

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физических проблем им. П. Л. Капицы
Российской академии наук

На правах рукописи
УДК 538.955

Красникова Юлия Владимировна

**Экспериментальное исследование спиновой динамики магнетиков
типа “спиновая лестница”**

Специальность 01.04.09 —
физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н.
В. Н. Глазков

Москва 2020

Оглавление

Введение	1
Глава 1. Обзор ключевых понятий	8
1.1 Спиновые цепочки	8
1.2 Магнетики типа “спиновая лестница”	11
1.2.1 Основное состояние и спектр возбуждений магнетиков типа “спиновая лестница”	11
1.2.2 Спиновая лестница в магнитном поле	14
1.2.3 Эквивалентность гейзенберговской спиновой лестницы в сильном магнитном поле и XXZ-модели спиновой цепочки	20
1.2.4 Описание состояния спиновой лестницы выше первого критического поля в модели спиновой жидкости Томонаги-Латтинжера	22
1.2.5 Влияние анизотропных спин-спиновых взаимодействий на спектр возбуждений спиновой лестницы	26
1.3 Роль примесей в спин-щелевых магнетиках	29
Глава 2. Применение ЭПР-спектроскопии для изучения свойств магнетиков типа спиновая лестница	32
2.1 Элементы теории магнитного резонанса	32
2.2 Постановка эксперимента по ЭПР-спектроскопии	36
Глава 3. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (DIMPY) с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих	40
3.1 Кристаллическая структура и известные свойства DIMPY	40
3.2 ЭПР в DIMPY при низких температурах ($T < 20 \text{ K}$)	47
3.3 Тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений в DIMPY	50
3.4 Определение анизотропных параметров в DIMPY	52
3.5 Температурная зависимость полуширины линии ЭПР от 300 K до 450 мK	57
3.6 Поиск сигнала магнитного резонанса в DIMPY в высоких полях	60
3.7 Основные результаты главы	60

Глава 4. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница с

частичным замещением магнитных ионов немагнитными	61
4.1 Влияние немагнитного замещения на свойства спиновой лестницы DIMPY . .	61
4.2 Сравнение спектров ЭПР-поглощения в образцах чистого и немагнитно-разбавленного DIMPY	64
4.3 Модель взаимодействующих спиновых кластеров	67
4.4 Температурная зависимость полуширины линии ЭПР в диамагнитно-разбавленном DIMPY	71
4.5 Микроскопические модели спин-спиновой релаксации в диамагнитно-разбавленном магнетике типа спиновая лестница	74
4.5.1 “Высокотемпературный” предел $10\text{ K} < T < 77\text{ K}$	74
4.5.2 “Низкотемпературный” предел $T < 2\text{ K}$	79
4.6 Основные результаты	80

Глава 5. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница с

доминирующим взаимодействием на перекладинах	
$(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (ВРСВ)	81
5.1 Кристаллическая структура и известные свойства магнетика ВРСВ	81
5.2 Измерения спектров магнитного резонанса в ВРСВ	86
5.2.1 Сигнал ЭПР-поглощения в поле ниже первого критического	86
5.2.2 Сигнал резонансного поглощения в поле выше первого критического .	88
5.3 Возбуждения солитонного типа в ВРСВ	91
5.4 Качественная интерпретация солитонного возбуждения в ВРСВ	94
5.5 Основные результаты	96

Заключение	98
-----------------------------	-----------

Приложение А. Энергетические уровни и намагниченность

антиферромагнитного димера в присутствии анизотропных взаимодействий.	101
A.1 Учет симметричного анизотропного взаимодействия	103
A.2 Учет взаимодействия Дзялошинского-Мории	105
A.3 Учет знакопеременной составляющей g -тензора	106
A.4 Выводы	108

Список литературы	109
------------------------------------	------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

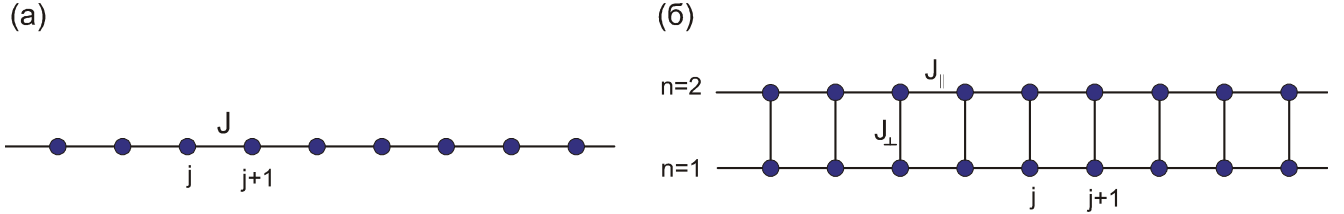


Рисунок: Модельные одномерные спиновые системы. (а) Модель однородной спиновой

цепочки, J – обменный интеграл. (б) Модель спиновой лестницы, $J_{\perp}$, $J_{\parallel}$ – обменные интегралы на перекладинах и направляющих спиновой лестницы соответственно.

Многочастичные квантовые системы давно вызывают интерес у специалистов в области физики конденсированного состояния вещества. Однако, решение задачи поиска основного состояния и спектра возбуждений для многочастичной системы является сложнейшей теоретической задачей. Эта задача может быть упрощена, если понизить пространственную размерность: вместо трёхмерных систем рассматривать двумерные или одномерные¹. Одномерные задачи долго оставались лишь теоретическими моделями (например, широко изучалась модель спиновой цепочки). В 1925 году Изингом была решена одномерная анизотропная модель, которая на сегодняшний день в литературе известна под его именем [1], а в 1931 году Бете сформулировал способ построения волновой функции основного состояния и возбуждений для изотропной гейзенберговской спиновой цепочки [2]. В 1966 году Мермин и Вагнер доказали в своей работе отсутствие дальнего порядка в одномерных и двумерных гейзенберговских спиновых системах при конечной температуре [3]. К тому моменту было уже известно, что основное состояние гейзенберговской антиферромагнитной спиновой цепочки неупорядоченно (традиционного магнитного порядка нет), среднее значение проекции спина на узле равно нулю $\langle S_j^{\alpha} \rangle = 0$, а спин-спиновая корреляционная функция $\langle S_j^{\alpha} S_{j+k}^{\alpha} \rangle \propto (-1)^k / k$ затухает степенным образом [2, 4, 5].

С начала 60-х годов XX века стали появляться экспериментальные работы (см., например, обзор [6]), посвященные изучению термодинамических и магнитных свойств

¹В то же время, описание трехмерных задач иногда оказывается в чем-то проще, так как допускается применение квазиклассического решения.

обнаруженных в то время квазиодномерных магнетиков. И только в 1972 году, благодаря методу неупругого рассеяния нейтронов, был экспериментально впервые измерен спектр спиновых возбуждений квазиодномерной системы для спиновой цепочки ионов Mn^{2+} в $(\text{CD}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (сокращенно обозначаемый ТММС) [7].

Помимо простых спиновых цепочек со временем стали изучать и одномерные системы с более сложной геометрией обменных связей, в том числе и системы, называемые “спиновыми лестницами”. Спиновыми лестницами называют системы из нескольких (n) параллельных цепочек, в которых соседние цепочки связаны друг с другом. Мы остановимся на свойствах спиновой лестницы, состоящих из двух ($n = 2$) цепочек. Изначально, интерес к спиновым лестницам возник в связи с исследованиями высокотемпературных сверхпроводников: в медьсодержащих ВТСП ионы меди формировали плоскости и лестничные структуры и обсуждалась возможная связь таких структур с формированием сверхпроводящего состояния [8–11]. В дальнейшем оказалось, что эти структуры представляют отдельный интерес как пример квантовых магнетиков [12].

У спиновой лестницы с двумя направляющими основное состояние синглетное и отсутствует дальний магнитный порядок. Энергетический спектр спиновой лестницы с четным количеством цепочек щелевой, в нем присутствуют “массивные” триплетные возбуждения, эти свойства качественно отличают спиновую лестницу от спиновой цепочки [9, 13]. Щель можно подавить магнитным полем, получающееся бесщелевое состояние одномерной системы описывается в рамках универсальной парадигмы жидкости Томонаги-Латтинжера (TLL модель), применимой для одномерных электронных и спиновых систем [14, 15]. При этом параметры модели Томонаги-Латтинжера оказываются зависящими от соотношения обменных интегралов, что позволяет находить среди спиновых лестниц с различным соотношением обменных интегралов реализации модели Томонаги-Латтинжера с притяжением и отталкиванием квазичастиц [16].

Несмотря на то, что прямой связи между свойствами спиновых лестниц и сверхпроводимостью не обнаружилось, есть еще одна задача, вызывающая интерес: в чем-то аналогично сверхпроводникам, оказалось, что введение примесей существенно влияет на магнитные свойства спиновой лестницы. В случае альтернированных и халдейновских спиновых цепочек и спиновых лестниц внесение примесей может привести как к индуцированному дальнему антиферромагнитному порядку, так и к формированию новых спиновых объектов вокруг примеси [11, 17].

Еще один важный, изученный в данной работе, вопрос связан с отсутствием в природе идеальных гейзенберговских магнетиков. В реальных магнетиках всегда присутствует

анизотропия спин-спиновых взаимодействий, связанная с дискретностью кристаллической решетки, анизотропия может существенно поменять спектр возбуждений в спиновой системе [18–21].

Физика одномерных систем является сравнительно молодой областью физики конденсированного состояния и по-прежнему вызывает как экспериментальный, так и теоретический интерес. Как правило, решение физической задачи в той или иной области имеет связь со смежной областью. На сегодняшний день изучение одномерных магнитных систем актуально в том числе из-за возможного построения новой вычислительной логики [22, 23]. Таким образом, изучение свойств магнитных систем расширяет знания о них и является ценным вкладом не только в фундаментальные задачи, но и прикладные. Благодаря разнообразию физических эффектов и своим особенностям спиновые лестницы стали отдельным классом одномерных спин-целевых магнетиков, изучению физических свойств характерных представителей этого класса магнетиков и посвящена данная работа.

Цель работы. Объекты исследования. Методы исследования.

Цель данной работы заключается в экспериментальном изучении спектра возбуждений и спиновой релаксации в магнетиках типа спиновая лестница с различным соотношением параметров обменного взаимодействия, а также в изучении влияния на спиновую динамику и спиновую релаксацию в этих системах анизотропных взаимодействий и контролируемого введения примесей.

Мы детально изучили два магнетика типа “спиновая лестница”. Изученные соединения являются недавно синтезированными металлоорганическими соединениями, в которых реализуется лестничная геометрия обменных связей: $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (сокращенно DIMPY²) и $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (сокращенно ВРСВ³). Это примеры спиновых лестниц с различными доминирующими обменными интегралами: у DIMPY доминирует взаимодействие вдоль направляющих (внутри цепочек, $J_{\parallel} \gg J_{\perp}$), у ВРСВ, наоборот, доминирует взаимодействие на перекладинах (между цепочками, $J_{\parallel} \ll J_{\perp}$) [24, 25]. Часть исследований относится к DIMPY с немагнитными примесями цинка $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Br}_4$.

²Установившееся в англоязычной литературе сокращение от химического наименования bis(2-3dimethylpyridinium)tetrabromocuprate(II).

³Установившееся в англоязычной литературе сокращение от химического наименования bis(piperidinium)tetrabromocuprate(II).

Методом изучения является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, эксперименты проводились в широком диапазоне частот (от 9 ГГц до 140 ГГц), температур (от 0.45 К до 300 К) и магнитных полей (до 12 Тл). ЭПР-спектроскопия обладает высоким энергетическим разрешением, что хорошо позволяет изучать влияние анизотропных спин-спиновых взаимодействий на спиновые возбуждения. Доступный уникальный диапазон частот и полей позволяет подробно изучать спиновую динамику низкоэнергетичных спиновых возбуждений, для которых становятся существенны различные тонкие эффекты.

Научная новизна.

В данной работе получены следующие новые результаты:

- обнаружена тонкая структура низкотемпературного ЭПР-спектра коллективных триплетных возбуждений в спиновой лестнице с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- показано по результатам анализа обнаруженной тонкой структуры спектра и высокотемпературной ширины линии ЭПР, что основной вклад в оба эти эффекта даёт однородное вдоль направляющих спиновой лестницы взаимодействие Дзялошинского-Мории
- обнаружен сигнал резонансного поглощения от парамагнитных кластеров, формирующихся в магнетике $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ при частичном замещении меди цинком
- обнаружен эффект подавления канала спиновой релаксации, связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории, при немагнитном разбавлении магнетика $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- обнаружена щелевая ветвь возбуждений в высокополевой фазе спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладинах $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- показано, что обнаруженная мода в магнетике $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ соответствует солитонным возбуждениям в модели жидкости Томонаги-Латтинжера.

Значимость.

Изучено влияние анизотропных спин-спиновых взаимодействий (в первую очередь – взаимодействия Дзялошинского-Мории) на спиновую релаксацию и спектр энергетических возбуждений в магнетиках типа “спиновая лестница”. Обнаружен новый вид возбуждений в высоких магнитных полях. Обнаружено нестандартное поведение спиновой релаксации при введении немагнитных примесей в спиновую систему.

Результаты работы показывают важность анизотропных спин-спиновых взаимодействий для точного понимания свойств спиновых систем и демонстрируют применимость модели жидкости Томонаги-Латтинжера к спиновым лестницам. Полученные данные расширяют представление о магнитных низкоразмерных системах и границах применимости одномерных моделей.

Апробация работы.

Результаты, изложенные в диссертации, были представлены на следующих конференциях, семинарах, симпозиумах:

- 57-ая научная конференция МФТИ (Москва, ноябрь 2014)
- XVIII Международная молодежная научная школа “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение” (Казань, октябрь 2015)
- 51-ая школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, март, 2017)
- Московский международный симпозиум по магнетизму MISM 2017 (Москва, июль 2017)
- 28-ая Международная конференция по физике низких температур LT 28 (Гётеборг, Швеция, август 2017)
- 60-ая научная конференция МФТИ (Москва, ноябрь 2017)
- Международный симпозиум по спиновым волнам Spin Waves 2018 (Санкт-Петербург, июнь 2018)
- 10-ая объединённая европейская конференция по магнетизму JEMS 2019 (Упсала, Швеция, август 2019)
- Европейская школа по магнетизму ESM 2019 (Брно, Чехия, 2019)

– Московский межинститутский семинар по магнетизму, ИФП им. П. Л. Капицы РАН
Изложенные в диссертационной работе результаты опубликованы в следующих рецензируемых научных журналах:

- V.N. Glazkov, M. Fayzullin, Yu.V. Krasnikova, G. Skoblin, D. Schmidiger, S. Muhlbauer, A. Zheludev

ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moria interaction

Phys. Rev. B. **92**, 184403 (2015)

- Yu.V. Krasnikova, V.N. Glazkov, M.A. Fayzullin, D. Schmidiger, K.Yu. Povarov, S. Galeski and A. Zheludev

Low temperature ESR in spin ladder $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$

J. Phys. CS **969**, 012113 (2018)

- Yu.V. Krasnikova, V.N. Glazkov, A. Ponomaryov, S.A. Zvyagin, K.Y. Povarov, S. Galeski, A. Zheludev

Electron spin resonance study of spin relaxation in the strong-leg spin ladder with nonmagnetic dilution

Phys. Rev. B. **100**, 144446 (2019)

- Yu. V. Krasnikova, S. C. Furuya, V. N. Glazkov, K. Yu. Povarov, D. Blosser, and A. Zheludev

Anisotropy-induced soliton excitation in magnetized strong-rung spin ladders

Phys. Rev. Lett. **125**, 027204 (2020)

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и одного приложения. Полный объём диссертации составляет 118 страниц, включая 63 рисунка и 5 таблиц. Список литературы содержит 105 источников.

Первая глава посвящена обзору, содержащему ряд ключевых вопросов и задач, обсуждающихся в контексте исследуемых соединений.

Вторая глава посвящена методике измерений.

Третья глава посвящена описанию серии ЭПР экспериментов в магнетике типа спиновая лестница $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ (сокращенно DIMPY) с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих. Экспериментальные результаты позволяют обнаружить

тонкую структуру спектра триплетных возбуждений и изучить спин-спиновую релаксацию в широком интервале температур от 0.45 К до 300 К.

В четвертой главе обсуждаются результаты ЭПР экспериментов в магнетике с частичным замещением магнитных ионов немагнитными $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Br}_4$. Обсуждается вопрос влияния введения примесей на спиновую релаксацию в этой системе.

В пятой главе рассматриваются ЭПР эксперименты в магнетике спиновая лестница $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (сокращенно ВРСВ) с доминирующим взаимодействием вдоль перекладин. Обсуждается обнаружение моды магнитного резонанса с целевой частотно-полевой зависимостью в полях выше поля закрытия спиновой щели и связь наблюдаемой резонансной моды с предсказаниями модели латтинжеровской жидкости.

Глава 1. Обзор ключевых понятий

1.1 Спиновые цепочки

В трехмерной спиновой системе с антиферромагнитным взаимодействием с понижением температуры при температуре Нееля T_N наступает дальний порядок. В одномерном случае роль квантовых флуктуаций оказывается настолько велика, что традиционного дальнего антиферромагнитного порядка не наступает даже при абсолютном нуле. Состояние отсутствия порядка в одномерных магнетиках относят к квантово-разупорядоченной фазе, а при наличии сильных ближних корреляций в системе – к спин-жидкостной фазе [14].

Задача об основном состоянии спиновой цепочки с гейзенберговским антиферромагнитным взаимодействием имеет решение, оно было предложено и описано в 1931 году Бете в своей работе [2]. В дальнейшем идею Бете стал развивать Хультен в 1938 году, им была найдена энергия основного состояния спиновой цепочки, а свойства основного состояния в 1952 году описал Андерсон [26]. С опорой на полученные к тому времени результаты, в 1962 году де Клуазо и Пирсэном был найден энергетический спектр спиновых волн в антиферромагнитной цепочке [27]. Боннер и Фишером в 1964 году были описаны теоретически теплоемкость, магнитная восприимчивость и намагниченность спиновой цепочки [28].

Несмотря на то, что существуют аналитически решенные задачи об основном состоянии одномерных магнитных систем, описание многочастичных квантовых систем по-прежнему является сложной задачей. В современной физике на практике часто применяются численные методы. Наиболее часто применяются методы Монте-Карло и DMRG¹ [29, 30]. Эти численные методы позволяют рассчитать энергетический спектр возбуждений, теплоемкость и намагниченность в спиновой системе. Для одномерных магнитных систем также применимы методы эффективной теории поля, например, метод бозонизации, позволяющий в том числе описать поведение спиновой системы в спин-жидкостной фазе [14, 31].

Рассмотрим свойства цепочки локализованных спинов $S = 1/2$. Для учета некоторых видов анизотропии спин-спиновых взаимодействий, гамильтониан этой системы можно записать в рамках XXZ модели:

$$\mathcal{H}_{\text{XXZ}} = J \sum_n \left(\mathbf{S}_n \mathbf{S}_{n+1} + (\Delta - 1) S_n^z S_{n+1}^z \right). \quad (1.1)$$

¹Density matrix renormalization group – ренормгруппа матрицы плотности.

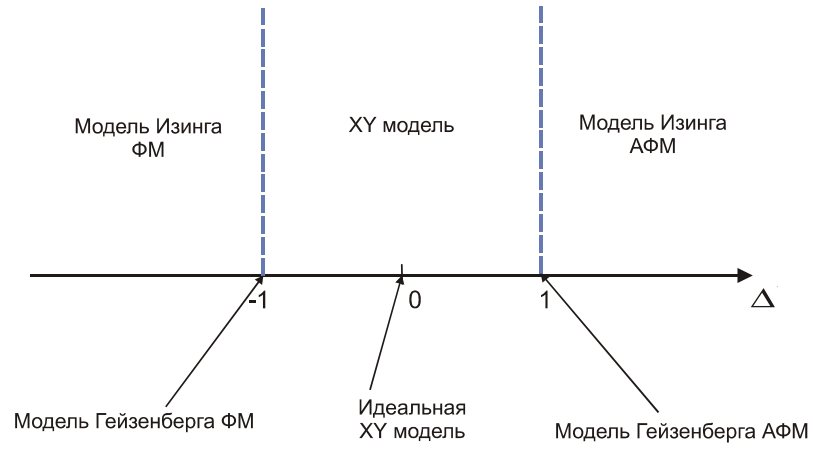


Рисунок 1.1 — Классификация пределов XXZ модели при различных значениях параметра Δ .

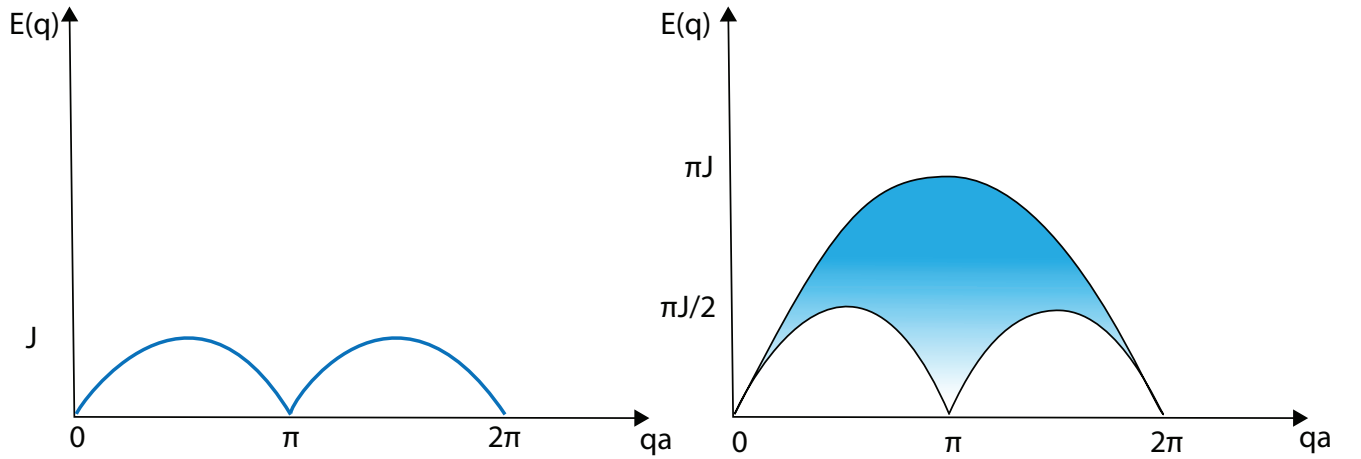


Рисунок 1.2 — Схематическое представление спектра возбуждений в однородной цепочке спинов $1/2$. Левая панель – магнитный спектр в предположении о существовании дальнего магнитного порядка. Правая панель – спектр возбуждений в гейзенберговской цепочке спинов.

Форма записи (1.1) позволяет объединить несколько моделей спин-спинового взаимодействия (см. рис. 1.1). Оказывается, что при $|\Delta| < 1$ и $|\Delta| > 1$ свойства спиновой цепочки в XXZ модели качественно совпадают со свойствами XY модели и модели Изинга, соответственно, а при $\Delta = 1$ гамильтониан (1.1) соответствует гейзенберговскому обменному взаимодействию. Мы будем в дальнейшем рассматривать только случай антиферромагнитного взаимодействия ($J > 0$).

В гейзенберговской модели ($\Delta = 1$) энергетический спектр спиновой цепочки содержит бесщелевой двухчастичный континуум (рис. 1.2). В сравнении со спектром традиционных

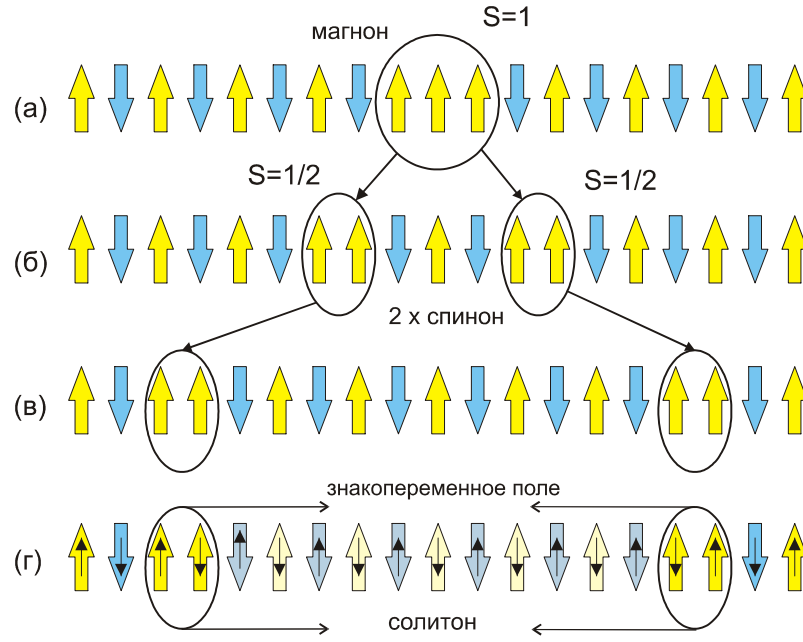


Рисунок 1.3 — Схематическое представление возбуждений в системе спинов $1/2$.

