjene vzdolž kristalnih osi (Slika 1a) in tri  $t_{2g}$  orbitale, ki so usmerjene v med kristalne osi (Slika 1b).



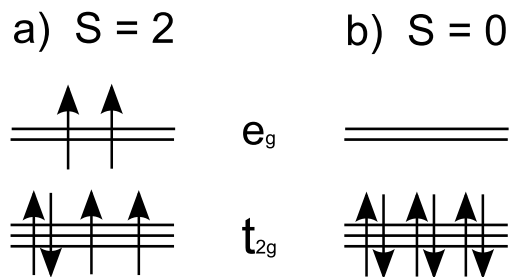
Slika 2: a) Oktaedrična okolje atoma v sredini. b) Prekrivanje  $e_g$  in p orbital v oktaedričnem okolju, pogled od zgoraj. c) Prekrivanje  $t_{2g}$  in p orbital v oktaedričnem okolju, pogled od zgoraj.



Slika 3: Razcep energijskih nivojev d-orbital v  $e_g$  in  $t_{2g}$  orbitale v oktaedričnem okolju.

Oktaedrično okolje atomov, ki je najpogostejše v oksidnih materialih, ima najbližje sosednje atome postavljene v  $x$ ,  $y$ , ter  $z$  smereh (Slika 2a). V tem primeru je prekrivanje d-orbital prehodnih elementov s p-orbitalami sosedov (npr. kisika) večje pri  $e_g$ -orbitalah (Slika 2b) in manjše pri  $t_{2g}$ -orbitalah (Slika 2c). Elektroni prekrivajočih orbital se elektrostatsko odbijajo. Ker je v oktaedričnem okolju prekrivanje  $e_g$  orbital z orbitalami sosedov večje kot prekrivanje  $t_{2g}$  orbital s sosedovimi, imata  $e_g$  orbitali višjo energijo, glede na  $t_{2g}$  orbitale. V kristalnem polju se zato degeneracija petih d-orbital deloma odpravi, saj se med  $e_g$  in  $t_{2g}$  orbitalami pojavi energijski razcep  $\Delta_0$  (Slika 3). Energijski razcep je odvisen od konstant mreže.

Pri polnjenju d-orbital z elektroni med sabo tekmujejo Hundova pravila in energijska razlika med  $e_g$  ter  $t_{2g}$  orbitalami. Vzemimo za primer železov ion  $\text{Fe}^{2+}$ , ki ima šest elektronov v d-orbitalah. Kadar je kristalno polje šibko ( $\Delta_0$  majhen), so stanja skoraj degenerirana, zato po Hundovih pravilih pet elektronov zapolni najprej vseh pet praznih orbital, preostali elektron pa se spari s poljubnim elektronom v  $t_{2g}$  orbitali. Tako ostanejo štirje nesparjeni elektroni, s skupnim spinskim kvantnim številom  $S = 2$ . Takšni konfiguraciji pravimo visok spin (Slika 4a). Kadar



Slika 4: Elektronska konfiguracija za a) visok spin (šibko kristalno polje) in nizek spin (močno kristalno polje) za šest elektronov v d-orbitalah.

je kristalno polje močno ( $\Delta_0$  velik), Hundova pravila veljajo le znotraj  $e_g$  ali  $t_{2g}$  orbital. Vseh šest elektronov zapolni že tri  $t_{2g}$  orbitale, kar privede do skupnega spinskega števila  $S = 0$ . Tej konfiguraciji pravimo nizek spin (Slika 4b).

Za elemente, katerih elektroni zapolnjujejo 3d-orbitale, kristalno polje pogosto povzroči, da elektroni v osnovnem stanju nimajo orbitalne vrtilne količine, t.i. *orbital quenching*. V tem primeru je skupna vrtilna količina kar enaka vrednosti spina  $\mathbf{J} = 0 + \mathbf{S}$ . Kristalno polje oktaedričnega okolja je sorazmerno  $x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 + O(r^6/a^6)$  in je realna funkcija. Lastne vrednosti Hamiltoniana so potem takem prav tako realne. Operator orbitalne vrtilne količine je hermitski in ima zato realne lastne vrednosti, sam po sebi pa je povsem imaginaren ( $\hat{\mathbf{L}} = -i\hat{\mathbf{r}} \times \nabla$ ). Zato mora biti  $\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle$  popolnoma imaginaren, po drugi strani pa ker je hermitski mora biti  $\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle$  popolnoma realen. Povsem realen in imaginaren je lahko hkrati le, kadar je orbitalna vrtilna količina enaka nič,

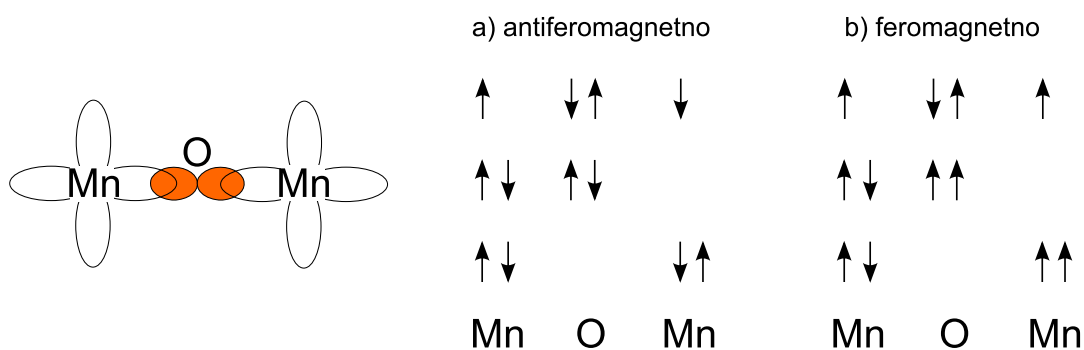
$$\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | 0 \rangle = 0.$$

Magnetni momenti prehodnih elementov, katerih elektroni polnijo 3d-orbitale so odvisni od števila nesparjenih elektronov v 3d-orbitalah, ki je odvisno od jakosti kristalnega polja in so sorazmerni le spinskemu številu zaradi orbital quenchinga. Zaradi tega pogosto govorimo o spinskih sistemih in interakcijah med spini namesto magnetnih momentih.