- (а) Схематическое представление создания возбуждения с $S = 1$ (магнона) в одномерной цепочке спинов $1/2$ в изинговском пределе $\Delta \gg 1$, переворот одного спина – создание возбуждения (магнона). (б) Схема распада магнона на два возбуждения типа доменных стенок (аналогия спинов в гейзенберговской цепочке), спин каждого возбуждения $S = 1/2$. (в) Схема свободного перемещения доменных стенок. (г) Формирование связанного состояния двух доменных стенок (солитона) при наличии в цепочке дополнительного знакопеременного поля.

спиновых волн $E(q) = J|\sin qa|$ (здесь q – волновой вектор), нижняя граница континуума $E(q) = (\pi/2)J|\sin qa|$ соответствует несколько большей жесткости спектра возбуждений. Экспериментально наблюдаемыми возбуждениями в гейзенберговской цепочке являются пары спинов. Бесщелевое поведение с континуумом возбуждений присутствует и в случае ХУ-модели ($\Delta = 0$) [12].

Спектр возбуждений спиновой цепочки и элементарные возбуждения спиновой цепочки являются необычными. Однако, их можно наглядно представить в изинговском пределе $\Delta \gg 1$. При $T = 0$ изинговская цепочка упорядочивается и ее основное состояние соответствует традиционному неелевскому порядку. С помощью поглощения фотона или рассеяния нейтрона можно произвести переворот одного из спинов. Такой переворот приводит к приросту в энергии на двух соседних связях со спинами (рис. 1.3 (а)). На рис. 1.3 (б) показано состояние, которое эквивалентно по энергии состоянию на рис. 1.3 (а), но при этом содержит два возбуждения. На языке элементарных возбуждений переход от одного возбуждения к двум рассматривается как распад магнона с $S = 1$ на два возбуждения с $S = 1/2$ (доменные

стенки). Если перемещать две доменные стенки вдоль цепочки (рис. 1.3 (в)) проигрыша или выигрыша по энергии не произойдет, так как такие возбуждения являются вырожденными по своему положению в цепочке. При учете слабого взаимодействия поперечных компонент спинов у доменных стенок появляется закон дисперсии, стенки рождаются только парами и в энергетическом спектре присутствует континуум возбуждений. В отличие от случаев гейзенберговской цепочки или цепочки в ХУ пределе, при $\Delta > 1$ в спектре возбуждений существует щель [12].

Если в спиновой цепочке есть анизотропное взаимодействие типа знакопеременного поля², то возможно возникновение связанного состояния двух спинов – солитона [32]. Формирование такого возбуждения в изинговском пределе показано на рис. 1.3 (г). При отдалении друг от друга доменных стенок возникает невыгодно сориентированный относительно знакопеременного поля промежуток, что приводит к притяжению доменных стенок и формированию связанного состояния.

1.2 Магнетики типа “спиновая лестница”

1.2.1 Основное состояние и спектр возбуждений магнетиков типа “спиновая лестница”

В магнетиках типа “спиновая лестница” присутствуют пары связанных спиновых цепочек [12]. Они получили свое название из-за геометрии обменных связей, напоминающих обычную садовую лесенку (рис.1.4).

Гамильтониан в модели взаимодействия ближайших соседей можно представить в виде:

$$\mathcal{H} = J_{\perp} \sum_j \mathbf{S}_{j,1} \mathbf{S}_{j,2} + J_{\parallel} \sum_{n=1,2} \sum_j \mathbf{S}_{j,n} \mathbf{S}_{j+1,n}, \quad (1.2)$$

$J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$ – обменные интегралы, описывающие гейзенберговское обменное взаимодействие вдоль и поперек цепочек в спиновой лестнице.

Важная особенность спиновых лестниц с двумя направляющими (цепочками) – присутствие щели³ в энергетическом спектре вне зависимости от соотношения обменных

²В англоязычной литературе – “staggered field”.

³Щель в энергетическом спектре спиновых лестниц присутствует только при четном количестве цепочек ее образующих.

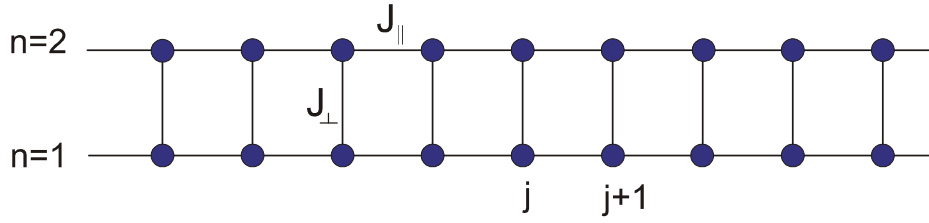


Рисунок 1.4 — Модель спиновой лестницы. $J_{\perp}$ и $J_{\parallel}$ — обменные интегралы, кружочками отмечены позиции магнитных ионов, $j, j+1$ — нумерация переключков, n — направляющих в спиновой лестнице.

интегралов [13]. Основное состояние спиновой лестницы является немагнитным синглетом, а возбужденные состояния — триплеты ($S = 1$), при этом спин-спиновая корреляционная функция имеет конечный корреляционный радиус и дальнего антиферромагнитного порядка не наступает вплоть до абсолютного нуля температуры.

Возбуждения спиновой лестницы могут быть дополнительно проклассифицированы по их чётности к перестановке направляющих спиновой лестницы. Так как такое преобразование не изменяет спиновую лестницу, то все состояния спиновой лестницы должны быть либо чётные, либо нечётные по отношению к такой перестановке. Пространственная чётность состояния связана с его полным спином: состояния с $S = 0$ — нечётные, с $S = 1$ — чётные. Основное состояние синглетное (нечётное), поэтому возбуждения с $S = 1$ называют несимметричным каналом возбуждений, а возбуждения с $S = 0$ — симметричным.

В пределе свободных спинов (для слабосвязанных цепочек) возбуждения обоих типов имеют одинаковый спектр. В пределе слабо связанных димеров делокализованное триплетное возбуждение является возбуждением по несимметричному каналу, а возбуждением по симметричному каналу является высоколежащее связанное состояние двух триплетных возбуждений на соседних переключках спиновой лестницы с полным спином $S = 0$. При произвольном соотношении обменных интегралов внутри спиновой лестницы (см. рис. 1.5) присутствуют оба типа возбуждений: и симметричный, и несимметричный. Примеры спектров возбуждений, вычисленных методом DMRG, в спиновой лестнице с различным соотношением обменных интегралов показаны на рис. 1.5.

Появление щели в спектре в предельных случаях доминирующего взаимодействия вдоль направляющих $J_{\perp} \ll J_{\parallel}$ или доминирующего взаимодействия на переключке $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ может быть объяснено качественно. В пределе слабо связанных димеров $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ возбуждением спиновой лестницы является делокализованное за счёт междимерного взаимодействия возбужденное состояние димера с полным спином $S = 1$. Щель в спектре при этом определя-

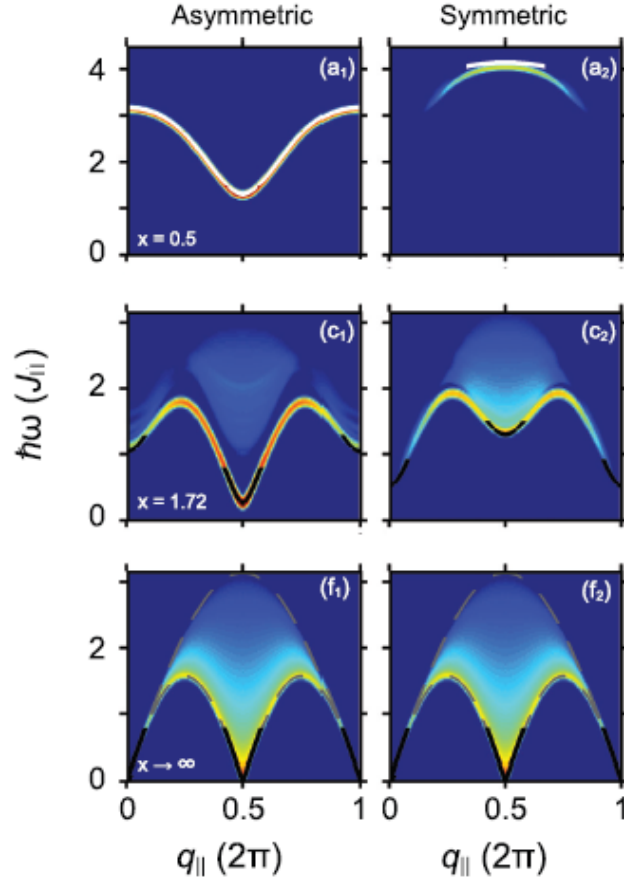


Рисунок 1.5 — Динамический структурный фактор для спиновой лестницы в зависимости от соотношения обменных интегралов $x = J_{\parallel}/J_{\perp}$, рассчитанный методом DMRG для двух каналов возбуждений: несимметричного ($q_{\perp} = \pi$, левый столбец) и симметричного ($q_{\perp} = 0$, правый столбец). Рисунок сделан на основе рисунка из работы [33].

ется в основном внутридимерным обменным интегралом. В пределе слабо связанных цепочек элементарным возбуждением оказывается связанное состояние спинов в соседних цепочках. Щель в спектре при этом имеет смысл минимальной энергии связанного состояния и определяется междцепочечным взаимодействием.

Большая часть известных магнетиков типа спиновая лестница содержат в себе органические комплексы, помогающие разделять лестничные подсистемы. За счет такого пространственного разделения достигается квазиодномерность, спиновые лестницы внутри соединения очень слабо взаимодействуют друг с другом по сравнению с основными обменными взаимодействиями внутри спиновой лестницы. Однако, есть и неорганические соединения в которых реализуются лестничные структуры. В таблице 1.1 приведен перечень некоторых известных спиновых лестниц.

Таблица 1.1 — Примеры соединений, в которых реализована модель спиновой лестницы с указанием величин обменных взаимодействий и энергетической щели. Соединения упорядочены в порядке уменьшения отношения $J_{\parallel}/J_{\perp}$. Заливкой выделены изученные в этой работе соединения.

Соединение	$J_{\parallel}$, мэВ	$J_{\perp}$, мэВ	$J_{\parallel}/J_{\perp}$	Δ , мэВ	Источники
DIMPY	1.82	0.79	2.3	0.32	[34]
SrCu ₂ O ₃	160	80	2	36	[35, 36]
Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	130	72	1.8	32.5	[37, 38]
La ₄ Sr ₁₀ Cu ₂₄ O ₄₁	186	124	1.5	26.4	[39]
BiCu ₂ PO ₆	6.9	6.2	1.1	2.9	[40]
DLCB	0.60	0.64	0.94	0.29	[41, 42]
Cu(Qnx)Br ₂	2.0	3.3	0.6	2.0	[43]
Cu(DEP)Br ₂	0.73	1.5	0.5	1.1	[44]
IPA-CuCl ₃	1.2	2.9	0.41	1.17	[45, 46]
BPCB	0.31	1.09	0.28	0.78	[47, 48]
C ₂₄ H ₃₃ N ₂ O ₆ S ₁₀ Ni	1.17	7.97	0.15	7.97	[49]
5(IAP) ₂ CuBr ₄ · H ₂ O	0.06	1.12	0.06	1.05	[50]

Магнетизм перечисленных в таблице соединений (за исключением молекулярного магнетика C₂₄H₃₃N₂O₆S₁₀Ni) объясняется наличием ионов меди Cu²⁺. У ионов меди на внешней d -оболочке имеется девять электронов, такая конфигурация приводит к суммарному спину иона $S = 1/2$. Обменное взаимодействие между ионами меди осуществляется по механизму косвенного обменного взаимодействия [51] через орбитали промежуточных немагнитных ионов O²⁻, Cl⁻ или Br⁻.

1.2.2 Спиновая лестница в магнитном поле

Вне зависимости от того, какое обменное взаимодействие доминирует: вдоль направляющих или на перекладинах, основным состоянием спиновой лестницы будет синглет. При приложении магнитного поля триплетный уровень расщепится по проекциям спина на три подуровня. Синглетное состояние остается состоянием с наименьшей энергией, вплоть до первого критического поля, величина которого определяется энергетической щелью $H_{c1} = \Delta/(g\mu_B)$. С дальнейшим повышением поля система начинает поляризоваться и во втором критическом поле становится полностью насыщенной, величина поля насыщения по порядку величины определяется наибольшим обменным интегралом в системе [52]. Пример

модельной зависимости намагниченности спиновой лестницы от приложенного поля показан на рис. 1.6. Для произвольных значений обменных интегралов она, как правило, находится численными методами.

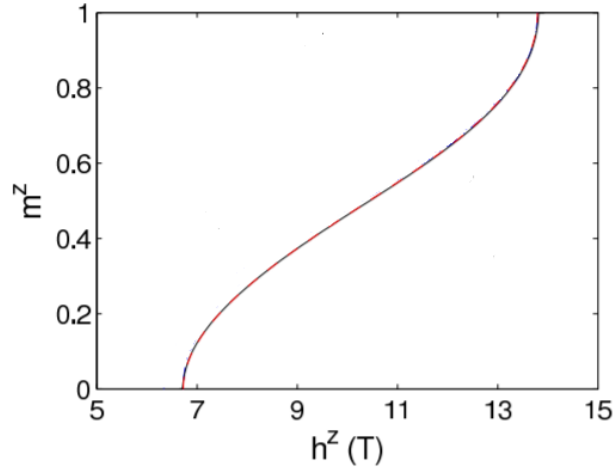


Рисунок 1.6 — Пример модельной зависимости намагниченности спиновой лестницы $((\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4)$ от магнитного поля. Кривая построена методом DMRG при $T = 0$ для значений обменных интегралов $J_\perp = 12.6$ К и $J_\parallel = 3.55$ К. Рисунок сделан на основе рисунка из работы [53].

Поведение спиновой лестницы в магнитном поле можно рассмотреть подробнее в рамках модели слабосвязанных димеров в пределе $J_\perp \gg J_\parallel$. Гамильтониан изолированного антиферромагнитного димера в магнитном поле:

$$\mathcal{H} = J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - g\mu_B\mathbf{H}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2), \mathbf{H}\parallel z \quad (1.3)$$

Подуровни такой системы будут задаваться полным спином и проекцией спина на направление поля. Энергия подуровней для всех возможных $|SS_z\rangle$:

$$\begin{aligned} |00\rangle : E &= -3/4J \\ |11\rangle : E &= 1/4J - g\mu_B H \\ |10\rangle : E &= 1/4J \\ |1-1\rangle : E &= 1/4J + g\mu_B H \end{aligned}$$

В такой системе в нулевом поле состояния с полным спином $S = 1$ и $S = 0$ разделены щелью величины J . В магнитном поле уровень $S = 1$ расщепляется на три подуровня

(рис. 1.8). Для одного димера в поле $J/(g\mu_B)$ происходит смена основного состояния – димер поляризуется (рис. 1.8).

Согласно распределению Гиббса, средняя намагниченность такой четырехуровневой системы:

$$\langle M \rangle = \frac{g\mu_B e^{g\mu_B H/T - \Delta/T} - g\mu_B e^{-g\mu_B H/T - \Delta/T}}{1 + e^{g\mu_B H/T - \Delta/T} + e^{-g\mu_B H/T - \Delta/T} + e^{-\Delta/T}} = \frac{2g\mu_B e^{-\Delta/T} \sinh(g\mu_B H/T)}{1 + e^{-\Delta/T} (1 + 2 \cosh(g\mu_B H/T))}$$

В пределе малого поля $\cosh(g\mu_B H/T) \approx 1$ и вид намагниченности несколько упрощается. График зависимости восприимчивости димера от температуры показан на рис. 1.7.

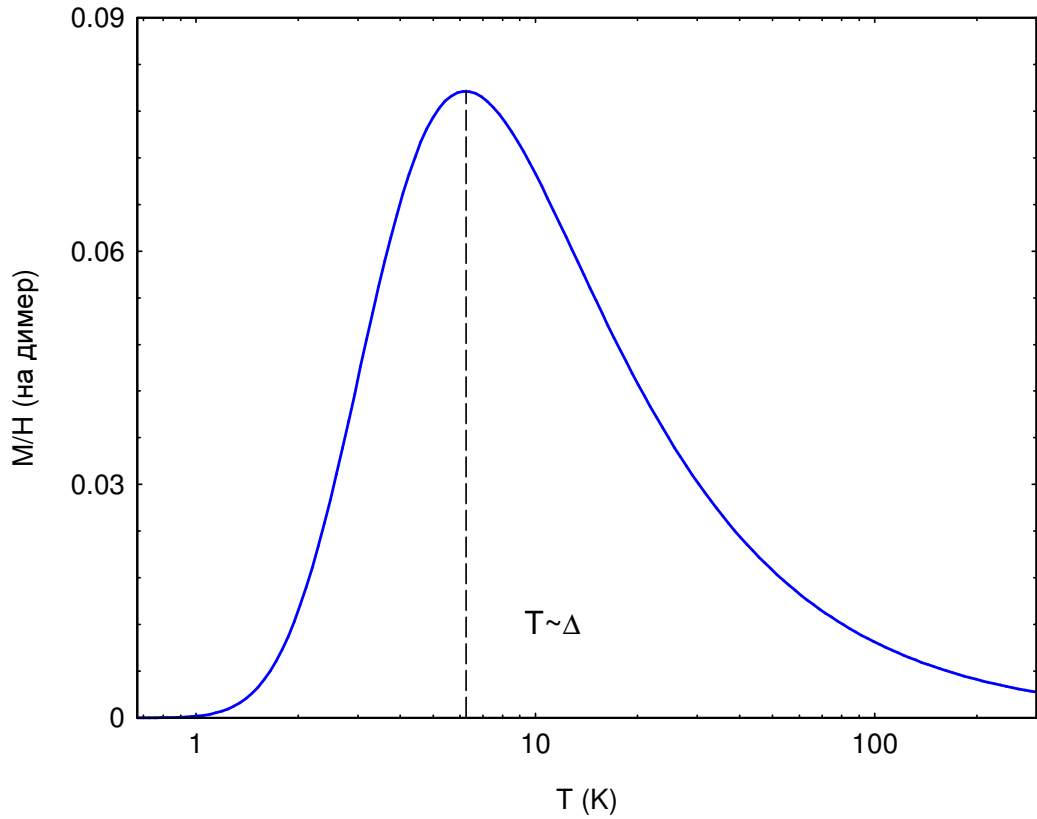


Рисунок 1.7 — Восприимчивость димера. Смоделирована для щели $\Delta = 10$ К и $g = 2$. Ось температуры в логарифмическом масштабе.

Учтем теперь взаимодействие димеров, в случае когда $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$, по теории возмущений.⁴ Волновые функции димера на j -ой позиции в спиновой лестнице:

$$\psi_{j,0} = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle_j - |\downarrow\uparrow\rangle_j}{\sqrt{2}} \quad (1.4)$$

$$\psi_{j,1,1} = |\uparrow\uparrow\rangle_j \quad (1.5)$$

⁴Все взаимодействия, если специально не оговорено, рассматриваются антиферромагнитными.

$$\psi_{j,1,-1} = |\downarrow\downarrow\rangle_j \quad (1.6)$$

$$\psi_{j,1,0} = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle_j + |\downarrow\uparrow\rangle_j}{\sqrt{2}} \quad (1.7)$$

Тогда волновая функция основного состояния системы невзаимодействующих димеров:

$$\Psi^{(0)} = \prod_j \psi_{j,0} \quad (1.8)$$

Возбуждение можно представить как наличие в системе поляризованного димера на позиции p , тогда волновая функция будет выглядеть следующим образом:

$$\Psi_{1,p}^{(1)} = \prod_{n=1}^{p-1} \psi_{n,0} |\uparrow\uparrow\rangle_p \prod_{p+1}^N \psi_{n,0} \quad (1.9)$$

Энергия этого состояния, отсчитанная от энергии основного состояния, равна $J_{\perp} - g\mu_B H$.

Роль возмущения будет играть взаимодействие между димерами:

$$\hat{V} = J_{\parallel} \sum_{n=1,2} \sum_j \mathbf{S}_{j,n} \mathbf{S}_{j+1,n} \quad (1.10)$$

Ищем решение для связанных димеров в виде блоховской волновой функции:

$$\Psi_1^{(1)}(\kappa) = \sum_p e^{i\kappa\alpha p} \psi_{1,p},$$

где α – расстояние между димерами. Отбрасывая в рамках первого порядка теории возмущений двухчастичные состояния, имеем:

$$\begin{aligned} \hat{V} \Psi_1^{(1)}(\kappa) &= \sum_p e^{i\kappa\alpha p} \hat{V} \psi_{1,p} = \frac{J_{\parallel}}{2} \sum_p e^{i\kappa\alpha p} (\psi_{1,p+1} + \psi_{1,p-1}) = \\ &= \frac{J_{\parallel}}{2} (e^{-i\kappa\alpha p} + e^{i\kappa\alpha p}) \Psi_1^{(1)}(\kappa) = J_{\parallel} \cos(\kappa\alpha) \Psi_1^{(1)}(\kappa) \end{aligned}$$

Тогда поправка первого порядка по энергии для возбужденного состояния $J_{\parallel} \cos(\kappa\alpha)$. Поправка первого порядка для основного состояния оказывается нулевой. Таким образом, возбуждения с $S_z = 1$ приобретают спектр с дисперсией вида:

$$E_1 = J_{\perp} + J_{\parallel} \cos(\kappa\alpha) - g\mu_B H \quad (1.11)$$

Аналогично можно показать, что для возбуждений с $S_z = 0$ и $S_z = -1$ закон дисперсии принимает вид $E_0 = J_{\perp} + J_{\parallel} \cos(\kappa\alpha)$ и $E_{-1} = J_{\perp} + J_{\parallel} \cos(\kappa\alpha) + g\mu_B H$, соответственно. Поле, в

котором энергия первого возбужденного подуровня обращается в нуль $E_1 = 0$, будет первым критическим полем. В рамках приближения слабосвязанных димеров это поле равно:

$$H_{c1} = (J_{\perp} - J_{\parallel})/(g\mu_B) \quad (1.12)$$

Величину второго критического поля – поля насыщения, можно определить, если начать рассмотрение с поля выше поля насыщения, где основное состояние полностью поляризованное:

$$\Psi^{(0)} = \prod_{n=1}^N \psi_{n,1,1} \quad (1.13)$$

Первым возбуждением является состояние, в котором один из димеров имеет спин $S = 0$:

$$\Psi_{0,p}^{(1)} = \prod_{n=1}^{p-1} \psi_{n,1,1} \left(\frac{|\uparrow\downarrow\rangle_j - |\downarrow\uparrow\rangle_j}{\sqrt{2}} \right)_p \prod_{p+1}^N \psi_{n,1,1} \quad (1.14)$$

Энергия такого возбуждения, отсчитанная от основного состояния, равна $g\mu_B H - J_{\perp}$. Формируя из этих волновых функций блоховскую и подействовав на нее оператором возмущения, получаем:

$$\begin{aligned} \hat{V}\Psi_0^{(1)}(\kappa) &= \sum_p e^{i\kappa\alpha p} \hat{V}\psi_{0,p} = J_{\parallel} \sum_k e^{i\kappa\alpha p} (\psi_{0,p+1} + \psi_{0,p-1} + (N/2)\psi_{0,p} - \psi_{0,p}) = \\ &= J_{\parallel} (e^{i\kappa\alpha} + e^{-i\kappa\alpha} + (N/2) - 1) \Psi_0^{(1)}(\kappa) = J_{\parallel} (\cos(\kappa\alpha) + (N/2) - 1) \Psi_0^{(1)}(\kappa), \end{aligned}$$

Под действием этого возмущения энергия основного состояния также увеличится на $(N/2)J_{\parallel}$.

В итоге, дисперсия возбуждения с $S = 0$ принимает вид:

$$E_0 = g\mu_B H - [J_{\perp} + J_{\parallel}(\cos(\kappa\alpha) - 1)] \quad (1.15)$$

Тогда значение поля насыщения, соответствующее обращению в нуль этой энергии (при $\kappa\alpha = \pi$):

$$H_{c2} = (J_{\perp} + 2J_{\parallel})/(g\mu_B) \quad (1.16)$$

Для системы с произвольным соотношением обменных интегралов $J_{\perp}$ и $J_{\parallel}$ для нахождения спектра возбуждений надо учитывать следующие порядки теории возмущений или применять численные методы. Схематически изменение энергетических уровней показано на верхней панели рис. 1.8. На нижней панели рис. 1.8 также схематически показано поведение намагниченности димера и системы слабосвязанных димеров в зависимости от магнитного поля, в случае димера присутствует критическое поле выше которого он полностью поляризован, в случае системы димеров поляризация происходит плавно в интервале полей от

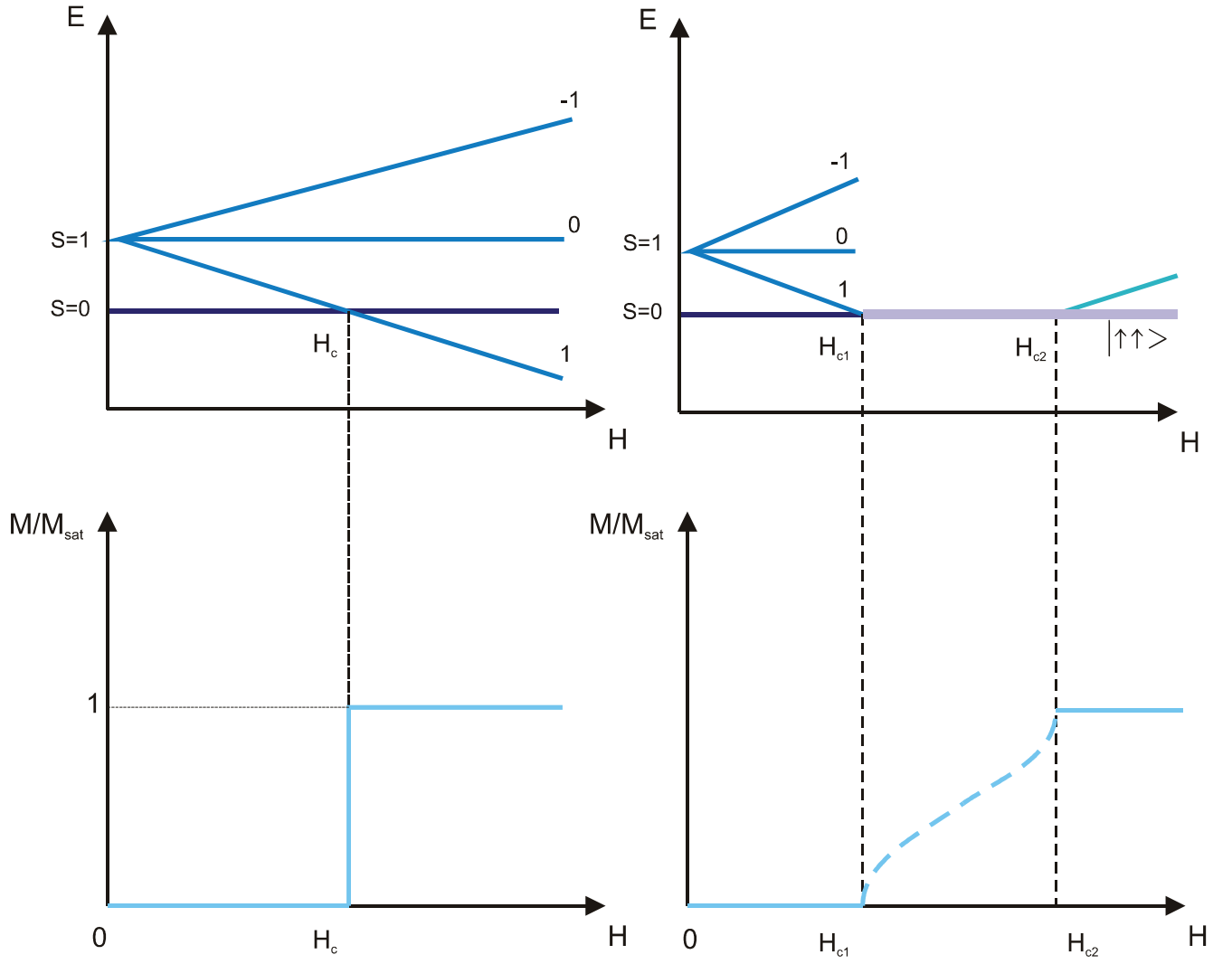


Рисунок 1.8 — Верхняя панель: схема расщепления энергетических уровней в магнитном поле. Левая часть – изолированный димер, правая – спиновая лестница, H_c – критическое поле для димера, H_{c1} – первое критическое поле и H_{c2} – второе критическое поле для спиновой лестницы. Нижняя панель: схема зависимости намагниченности от магнитного поля при $T = 0$. Левая часть – изолированный димер, правая – спиновая лестница. Пунктиром между H_{c1} и H_{c2} показано качественное поведение намагниченности от поля.

H_{c1} до H_{c2} и намагниченность растет выходя на значение насыщения к моменту достижения поля H_{c2} .

Дисперсия триплетных возбуждений влияет также на зависимость магнитной восприимчивости от температуры. Возьмем для оценки закон дисперсии вида $E = \Delta + A(ka)^2$, $A > 0$, проинтегрировав по k , можно получить намагниченность в низкотемпературном пределе:

$$\langle M \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mu_B g \left(e^{-g\mu_B H/T + (\Delta + A(ka)^2)/T} - e^{g\mu_B H/T + (\Delta + A(ka)^2)/T} \right) \frac{dk}{2\pi/a} \propto$$

$$\propto \frac{H}{T} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-A(ka)^2/T} dk \propto \frac{H}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx,$$

в итоге низкотемпературная восприимчивость:

$$\chi \propto \frac{e^{-\frac{\Delta}{T}}}{\sqrt{T}} \quad (1.17)$$

1.2.3 Эквивалентность гейзенберговской спиновой лестницы в сильном магнитном поле и XXZ-модели спиновой цепочки

Известно, что гамильтониан гейзенберговской спиновой лестницы в диапазоне полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ может быть преобразован в гамильтониан спиновой цепочки, описываемой XXZ моделью в эффективном поле [54]. Это отображение работает только в случае, когда в спиновой лестнице доминирует междоцепочечный обмен ($J_{\perp} \gg J_{\parallel}$).

Запишем гамильтониан для спиновой лестницы в магнитном поле:

$$\mathcal{H}_{\text{ladder}} = J_{\perp} \sum_{i,j} \mathbf{S}_{j,1} \cdot \mathbf{S}_{j,2} + J_{\parallel} \sum_{n=1,2} \sum_j \mathbf{S}_{j,n} \cdot \mathbf{S}_{j+1,n} - g\mu_B \sum_{n=1,2} \sum_j H S_{j,n}^z, \quad (1.18)$$

В модели слабосвязанных димеров критические поля H_{c1} и H_{c2} близки (см. (1.12) и (1.16)). В окрестности этих полей для отдельного димера подуровни $S = 1$ с $S_z = 1$ и $S = 0$ тоже оказываются близки (их энергии отличаются на малую величину $\sim J_{\parallel}$), а остальные подуровни $S = 1$ с $S_z = 0, -1$ лежат гораздо выше по энергии (рис. 1.8). Это позволяет в данных полях для описания низкоэнергетических свойств заменить димер двухуровневой системой, описываемой псевдоспином $T = 1/2$.

Соответствие между состоянием димера и проекциями псевдоспина на j -ой позиции выглядит следующим образом:

$$|\uparrow\uparrow\rangle_j = |11\rangle_j \iff \left| \frac{1}{2} \right\rangle_j \quad (1.19)$$

$$\frac{|\uparrow\downarrow\rangle_j - |\downarrow\uparrow\rangle_j}{\sqrt{2}} = |00\rangle_j \iff \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_j \quad (1.20)$$

Связь старых спиновых операторов с новыми псевдоспиновыми:

$$S_{j,n}^{\pm} = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2}} T_j^{\pm}, \quad (1.21)$$

$$S_{j,n}^z = \frac{1}{4}(1 + 2T_j^z) \quad (1.22)$$

Рассмотрим подробнее, как на языке спиновых операторов эта замена формально происходит. Возьмем отдельный димер на j -ой позиции, составленный из спинов направляющих спиновой лестницы $n = 1, 2$. В Таблице 1.2 показано соответствие действия операторов на спины.

Таблица 1.2 — Связь между спиновыми и псевдоспиновыми операторами. Обозначение Н.Е.С. (от Higher Energy States) соответствует вышележащим состояниям по энергии.

$ \uparrow\uparrow\rangle_j = 11\rangle_j$
$S_{j,n}^z \uparrow\uparrow\rangle_j = \uparrow\uparrow\rangle_j / 2 = 11\rangle_j / 2 = \frac{1}{4}(1 + 2T_j^z) \left \frac{1}{2} \right\rangle_j$
$S_{j,n}^+ \uparrow\uparrow\rangle_j = 0 = (-1)^n \frac{1}{\sqrt{2}} T_j^+ \left \frac{1}{2} \right\rangle_j$
$S_{j,n=1}^- \uparrow\uparrow\rangle_j = \downarrow\uparrow\rangle_j = (- 00\rangle_j + 10\rangle_j) / \sqrt{2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} T_j^- \left \frac{1}{2} \right\rangle_j + \text{H.E.S} \approx -\frac{1}{\sqrt{2}} T_j^- \left \frac{1}{2} \right\rangle_j$
$S_{j,n=2}^- \uparrow\uparrow\rangle_j = \uparrow\downarrow\rangle_j = (00\rangle_j + 10\rangle_j) / \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} T_j^- \left \frac{1}{2} \right\rangle_j + \text{H.E.S} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} T_j^- \left \frac{1}{2} \right\rangle_j$
$(\uparrow\downarrow\rangle_j - \downarrow\uparrow\rangle_j) / \sqrt{2} = 00\rangle_j$
$S_{j,n}^z [\uparrow\downarrow\rangle_j - \downarrow\uparrow\rangle_j] / \sqrt{2} = (-1)^{n+1} (\uparrow\downarrow\rangle_j + \downarrow\uparrow\rangle_j) / (2\sqrt{2}) = \text{H.E.S.} \approx 0 = \frac{1}{4}(1 + 2T_j^z) \left -\frac{1}{2} \right\rangle_j$
$S_{j,n}^+ ((\uparrow\downarrow\rangle_j - \downarrow\uparrow\rangle_j) / \sqrt{2}) = (-1)^n \uparrow\uparrow\rangle_j = (-1)^n 11\rangle_j = (-1)^n \frac{1}{\sqrt{2}} T_j^+ \left -\frac{1}{2} \right\rangle_j$
$S_{j,n}^- ((\uparrow\downarrow\rangle_j - \downarrow\uparrow\rangle_j) / \sqrt{2}) = (-1)^{n+1} \downarrow\downarrow\rangle_j = (-1)^{n+1} 1 - 1\rangle_j = \text{H.E.S.} \approx 0 = (-1)^n \frac{1}{\sqrt{2}} T_j^- \left -\frac{1}{2} \right\rangle_j$

После подстановки (1.21) и (1.22) в (1.18) из исходного гамильтониана спиновой лестницы получим гамильтониан XXZ цепочки псевдоспинов:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = J_{\perp} \sum_j (T_j^x T_{j+1}^x + T_j^y T_{j+1}^y + \Delta_z T_j^z T_{j+1}^z) - h_{\text{eff}} \sum_j T_j^z, \quad (1.23)$$

где $\Delta_z = 1/2$, $h_{\text{eff}} = g\mu_B H - J_{\perp} - \frac{1}{2}J_{\parallel} = g\mu_B(H - H^*)$. Таким образом, для спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладинах в интервале полей между значениями H_{c1} и H_{c2} можно перейти к более простой задаче об одномерной цепочке с сильной ХУ-анизотропией. При этом магнитное поле заменяется на эффективное поле, зануляющееся при значении $H^* = (J_{\perp} + \frac{1}{2}J_{\parallel}) / (g\mu_B) = (H_{c1} + H_{c2}) / 2$.

1.2.4 Описание состояния спиновой лестницы выше первого критического поля в модели спиновой жидкости Томонаги-Латтинжера

Как было показано в предыдущем разделе, в пределе $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ выше первого критического поля гамильтониан спиновой лестницы может быть отображен на гамильтониан цепочки XXZ типа. При этом щелевой спектр возбуждений спиновой лестницы сменится на бесщелевой спектр спиновой цепочки. Аналогичное преобразование спектра ожидается и для произвольного соотношения обменных интегралов. Для одномерных магнитных систем развит подход, основанный на представлении о латтинжеровской жидкости [14]. Латтинжера жидкость – аналог ферми-жидкости в одномерном случае. Теория многофермионной системы для одномерного случая была описана Латтинджером в 1963 году в работе [55].

Проиллюстрируем переход к ферми-операторам на примере XXZ цепочки, приведенные далее рассуждения следуют работе [12].

Спиновые операторы можно выразить через подчиняющиеся фермионной статистике операторы рождения и уничтожения при помощи преобразования Йордана-Вигнера:

$$S_n^+ = c_n^+ \exp\left(i\pi \sum_{p=1}^{n-1} c_p^+ c_p\right), \quad S_n^z = c_n^+ c_n - \frac{1}{2} \quad (1.24)$$

Используя выражения (1.24), гамильтониан XXZ модели можно переписать в виде:

$$\mathcal{H}_{XXZ} = J \sum_n \left[\frac{1}{2} (c_n^+ c_{n+1} + c_n c_{n+1}^+) + \Delta \left(c_n c_n^+ - \frac{1}{2} \right) \left(c_{n+1} c_{n+1}^+ - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (1.25)$$

Таким образом, задача о цепочке спинов превращается в задачу о движении незаряженных фермионов по одномерной цепочке. При $\Delta = 0$ это свободные фермионы, а в случае $\Delta \neq 0$ фермионы будут уже взаимодействующие. Полный спин исходной цепочки определяется числом этих фермионов.

Функция плотности этих фермионов может быть выражена через операторы рождения и уничтожения стандартным способом:

$$\rho(x) = c_x^+ c_x, \quad (1.26)$$

Эта же функция плотности может также выражаться и через бозевские операторы. Рассмотрим кратко переход к статистике Бозе. Введем функцию, по аналогии с задачами теории поля называемую в этой теории полем, эта функция по определению “нумерует” ферми-частицы и в точке нахождения n -ой частицы x_n : $\phi_l(x_n) = 2\pi n$. Если равномерно распределить частицы

со средней плотностью ρ_0 (тогда координата n -ой частицы $x_n = n/\rho_0$), то удовлетворяющей этому определению функцией является $\varphi_l^{(0)} = 2\pi\rho_0 x$. Удобно ввести поле $\varphi(x)$, описывающее отклонение от этого идеального порядка. Идея дальнейшего рассмотрения заключается в том, что эти отклонения длиннопериодные и тогда для поля φ можно будет перейти к пределу непрерывной среды. Функция плотности частиц $\rho(x) = \sum_n \delta(x - x_n)$ может быть выражена через поле φ_l , с учётом правил вычисления дельта-функции:

$$\rho(x) = \sum_n \nabla \varphi_l(x) \delta(\varphi_l(x) - 2\pi n) \quad (1.27)$$

Переходя теперь к фурье-представлению дельта-функций, получаем:

$$\rho(x) = \frac{\nabla \varphi_l(x)}{2\pi} \sum_p e^{ip\varphi_l(x)} \quad (1.28)$$

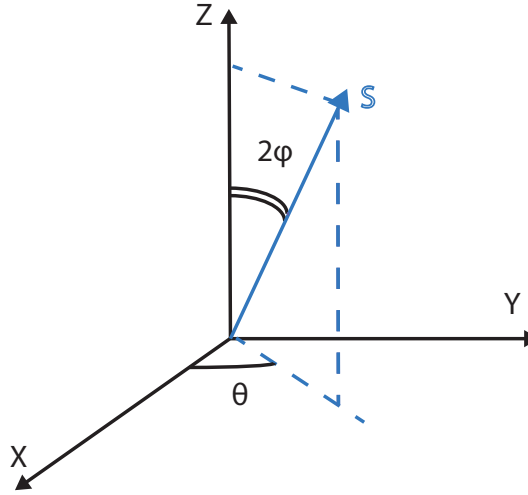


Рисунок 1.9 — Геометрическая интерпретация полей θ и φ . Рисунок на основе рисунка из работы [14].

Если усреднить плотность частиц на масштабах длины, больших по сравнению со средним расстоянием между частицами $1/\rho_0$, то в (1.2.4) усредняются все гармоники кроме $p = 0$:

$$\rho(x) \simeq \rho_0 - \frac{1}{\pi} \nabla \varphi, \quad (1.29)$$

В пределе непрерывной среды теперь можно написать оператор рождения бозона, также как это делается, например, в теории сверхтекучести:

$$\psi^+(x) = [\rho(x)]^{1/2} e^{-i\theta(x)}, \quad (1.30)$$

где θ — ещё одно поле, описывающее фазу волновой функции.

Связь⁵ спиновых операторов и полей θ и φ :

$$S_z(x) = -\frac{1}{\pi} \nabla \varphi(x) + \frac{(-1)^x}{\pi \alpha} \cos(2\varphi(x)), \quad (1.31)$$

$$S^+(x) = \frac{\exp(-i\theta(x))}{\sqrt{2\pi\alpha}} [(-1)^x + \cos(2\varphi(x))], \quad (1.32)$$

здесь координата x выражена в единицах межатомного расстояния, α – нормировочный параметр из теории⁶.

У полей θ и φ , при рассмотрении спина как классического, есть простая наглядная геометрическая интерпретация (см. рис. 1.9): эти поля описывают углы отклонения спинового вектора от осей координат [14].

В пределе безмассовых частиц гамильтониан латтинжеровской жидкости [14]:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \frac{v}{2\pi} \int dx \left(K(\nabla \theta)^2 + \frac{1}{K}(\nabla \varphi)^2 \right). \quad (1.33)$$

В гамильтониане член пропорциональный $(\nabla \theta)^2$ отвечает за кинетическую энергию квази-частиц, член вида $(\nabla \varphi)^2$ за взаимодействие квазичастиц, v – скорость возбуждений, K – безразмерный параметр. Оба параметра v и K зависят от величин взаимодействий в системе и для XXZ цепочки могут быть вычислены аналитически в отсутствие магнитного поля:

$$K = \frac{\pi}{2(\pi - \cos^{-1} \Delta)}, \quad v = \frac{J\pi \sqrt{1 - \Delta^2}}{2 \cos^{-1} \Delta} \quad (1.34)$$

Таким образом, оба параметра модели связаны с величинами обменных интегралов. Величина K также определяет взаимодействие квазичастиц: в случае $K > 1$ ($\Delta < 0$) фермионы притягиваются, а когда $K < 1$ ($\Delta > 0$) отталкиваются.

При применении этой теории к реальным магнетикам типа спиновая лестница возникает необходимость определить область параметров (полей и температур), в которой она применима. Слабое взаимодействие спиновых лестниц друг с другом с характерной величиной межлестничного обменного интеграла J' может приводить к возникновению в интервале полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ упорядоченной фазы при $T \lesssim \sqrt{JJ'}$. Однако ожидается [15], что при температурах больших температуры упорядочения, но меньших чем характерная величина внутрилестничного взаимодействия, поведение спиновой лестницы будет описываться моделью жидкости Томонаги-Латтинжера (рис. 1.10).

⁵Мы не будем в данной работе приводить все теоретические выкладки, для ознакомления можно обратиться к книге [14], где подробно изложено как феноменологическое приближение, так и более строгое математическое описание метода бозонизации.

⁶Параметр α в конечные ответы не входит.

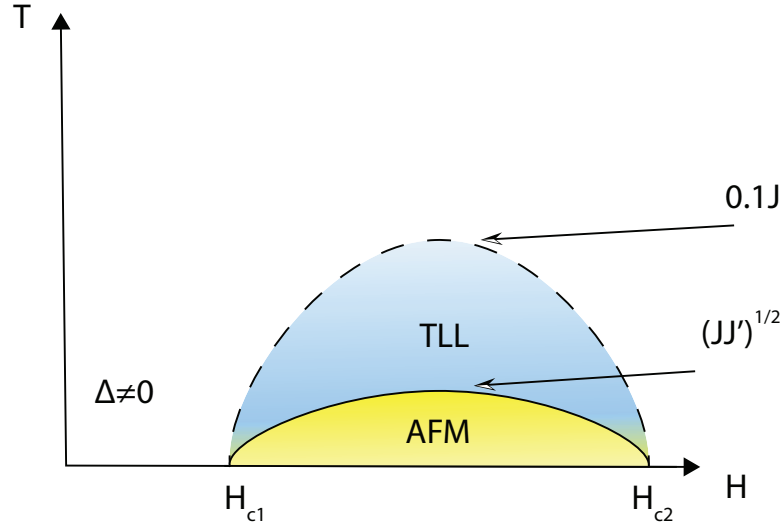


Рисунок 1.10 — Схематическая (HT) -диаграмма для спиновой лестницы, различный цвет областей отображает различные состояния спиновой лестницы. Желтая область — антиферромагнитно-упорядоченное состояние, голубая область — область соответствия модели жидкости Томонаги-Латтинжера. H_{c1} — первое критическое поле, H_{c2} — второе критическое поле. J — характерный масштаб внутрিলестничного обменного интеграла, J' — характерный масштаб межлестничного обменного интеграла.

У энергетического спектра латтинжеровской жидкости есть характерные черты: он линейный и бесщелевой. Один из способов экспериментально проверить описывается ли система в рамках модели латтинжеровской жидкости — измерить зависимость теплоемкости от температуры, известно, что на низких температурах она имеет линейную по температуре зависимость [56, 57]:

$$C(T) = \frac{\pi}{3} R \frac{k_B T}{\hbar v/a}, \quad (1.35)$$

где v — скорость квазичастиц, a — период одномерной цепочки, R — газовая постоянная.

Существует еще несколько альтернативных способов проверить работу модели латтинжеровской жидкости экспериментально: параметры латтинжеровской модели входят в величину времени релаксации в ЯМР-экспериментах [58, 59] и в динамический структурный фактор в опытах по неупругому рассеянию нейтронов [16, 48, 60, 61].

1.2.5 Влияние анизотропных спин-спиновых взаимодействий на спектр возбуждений спиновой лестницы

Гамильтониан спиновой лестницы с гейзенберговским взаимодействием (1.18) обладает симметрией к одновременному повороту всех спинов на произвольный угол. В силу этого триплетный уровень спиновой лестницы оказывается вырожден по проекции спина в нулевом поле. В реальных кристаллах симметрия понижена по сравнению с непрерывной симметрией гейзенберговского гамильтониана, возникающая анизотропия может приводить к полному или частичному снятию вырождения в нулевом поле, а также влиять на поведение энергетических уровней вблизи критического поля. В изучающихся в данной работе соединениях анизотропия достаточно слаба, поэтому в этом параграфе мы не будем обсуждать поведение спиновой системы вблизи критического поля (с этим вопросом можно ознакомиться, например, в работе [62]).

Независимо от микроскопической природы анизотропных взаимодействий, снятие вырождения триплетного уровня по проекции спина формально эквивалентно действию эффективного кристаллического поля на изолированный спин $S = 1$ [63]. В аксиальном случае этот эффект может быть описан гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H}_{eff} = CS_z^2 + g\mu_B \mathbf{H} \mathbf{S} \quad (1.36)$$

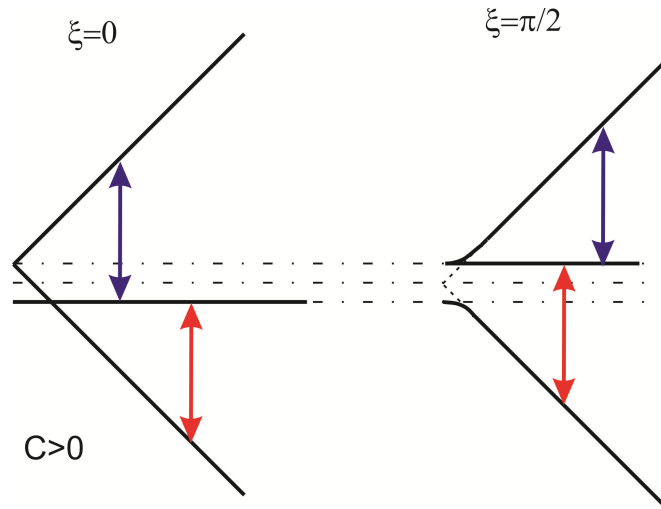


Рисунок 1.11 — Расщепление уровней спина $S = 1$ в кристаллическом поле. Слева представлен случай, когда магнитное поле приложено вдоль оси анизотропии, справа — перпендикулярно к оси анизотропии. Стрелками показаны разрешенные переходы с $\Delta S_z = \pm 1$.

Для $S = 1$ зависимость энергии спиновых подуровней от поля выражается аналитически, случаи когда $\vec{H} \parallel z$ и $\vec{H} \perp z$ показаны на рис. 1.11. В случае сильного магнитного поля $g\mu_B H \gg C$, поле становится осью квантования и в первом порядке теории возмущений эффективный гамильтониан может быть переписан в виде:

$$\mathcal{H}_{eff} = C_{eff} S_z^2 + g\mu_B \mathbf{H} \mathbf{S}, \quad C_{eff} = C(3 \cos^2 \xi - 1), \quad (1.37)$$

где ось z совпадает с направлением магнитного поля, ξ – угол между магнитным полем и осью анизотропии. Поля резонансного поглощения определяются условием:

$$\hbar\omega = g\mu_B H_{1,2} \pm C_{eff}, \quad (1.38)$$

возможные ЭПР-переходы показаны на рис. 1.11.