## 2.2 Interakcije med magnetnimi momenti

Magnetni momenti v trdni snovi seveda niso izolirani, pač pa so med seboj tudi sklopljeni, kar lahko privede do različnih magnetno urejenih stanj. Iz klasične fizike vemo, da magnetni momenti interagirajo z *dipolarno magnetno interakcijo*, podobno kot dva paličasta magneta. Ocena magnetne dipolarne energije med dvema nesparjenima elektronoma na razdalji dveh atomov pokaže, da ta interakcijska prevlada nad termičnim fluktuacijam šele pod temperaturo 1 K, kar je mnogo premalo, saj opazimo urejena magnetna stanja tudi do temperatur 1000 K.

Izkaže se, da je na širšem temperaturnem območju poglobljena interakcija med magnetnimi momenti v snovi *izmenjalna interakcija*. Za razliko od dipolarne je izmenjalna interakcija strogo kvantni pojav, saj temelji na prekrivanju elektronskih orbital, preko katerih nesparjeni elektroni preskakujejo iz enega magnetnega



Slika 5: Indirektna izmenjalna interakcija preko kisikove p-orbitale. a) Ugodna antiferomagnetna ureditev. b) Neugodna feromagnetna ureditev zaradi Ferijevega izključitvenega principa

elementa na drugega. Iz osnov kvantne mehanike vemo, da je produkt nedoločnosti pozicije in gibalne količine konstantno, oz. bolj kot delec prostorsko omejimo hitreje se bo gibal (imel bo večjo kinetično energijo), in obratno. Če sta dva atoma dovolj blizu, da se jima prekrivajo elektronske orbitale z nesparjenimi elektroni, je energijsko bolj ugodno, da elektrona preskakujeta med atomoma, saj sta s tem manj lokalizirana. Preskakujoča elektrona imata zaradi Hundovih pravil enako usmerjena spina, saj se tako zmanjša Coulonski odboj. Člen v Hamiltonianu, ki podaja izmenjalno interakcijo je skalarni produkt dveh interagirajočih spinov,

$$H_{izm} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2,$$

kjer je  $J$  sklopitvena konstanta, ki je povezana s prekrivalnim integralom. Zgoraj opisana izmenjalna interakcija se imenuje tudi *direktna izmenjalna interakcija* običajno med dvema sosednima spinoma. Zanj je značilen  $J > 0$  in s tem feromagnetna ureditev momentov (vsi so usmerjeni v enako smer). Pogosto pa magnetni ioni niso najbližji sosedi, temveč je med njimi nemagnetni ion, npr.  $O^{2-}$  v kristalu MnO. Tudi pri takšnih materialih se v osnovnem stanju momenti uredijo kljub temu, da se orbitale magnetnih ionov direktno ne prekrivajo. Interakcijo, ki deluje med dvema magnetnima ionoma preko nemagnetnega iona imenujemo *indirektna izmenjalna interakcija*, oz. *super izmenjalno interakcijo*. Zanj je značilen  $J < 0$  in s tem antiferomagnetna ureditev. Poglejmo si primer magnetne ureditve kristala MnO. Na sliki 5 je prikazano prekrivanje dveh Mn d-orbital preko kisikove p-orbitale, ter distribucija spinov na teh treh elementih za osnovno stanje (zgornja vrstica) ter dve vzbujeni stanji (srednja in spodnja vrstica), za antiferomagnetno osnovno stanje (Slika 5a) ter feromagnetno osnovno stanje (Slika 5b). Če so momenti v osnovnem stanju sklopljeni antiferomagnetno, lahko takšno stanje zmešamo z vzbujenimi stanji. Momenti so delokalizirani preko Mn-O-Mn enote in imajo posledično manjšo kinetično energijo. V primeru, da so momenti v osnovnem stanju sklopljeni feromagnetno, zaradi Paulijevega izključitvenega pravila momenti ne preskakujejo preko kisika, oz. potrebujejo veliko energije da pridejo v vzbujeno stanje.

### 3 Enodimenzionalni magnetni sistemi

Magnetni sistemi, ki imajo magnetne momente sklopljene le v eni dimenziji imenujemo enodimenzionalni magnetni sistemi. Že na začetku razvoja kvantne mehanike so ugotovili, da je za opis izmenjalne interakcije dovolj upoštevati le najbližje sosede. Sklopitvena konstanta je sorazmerna prekrivalnemu integralu sosednjih orbital, ki se z razdajo eksponentno zmanjšuje. To je privedlo do *Heisenbergovega modela*, ki v Hamiltonian doda vsoto produktov spinov, ki teče po vseh najbližjih sosedih,

$$H_H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

kjer so  $\mathbf{S}_i$  tridimenzionalni vektorji spinov za  $i$ -ti elektron, ki v lahko Heisenbergovem modelu kažejo v poljubno smer. V primeru močno anizotropnega kristalnega polja, lahko orientacijo spinov omejimo na dve osi ali celo na eno samo os. Model, ki obravnava spine, ki so lahko postavljeni le v smeri gor ali dol glede na izbrano os imenujemo *Isingov model*.