Рассмотрим на примере спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладинах ($J_\perp \gg J_\parallel$), какие микроскопические спин-спиновые взаимодействия могут приводить к появлению этого эффективного кристаллического поля. Анизотропные спин-спиновые взаимодействия традиционно разделяют на антисимметричное взаимодействие (взаимодействие Дзялошинского-Мории) и симметричное анизотропное взаимодействие (SAE) [64]:

$$\mathcal{H}_{anis} = \mathbf{D}[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] + \mathbf{S}_1 \mathbf{A} \mathbf{S}_2, \quad (1.39)$$

где $\mathbf{A}$ – симметричная матрица. Эти взаимодействия возникают из-за комбинации спин-орбитального взаимодействия на магнитных ионах и гейзенберговского обменного взаимодействия между ионами. Одновременно с ними возникает и анизотропия g -тензора. Обычно величины параметров различных анизотропных взаимодействий удовлетворяют оценке $D/J \simeq \delta g/g$ и $A/J \simeq (\delta g/g)^2$, где δg – типичное различие собственных значений g -тензора.

В спиновой лестнице анизотропные взаимодействия могут возникать и на направляющих, и на перекладинах. Оба изучаемых нами в этой работе соединения содержат центр инверсии на перекладине и трансляцию между перекладинами спиновой лестницы. Этот факт позволяет не рассматривать взаимодействие Дзялошинского-Мории и различия g -тензоров на перекладине спиновой лестницы. Влияние разных анизотропных вкладов на свойства изолированного димера обсуждается в Приложении А.

Рассмотрим в рамках теории возмущений задачу, в которой единственным междимерным взаимодействием является слабое по сравнению с внутридимерным обменным взаимодействием взаимодействие Дзялошинского-Мории. Как уже обсуждалось, в случае

$J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ основное состояние спиновой лестницы $\Psi^{(0)} = \prod_p \psi_{p0}$, где $\psi_{p0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle_p - |\downarrow\uparrow\rangle_p)$. Первое возбужденное является блоховской комбинацией функций вида:

$$\Psi_{n11}^{(1)} = \prod_{p=0}^{n-1} \psi_{p0} \cdot \Psi_n \cdot \prod_{p=n+1}^N \psi_{p0}, \quad (1.40)$$

где Ψ_n – возбужденный димер на позиции n , который можно представить в виде: $\psi_{n11} = |\uparrow\uparrow\rangle_n$ или $\psi_{n10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle_n + |\downarrow\uparrow\rangle_n)$.

Направление вектора Дзялошинского примем за ось z и направления векторов Дзялошинского на двух направляющих спиновой лестницы будем считать противоположным. Такой выбор ориентаций связан с тем, что в исследуемых далее магнетиках на перекладинах спиновой лестницы имеется центр инверсии, который налагает именно это ограничение на взаимную ориентацию векторов Дзялошинского. Рассматриваемое возмущение тогда принимает вид:

$$V = \frac{D}{2l} \sum_n [S_{1,n}^- S_{1,n+1}^+ - S_{1,n}^+ S_{1,n+1}^- - S_{2,n}^- S_{2,n+1}^+ + S_{2,n}^+ S_{2,n+1}^-] \quad (1.41)$$

Подеиствуем оператором возмущения на основное состояние и на состояние с одночастичным возбуждением:

$$V\Psi^{(0)} = 0 \quad (1.42)$$

$$V\Psi_{n10}^{(1)} = 0 \quad (1.43)$$

$$V\Psi_{n11}^{(1)} = \frac{D}{2l} (-\Psi_{n10;(n+1)11}^{(2)} + \Psi_{n10;(n-1)11}^{(2)}) \quad (1.44)$$

здесь $\Psi_{n10;m11}^{(2)}$ двухчастичное возбуждение: $S = 1, S^z = 0$ на n -ой перекладине и $S = 1, S^z = 1$ возбуждение на m -ой перекладине спиновой лестницы.

Таким образом, взаимодействие Дзялошинского-Мория смешивает $S^z = \pm 1$ одночастичные возбуждения с $S^z = \pm 1$ двухчастичными. Во втором порядке теории возмущений поправка к энергии одночастичного состояния получается $\delta E = -\frac{D^2}{2J_{\perp}}$ и уровни $S^z = \pm 1$ смещаются вниз. Поскольку этот сдвиг одинаков для $S^z = \pm 1$ уровней, то наличие слабого междимерного взаимодействия $J_{\parallel}$ не повлияет на величину расщепления.

Симметричная часть анизотропного взаимодействия для спиновой лестницы в простейшем аксиальном случае записывается в виде:

$$V = A_{\parallel} \sum_{n,j} S_{j,n}^z S_{j,n+1}^z + A_{\perp} \sum_n S_{1,n}^z S_{2,n}^z, \quad (1.45)$$

Если учитывать симметричное анизотропное взаимодействие на перекладине спиновой лестницы, то в первом порядке теории возмущений для $S^z = 0$ поправка по энергии для

одночастичных возбуждений получится равной $-\frac{1}{4}A_{\perp}$, а для $S^z = \pm 1$ поправка по энергии для возбуждений равна $+\frac{1}{4}A_{\perp}$. В случае присутствия симметричного анизотропного обменного взаимодействия на направляющих поправка по энергии появляется только во втором порядке теории возмущений. Таким образом, если симметричное анизотропное обменное взаимодействие присутствует на перекладинах спиновой лестницы, оно может дать сравнимый с взаимодействием Дзялошинского-Мории вклад в расщепление спиновых подуровней.

1.3 Роль примесей в спин-щелевых магнетиках

Существует два основных способа введения примеси в магнетик: замещение самого магнитного иона и замещение иона из окружения магнитного иона⁷. При замещении магнитного иона немагнитным ионом происходит “разрыв” сети обменных связей в месте расположения иона примеси. При замещении немагнитного иона, который участвует в образовании косвенной обменной связи, изменяется величина обменного интеграла на этой связи, и при сохранении целостности сети обменных связей в ней возникают случайно распределенные связи с разной величиной обменного интеграла. Это может приводить к формированию новых синглетных состояний или более экзотическое состояние бозе-стекла [65].

Нас в основном будет интересовать замещение магнитных ионов немагнитными. Рассмотрим поведение магнитных ионов около примеси на примере халдейновской цепочки спинов $S = 1$. Введение примеси приводит к разрывам цепочки и формированию эффективных спинов $S = 1/2$ на концах [11]. Теоретические расчеты средней величины спина на узле для халдейновской цепочки показаны на рис 1.12.

Внесение примесей в спин-щелевой магнетик также может привести к формированию новых объектов в виде кластеров в области примеси, которые могут обладать как целым $S = 1$ [67], так и полуцелым спином $S = 1/2$ [68]. Еще один интересный эффект, связанный с введением примеси – индуцированный примесями антиферромагнитный порядок, который наблюдался в спин-пайерлсовском магнетике CuGeO_3 [69, 70], в халдейновском магнетике $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [71] и в магнетике, состоящем из димеров TlCuCl_3 [72].

Рассмотрим механизм немагнитного замещения для спиновых лестниц. В качестве стартовой модели для упрощения возьмем случай когда димеры взаимодействуют слабо ($J_{\parallel} \ll J_{\perp}$). В этом случае при немагнитном замещении одного из спинов в димере остаётся

⁷В литературе для них часто встречаются термины “site doping” и “bond doping”, соответственно.

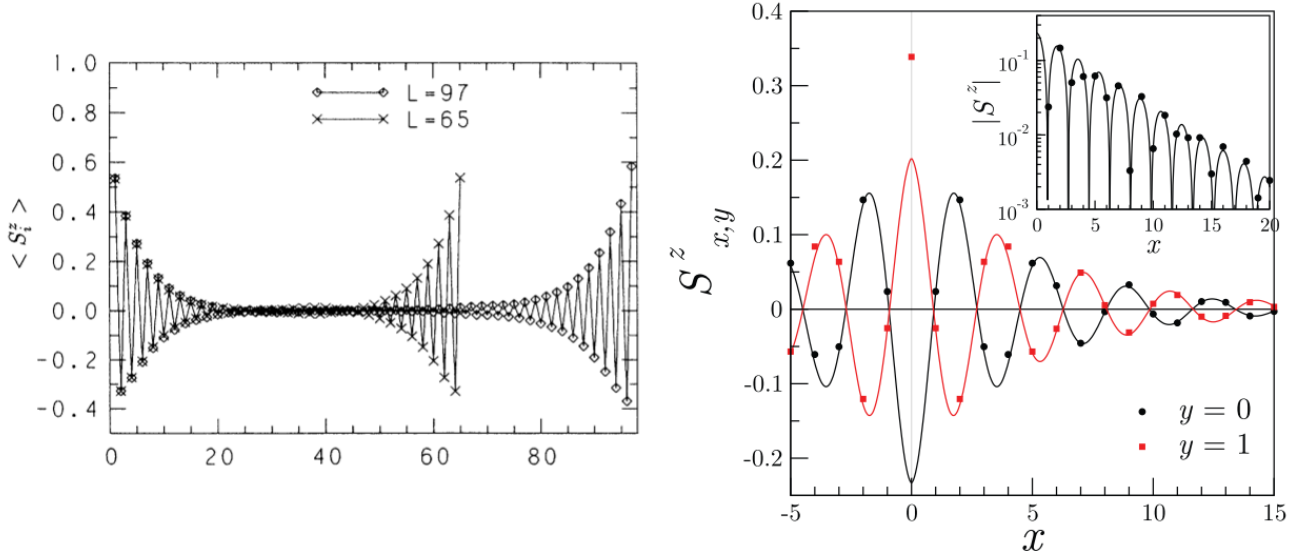


Рисунок 1.12 — Левая панель: средняя величина спина для халдейновской цепочки в зависимости от позиции спина в цепочке, расчет приведен для цепочек длиной в 97 и 65 спинов, расчет основан на методе Монте-Карло. Рисунок из работы [11]. Правая панель: средняя величина спина для спиновой лестницы с $J_\perp = J_\parallel$ в зависимости от позиции спина. Позиция (0,0) соответствует позиции примеси, расчет основан на методе DMRG. Рисунок из работы [17].

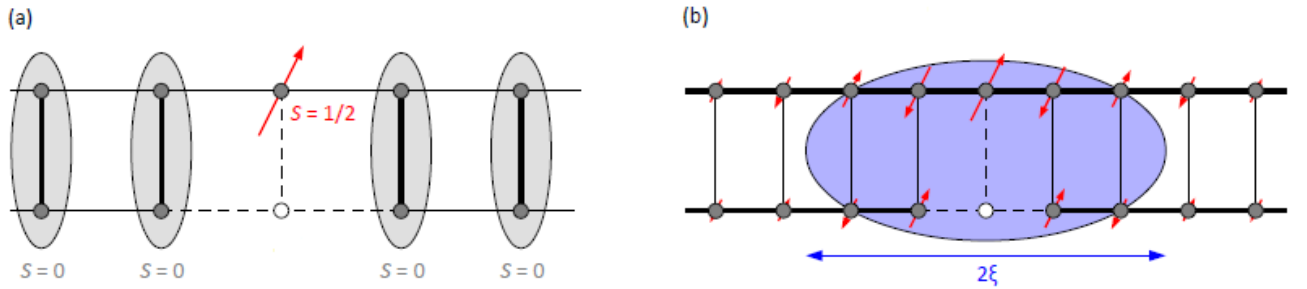


Рисунок 1.13 — Замещение магнитных ионов спиновой лестнице (позиции примеси отмечены белым). (a) Предел $J_\parallel \ll J_\perp$: формирование изолированных спинов $1/2$. (b) Предел $J_\parallel \gg J_\perp$: формирование спинового кластера, обозначен закрашенной областью. ξ – корреляционная длина. Рисунок сделан на основе рисунка из работы [66].

неспаренный спин $S = 1/2$, в случае несвязанных димеров это приведёт к образованию свободного локализованного спина $S = 1/2$. Такое замещение схематично показано на рис. 1.13. Если перейти к ситуации, когда димеры взаимодействуют существенно ($J_\parallel \sim J_\perp$), влиянием неспаренного спина на окружение пренебрегать нельзя. В работе [17] была численно решена задача о таком замещении для случая $J_\parallel = J_\perp$, результат показан на рис. 1.12. Спин $1/2$ “размазывается” в окрестности примеси, при этом в состоянии с зафиксированной проекцией полного спина наблюдается экспоненциальное затухание средней проекции спина на узле

при удалении от позиции примеси. Характерный масштаб затухания связан с корреляционной длиной ξ : $\langle S_{x,y}^z \rangle = C(-1)^{x+y+1}e^{-x/\xi}$. Представленная микроскопическая модель позволяет рассчитать эффективное взаимодействие формирующихся в спиновой лестнице кластеров с суммарным спином $1/2$. Модель формирования такого кластера показана на рис. 1.13.

Глава 2. Применение ЭПР-спектроскопии для изучения свойств магнетиков типа спиновая лестница

Мы использовали метод ЭПР-спектроскопии для изучения особенностей энергетического спектра магнетиков типа спиновая лестница, процессов спин-спиновой релаксации, влияния примесей и магнитного поля на эти свойства. Метод ЭПР позволяет также изучать эффекты, связанные с вымерзанием триплетных возбуждений, которые в исследуемых соединениях начинают проявляться только при температурах ниже 10 К.

В первой части главы приводится краткий обзор теоретических сведений, необходимых для интерпретации наблюдаемых результатов. Во второй части описана методика эксперимента, учитывающая специфику изучаемых систем: необходимость изучения спектров резонансного поглощения от очень низких ($T < 1$ К) температур до комнатной температуры и в достаточно сильных магнитных полях (вплоть до 12 Тл).

2.1 Элементы теории магнитного резонанса

Электронный парамагнитный резонанс является распространенным спектрометрическим методом¹, однако он позволяет не только получать информацию об ионах в соединениях, но и изучать магнитные свойства и коллективную спиновую динамику в магнетиках.

Рассмотрим явление резонансного поглощения на примере изолированного спина $1/2$ в магнитном поле. Гамильтониан такой системы описывается зеемановским взаимодействием:

$$\mathcal{H}_Z = -g\mu_B \mathbf{H} \mathbf{S} \quad (2.1)$$

В системе присутствуют два состояния $|1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$, соответствующие разным проекциям спина на направление магнитного поля. Разность энергии этих состояний составляет $g\mu_B H$, где H – величина постоянного магнитного поля, приложенного к системе. Если к такой системе приложить переменное магнитное поле частоты ν , поляризованное поперечно постоянному магнитному полю в системе будут возможны резонансные переходы при условии $g\mu_B H = h\nu$. Этот эффект лежит в основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

¹Этот метод впервые был открыт Е. К. Завойским [73, 74].

В системе из N_0 невзаимодействующих спинов при конечной температуре, мощность поглощения будет пропорциональна разности заселенностей уровней:

$$\Delta n = N_0 \tanh \frac{g\mu_B H}{2T} \quad (2.2)$$

Взаимодействие с поперечным переменным полем можно записать в виде:

$$V = g\mu_B \mathcal{A} S_x \cos(\omega t) = F \cos(\omega t), \quad (2.3)$$

где $\mathcal{A}$ – амплитуда переменного магнитного поля, $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота.

Согласно золотому правилу Ферми вероятность перехода в единицу времени:

$$p \propto |\langle -1/2 | F | 1/2 \rangle|^2 \quad (2.4)$$

Тогда поглощаемая мощность с учетом вероятности перехода (2.4):

$$P \propto \left(\frac{N_0}{h}\right) \cdot \tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2T}\right) \cdot (g_0\mu_B \mathcal{A})^2 |\langle -1/2 | S_x | 1/2 \rangle|^2 \quad (2.5)$$

Важно отметить, что золотое правило Ферми $p_{ij} \propto |\langle i | S_x | j \rangle|^2$ определяет не только вероятность перехода между уровнями i и j , но и устанавливает правила отбора $\Delta S_z = \pm 1$. Это значит, что i и j должны входить в один спиновый мультиплет. В частности, это означает, что в обменном приближении в спин-щелевом магнетике возможны переходы только внутритриплетные переходы под действием переменного электромагнитного поля.

С другой стороны, поглощаемая мощность связана с мнимой частью восприимчивости:

$$P \propto \mathcal{A}^2 \chi'' \quad (2.6)$$

Таким образом в эксперименте по спектроскопии магнитного резонанса измеряется высокочастотная восприимчивость к однородному, как правило, поперечно-поляризованному полю.

Динамические и статические свойства спиновой системы определяются динамическим структурным фактором [75]:

$$\mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle S_\alpha(\mathbf{k}, 0) S_\beta(-\mathbf{k}, t) \rangle \exp(-i\omega t), \quad (2.7)$$

где $\langle S_\alpha(\mathbf{k}, 0) S_\beta(-\mathbf{k}, t) \rangle$ – корреляционная функция. В частности, динамический структурный фактор является величиной, измеряемой в опытах по неупругому рассеянию нейтронов. Согласно флуктуационно-диссипативной теореме динамический структурный фактор связан с мнимой частью восприимчивости следующим образом [75]:

$$\chi''_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi}{V} [1 - \exp(-\hbar/T)] \mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.8)$$

Так как длина волны электромагнитного излучения, используемого в спектроскопии магнитного резонанса, много больше межатомного расстояния, то в эксперименте изучаются однородные колебания спиновой системы, то есть возбуждения с $k = 0$. При этом измеряемое резонансное поглощение связано со структурным фактором нейтронного рассеяния при $k = 0$, что позволяет непосредственно сопоставлять результаты этих двух спектроскопических методов. Преимуществом методики магнитного резонанса является более высокое энергетическое разрешение: рутинная чувствительность ЭПР-спектроскопии порядка 1 ГГц соответствует отличию энергии спиновых возбуждений около 5 мкэВ, недостижимой в опытах по неупругому рассеянию нейтронов.

Измеряемая в ЭПР эксперименте мнимая часть восприимчивости может быть связана со статической восприимчивостью при помощи соотношения Крамерса-Кронига [76]:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (2.9)$$

Соотношение (2.9) для парамагнетика, где частота пропорциональна магнитному полю, можно переписать в виде:

$$\chi'(0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(H)}{H} dH. \quad (2.10)$$

Для узкой линии интегральная интенсивность поглощения пропорциональна статической восприимчивости образца. Это позволяет осуществлять калибровку ЭПР-поглощения в абсолютных единицах и, в частности, определять концентрацию парамагнитных центров. При этом преимуществом метода ЭПР является возможность различить разные центры по их резонансному полю или структуре спектра поглощения.

Для изолированного спина резонансное поглощения возникает при строгом выполнении условия $h\nu = g\mu_B H$, ожидаемый сигнал поглощения в зависимости от магнитного поля будет представлять собой дельта-функцию и будет иметь нулевую ширину. Взаимодействия в спиновой системе приводят к размытию энергетических уровней и их наличие проявляется как уширение линии поглощения. При наличии сильного гейзенберговского взаимодействия линия поглощения описывается лоренцевой функцией [63]. С учетом разложения линейно-поляризованного переменного поля на две циркулярно-поляризованные гармоники, наблюдаемая в ЭПР-эксперименте зависимость мнимой части восприимчивости от магнитного поля тогда описывается зависимостью вида:

$$\chi''(H) \propto \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H}\right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{H + H_{res}}{\Delta H}\right)^2}, \quad (2.11)$$

где H_{res} – поле резонансного поглощения, а ΔH – полуширина линии поглощения на полувысоте.

В высокотемпературном пределе, при $T \gg J, g\mu_B H$, работает теория моментов Ван-Флека [63], n -й момент формы линии $f(\omega)$ относительно резонансной частоты ω_0 определяется формулой:

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega, \quad (2.12)$$

Моменты линии поглощения могут быть выражены через гамильтониан спиновой системы [63]:

$$M_2 = \frac{\langle [\mathcal{H}_{anis}, S^+] [S^-, \mathcal{H}_{anis}] \rangle}{h^2 \langle S^+ S^- \rangle}, \quad (2.13)$$

$$M_4 = \frac{\langle [\mathcal{H}_{ex}, [\mathcal{H}_{anis}, S^+] [S^-, \mathcal{H}_{anis}], \mathcal{H}_{ex}] \rangle}{h^4 \langle S^+ S^- \rangle}, \quad (2.14)$$

где угловые скобки означают термодинамическое усреднение.

В нашем случае форма линии поглощения лоренцева. Однако, для линии лоренцевой формы четвертый момент ((2.12)) расходится, это говорит о том, что в реальности на крыльях линии поглощение спадает быстрее чем степенным образом. Для учета этого факта интегрирование для моментов производится в некоторой окрестности экстремума от $(\omega_0 - \delta)$ до $(\omega_0 + \delta)$. Ширина линии выражается таким образом, чтобы параметр обрезания δ сократился:

$$\Delta H = C \left(\frac{M_2^3}{M_4} \right)^{1/2}, \quad (2.15)$$

где коэффициент $C \simeq 1$ зависит от конкретного выбора модели обрезания крыльев спектра.

Соотношения (2.13)-(2.14) включают в себя термодинамические средние, которые удобны для расчета в высокотемпературном пределе $T \gg J, g\mu_B H$. Анализ высокотемпературной ширины линии ЭПР-поглощения позволяет определить параметры анизотропных спин-спиновых взаимодействий, участвующих в механизме уширения линии ЭПР.

В низкоразмерных системах имеется широкий интервал температур от $T \sim J$ до $T \ll J$, когда спин-спиновые корреляции уже существенны, но упорядочение не наступает. Общей теории анализа ширины линии ЭПР при таких температурах нет, но есть несколько подходов для частных случаев: работа Ошикавы и Аффлека для одномерных систем [77], работа Фуруи для спиновых лестниц [78] и высокотемпературное разложение описанное в работах [79] и [80].

Таким образом, измерение спектра резонансного поглощения позволяет определить поле резонансного поглощения, связанное с разностью энергии определенных спиновых

подуровней исследуемой системы, интенсивность резонансного поглощения, которая для парамагнетика пропорциональна статической восприимчивости, и полуширину линии ЭПР, связанную с различными спин-спиновыми взаимодействиями.

2.2 Постановка эксперимента по ЭПР-спектроскопии

Основная часть экспериментов была выполнена в лаборатории группы изучения спиновой динамики ИФП РАН. Использовались криостат с откачкой паров гелия-4 с минимальной температурой 1.5 К и криостат с откачкой паров гелия-3 с минимальной температурой 0.4 К. Эти криостаты укомплектованы сверхпроводящими соленоидами с максимальным магнитным полем 8-12 Тл.

Дополнительно измерения при азотной температуре и выше выполнялись в лаборатории группы изучения многослойных магнитных систем ИФП РАН. В этих опытах использовался поворотный водоохлаждаемый магнит с максимальным полем 1.2 Тл.

Точные измерения угловых и температурных зависимостей ширины линии ЭПР в серии образцов DIMPY с диамагнитным разбавлением цинком были выполнены на спектрометре BRUKER ELEXYS E500 в лаборатории высоких магнитных полей (HDL-EMFL) в Дрездене.

На рис. 2.1 показана схема эксперимента по измерению ЭПР-поглощения, использовавшаяся в основной части опытов. Образец помещался в микроволновый резонатор, измерялась зависимость прошедшего через резонатор с образцом СВЧ-сигнала от медленно изменяющегося магнитного поля в сверхпроводящем соленоиде.

Генераторы сверхвысокочастотного (СВЧ) сигнала, используемые в нашем эксперименте, покрывают диапазон частот от 9 ГГц до 140 ГГц. В зависимости от геометрии резонатора в нем присутствует дискретный набор резонансных частот. Использовались несколько модовых резонаторов разного размера и формы, перекрывающих этот диапазон. СВЧ сигнал модулируется амплитудной модуляцией частотой 1 кГц для использования синхронизированного с модуляцией фазочувствительного вольтметра. В некоторых случаях, для более точной настройки СВЧ-тракта, СВЧ-излучение модулируется дополнительной частотной модуляцией с глубиной примерно равной полосе пропускания СВЧ-резонатора. Запись сигнала поглощения производится с разверткой по полю. По одному из волноводов проходит модулированный сигнал от генератора и достигает образца, где происходит резонансное поглощение, после чего прошедший сигнал поступает на квадратичный диодный детектор,

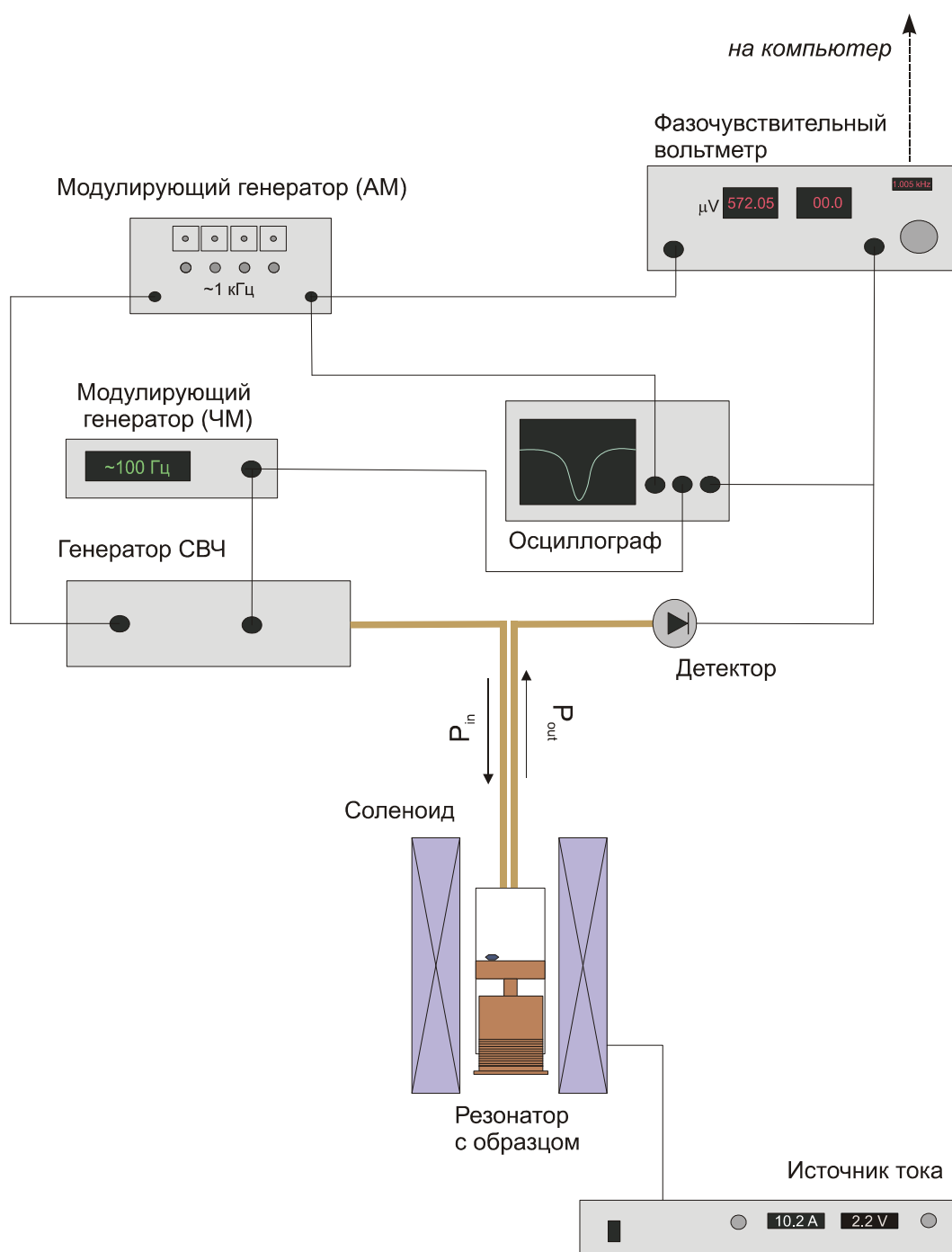


Рисунок 2.1 — Схема спектрометра для измерения ЭПР-поглощения. Описана подробно в тексте, для простоты не показан криостат и компьютер.

напряжение на котором пропорционально прошедшей мощности. Затем сигнал детектируется фазочувствительным вольтметром (Lock-In Amplifier SR830). В эксперименте для записи линий ЭПР-поглощения и контроля параметров эксперимента (уровня гелия, температуры резонатора, состояния сверхпроводящего соленоида) используется программа, написанная в среде LabView. В качестве источника магнитного поля, используется сделанный из сверхпроводящего провода соленоид, запитываемый с помощью низковольтного источника питания (TDK-Lambda 6-100 или Bruker). Магнитное поле в соленоиде определяется по величине

пропускаемого через соленоид тока. В зависимости от соленоида максимальное поле для экспериментов варьируется от 8 до 12 Тл.

Спектрометрическая вставка, куда помещается образец, представляет собой волноводы прямоугольного сечения или коаксиальные волноводы, соединенные с резонатором. Использовались прямоугольные и цилиндрические многомодовые резонаторы. Образец размещается на доннышке резонатора в пучности магнитного СВЧ-поля, поляризованного перпендикулярно к создаваемому соленоидом полю. Помимо исследуемого образца в резонатор иногда помещается порошок парамагнитного дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) с $g = 2.00$ для калибровки магнитного поля. Точность калибровки поля составляет около 1% и определяется точностью измерения частоты СВЧ-излучения. Частота считывается со шкалы генератора, показания шкалы периодически контролируются по резонансному частотомеру.

Измерение температуры в ЭПР эксперименте осуществляется с помощью полупроводниковых термометров сопротивления, закреплённых на резонаторе, четырехточечным методом с помощью мультиметра В7-78/2 или Keithley 2000. Температуру ванны криостата можно понижать откачкой паров гелия, в большинстве используемых спектрометрических вставок резонатор с образцом окружался герметичной рубашкой, что позволяло повышать температуру образца при помощи закрепленного на резонаторе нагревателя.

В спектрометре проходного типа, используемом в наших экспериментах, мощность СВЧ-сигнала, прошедшего через резонатор с образцом, связана с мощностью падающего излучения соотношением [64]:

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} \propto \frac{1}{(1 + 4\pi\alpha Q_0\chi'')^2}, \quad (2.16)$$

где $\alpha = \int_S h^2 dV / \int_{res} h^2 dV$ – коэффициент заполнения резонатора, интегрирование в соотношении производится по объему образца и резонатора, Q_0 – нагруженная добротность (с учетом потерь на связь с волноводами), χ'' – мнимая часть восприимчивости исследуемого образца.

Набор различных спектрометров и криостатов позволяют провести ЭПР измерения в широком диапазоне полей, частот и температур, параметры которых показаны в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Характерные диапазоны частот, температур и магнитных полей, доступные для измерений в используемых в работе спектрометрах.

Спектрометр	Частота f , ГГц	Температура T , К	Поле B_{max} , Тл
С откачкой ^4He (прямоугольный резонатор, коаксиальные волноводы)	9 – 21	1.7 – 100	8
С откачкой ^4He (цилиндрический резонатор, прямоугольные волноводы)	22 – 140	1.7 – 100	8
С откачкой ^3He (прямоугольный резонатор, коаксиальные волноводы)	9 – 21	0.45 – 5	12
С откачкой ^3He (цилиндрический резонатор, прямоугольные волноводы)	22 – 140	0.45 – 5	12
Спектрометр с водоохлаждаемым резистивным магнитом из лаборатории группы изучения многослойных магнитных систем ИФП РАН	17–25	77 – 300	1.2
Спектрометр BRUKER ELEXYS E500 из Лаборатории высоких магнитных полей HMFL-HZDR, Дрезден	9.6	2 – 300	1.2

Глава 3. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (DIMPY) с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих

3.1 Кристаллическая структура и известные свойства DIMPY

Соединение $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ является уникальной реализацией спиновой лестницы с доминирующим обменным взаимодействием вдоль цепочек и слабыми анизотропными взаимодействиями (Таблица 1.1). Спиновые лестницы в DIMPY формируются магнитными ионами меди, окруженными тетраэдрами брома (рис. 3.1). Органические комплексы $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})^+$ пространственно разделяют спиновые лестницы в этом соединении, тем самым обеспечивая одномерность спиновой системы (на рис. 3.1 для простоты они не показаны).

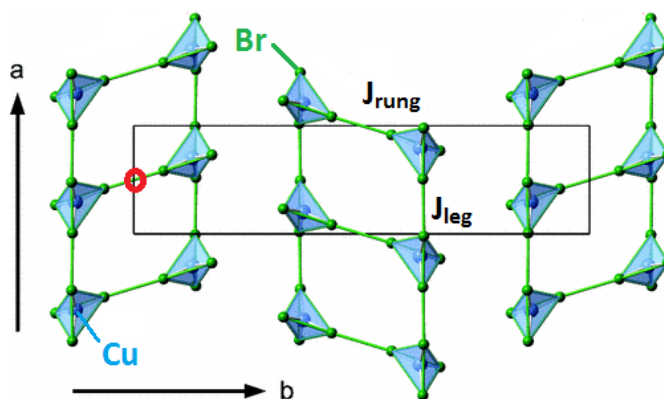


Рисунок 3.1 — Фрагмент кристаллической структуры $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$. Показаны только расположения ионов меди и окружающих их ионов брома. Красным отмечено положение центра инверсии, а и b — кристаллографические оси. Рисунок сделан на основе рисунка из работы [81].

Кристаллы DIMPY принадлежат к моноклинной группе симметрии типа $P2_1/m$ (C_{2h}^2) с параметрами решетки $a = 7.504 \text{ \AA}$, $b = 31.613 \text{ \AA}$, $c = 8.206 \text{ \AA}$ и углом $\beta = 98.972^\circ$ [84]. Образцы с характерным размером в несколько миллиметров были выращены в лаборатории профессора А. Желудева в ETH Zurich методом температурного градиента. Ориентация использованных в наших опытах образцов дополнительно контролировалась при помощи рентгеновской дифракции на дифрактометре BRUKER APEX II. Образцы имеют хорошо выраженную плоскость ортогональную оси b и вытянутые грани вдоль оси a (рис. 3.2).

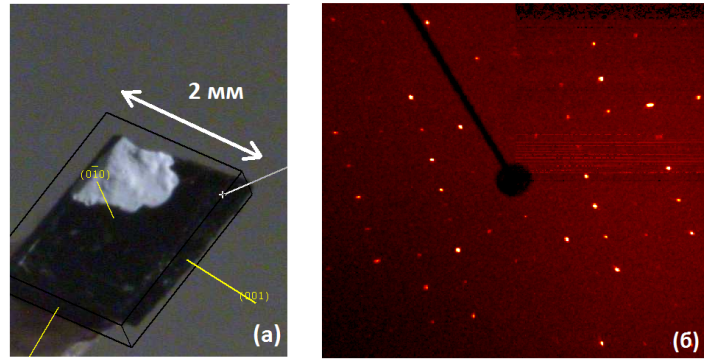


Рисунок 3.2 — (а) Вид одного из использованных образцов $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$. Фотография сделана в рентгеновском дифрактометре BRUKER APEX II. Показаны определенные по результатам рентгеновской дифракции грани образца. Белая метка маркирует грань $(0\bar{1}0)$ для переноса ориентации образца в ЭПР спектрометр. (б) Пример дифрактограммы, полученной с помощью рентгеновского дифрактометра BRUKER APEX II, пучок рентгеновского излучения направлен вдоль оси b .

В элементарной ячейке DIMPY присутствует четыре иона меди, формирующих перекладины двух спиновых лестниц. В центре каждой перекладины находится центр инверсии. Направленные вдоль оси a спиновые лестницы образуются при помощи трансляций. В результате в DIMPY образуется два типа спиновых лестниц, они схематически изображены на рис. 3.1. Эти спиновые лестницы переводятся друг в друга винтовой осью второго порядка. Наличие центра инверсии на перекладине имеет важную для магнитных свойств роль: во-первых, центр инверсии обеспечивает тождественность g -тензора на обеих направляющих спиновой лестницы, во-вторых, центр инверсии запрещает взаимодействие Дзялошинского-Мории на перекладине, а также налагает требование противоположной ориентации вектора Дзялошинского на двух направляющих спиновой лестницы. Поэтому несмотря на низкую симметрию кристалла DIMPY анизотропные спин-спиновые взаимодействия могут быть описаны в компактной модели, учитывающей однородное вдоль направляющих взаимодействие Дзялошинского-Мории с противоположными ориентациями вектора Дзялошинского на двух направляющих спиновой лестницы и, возможно, вклад симметричного анизотропного взаимодействия на перекладинах и на направляющих спиновой лестницы.

Присутствие энергетической щели в спектре DIMPY подтверждается вымерзанием низкотемпературной магнитной восприимчивости (рис. 3.3) [24], вымерзанием магнитного вклада в теплоемкость в малых полях [34], резким ростом намагниченности выше первого критического поля (рис. 3.4) [82, 83]. Спектр элементарных возбуждений в DIMPY

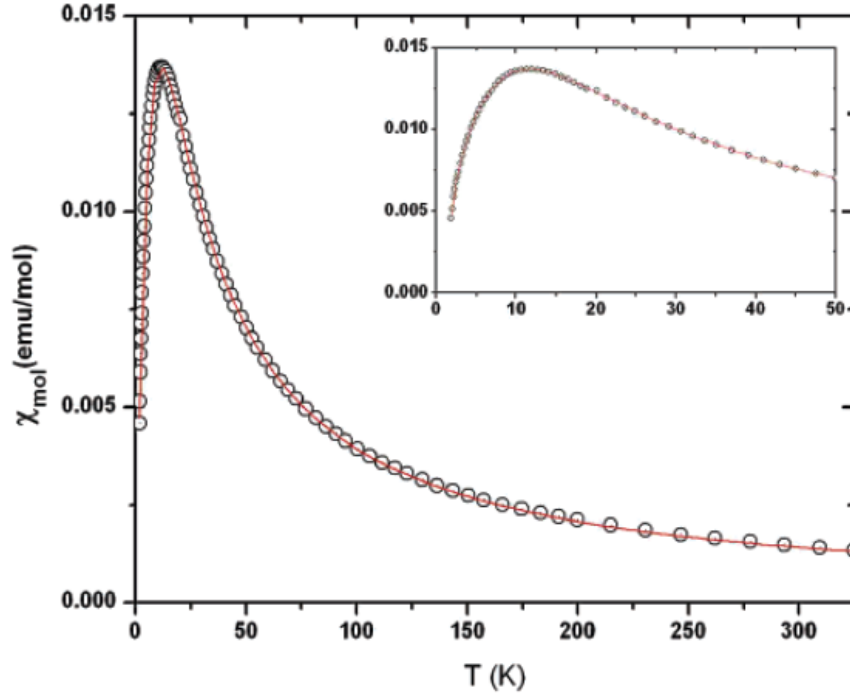


Рисунок 3.3 — Зависимость магнитной восприимчивости DIMPY от температуры, измеренная в поле 1 кЭ. На вставке к рисунку изображен увеличенный фрагмент этой зависимости в интервале температур от 0 до 50 К. Рисунок из работы [24].

был непосредственно измерен в серии экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 3.5) [34,81], эти опыты подтвердили присутствие щели в спектре и показали, что спектр возбуждений в DIMPY хорошо описывается моделью спиновой лестницы.

Значения обменных интегралов $J_{\parallel}=1.42$ мэВ, $J_{\perp}=0.82$ мэВ были определены путем DMRG-моделирования спектра спиновой лестницы и сравнения результата моделирования с экспериментально измеренным спектром возбуждений (рис. 3.5) [81]. Щель в спектре равна $\Delta = 0.33$ мэВ, а критические поля $H_{c1} \approx 30$ кЭ и $H_{c2} \approx 300$ кЭ [81].

В интервале полей между критическими полями наблюдалось возникновение наведенной полем антиферромагнитно-упорядоченной фазы. В DIMPY магнитный порядок наступает при очень низкой температуре $T_N \approx 300$ мК в поле $H \approx 150$ кЭ [81]. Фазовый переход наблюдался как особенность на кривых теплоемкости, граница перехода из упорядоченной фазы в неупорядоченную показана на фазовой диаграмме на рис. 3.6. Возникновение дальнего магнитного порядка подтверждается также в ЯМР экспериментах: наблюдается расщепление сигнала ЯМР поглощения, связанное с наличием ненулевого параметра порядка (рис. 3.7) [58,85]. Значение температуры упорядочения дает представление о величине обменного взаимодействия между спиновыми лестницами: $J' \simeq T_N^2/J \approx 6$ мкэВ [82].

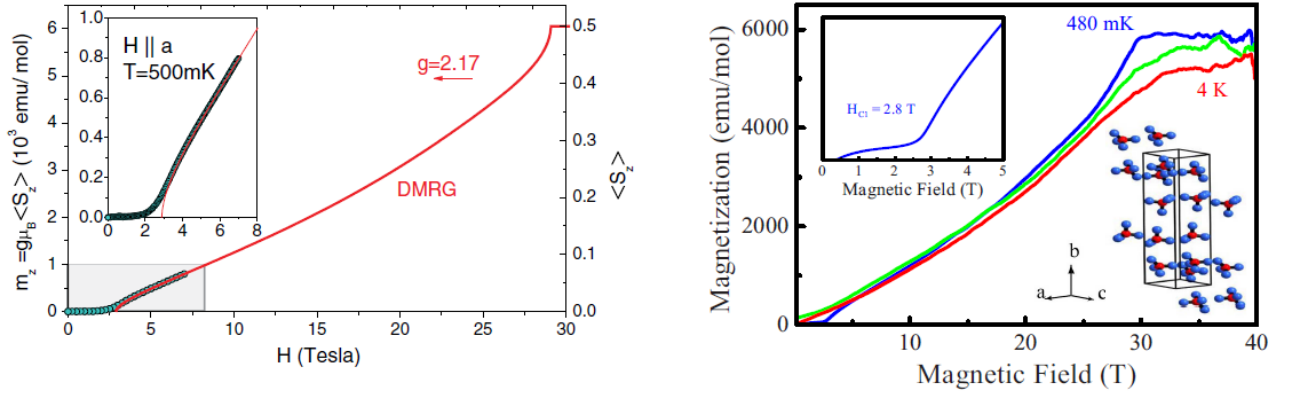


Рисунок 3.4 — Зависимость намагниченности DIMPY от магнитного поля. Левая панель: экспериментальные данные (символы) при температуре $T = 500$ мК в поле $H \parallel a$ в сравнении с численным DMRG-счетом (кривая), на вставке данные в низких полях, рисунок из работы [82]. Правая панель: экспериментальные данные намагниченности для разных температур в поле до 40 Тл, рисунок из работы [83].

Выше первого критического поля при температурах выше температуры установления дальнего магнитного порядка в DIMPY наблюдалось поведение характерное для бесцелевой спиновой жидкости Томонаги-Латтинжера: при температурах ниже $\simeq 1$ К только в полях выше первого критического наблюдается линейная зависимость теплоёмкости от температуры (рис. 3.8) [34], наблюдается универсальная зависимость динамического структурного фактора рассеяния нейтронов, которая описывается единым параметром модели Томонаги-Латтинжера $K = 1.25$ [16]. Такое значение параметра K соответствует редко встречающейся реализации модели жидкости Томонаги-Латтинжера с притягивающимися фермионами.

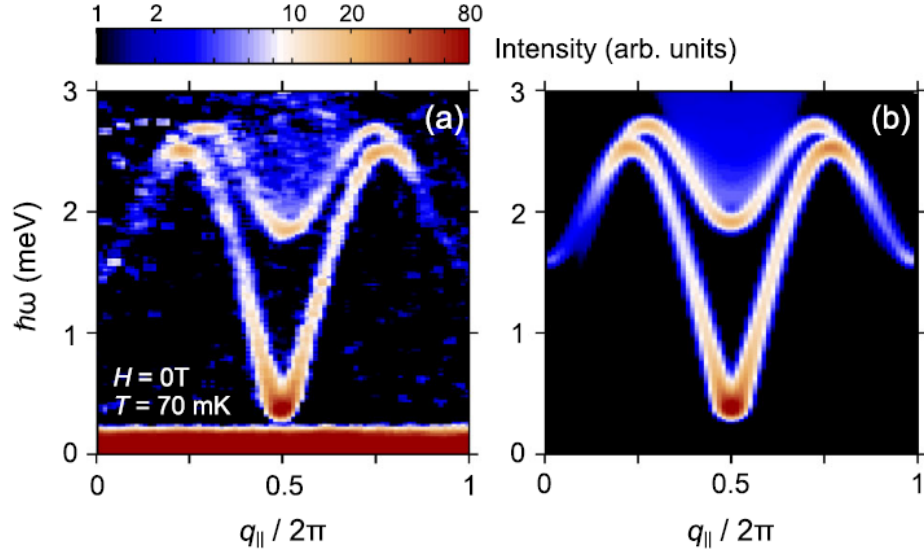


Рисунок 3.5 — Левая панель: энергетический спектр возбуждений, измеренный методом неупругого рассеяния нейтронов в DIMPY в нулевом магнитном поле при температуре $T = 70\text{ mK}$. Правая панель: результат численного моделирования структурного фактора рассеяния нейтронов методом DMRG для значений обменных параметров $J_{||} = 1.42\text{ мэВ}$, $J_{\perp} = 0.82\text{ мэВ}$, максимально точно воспроизводящий экспериментально измеренный спектр.

Рисунок из работы [81].

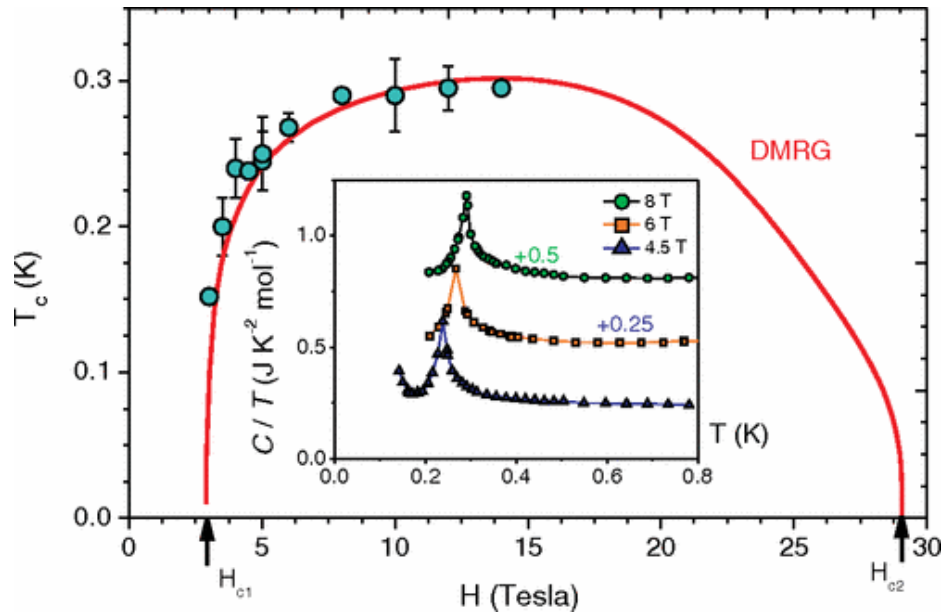


Рисунок 3.6 — Фазовая диаграмма для DIMPY. На вставке - пример температурных зависимостей теплоёмкости в различных магнитных полях. Огибающая на фазовой диаграмме получена методом DMRG с учетом слабого взаимодействия между спиновыми лестницами. Рисунок из работы [82].

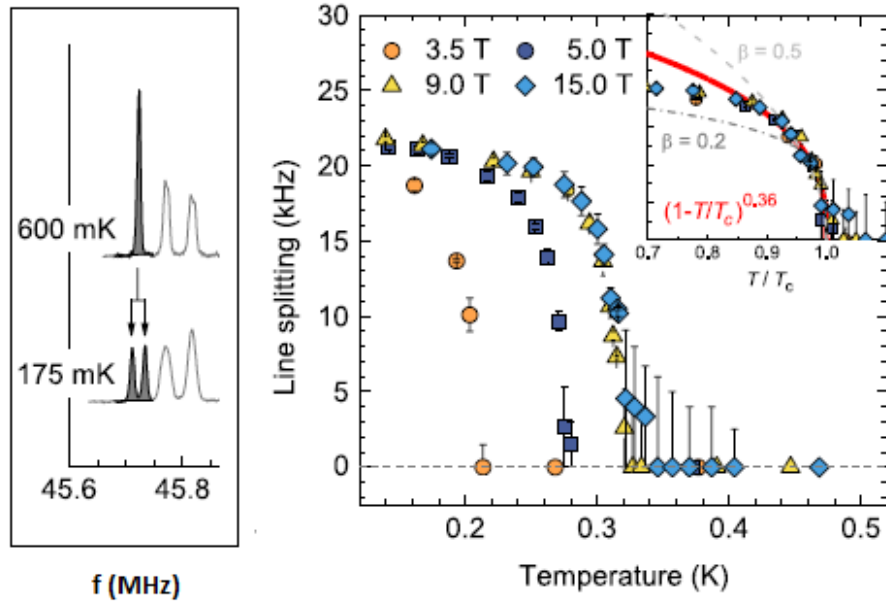


Рисунок 3.7 — Левая панель: сравнение спектров ЯМР на ядрах ^{14}N в DIMPY в поле 15 Тл выше (600 мК) и ниже (175 мК) температуры упорядочения. Правая панель: зависимость расщепления компонент спектра ЯМР от температуры для различных значений магнитного поля. На вставке отмасштабированные данные и результаты их подгонки критическим законом $(1 - T/T_c)^\beta$ для разных значений критических экспонент. Рисунок сделан на основе рисунков из работы [58].