Magnetni ioni so v kristalih pogosto sklopljeni s sosedi v vseh treh dimenzijah, s spini usmerjenimi v poljubno smer v prostoru (Heisenbergov model) ali orientacijsko omejeni npr. na eno os (Isingov model). To so tridimenzionalni magnetni sistemi za katere velja, da imajo fazni prehod med normalnim in feromagnetnim ali antiferomagnetnim stanjem pri končni temperaturi. Kristalna struktura pogosto narekuje, da izmenjalna interakcija ni vedno enako močna z vsemi sosedi. V določenih smereh se lahko orbitali le malo prekrivata, kar zmanjša sklopitveno konstanto izmenjalne interakcije v tej smeri. Pri temperaturah, kjer ima sistem termično energijo veliko večjo kot je energija izmenjalne interakcije v šibko sklopljeni smeri, sosedni magnetni momenti v tej smeri ne bodo interagirali. Dobimo dvodimenzionalni magnetni sistem, v katerem so sklopljeni magnetni momenti le znotraj ravnin, sosednjih ravnin pa ne čutijo, ali pa celo enodimenzionalni magnetni sistem, kjer momenti čutijo le sosede vzdolž močno sklopljene osi. Pogosto se ti sistemi 3D magnetno vseeno uredijo pri dovolj nizkih temperaturah, kjer šibkih sklopitev med ravninami ali verigami ne smemo zanemariti.

Leta 1966 so Mermin, Wagner [5] ter Berezinskii [6] dokazali, da za izotropni Heisenbergov model v 2D in 1D magnetnih sistemih pri končni temperaturi število vzbujenih spinov divergira, zato ne pride do spontane feromagnetne ali antiferomagnetne ureditve, oz. ureditve dolgega dosega. Nizkodimenzionalni sistemi so glede na magnetno urejanje veliko manj stabilni od 3D sistemov. Že najmanjša termična ali celo kvantna fluktuacija lahko vzbudi sistem v vzbujeno stanje. Magnetna nestabilnost je razlog, da v enodimenzionalnih sistemih obstaja veliko število različnih magnetnih faz z urejanjem kratkega dosega, katerih kompleksnosti popolnoma še vedno ne razumemo in so zato zelo zanimivi za raziskovanje.

#### 3.1 Spinske verige ( $S = 1/2$ )

Magnetni momenti, ki so sklopljeni le v eni dimenziji imenujemo spinske verige. V tem razdelku si bomo ogledali najenostavnejši primer spinske verige, kjer ima vsak



posamezni ion spin  $S = 1/2$ . Spinske verige niso zanimive le s stališča urejenosti magnetnih momentov temveč tudi njihove eksitacije. Pri Isingovih spinskih verigah govorimo o eksitacijah kadar se posamezni momenti odklonijo od urejene smeri (Slika 6).



Slika 6: Isingove vzbuditve.

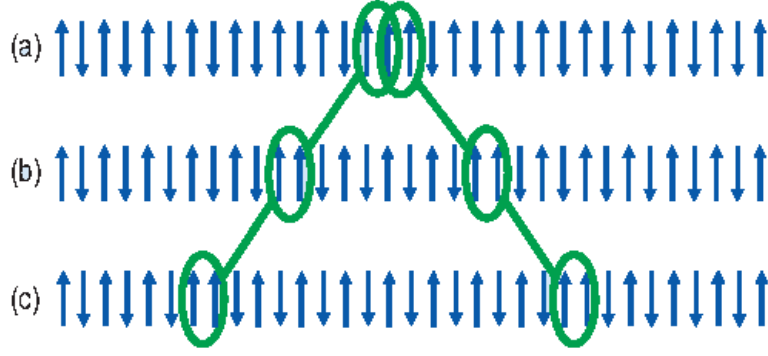
Pri obratu enega spina se skupno spinsko število spremeni za  $(-1/2 - 1/2) = 1$ . Kar pomeni, da so takšne spinske eksitacije *bozoni*. Vsak tak odklon stane nekaj energije, zato pri Isingovih spinskih verigah v limiti dolgih valovnih dolžin energija sistema ne gre proti nič temveč ima energijsko režo. Ustvarjena vzbuditve v Isingovi verigi prosto potuje po verigi, zato energija vzbuditve ni funkcija valovnega vektorja. Drugače je pri Heisenbergovi spinski verigi. Spini so lahko orientirani v poljubni smeri, zato je v limiti neskončnih valovnih dolžin kot med sosednjimi spini poljubno majhen, kar povzroči, da gre energija sistema za dolge valovne dolžine proti nič. Heisenbergova spinska veriga za razliko od Isingove zato nima energijske reže pri valovnem vektorju  $q = 0$ . Posebej zanimiva je disperzijska relacija spinskih vzbuditvev. Disperzija vzbuditvev je različna za feromagnetno in antiferomagnetno urejeno osnovno stanje  $S = 1/2$  spinov. Izkaže se, da razlika ni le v disperzijski zvezi, temveč se eksitacije razlikujejo tudi v spinu. Vzbujena stanja v enodimenzionalni feromagnetni Heisenbergovi verigi se imenujejo magnoni in imajo spin  $S = 1$ , kar pomeni, da so bozoni. Njihova disperzijska zveza je