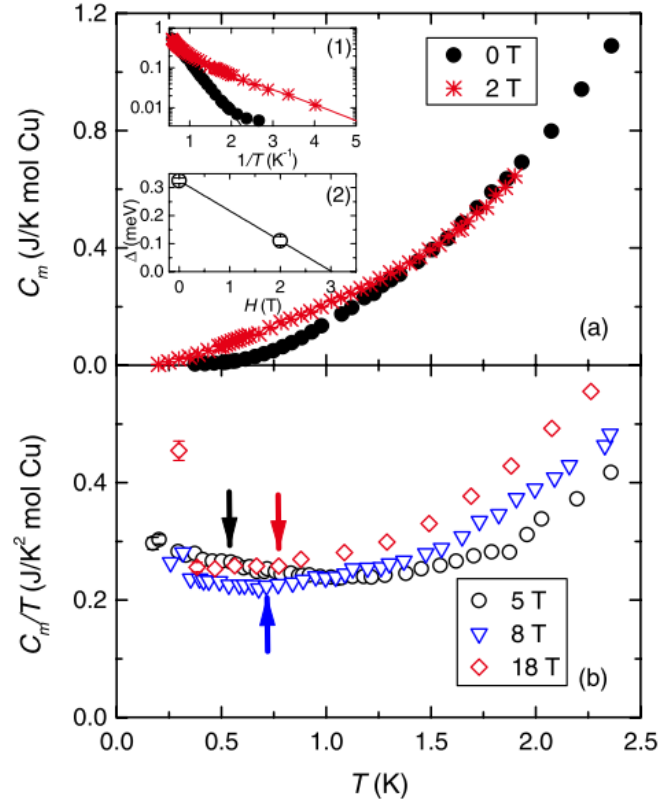


Рисунок 3.8 — Сравнение температурных зависимостей теплоёмкости в DIMPY ниже первого критического поля и выше первого критического поля. Верхняя панель: теплоемкость в зависимости от температуры в отсутствии поля и в слабом поле 2 Тл. На вставке (1) эта зависимость показана в логарифмическом масштабе как функция $1/T$, на вставке (2) зависимость энергетической щели от поля. Нижняя панель отношение C/T как функция температуры в полях выше первого критического. Рисунок из работы [34].

Высокочастотный ЭПР в DIMPY был изучен в группе С. Звягина в Лаборатории высоких магнитных полей в Дрездене [86]. Эта работа была выполнена одновременно с нашими исследованиями и независимо от них. При изучении ЭПР на частотах от 60 ГГц и выше наблюдалось две моды магнитного резонанса. Частота одной из мод совпадает с ларморовской, что позволяет связать этот сигнал с сигналом ЭПР триплетных возбуждений. Вторая, высокочастотная мода ЭПР наблюдается в малых полях на частоте около 300 ГГц, эта мода развивается при охлаждении ниже 2 К и наблюдается в полях вплоть до поля насыщения, теоретический анализ показал, что наблюдение этой моды связано с присутствием взаимодействия Дзялошинского-Мории в DIMPY [86].

Наши основные ЭПР измерения в DIMPY проводились в неупорядоченной щелевой фазе при температурах от 300 К до 450 мК на частотах от 9 до 100 ГГц. Эти измерения были выполнены в ИФП РАН. Нам удалось подробно исследовать вымерзание триплетных возбуж-

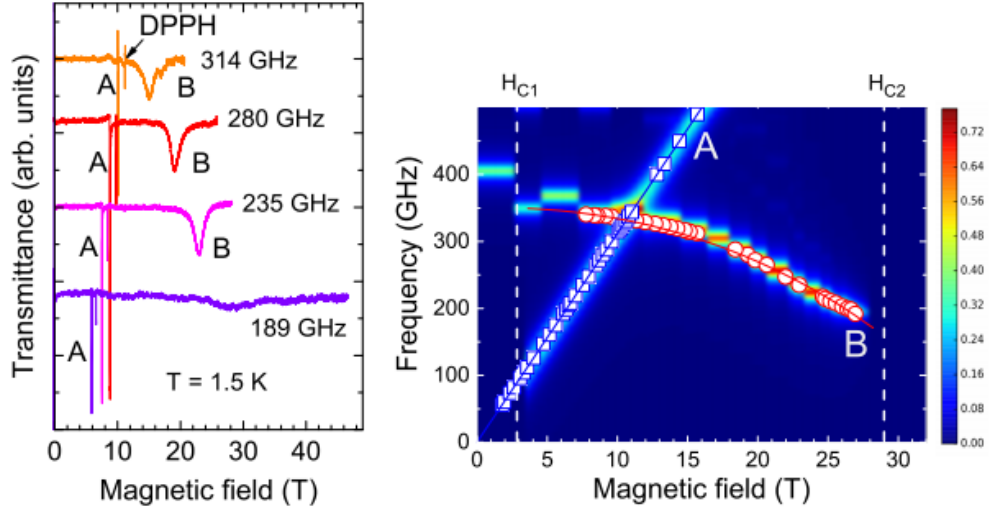


Рисунок 3.9 — Левая панель: примеры высокочастотных спектров ЭПР в DIMPY при $T = 1.5$ K. Правая панель: частотно-полевая диаграмма для ЭПР в DIMPY, $T = 1.5$ K. [86].

дений при понижении температуры, обнаружить возникновение тонкой структуры спектров ЭПР триплетных возбуждений, определить вид и величину анизотропных спин-спиновых взаимодействий, влияющих на спин-спиновую релаксацию в DIMPY. Последующие разделы посвящены описанию результатов наших ЭПР экспериментов в DIMPY и их обсуждению.

3.2 ЭПР в DIMPY при низких температурах ($T < 20$ K)

Для изучения анизотропных свойств в образце необходимо поворачивать его относительно направления постоянного магнитного поля. Однако, экспоненциальное вымерзание сигнала ЭПР-поглощения в DIMPY при низких температурах (ниже 3K) требует использования образцов относительно большого размера, что ограничивает доступные возможности по ориентации образца относительно магнитного поля. Благодаря наличию у образцов хорошо выделенных естественных граней можно монтировать их в резонаторы удобным образом. Нами были выбраны две ориентации образцов DIMPY относительно магнитного поля: магнитное поле направленное вдоль оси b и магнитное поле направленное под 45° к оси a в плоскости (ab) . Измерения показали, что из-за анизотропии g -фактора вторая ориентация соответствует максимальному разрешению сигналов ЭПР-поглощения от двух типов спиновых лестниц. В дальнейшем будет также использоваться система координат (XYZ) , связанная с кристаллографическими осями, ось X сонаправлена с a , ось Y сонаправлена с b и Z с c^* .

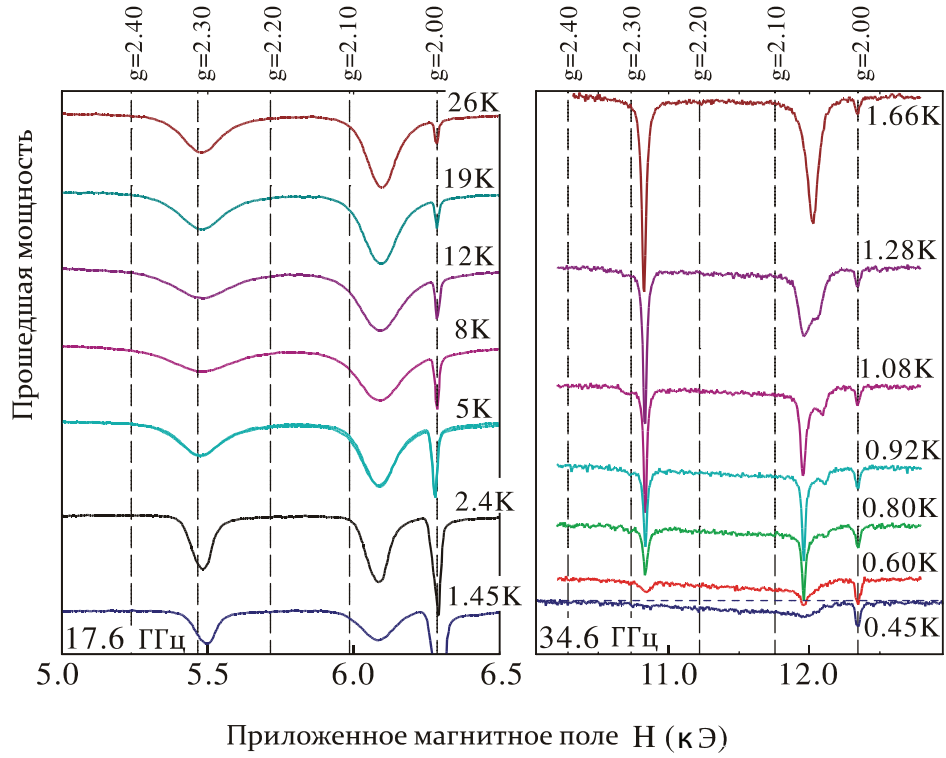


Рисунок 3.10 — Температурная зависимость ЭПР-поглощения в DIMPY в диапазоне 450 мК – 26 К в ориентации образца относительно магнитного поля $H \parallel (X + Y)$. Левая панель для частоты измерений $f = 17.6$ ГГц, правая – $f = 34.6$ ГГц. Вертикальными пунктирными линиями отмечены положения полей резонансного поглощения, соответствующие указанным значениям g -фактора. Узкая линия поглощения с $g = 2.00$ – метка ДФПГ.

На рис. 3.10 показаны записи линий ЭПР-поглощения в DIMPY для различных температур. В выбранной ориентации поля два типа спиновых лестниц неэквивалентны, наблюдаемые две основные компоненты сигнала поглощения с g -факторами 2.05 и 2.28 соответствуют двум различным типам спиновых лестниц. Вплоть до 2.4 К основные компоненты сигнала магнитного резонанса от спиновых лестниц не изменяются существенно. Однако, с дальнейшим понижением температуры компоненты начинают терять интенсивность и на самой низкой, доступной для измерений температуре (0.45 К) пропадают, остается только фоновый сигнал ЭПР-поглощения от примесей в образце и сигнал от метки ДФПГ. Потеря интенсивности с понижением температуры в магнетике типа спиновая лестница объясняется присутствием щели в энергетическом спектре возбуждений: триплетные возбуждения отделены щелью и с понижением температуры их становится все меньше. Таким образом, наблюдаемое “вымерзание” компонент спектра ЭПР является ожидаемым для спин-щелевого магнетика поведением по температуре.

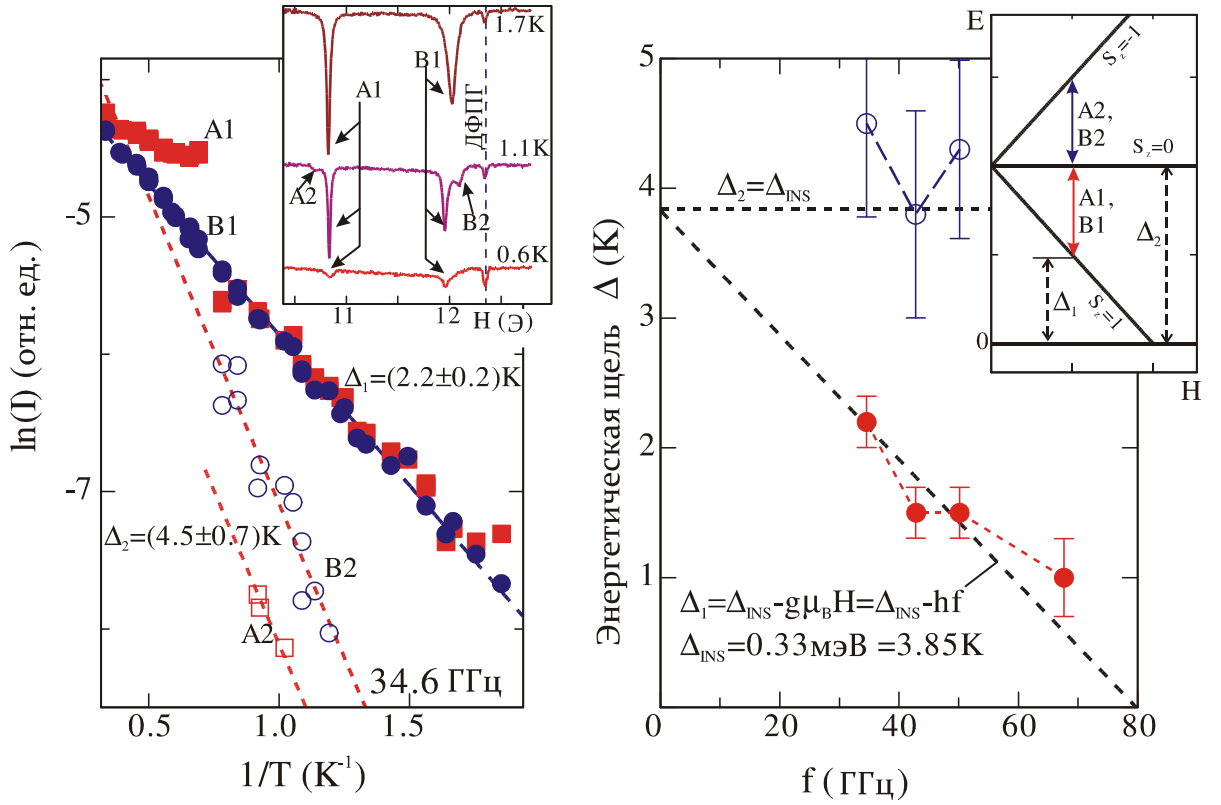


Рисунок 3.11 — Левая панель: зависимость логарифма интенсивности ЭПР-поглощения от обратной температуры на частоте $f = 34.6$ ГГц. На вставке – примеры записи линий для различных температур. Компоненты и субкомпоненты сигнала ЭПР поглощения для двух типов спиновых лестниц обозначены A1, A2 и B1, B2, соответственно как показано стрелками. Правая панель: определенная по зависимостям интенсивности поглощения от температуры энергетическая щель, определенная для интенсивных субкомпонент A1, B1 (закрашенные символы) и для слабых субкомпонент A2, B2 (незакрашенные символы) в зависимости от частоты ЭПР-эксперимента. Для сравнения пунктиром показаны ожидаемые энергии триплетных уровней, рассчитанные по значению щели в спектре из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [81]. На вставке – схема уровней в магнитном поле с указанием возможных переходов и щелей. На обоих рисунках переходы и соответствующие им компоненты ЭПР-поглощения промаркированы как A1, A2, B1, B2.

При понижении температуры ниже 1 K было обнаружено дополнительное расщепление (тонкая структура) компонент сигнала ЭПР-поглощения (рис. 3.10). При температурах $T \approx 1$ K компоненты спектра расщепляются на две субкомпоненты каждая.

Наличие четырех субкомпонент (обозначенных A1, A2, B1, B2 на рис. 3.10) объясняется переходами между внутритриплетными подуровнями. Более интенсивные субкомпоненты A1 и B1 соответствуют переходам с низлежащего триплетного подуровня $S_z = 1$ на подуровень с $S_z = 0$, а слабые субкомпоненты A2 и B2 соответствуют переходам с триплетного подуровня $S_z = 0$ на высоколежащий подуровень $S_z = -1$. Эти переходы между собой мы можем разли-

чить благодаря связанному с анизотропными взаимодействиями небольшому расщеплению уровней энергии в нулевом поле, на вставке к рис. 3.10 оно не показано. Возникновение этого расщепления будет подробнее обсуждаться в следующем разделе.

Измерение зависимости интенсивности сигнала ЭПР-поглощения от температуры (рис. 3.11) позволяет определить величину щели. Экспериментальные данные следуют термоактивационному закону $I \propto \exp(-\Delta/T)$, в логарифмическом масштабе такая зависимость оказывается линейной функцией от обратной температуры. Отклонение данных для субкомпоненты A1 от термоактивационной зависимости при температурах около 1 К по-видимому является артефактом обработки данных, связанным с неполным разрешением субкомпонент A1 и A2. Измерения показывают, что величина щели для интенсивных субкомпонент (A1, B1) заметно меньше, чем для слабых субкомпонент. На частоте $f = 34.6$ ГГц для интенсивных субкомпонент щель равна $\Delta_1 = (2.2 \pm 0.2)$ К, а для слабых субкомпонент $\Delta_2 = (4.5 \pm 0.7)$ К.

Измерение серии температурных зависимостей интенсивности сигнала ЭПР при различных частотах позволяет определить зависимость щели от поля, в котором наблюдается резонансное поглощение (рис. 3.11). С учетом погрешностей, данные, полученные нами в ЭПР экспериментах, хорошо соотносятся с данными из нейтронного рассеяния (рис. 3.11). Для сравнения мы использовали данные экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов, из которых известно, что щель обменной природы составляет $\Delta = 0.33$ мэВ [81]. Независящая от поля щель Δ_2 соответствует энергии триплетного подуровня $S_z = 0$, вторая щель зависит от поля линейным образом $\Delta_1 = \Delta_2 - g\mu_B H = \Delta_2 - hf$. На вставке правой панели рис. 3.11 показана схема уровней спин-щелевого магнетика в магнитном поле, на ее примере показан механизм возникновения переходов с двумя различными энергетическими щелями.

3.3 Тонкая структура спектра ЭПР триплетных возбуждений в DIMPY

Как уже упоминалось, при температуре около 1 К наблюдается расщепление компонент ЭПР-спектра, связанное с расщеплением триплетных уровней энергии в нулевом поле. Для подробного изучения этого эффекта мы провели серию экспериментов на различных частотах. На рис. 3.12 представлена запись сигнала ЭПР-поглощения для двух типов лестниц на различных частотах в диапазоне от 26 до 105 ГГц. Для каждой компоненты (левой и правой) наблюдается дополнительное расщепление, это расщепление не превышает 150 Э

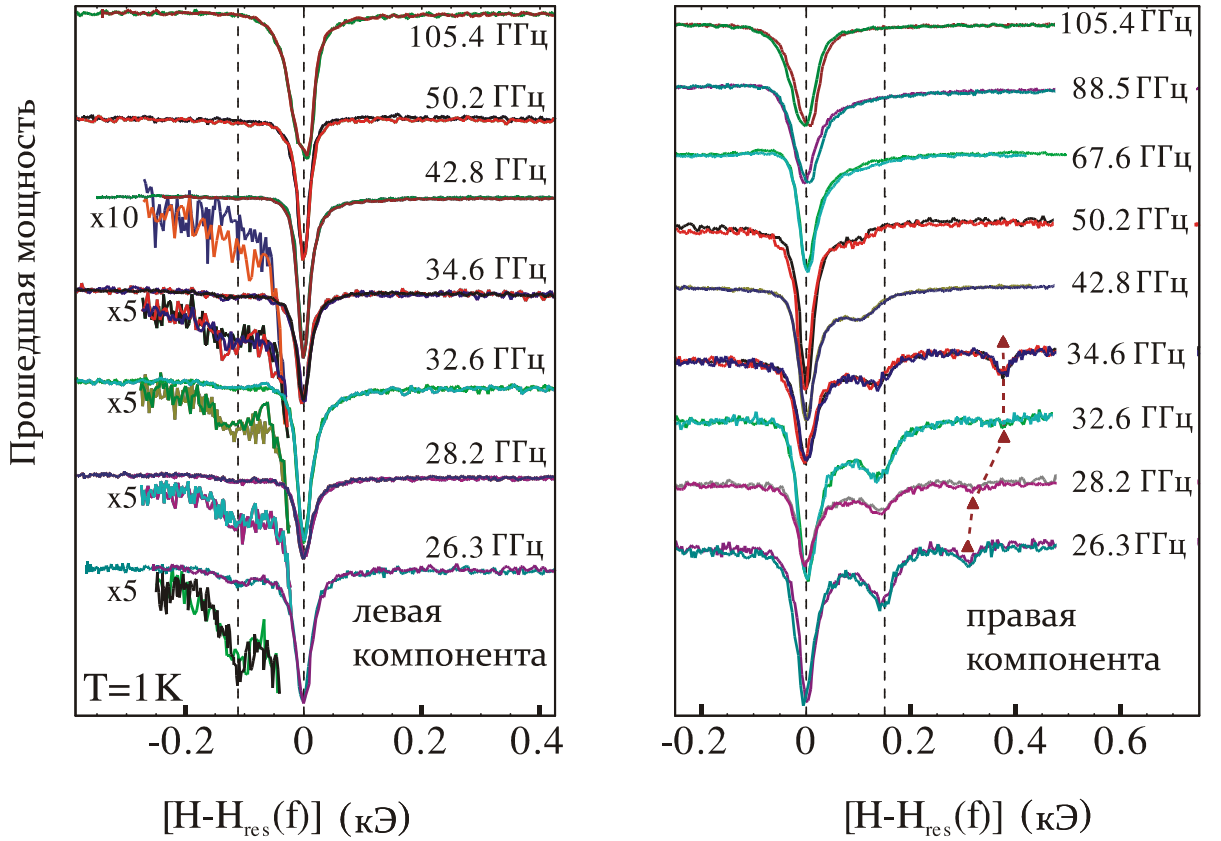


Рисунок 3.12 — ЭПР-поглощение при температуре $T \approx 1$ К на различных частотах в ориентации $H \parallel (X + Y)$. Левая панель соответствует левой компоненте ЭПР-поглощения ($g \approx 2.28$), правая — правой компоненте ($g \approx 2.05$). Нуль горизонтальной оси для удобства представления данных перемещен в значение поля резонансного поглощения наиболее интенсивных субкомпонент. Пунктиром отмечены положения субкомпонент на самой низкой частоте, на левой панели субкомпоненты увеличены для наглядности. Пунктиром с треугольными символами отмечен маркер ДФПГ ($g = 2.00$).

и его величина уменьшается с повышением частоты. Из рис. 3.12 видно, что менее интенсивные субкомпоненты для правой и левой компонент находятся по разные стороны от более интенсивных линий поглощения. При этом с повышением частоты менее интенсивные субкомпоненты начинают пропадать и уже при частоте 50 ГГц практически полностью отсутствуют, эта частота соответствует величине примерно $(2/3)(\Delta/h)$, где Δ — величина энергетической щели.

Появление дополнительного расщепления можно связать с расщеплением триплетных уровней в нулевом поле, которое было описано в разделе 1.2.5. Причиной этого расщепления в случае DIMPY может быть разрешенное симметрией однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории и внутридимерное анизотропное симметричное взаимодействие (см. раздел 1.2.5).

Характерная величина расщепления составляет примерно 150 Э (рис. 3.12). Зная ее и пользуясь для оценки результатами для величины расщепления, связанной с присутствием однородного вдоль направляющих и противоположно направленного на направляющих взаимодействия Дзялошинского-Мории $|\delta E| = D^2/(4J)$ (см. раздел 1.2.5), получаем для величины вектора Дзялошинского $D \approx 0.3$ К. Эта величина находится в согласии с традиционной оценкой [64] $D/J \sim \Delta g/g \approx 0.1$

Исчезновение тонкой структуры спектра ЭПР триплетных возбуждений с ростом магнитного поля остаётся непонятным. В модели слабосвязанных димеров (см. раздел 1.2.2) связанная с анизотропными взаимодействиями тонкая структура спектра ЭПР сохранится вплоть до поля закрытия спиновой щели. Учитывая установление антиферромагнитного порядка выше H_{c1} гидродинамическая теория предсказывает некоторую нелинейную зависимость триплетных подуровней от поля в ближайшей окрестности H_{c1} . Ширина δH интервала полей, в котором будет наблюдаться нелинейность, очень мала и может быть оценена как $g\mu_B\delta H \sim E_{anis}$ [62]. Мы же наблюдаем перестройку спектра с исчезновением тонкой структуры в полях на 30 % меньших первого критического поля.

Можно отметить, что связанная с однородным взаимодействием Дзялошинского тонкая структура спектров ЭПР наблюдалась в одномерных спиновых цепочках (см. например [87]). Для этой тонкой структуры также наблюдалось её исчезновение в полях заметно меньших поля насыщения. Однако, механизм формирования тонкой структуры в однородных цепочках отличается от нашего и очевидной связи с нашими наблюдениями не имеет.

3.4 Определение анизотропных параметров в DIMPY

Нами были измерены угловые зависимости сигнала ЭПР-поглощения для различных ориентаций образца в магнитном поле. Эти измерения были выполнены в ИФП РАН при содействии А.Б. Дровосекова. Измерения проводились при температурах от температуры кипения азота до комнатной. Для создания магнитного поля применялся водоохлаждаемый резистивный магнит, поворачиваемый вокруг вставки с образцом. Измерения были проведены для вращения магнитного поля в трёх плоскостях (XZ) , (XY) , $(Z(Y - X))$. Таким образом была получена угловая зависимость g -фактора и угловая зависимость полуширины линии ЭПР с шагом в 5° при температуре $T = 77$ К. Примеры записи линий показаны на

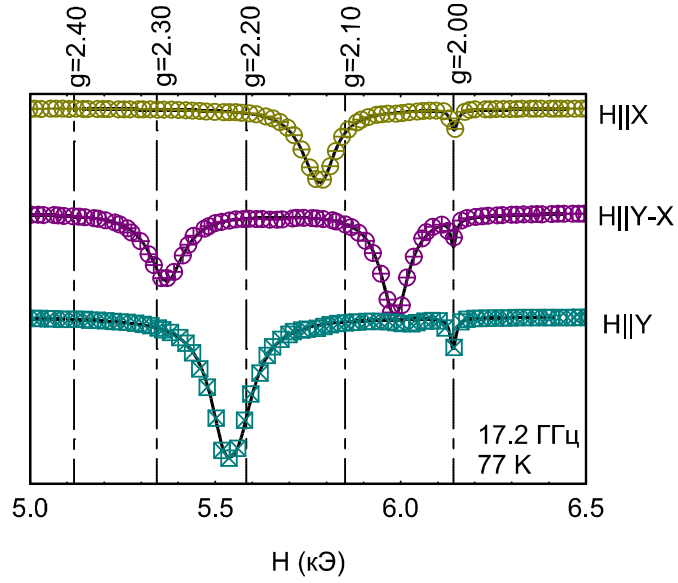


Рисунок 3.13 — ЭПР-поглощение в DIMPY для трех различных ориентаций магнитного поля относительно образца ($H||X$, $H||(Y-X)$ и $H||Y$). Частота $f = 17.2$ ГГц, температура $T = 77$ К. Символы—экспериментальные данные, сплошные кривые—результат подгонки, вертикальные пунктирные линии отмечают значения резонансных полей, соответствующие указанным значениям g -факторов с шагом 0.1. Сигнал $g = 2.00$ — метка ДФПГ.