$$E(q) = 4JS(1 - \cos(qa)),$$

kjer je  $J$  feromagnetna sklopitvena konstanta izmenjalne interakcije,  $S$  spinsko kvantno število,  $q$  valovni vektor ter  $a$  razdalja med spini. Iz zveze je vidno, da pri valovnem vektorju  $q = 0$  ni energijske špranje. 1D antiferomagnetna Heisenbergova veriga ima vzbujena stanja s spinskim številom  $S = 1/2$ , zato se eksitacije imenujejo spinoni, ter so za razliko od magnonov fermioni. Disperzijska relacija za spinone je,

$$E(q) = 4|JS \sin(qa)|.$$

Tudi spinonska disperzijska relacija nima energijske špranje pri  $q = 0$ . Zakaj imajo eksitacije pri antiferomagnetni ureditvi spin  $S = 1/2$ , ni očitno na prvi pogled, saj če obrnemo en spin v verigi je razlika celotnega spina ponovno  $S = 1$ . Problem razložimo s tem, da pri eksitaciji enega spina nastaneta dva spinona (Slika 7). Kadar obrnemo en spin v antiferomagnetni verigi postanejo trije sosednji spini orientirani v enako smer (Slika 7a). Obrnjeni spini se lahko prosto premikajo po verigi (Slika 7b), zato se trojica enako usmerjenih spinov loči med seboj tako, da dobimo dve eksitaciji s spinom  $S = 1/2$  - *spinona* (Slika 7c).



Slika 7: Nastanek spinonov na 1D antiferomagnetni verigi

### 3.1.1 Magnonska in spinonska disperzijska relacija

V tem razdelku bomo pokazali kako ureditev osnovnega stanja vpliva na disperzijsko relacijo. Začnimo s Hamiltonianom za 1D feromagnetno verigo spinov,

$$H = -J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}. \quad (1)$$

Časovno odvisnost pričakovane vrednosti posameznega spina dobimo s komutacijsko zvezo,

$$\frac{d\langle \mathbf{S}_j \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{S}_j, H] \rangle. \quad (2)$$

V zgornjo zvezo vstavimo izraz (1) in dobimo vektorski produkt posameznega spina z vsoto sosednjih,

$$\frac{d\langle \mathbf{S}_j \rangle}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \langle \mathbf{S}_j \times (\mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_{j+1}) \rangle, \quad (3)$$

Predpostavimo, da so vsi spini zelo blizu osnovnega stanja,  $S_z \simeq S$ ,  $S_x, S_y \ll S$ , tako da,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_j^x \rangle}{dt} &\simeq -\frac{2JS}{\hbar} (2S_j^y - S_{j-1}^y - S_{j+1}^y), \\ \frac{d\langle S_j^y \rangle}{dt} &\simeq -\frac{2JS}{\hbar} (2S_j^x - S_{j-1}^x - S_{j+1}^x), \\ \frac{d\langle S_j^z \rangle}{dt} &\simeq 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Poiščimo rešitve v obliki ravnih valov,

$$\begin{aligned} S_j^x &= Ae^{i(qr_j - \omega t)}, \\ S_j^y &= Be^{i(qr_j - \omega t)}, \end{aligned}$$

kjer je  $r_j$  pozicija j-tega spina. Ko zgornja nastavka vstavimo v set enačb 4 dobimo disperzijsko zvezo za feromagnetno urejeno,

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos(qa)).$$

kjer je  $a$  razdalja med dvema spinoma. Oglejmo si še primer z antiferomagnetno urejenimi spini v osnovnem stanju. Podobno kot zgoraj zapišemo časovno odvisnost pričakovane vrednosti posameznega spina. Paziti moramo le na kateri podmreži se nahajamo. Tako dobimo,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_j^+ \rangle}{dt} &\simeq \frac{2iJS}{\hbar} (2S_j^+ + S_{j-1}^+ + S_{j+1}^+) && j \text{ lihi,} \\ \frac{d\langle S_j^+ \rangle}{dt} &\simeq -\frac{2iJS}{\hbar} (2S_j^+ + S_{j-1}^+ + S_{j+1}^+) && j \text{ sodi,} \end{aligned}$$

kjer je  $S^+ = S^x + iS^y$ . Poiščimo  $S^+$  kot,

$$S_j^+ = \begin{cases} ue^{i(qr_j - \omega t)} & \text{lihi} \\ ve^{i(qr_j - \omega t)} & \text{sodi} \end{cases}.$$

Dobimo zvezo,

$$i\hbar\omega \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 4iJS \begin{pmatrix} 1 & \cos(qa) \\ -\cos(qa) & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix},$$

od koder izpeljemo disperzijsko relacijo,

$$\hbar\omega = 4SJ \sin(qa).$$

Vzbuditve antiferomagnetnih in feromagnetnih urejenih sistemov nimajo energijske špranje pri  $q = 0$ , saj iz disperzijskih relacij sledi, da je energija pri obeh v tej točki enaka nič. Vzbuditve zato obstajajo že pri zelo majhnih energijah, zato je susceptibilnost za spinske verige s polovičnim spinom pri temperaturah v bližini absolutne ničle končno velika.

### 3.1.2 Spin-Peierls prehod

Enodimenzionalne Heisenbergove  $S = 1/2$  AFM verige imajo lahko tudi končno veliko energijsko režo, kadar je spinska veriga močno sklopljena s fononi. V nekaterih primerih je energijsko ugodneje, da se pod t.i. *Spin-Peierls prehodom* enako razmaknjeni magnetni ioni paroma približajo in s tem tvorijo dimere. Sprememba razdalje oz. prekrivalnega integrala povzroči, da se sklopitvene konstante znotraj dimerov  $J_1$  povečajo, tiste med dimeri  $J_2$  pa zmanjšajo. Zaradi povečane sklopitve znotraj dimerov se ti v osnovnem stanju povežejo v singlete, ki so dobro lokalizirani, kar odpre energijsko režo med osnovnim in vzbujenimi stanji.

Energijska razlika med osnovnim in vzbujenim stanjem se eksperimentalno določa z meritvijo magnetne susceptibilnosti. Susceptibilnost je odvisna od razmerja med številom elektronov v vzbujenem stanju in številom elektronov v osnovnem stanju, kar je eksponentna funkcija temperature,

$$\chi_m \sim \frac{1}{T} e^{-\frac{\Delta}{k_b T}}, \quad (5)$$

kjer je  $\Delta$  energijska reža,  $T$  temperatura in  $k_b$  Boltzmannova konstanta. Eksponentno padanje magnetne susceptibilnosti, ko gre  $T \rightarrow 0$  K je značilno za vse sisteme z energijsko režo.

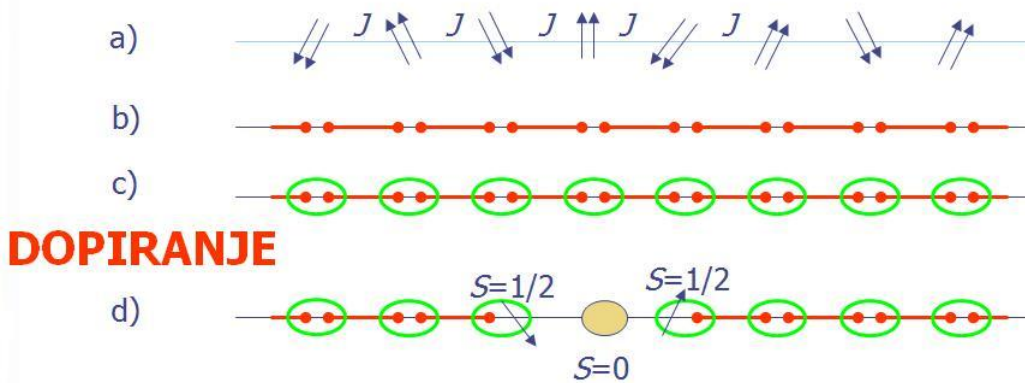
### 3.2 Haldaneove verige ( $S = 1$ )

Pokazali smo, da so vzbuditve v 1D antiferomagnetnih Heisenbergovih verigah spinoni, brez energijske reže. Izkaže se, da so vzbuditve višjih pol-številčnih spinov  $S = 3/2, 5/2, 7/2, \dots$  podobno spinoni brez energijske reže. To pa ne velja za celoštevilčne spine  $S = 1, 2, 3, \dots$ . Haldane je pokazal, da pri celoštevilčnih spinih nastane energijska reža med osnovnim in vzbujenim stanjem zaradi kvantnih fluktuacij [7], ki se imenuje *Haldaneova špranja*. Fundamentalne razlike med sistemi s celoštevilčnimi in polštevilčnimi spini so povezane s fermionsko oz. bozonsko naravo. Simetrija delcev glede na zamenjavo ključno vpliva na naravo eksitacij.

Osnovno stanje v Haldaneovih magnetnih sistemih pojasni *model valenčnih vezi* [8]. Za spin  $S = 1$  lahko predpostavimo da je sestavljen iz dveh polovičnih spinov, ki sta sklopljena feromagnetno s sklopitveno konstanto  $J_H$  (Slika 8a). Če je sklopitev med spini  $J$  močnejša od  $J_H$ , potem se v osnovnem stanju polovični spini povežejo z levim in desnim sosedom in paroma tvorijo singletna stanja (Slika 8b). Pojavi se energijska reža, saj imamo vzdolž verige dve sklopitvi  $J$  in  $J_H$ , podobno kot pri spin-Peierlovih sistemih. Ta energijska reža se imenuje *Haldaneova reža*. Spine, ki so na enakem mestu simetriziramo, tako da obnovimo začetni spin  $S = 1$  (Slika 8c). Da tak model resnično opiše osnovno stanje Haldaneovih magnetnih sistemov preverimo z dopiranjem nemagnetnih ionov. Z nemagnetnim mestom sosednji spini ne morejo tvoriti singletnih stanj, zato ostaneta levi in desni spin nesklopljena. Zaradi prisotnosti spinov  $S = 1/2$  energijska reža med osnovnim in vzbujenim stanjem izgine (Slika 8d).

### 3.3 Spinske lestve

Most med enodimenzionalnimi in dvodimenzionalnimi magnetnimi sistemi so tako imenovane *spinske lestve*. Sestavljene so iz dveh ali več spinskih verig (dvonožne lestve, trinožne, ...), ki interagirajo tudi v prečni smeri. Spini so v spinskih lestvah sklopljeni vzdolž verig s sklopitveno izmenjalno konstanto  $J_{\parallel}$  ter v prečni smeri z  $J_{\perp}$ . Zaradi same kristalne strukture so sklopitvene konstante v vzdolž in pravokotno na lestev praviloma različne. Za lestve s spinom  $S = 1/2$  je znano, da imajo energijsko režo. Da bi to razumeli, začnimo z limito, kjer je sklopitev med nogami lestve veliko močnejša od sklopitve vzdolž lestve, ki je v skrajnem primeru enaka 0. V tem primeru se vsi pari spinov pravokotno na lestev povežejo v singlete. Vzbujeno stanje dobimo, kadar singlet preide v triplet, kar zahteva določeno količino energije in od tod energijska reža. Izkaže se, da obstaja energijska reža tudi kadar je  $J_{\perp} < J_{\parallel}$ . Le v primeru kadar  $J_{\perp} = 0$  ni reže, saj sta nogi lestve



Slika 8: Model valenčnih vezi. a) Spin  $S = 1$  razbijemo na dva feromagnetno sklopljena spina  $1/2$ . b) Sosednji spini se povežejo v singlete. c) Simetriziramo spine na obeh straneh da dobimo  $S = 1$ . d) Pri dopiranju se vsi spini ne morejo povezati v singlete, zato ostanejo prosti spini.

nesklopljeni, oz. problem je enak kot za posamezne 1D verige. Velikost energijske reže je v izotropnem primeru ( $J_{\perp} = J_{\parallel}$ ) približno enaka  $\Delta \simeq 0.5J_{\perp}$ .