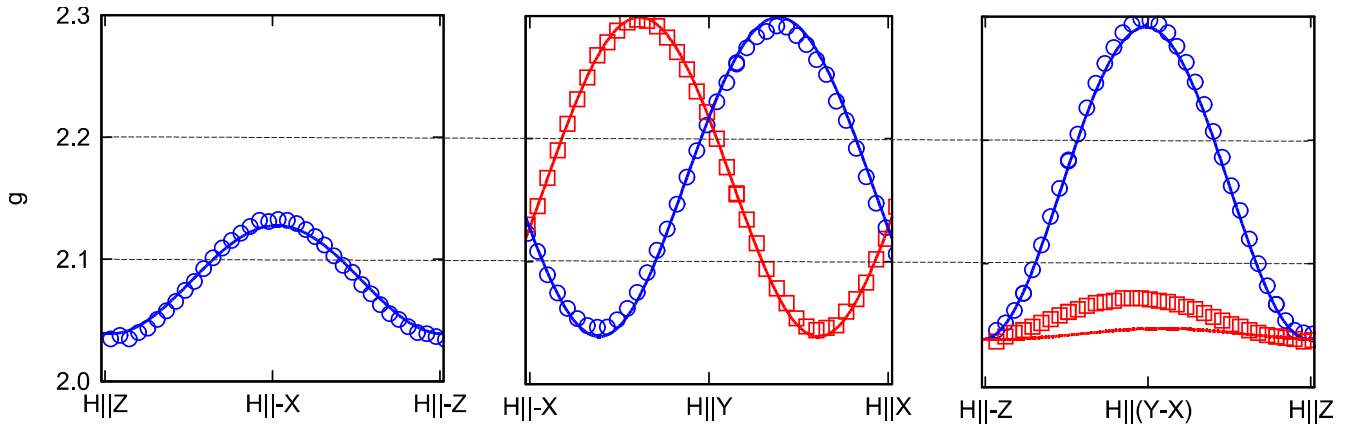


Рисунок 3.14 — Угловая зависимость g -фактора для DIMPY, $T = 77$ К. Символы — экспериментальные данные, разные символы соответствуют лестницам разных типов. Кривые - результат подгонки в модели аксиального g -тензора. Погрешность измерений находится в пределах размера символов.

рис. 3.13. В зависимости от ориентации образца в магнитном поле наблюдается либо одна, либо две компоненты ЭПР-поглощения.

Наблюдается заметная анизотропия g -фактора (рис. 3.14). Наблюдаемые значения типичны для g -фактора ионов меди Cu^{2+} и варьируются от 2.04 до 2.30. Из рис. 3.14 видно, как ведут себя в зависимости от ориентации образца в магнитном поле компоненты ЭПР-поглощения от двух типов спиновых лестниц. На крайней левой панели рис. 3.14 приведены

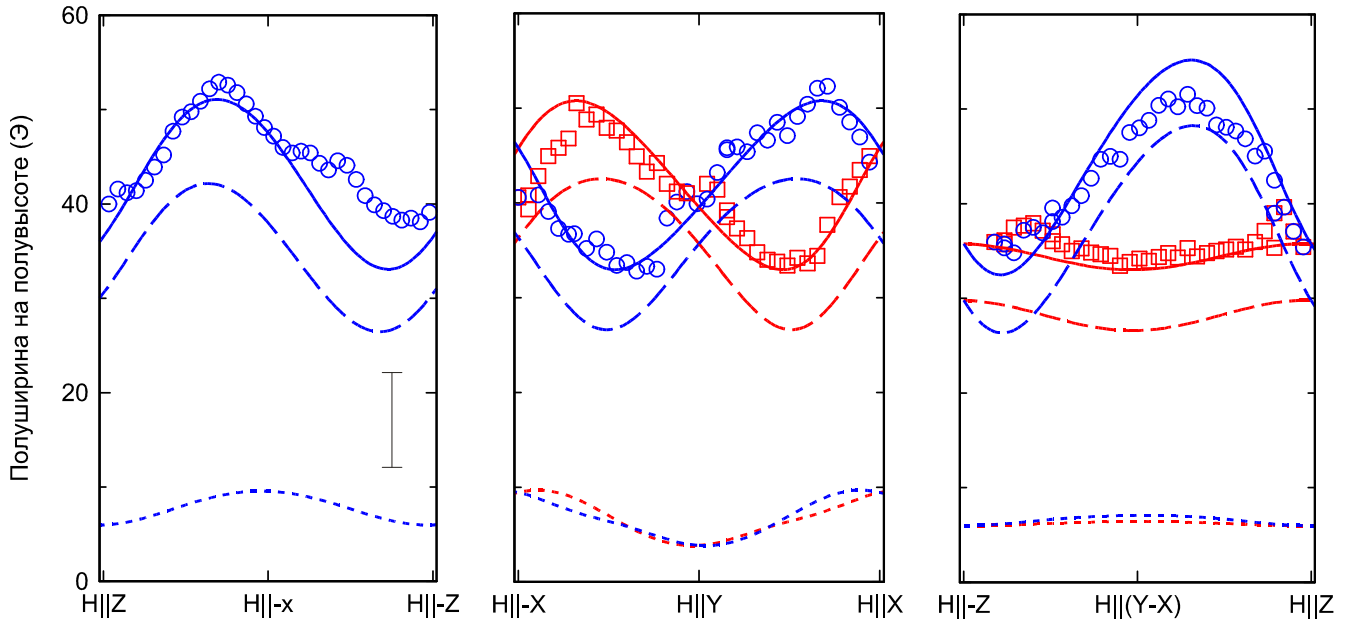


Рисунок 3.15 — Угловая зависимость полуширины линии ЭПР-поглощения в DIMPY.

Символы – экспериментальные данные, разные символы соответствуют лестницам разных типов. Сплошные линии – подгоночные кривые полученные в модели, учитывающей симметричное анизотропное взаимодействие и взаимодействие Дзялошинского-Мории.

Длинным пунктиром отмечены результаты, учитывающие только взаимодействие Дзялошинского-Мории, коротким – только симметричное анизотропное взаимодействие. Вертикальный отрезок на первой панели – экспериментальная погрешность определения полуширины линии.

данные для g -фактора при повороте магнитного поля относительно образца в плоскости (XZ) – в такой конфигурации поля относительно образца спиновые лестницы эквивалентны и наблюдается одна линия ЭПР-поглощения. На средней панели рис. 3.14 приведены данные, полученные для вращения поля в плоскости (XY) , где компоненты поглощения в низком и более высоком переходят одна в другую и меняются местами, поэтому график угловой зависимости g -фактора симметричен относительно $H||Y$. Крайняя правая панель рис. 3.14 соответствует вращению поля относительно образца с неэквивалентными вкладами двух типов лестниц. Гамильтониан, описывающий DIMPY:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J_{\parallel} \sum_i (\mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{1,i+1} + \mathbf{S}_{2,i} \mathbf{S}_{2,i+1}) + \\ & J_{\perp} \sum_i \mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{2,i} - \mu_B \mathbf{H} g \sum_{j,i} \mathbf{S}_{j,i} + \mathcal{H}_{anis} \end{aligned} \quad (3.1)$$

В гамильтониане (3.1) $\mathcal{H}_{anis}$ – член отвечающий за анизотропное спин-спиновое взаимодействие. Наблюдаемые угловые зависимости g -фактора могут быть хорошо описаны в предположении об аксиальном g -тензоре. Направление главной оси g -тензора для двух типов спиновых лестниц можно выразить в полярных координатах: $\mathbf{n}_{g1,2} = (\pm \sin \Theta \cos \varphi; \cos \Theta; \pm \sin \Theta \sin \varphi)$,

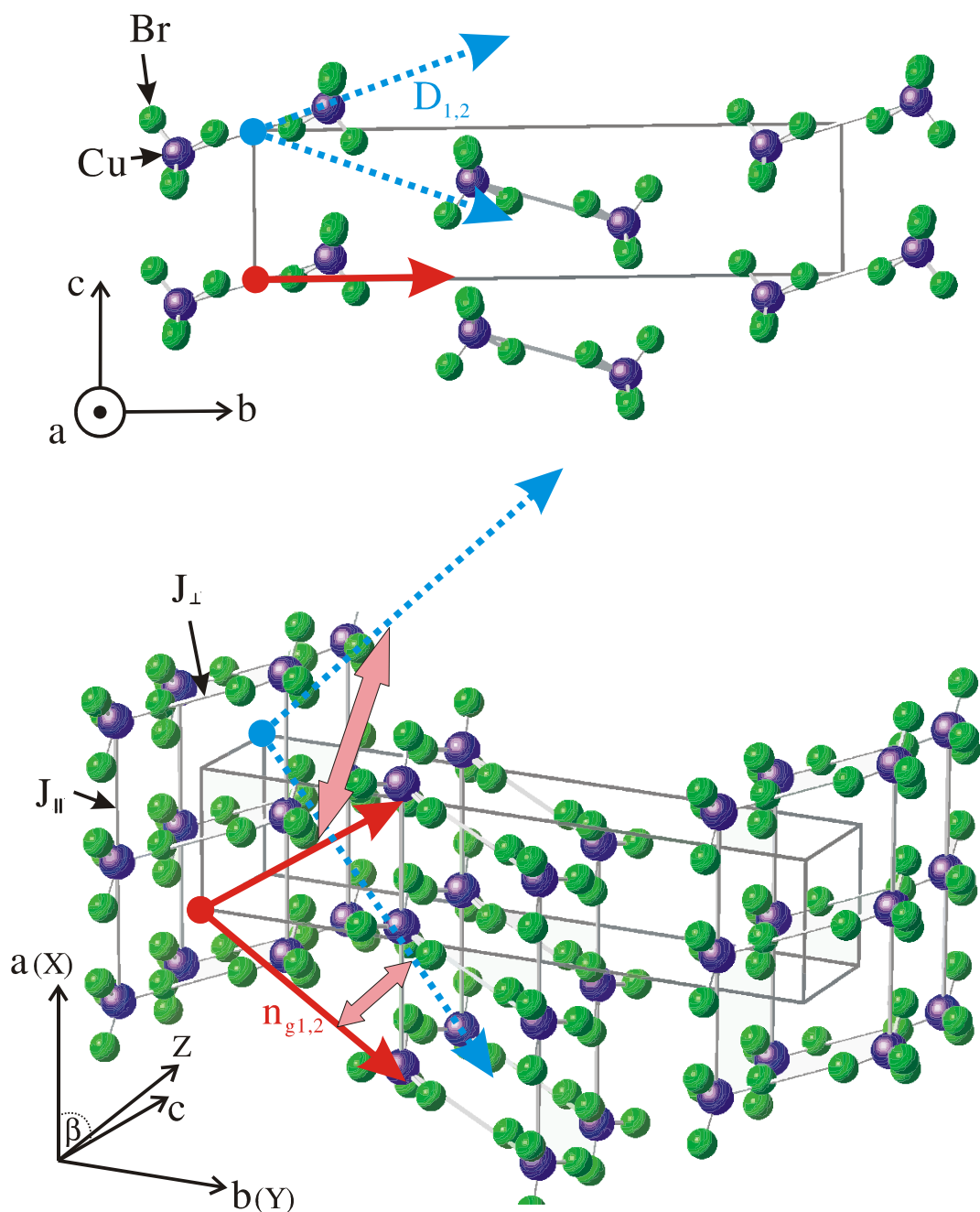


Рисунок 3.16 — Кристаллографическая структура DIMPY с двумя неэквивалентными видами лестниц. Для удобства показаны только ионы меди и брома, $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$ — обменные интегралы в системе. Красные сплошные и голубые пунктирные стрелки показывают определенные из эксперимента направления главной оси g -тензора и вектора Дзялошинского, соответственно. Закрашенные двусторонние стрелки соединяют пары векторов, относящиеся к одной спиновой лестнице.

здесь угол Θ отсчитывается от оси второго порядка $Y||b$, различные знаки соответствуют различным типам спиновых лестниц. Подгонка экспериментальных данных (рис. 3.14) дает значения компонент g -тензора: $g_{\parallel} = 2.296 \pm 0.010$, $g_{\perp} = 2.040 \pm 0.006$ и углов $\Theta = (34.8 \pm 1.5)^{\circ}$, $\varphi = (178 \pm 4)^{\circ}$. С точностью эксперимента g -тензор аксиальный, хотя низкая симметрия

DIMPY и не накладывает такого ограничения. Направление оси g -тензора не удаётся наглядно связать с симметрией локального окружения иона меди. Направления $\mathbf{n}_{g1,2}$ относительно кристаллографической структуры показаны на рис. 3.16.

Симметрией DIMPY разрешено однородное вдоль направляющих лестниц взаимодействие Дзялошинского-Мории $\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$. На перекладинах спиновых лестниц это взаимодействие запрещено центром инверсии. Тот же центр инверсии требует разного направления вектора Дзялошинского на разных направляющих в одной лестнице и однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории в спиновой лестнице с двумя направляющими записывается в виде:

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_i \sum_{l=1,2} \mathbf{D}_l [\mathbf{S}_{l,i} \times \mathbf{S}_{l,i+1}], \quad (3.2)$$

где i нумерует перекладины спиновой лестницы, l – направляющие спиновой лестницы и $\mathbf{D}_1 = -\mathbf{D}_2$.

Описание угловой зависимости полуширины линии ЭПР с учётом однородного взаимодействия Дзялошинского и анизотропии g -фактора в рамках теории моментов было получено Марселем Файзуллиным и описано в работах [80,88]. Значения компонент вектора Дзялошинского, наилучшим образом описывающие наблюдаемую анизотропию ширины линии ЭПР равны: $D_X = 0.21$ K, $D_Y = -0.20$ K, $D_Z = 0.11$ K. Они находятся в согласии с нашей оценкой величины взаимодействия Дзялошинского-Мории, сделанной в разделе 3.3. Присутствие взаимодействия Дзялошинского-Мории достаточно хорошо (в рамках погрешности эксперимента) описывает изменение полуширины линии ЭПР в зависимости от ориентации в магнитном поле (рис. 3.15). Однако, при этом предсказываемая при учёте только взаимодействия Дзялошинского-Мории полуширина линии ЭПР оказывается систематически меньше измеренной примерно на 12 Э. Это расхождение может быть описано учетом симметричного анизотропного спин-спинового взаимодействия. Оценки показывают, что диполь-дипольное взаимодействие не может дать такой вклад: для межионных расстояний в DIMPY его вклад должен составить около 1 мЭ.

Вклад симметричного анизотропного взаимодействия на направляющих и перекладинах спиновой лестницы приводит к схожим угловым зависимостям и с точностью нашего эксперимента мы не можем различить эти вклады. Для оценки было учтено только анизотропное симметричное взаимодействие на направляющих спиновой лестницы. Полученные оценки для компонент тензора симметричного анизотропного взаимодействия, наилучшим образом соответствующие наблюдаемым угловым зависимостям полуширины линии, равны:

$A_{XX} = 0.11$ К, $A_{YY} = -0.04$ К, $A_{ZZ} = -0.07$ К, $A_{XY} = -0.021$ К и $A_{XZ} = A_{YZ} = 0$ К. Результаты моделирования угловой зависимости полуширины линии ЭПР с учетом различных вкладов показаны на рис. 3.15, направления вектора Дзялошинского для двух типов спиновых лестниц показаны на рис. 3.16, при этом направление главных осей g -тензора не совпадает с направлением вектора Дзялошинского.

3.5 Температурная зависимость полуширины линии ЭПР от 300 К до 450 мК

Была измерена температурная зависимость полуширины линии ЭПР-поглощения в DIMPY в широком диапазоне температур от 300 К до 450 мК, данные, показанные на рис. 3.17 являются результатом серии экспериментов с использованием различных установок и спектрометрических вставок. Наши эксперименты не показали заметной зависимости ширины линии от частоты, что позволило объединить данные, полученные в различных экспериментах.

Известно, что ширина линии ЭПР обратно пропорциональна времени релаксации спиновой прецессии. Отсутствие монотонной зависимости ширины линии ЭПР от температуры свидетельствует о смене доминирующих механизмов релаксации. Можно выделить три диапазона температур, которые экспериментально и физически различимы:

- режим доминирования спин-решеточной релаксации $T > 80$ К
- высокотемпературный диапазон $15 < T < 80$ К
- низкотемпературный диапазон $1.5 < T < 7$ К

В таблице 3.1 приведены результаты подгонки данных соответствующих температурных интервалов рис. 3.17. Рассмотрим подробнее описанные выше температурные режимы. Уширение линии при $T > 80$ К связано с ростом роли фононных возбуждений в системе, этот участок хорошо описывается термоактивационным законом $\Delta H = \Delta H_0 + A \exp(-E_a/T)$ с параметром E_a с характерными значениями (1400 ± 150) кЭ. Такой масштаб активационной энергии уже наблюдался для купратов в высокотемпературном пределе в работах [88, 89]. Резкое увеличение полуширины линии свидетельствует о наличии перехода с изменением геометрии спиновых взаимодействий и может быть связан с присутствием эффекта Яна-Теллера [90].

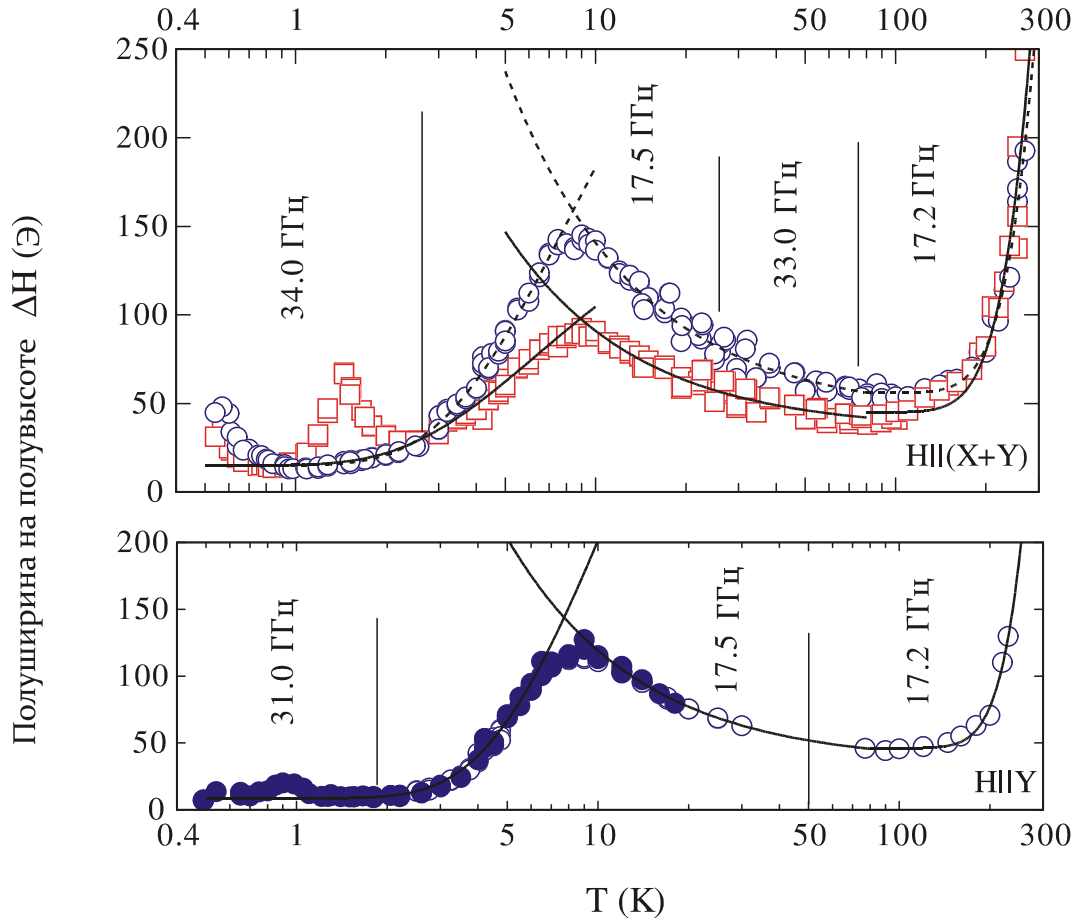


Рисунок 3.17 — Температурная зависимость полуширины линии ЭПР. Верхняя панель: ориентация образца в магнитном поле $H \parallel (X + Y)$ (кружки соответствуют левой компоненте спектра поглощения, квадраты – правой компоненте). Нижняя панель: $H \parallel Y$.

Символы – данные, полученные в эксперименте. Закрашенные и пустые символы соответствуют данным, полученным на различных образцах. Сплошные кривые – подгонка экспериментальных данных описанными в тексте эмпирическими моделями. Вертикальные линии разделяют экспериментальные данные, полученные в экспериментах на различных частотах СВЧ-излучения.

В высокотемпературном ($15 < T < 80$ K) диапазоне при охлаждении начинает расти роль спин-спиновых взаимодействий, в нашем случае существенной является роль взаимодействия Дзялошинского-Мории, его наличие приводит к уширению линии ЭПР-поглощения. Этот участок подгоняется зависимостью вида $\Delta H = \Delta H_{\infty}(1 + \Theta/T)$ со значениями параметра $\Theta = 15 - 25$ K. Эта характерная температура близка по величине к значениям обменных интегралов в спиновой лестнице, такая зависимость ожидается как результат высокотемпературного разложения температурной зависимости ширины линии по параметру J/T . Этот результат находится в согласии с тем, что Ошикава и Аффлек описали в своей работе для спиновой цепочки с знакопеременным взаимодействием Дзялошинского-Мории в высокотемпературном пределе [91]. В нашем случае этот высокотемпературный предел соответствует

Таблица 3.1 — Результаты эмпирической подгонки полуширины линии ЭПР-поглощения. Там, где по полю разрешались две компоненты введены дополнительные обозначения (ВП) для компоненты в высоком поле и (НП) для компоненты в низком поле. Данные представлены для двух ориентаций магнитного поля $H||Y$ и $H||(X + Y)$.

Температурный диапазон и подгоночные кривые	Параметры	Погрешности	$H Y$	$H (X + Y)$
$T > 80$ K	ΔH_0 , Oe	± 5 Oe	46	45 (ВП); 56 (НП)
$\Delta H = \Delta H_0 + A \exp(-E_a/T)$	$A, \times 10^4$ Oe	$\pm 50\%$	5.9	1.7 (ВП); 1.8 (НП)
	E_a , K	± 150 K	1510	1240 (ВП); 1310 (НП)
$15\text{K} < T < 80$ K	ΔH_∞ , Oe	± 5 Oe	35	35 (ВП); 44 (НП)
$\Delta H = \Delta H_\infty(1 + \Theta/T)$	Θ , K	± 3 K	24	16 (ВП); 22 (НП)
$1.5\text{K} < T < 7$ K	$\Delta H'_0$, Oe	± 2 Oe	10 (0)	15 (ВП); 15 (НП)
$\Delta H = \Delta H'_0 + A' \exp(-E'_a/T)$	$A', \times 10^2$ Oe	$\pm 30\%$	6.4	1.7 (ВП); 3.9 (НП)
	E'_a , K	± 1.5	14 (9.6)	6.4 (ВП); 8.4 (НП)

выполнению условия $T \gg J_{||}, J_{\perp}$. При достижении ~ 10 K по температуре уже присутствует переходный режим (рис. 3.17).

Ниже 7 K температурная зависимость полуширины линии подчиняется термоактивационному закону $\Delta H = \Delta H'_0 + A' \exp(-E'_a/T)$ с энергией активации $E'_a = 6 - 14$ K, она отличается в зависимости от ориентации образца в магнитном поле. Для разных ориентаций энергия активации равна приблизительно $2\Delta \dots 3\Delta$, где $\Delta \approx 3$ K – щель в спектре возбуждений. Кратные Δ величины свидетельствуют о возможном наличии релаксационных процессов с участием трех или четырех триплов, влияющих на время жизни квазичастиц в спиновой системе.

В обеих ориентациях наблюдается качественно похожее поведение полуширины линии в зависимости от температуры практически во всем диапазоне температур (рис. 3.17). Особенности вблизи 1 K в некоторых ориентациях по всей видимости связаны с неразрешенной тонкой структурой спектра и является артефактом обработки данных.

Отметим, что количественное описание поведения полуширины линии с температурой по-прежнему является сложной задачей. Однако, существует несколько теорий, которые дают возможность описать поведение полуширины линии в предельных случаях (низких и высоких температурах по сравнению с обменным интегралом) [77, 78].

3.6 Поиск сигнала магнитного резонанса в DIMPY в высоких полях

Нами также проводился ЭПР эксперимент для DIMPY с разверткой по полю вплоть до 12 Тл, где ЭПР-поглощение при температуре $T = 450$ мК не наблюдалось как в поле ниже первого критического, так и в поле выше первого критического.