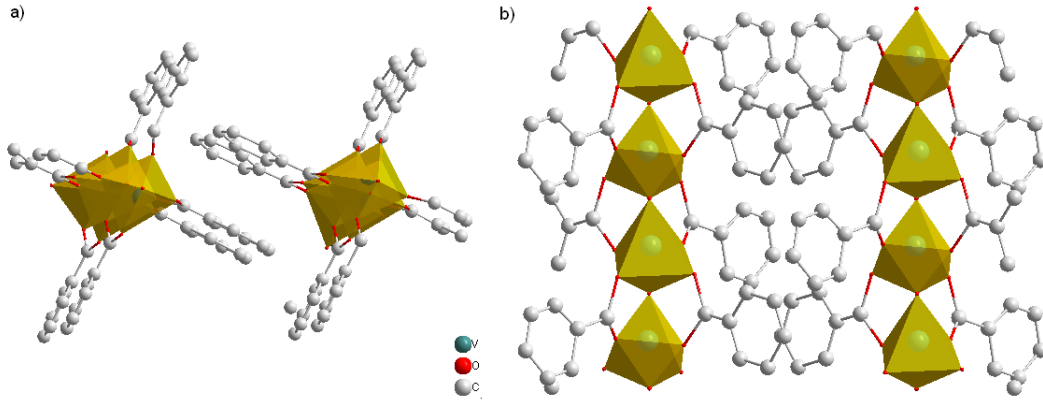
Singletna stanja razbije tudi dopiranje lestev z vrzeli. Vsaka vrzel uniči singletno stanje in s tem poveča skupno energijo, zato je energijsko ugodno, da se na lestvah z dvema nogama vrzeli ujamejo v vzdolžni smeri, kar poveča število singletov. Na podoben način bi se dalo izdelati superprevodno stanje, kjer potrebujemo mehanizem, ki povzroči privlak med delci in tako tvori Cooperjeve pare. Superprevodnost je bila na spinskih lestvah dejansko odkrita. Spojina  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , imenovana tudi [14-24-41] oz. telefonska številka s temperaturo sprehoda v superprevodno stanje  $T_c = 14\text{ K}$  pod pritiskom  $5\text{ GPa}$  [9].

## 4 Primeri enodimenzionalnih sistemov

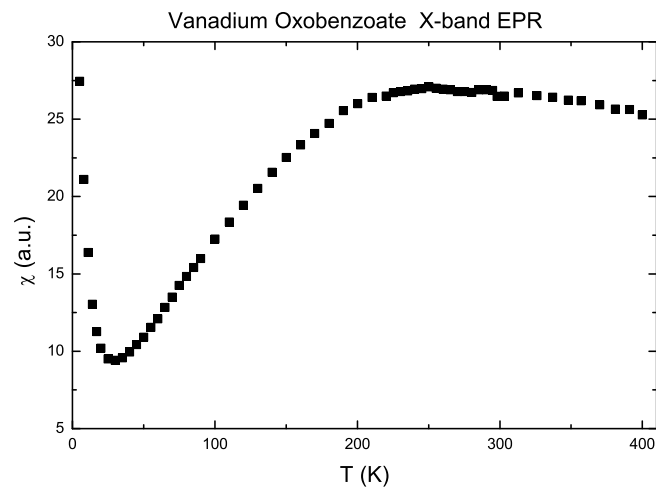
### 4.1 Vanadijev Oksobenzoat (VOB)

Dober primer enodimenzionalnih verig je Vanadijev Oksobenzoat,  $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ . Magnetni ioni  $\text{V}^{4+}$  imajo en nesparjen elektron v 3d-orbitalah, ki daje ionu spin  $S = 1/2$ .  $\text{V}^{4+}$  so med seboj povezani preko kisikovih ionov  $\text{O}^{2+}$  v 1D verigo, ki so iz štirih strani obdani z benzenovimi obroči (Slika 9). Med sabo so sklopljeni preko kisika s superizmenjalno interakcijo, kar privede do antiferomagnetne sklopitvene konstante ( $J < 0$ ). Verige so med seboj ločene z benzenovimi obroči ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), ki zaradi  $\pi$ -orbital in strukturnega nerada zavirajo izmenjevanje elektronov iz ene verige na drugo. Zaradi tega je superizmenjalna sklopitev med verigami zelo majhna, kar pomeni da lahko sistem obravnavamo enodimenzionalen do zelo nizkih temperatur.

Magnetna susceptibilnost VOB kaže tipično 1D obnašanje. Pod temperaturo  $\sim 200\text{ K}$  se susceptibilnost začne zmanjševati, kar nakazuje na AFM korelirane spine



Slika 9: Struktura Vanadijevega Oksobenzoata. a) Pogled vzdolž verig. b) Pogled pravokotno na verige.



Slika 10: Magnetna susceptibilnost VOB kot funkcija temperature.

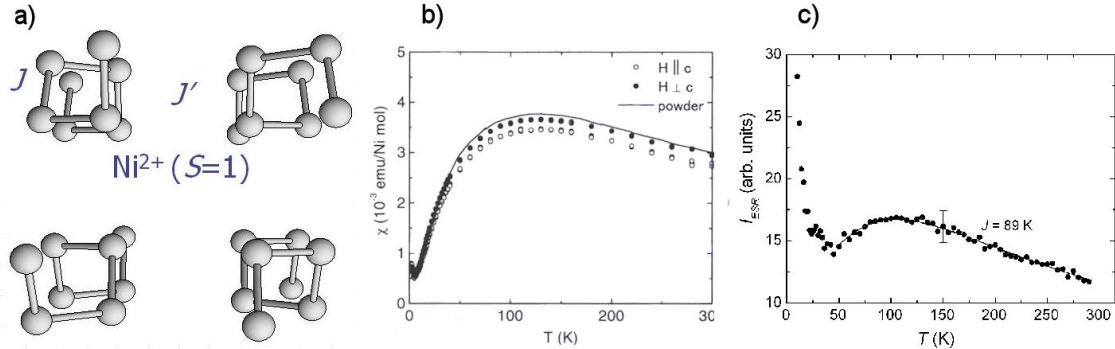
s sklopitvijo  $J/k_b \sim 200$  K. Za razliko od 3D sistemov pri 1D sistemih ni ostrega AFM prehoda, temveč susceptibilnost zaradi vzpostavljanja AFM korelacij počasi zavije navzdol. Kakor je značilno za mnoge 1D strukture ima spinska korelacije razpadajo potenčno, zaradi česar je spinska dinamika izrazite difuzivne narave. Pri nizkih temperaturah susceptibilnost ne pade na nič kot bi se zgodilo, če bi obstajala energijska reža, ampak se začne močno povečevati. Razlog za hitro naraščanje susceptibilnosti so prosti spini zaradi katerih susceptibilnost po Curie-ju divergira

$$\chi_C = C/T. \quad (6)$$

Prosti spini najverjetneje pri zaradi končne dolžine verig. Zaradi napak v strukturi se lahko verige V-O-V prekinajo in kadar ostane v verigi liho število  $V^{4+}$  ionov, je spin v osnovnem stanju enak  $S = 1/2$ .

## 4.2 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Primer Haldaneovega sistema je  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Magnetni ioni so  $\text{Ni}^{2+}$  z osmimi elektroni v 3d-orbitalah.  $\text{Ni}^{2+}$  je v oktaedričnem okolju s kristalnim poljem močnejšem od Coulonskega odboja med elektroni. Šest elektronov je sparjenih na  $t_{2g}$  orbitalah, preostala dva elektrona ostaneta nesparjena v  $e_g$  orbitalah, kar daje spin  $S = 1$ . Magnetni ioni so preko kisikov povezani s superizmenjalno interakcijo v vijačno verigo (Slika 11a), z sklopitveno konstanto vzdolž verige  $J/k_b = 96$  K, ter sklopitveno konstanto med verigami  $J'/k_b = 0.96$  K [10].



Slika 11: a) Struktura  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . b) Susceptibilnost nedopiranega vzorca. c) Susceptibilnost dopiranega vzorca.

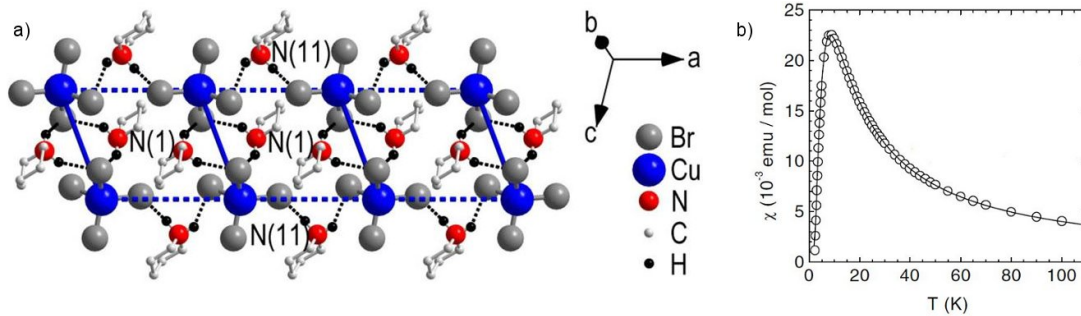
Haldaneove spinske verige imajo nemagnetno osnovno stanje in končno energijsko špranjo, zato bi morala susceptibilnost pri nizkih temperaturah eksponentno spustiti na nič (Slika 11b). Na grafu je opazen strm padec susceptibilnosti v bližini  $T = 0$  K, vendar tik pred koncem zavije krivulja navzgor. To je posledica magnetnih nečistoč v vzorcu, ki prisotne v zelo majhnih količinah, vendar imajo pri nizkih temperaturah zaradi Curiejevega značaja divergentno susceptibilnost (izraz 6). Zanimivost Haldaneovega sistema je tudi eksponentno razpadanje spinskih korelacij, kar ni tipično za 1D sisteme.

Z dopiranjem  $\text{Mg}^{2+}$  Haldaneovega sistema se susceptibilnost opazno spremeni (Slika 11c). V okolici dopandov se sprostijo spini  $S = 1/2$ , ki imajo pri temperaturah pod 50 K tipično Curie oz. Curie-Weissovo odvisnost.

## 4.3 $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$ (BPCB)

Primer  $S = 1/2$  Heisenbergovih antiferomagnetnih spinskih lestev je spojina BPCB. Magnetni ioni  $\text{Cu}^{2+}$  imajo devet elektronov v 3d-orbitalah. Osem elektronov je sparjenih v štirih orbitalah, eden pa ostane nesparjen in daje bakrovemu ionu spin  $S = 1/2$ . Bakrovi ioni so povezani med seboj preko mostu Br-N-Br in razporejeni v spinsko lestev z dvema nogama (Slika 12a). Spini so antiferomagnetno sklopljeni s superizmenjalno interakcijo v prečni smeri s sklopitveno konstanto  $J_p/k_b = 12.9$  K ter v 3.6-krat manjšo sklopitveno konstanto vzdolž lestve. Sklopitev s sosednjimi

lestvami je dovolj majhna ( $J/k_b = 20$  mK), da lahko sistem obravnavamo kot enodimenzionalna lestev [11]. Spini so prečno na lestev 3.6-krat močnejše sklopljeni kot v vzdolžni smeri, zato lahko sistem obravnavamo v limiti  $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ , kar pomeni, da je energijska reža med osnovnim in vzbujenim tripletnim stanjem znatna. Meritev magnetne susceptibilnosti BPCB kaže eksponentno padanje, ko gre temperatura proti nič (Slika 12b), kar je tipično za sisteme z energijsko režo.



Slika 12: a) Struktura BPCB. b) Magnetna susceptibilnost kot funkcija temperature [12].

Posebnost te spojine je ta, da lahko z zunanjim magnetnim poljem vplivamo na interakcijo med spinoni in s tem spreminjamo velikost energijske reže. V magnetnem polju  $H \simeq 9$  T energijska reža izgine, sistem pa preide v fazo, ki je opisljiva z modelom *Luttinger liquid* (LL). Tak model opisuje vrsto enodimenzionalnih sistemov od organskih prevodnikov, kvantnih žic, ogljikovih nanožičk, ultrahladnih atomov in AFM spinskih verig. LL model je popravek modela Fermijeve tekočine za enodimenzionalne magnetne sisteme. LL model obravnava spinsko dinamiko v 1D v obliki spinskih valov, za katere je med drugim značilna ločitev naboja in spina, potenčna odvisnost spinske korelacijske funkcije itd [11].

## 5 Zaključek

Magnetne lastnosti materialov so posledica interakcije med magnetnimi momenti v materialu. Med najbolj pomembnimi je izmenjalna interakcija, ki lahko povzroči feromagnetno in antiferomagnetno urejanje momentov. Poleg interakcije med momenti na njihovo obnašanje vpliva tudi število dimenzij v katerih so momenti med seboj sklopljeni. Na primer, pri Vanadijevem Oksobenzoatu lahko opazimo, da v enodimenzionalnih sistemih ni ostrega faznega prehoda, temveč se le počasi vzpostavljajo korelacije med spini pri dovolj nizkih temperaturah. Pri spinskih verigah so magnetne lastnosti močno odvisne tudi ali so posamezni vzbujena stanja s polštevilčnimi spini ali celoštevilčnimi spini, kar je povezano s fermionskimi oz. bozonskimi simetrijskimi lastnostmi. Pri antiferomagnetnimi verigami s celoštevilčnimi spini je nenavadno tudi osnovno stanje, ki je s končno energijsko špranjo ločen od vzbujenih stanj. Osnovno stanje opiše model valenčnih vezi, kjer se predpostavi da se celoštevilčni spin loči na dva polštevilčna, ki se s sosedi povežeta v singletne pare. Singletni pari se tvorijo tudi na enodimenzionalnih spinskih lestvah z dvema



nogama. Kadar so spini pravokotno na lestev močnejše sklopljeni kot vzporedno z njo, je med osnovnim stanjem in vzbujenimi stanji precejšnja energijska špranja. Dopiranje spinskih lestev z drugimi atomi doda v lestev vrzeli, ki lahko potujejo po lestvi in se uredijo v pare. Podoben mehanizem povzroči superprevodnost, ki so jo pri spinskih lestvah tudi pokazali. Enodimenzionalni magnetni sistemi zelo zanimivi, ker imajo mnogo različnih magnetnih faz, nenavadna osnovna stanja, po drugi strani pa so sistemi dovolj preprosti, da jih lahko modeliramo z enostavnimi teoretičnimi modeli.

## Literatura

- [1] Mikeska, H. J. in Kolezhuk, A. K. *Lecture Notes in Physics: Quantum Magnetism*. Springer Berlin / Heidelberg (2004).
- [2] Bethe, H., *Z. Phys.* 71, 205 (1931).
- [3] Kamihara, Y., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11), 3296 (2008).
- [4] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press (2001).
- [5] Mermin, N. D. in Wagner, H., *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133 (1966).
- [6] Berezinskii, V.L., *Sov. Phys. JETP* 32, 493 (1971).
- [7] Haldane, F. D. M. *Phys. Rev. Lett.* 50, 1153 (1983).
- [8] Affleck, I. et al. *Phys. Rev. Lett.* 59, 799 (1987).
- [9] Dagotto, E. *Rep. Prog. Phys.* 62, 1525 (1999).
- [10] Zorko, A. in Arčon, D. *Phys. Rev. B*. 65, 144449 (2002).
- [11] Klanjšek, M., et al. *Phys. Rev. Lett.* 101, 137207 (2008).
- [12] Watson et al. *Phys. Rev. Lett.* 86, 5168 (2001).