Известно, что температура при которой в поле выше первого критического наступает дальний порядок соответствует 300 мК. При такой температуре потенциально можно было бы пронаблюдать сигнал антиферромагнитного резонанса, однако такие температуры в наших спектрометрических вставках технически недостижимы.

3.7 Основные результаты главы

Полученные результаты для $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$:

- обнаружена тонкая структура низкотемпературного ЭПР спектра коллективных триплетных возбуждений в спиновой лестнице с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- показано по результатам анализа обнаруженной тонкой структуры спектра и высокотемпературной ширины линии ЭПР, что основной вклад в оба эти эффекта даёт однородное вдоль направляющих спиновой лестницы взаимодействие Дзялошинского-Мории
- определен g -тензор и его главные оси для обоих типов спиновых лестниц в $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- обнаружено и качественно объяснено присутствие нескольких режимов релаксации в спиновой системе

Глава 4. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница с частичным замещением магнитных ионов немагнитными

4.1 Влияние немагнитного замещения на свойства спиновой лестницы DIMPY

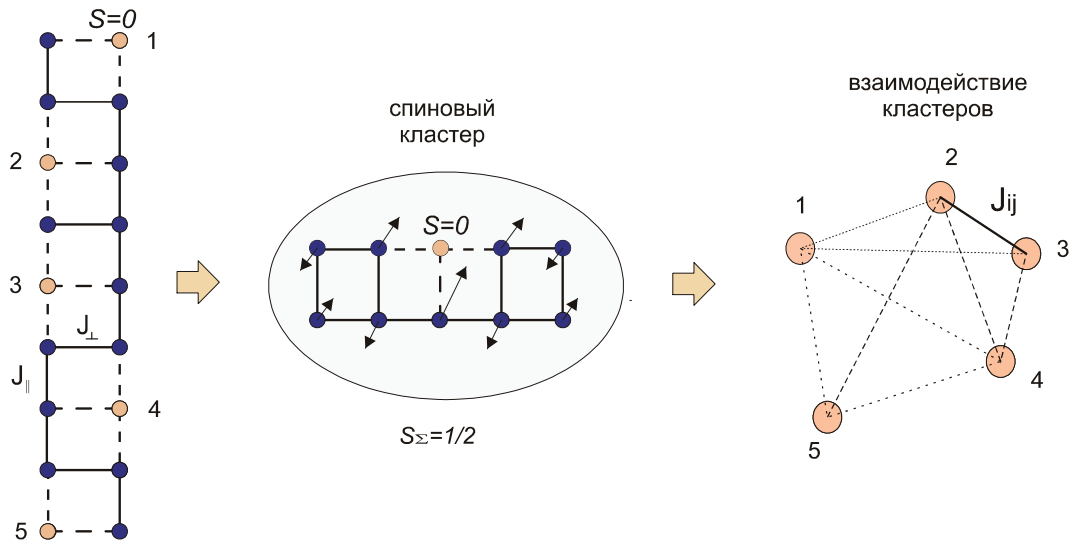


Рисунок 4.1 — Схема влияния немагнитных примесей замещения на свойства магнетика типа спиновая лестница. Слева направо: спиновая лестница, в которой часть узлов замещена немагнитными ионами; возникновение в окрестности замещенного узла спинового кластера: области антиферромагнитно-скоррелированных спинов с полным спином $1/2$; эффективная сеть взаимодействий спиновых кластеров. Рисунок сделан на основе рисунка из работы [92].

Для соединения DIMPY оказалось возможным вырастить его изоструктурный аналог, в котором часть (до 6 %) ионов меди замещена ионами цинка¹. Образцы $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$ с $x=0.01, 0.02, 0.04$ и 0.06 были выращены С. Галески из группы нейтронного рассеяния А. Желудева ETH Zurich [93]. Для сравнения влияния разных типов примеси на свойства спиновой лестницы был также изучен образец DIMPY, в котором часть окружающих медь ионов брома были замещены ионами хлора² $(C_7H_{10}N)_2CuCl_yBr_{(1-y)}$ с $y=0.01$, выращенный в той же группе.

¹в англоязычной литературе такой тип замещения называется “site doping”.

²в англоязычной литературе такой тип замещения называется “bond doping”.

Введение небольшого количества примеси не изменяет кристаллическую структуру образцов, что подтверждается опытами по рентгеновской дифракции и рассеянию нейтронов [66, 93]. При этом в $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ сохраняются спиновые лестницы, но в них часть узлов оказывается “выбита” (рис. 4.1). Для описания ориентации магнитного поля относительно образца мы будем использовать ту же систему координат, что и для образцов чистого DIMPY: $X||a$, $Y||b$, $Z||c^*$.

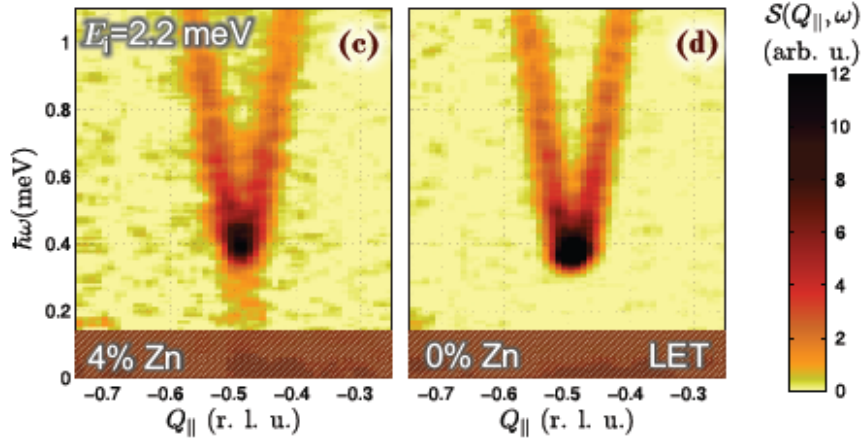


Рисунок 4.2 — Сравнение структурного фактора нейтронного рассеяния для образца чистого DIMPY (справа, Zn 0 %) и для образца DIMPY с замещением 4 % ионов меди ионами цинка (слева, Zn 4 %). Рисунок из работы [92].

В такой “прореженной” спиновой лестнице³ сохраняется целевой спектр возбуждений, что непосредственно подтверждается опытами по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 4.2). Целевой характер спектра возбуждений также подтверждается вымерзанием магнитной восприимчивости ниже 10 K и быстрым ростом низкотемпературной намагниченности выше некоторого критического поля (рис. 4.3).

В пределе слабосвязанных димеров введение немагнитной примеси (замещение магнитных ионов на объект с $S = 0$) приводит к появлению неспаренных невзаимодействующих спинов $S = 1/2$. Если в спиновой лестнице присутствует существенное обменное взаимодействие вдоль направляющих $J_{||}$, то в окрестности позиции примеси формируется спиновый кластер с суммарным спином $S = 1/2$ (рис. 4.1). При приложении внешнего поля этот спин поляризуется вдоль поля, но при этом среднее значение проекции спина на направление поля экспоненциально спадает по мере удаления от примеси. Эту область мы называем кластерами (рис. 4.1), по аналогии с ранними работами нашей группы [94]. В литературе такие спиновые кластеры еще называются “спиновыми островками” [92].

³depleted spin ladder в англ. литературе.

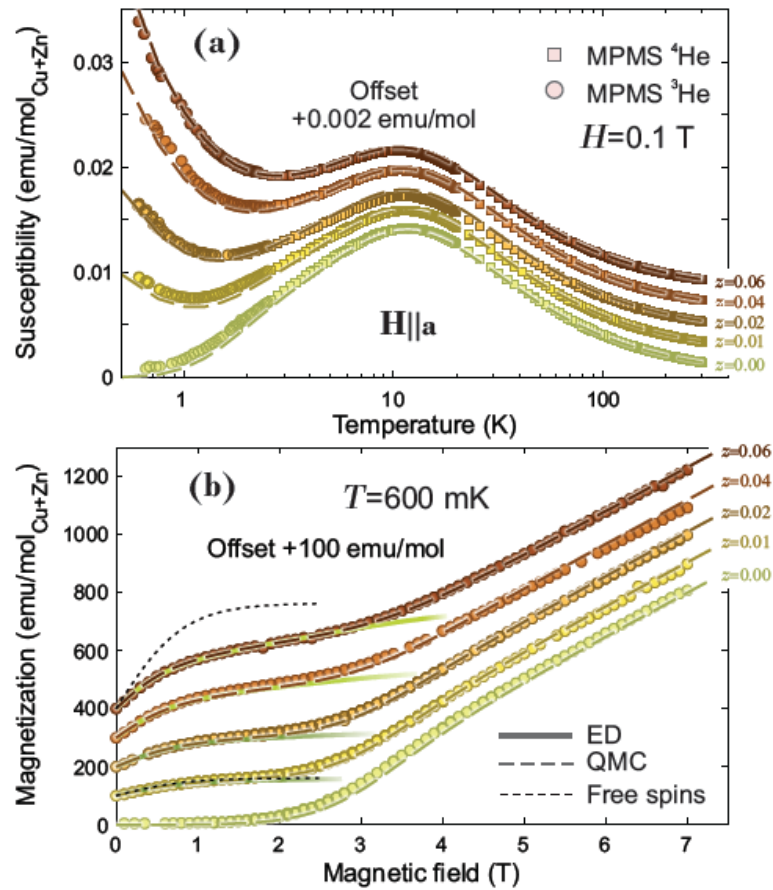


Рисунок 4.3 — Магнитные свойства $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$ с различной концентрацией цинка, полученные экспериментально. (а) Восприимчивость как функция температуры в поле $H = 1$ кЭ. (б) Намагниченность как функция магнитного поля при температуре $T = 600$ мК. Сплошными и пунктирными линиями показаны результаты модели “спиновых островков” и метода Монте-Карло. Линии изображенные с коротким пунктиром- модель свободных спинов для концентраций 1 % и 6 %. Рисунок из работы [92].

Присутствие таких объектов со спином $1/2$ обнаружено в DIMPY с примесью цинка [92]. Перечислим несколько фактов свидетельствующих об их присутствии. Во-первых, на кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры присутствует область похожего на закон Кюри роста (рис. 4.3). Во-вторых, в полях ниже первого критического в образцах DIMPY с примесью цинка наблюдается небольшая намагниченность образцов (рис. 4.3). При температуре 600 мК эта намагниченность насыщается в поле около 1 Тл, что качественно соответствует парамагнитным центрам со спином $1/2$. Однако, величина намагниченности заметно отличается от ожидаемой для соответствующей концентрации свободных спинов, что указывает на присутствие взаимодействия между образующимися спиновыми кластерами [92]. С учетом возможного взаимодействия метод Монте Карло для модели кластеров

дает результат хорошо описывающий эксперимент (рис. 4.3). Наличие взаимодействия между спиновыми кластерами видно на данных по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 4.2): ниже щели наблюдается ненулевой динамический структурный фактор нейтронного рассеяния, что можно интерпретировать как наличие непрерывного спектра связанных состояний пар кластеров с разными энергиями связи [92].

Спины внутри кластера являются антиферромагнитно скоррелированными и их распределение в зависимости от позиции в лестнице известно из результатов микроскопической модели (см. раздел 1.3). Перекрывание кластеров приводит к возникновению взаимодействия между кластерами, эффективная энергия взаимодействия для случая равных обменных интегралов в спиновой лестнице [17]:

$$E_{eff} = (J/4) \exp(-x/\xi), \quad (4.1)$$

где J – обменный интеграл в системе, x – расстояние между примесями, вокруг которых формируются кластеры, ξ – корреляционная длина. Этот результат аналогичен энергии взаимодействия для двух классических спинов $S = 1/2$ с редуцированным обменным интегралом $J \exp(-x/x_i)$.

Нам удалось при помощи ЭПР-спектроскопии подтвердить формирование парамагнитных центров со спином $S = 1/2$ (спиновых кластеров) в образцах DIMPY с немагнитными примесями и обнаружить взаимодействие этих центров друг с другом. Также было обнаружено, что немагнитное разбавление подавляет связанный с взаимодействиям Дзялошинского-Мории канал спиновой релаксации.

4.2 Сравнение спектров ЭПР-поглощения в образцах чистого и немагнитно-разбавленного DIMPY

На рис. 4.4 показано сравнение спектров ЭПР-поглощения для образцов чистого и диамагнитно-разбавленного (содержащего 2 % ионов цинка вместо ионов меди) DIMPY. Для образца с примесями сигнал ЭПР не вымерзает при температурах вплоть до 0.45 К, в то время как для чистого образца сигнал ЭПР вымерзает при температурах ниже 1 К. Вымерзание сигнала в чистом DIMPY связано с наличием щели в спектре возбуждений, в DIMPY с примесями интенсивный сигнал на низких температурах обусловлен присутствием парамагнитных центров, созданных при замещении ионов меди ионами цинка.

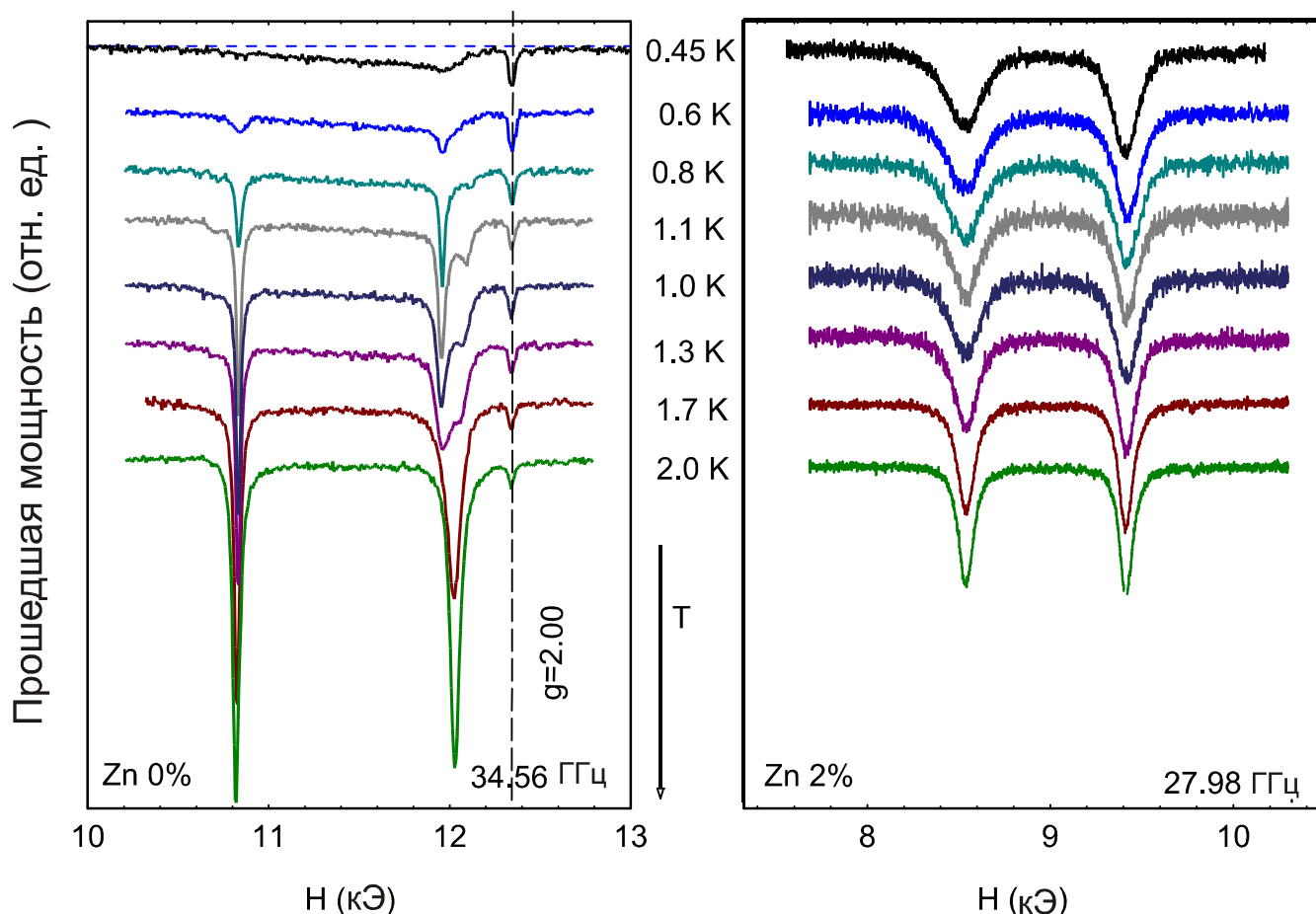


Рисунок 4.4 — Температурная зависимость ЭПР-поглощения в DIMPY в диапазоне температур от 0.45 K до 2 K. Левая панель: поглощение в чистом DIMPY на частоте $f = 34.56$ ГГц, правая: поглощение в образце, содержащем 2 % примеси Zn, на частоте $f = 27.98$ ГГц. Ориентация образцов соответствует максимальному разрешению компонент от двух спиновых лестниц ($H \parallel (X+Y)$). Вертикальная пунктирная линия отмечает сигнал поглощения от маркера ДФПГ ($g = 2.00$).

Важно отметить, что сигналы поглощения в образце с примесями наблюдаются в резонансных полях соответствующих g -факторам образца без примесей, никакого смещения (изменения g -фактора) с внесением примеси цинка в DIMPY не наблюдается. Это означает, что наблюдаемый сигнал ЭПР-поглощения в диамагнитно-разбавленных образцах происходит от ионов меди.

Возникающий в диамагнитно-разбавленных образцах низкотемпературный сигнал ЭПР не демонстрирует никаких следов тонкой структуры, что позволяет заключить, что ответственные за него парамагнитные центры обладают полным спином $S = 1/2$.

С повышением температуры сигнал ЭПР начинает увеличивать свою интенсивность (рис. 4.5). Это говорит об активации триплетных возбуждений в том числе и в диамагнитно-

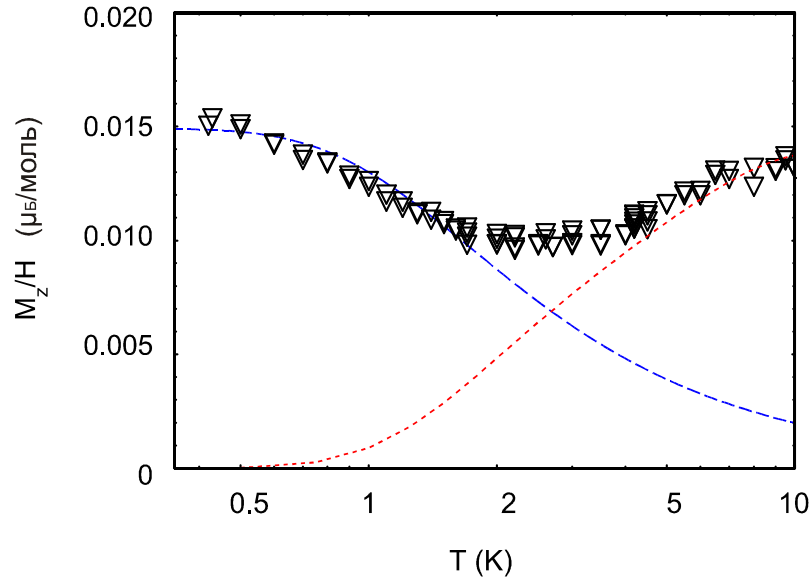


Рисунок 4.5 — Отмасштабированная температурная зависимость интенсивности ЭПР-поглощения для DIMPY с 4% Zn. Голубая пунктирная линия – модель парамагнитных центров, красный короткий пунктир – модель одномерного спин-щелевого магнетика.

разбавленном образце. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры при этом описывается как для одномерного спин-щелевого магнетика:

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Delta}{T}}, \quad (4.2)$$

где Δ – щель в энергетическом спектре возбуждений.

Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР в “низкотемпературном” (ниже 2 K) режиме может быть описана бриллюэновской функцией:

$$I = \frac{M_z}{H} = x_{\text{eff}} \frac{g\mu_B N_A}{2H} \tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2T}\right), \quad (4.3)$$

где x_{eff} – эффективная концентрация парамагнитных центров, H – напряженность магнитного поля в условиях резонанса.

Обе модели подгонки на примере одной из концентраций цинка показаны на рис. 4.5, они хорошо объясняют качественно поведение интенсивности в зависимости от температуры. Такое же качественное поведение интенсивности по температуре демонстрируют данные и для других изученных концентраций.

Сравнение температурной зависимости интенсивности низкотемпературного сигнала ЭПР для различных концентраций примеси показано на рис. 4.6. Для приведения к абсолютной шкале измерения данные по интенсивности ЭПР были отмасштабированы на известные из работы [92] значения статической восприимчивости при температуре 5 K. Для сравнения на рисунке показаны результаты моделирования в рамках “спиновых островков”

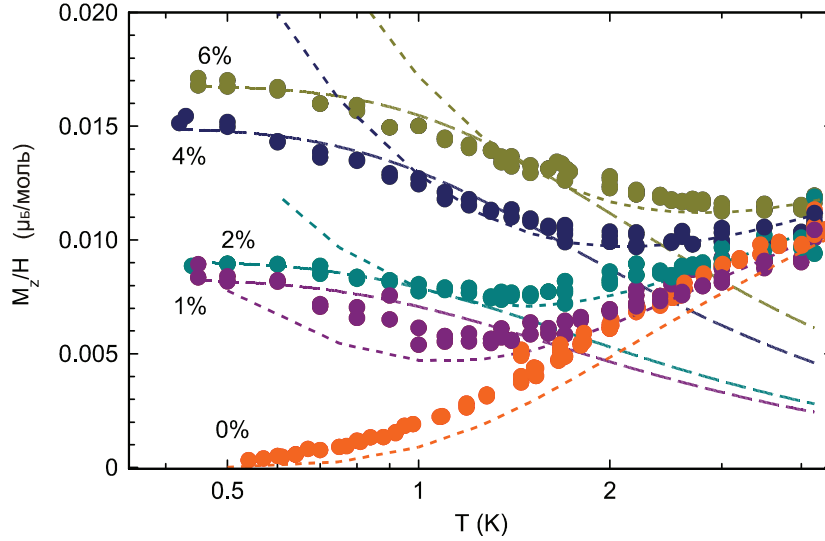


Рисунок 4.6 — Температурная зависимость интенсивности поглощения ЭПР сигнала в образцах диамагнитно-разбавленного DIMPY для всех изученных концентраций Zn (0%, 1%, 2%, 4%, 6%). Ориентация образца соответствует максимально возможному разрешению компонент поглощения от разных типов лестниц ($H \parallel (X + Y)$). Данные отмасштабированы на значения статической восприимчивости из работы [92]. Различные символы соответствуют различным концентрациям цинка. Пунктиром показаны две модели: модель “спиновых островков” из работы [92] (короткий пунктир) и модель свободных парамагнитных центров со спином $S = 1/2$ (длинный пунктир).

из работы [92], это моделирование выполнялось в малых полях (1000 Э) и не учитывало низкотемпературное насыщение намагниченности парамагнетика. Наблюдаемые низкотемпературные зависимости интенсивности ЭПР могут быть хорошо описаны бриллюэновской функцией (4.3). Это позволяет определить значения эффективной концентрации примеси для всех образцов x_{eff} . Оказалось, что эффективная концентрация ниже номинальной концентрации (рис. 4.7), анализ этого экспериментального факта будет описан в следующем разделе 4.3.

4.3 Модель взаимодействующих спиновых кластеров

Низкотемпературный сигнал ЭПР в образцах с немагнитными примесями обусловлен присутствием объектов со спином $S = 1/2$. Такие объекты естественным образом возникают в спиновой лестнице при диамагнитном разбавлении, как это описано в разделе 1.3.

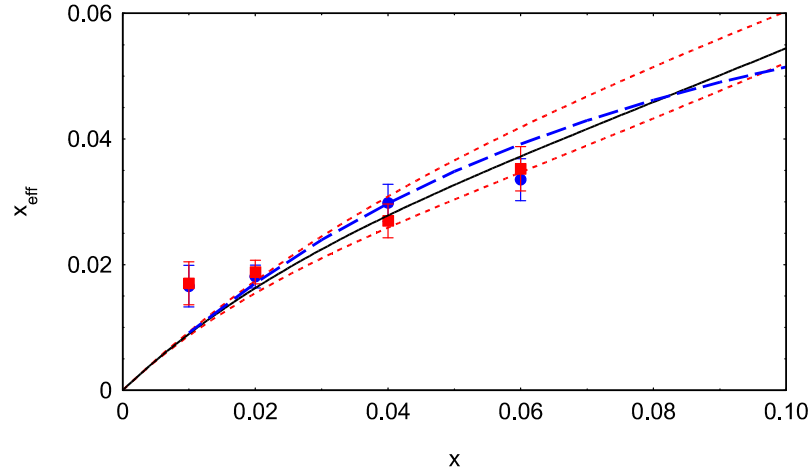


Рисунок 4.7 — Эффективная концентрация x_{eff} в зависимости от номинальной концентрации цинка x , сплошная линия — модельная кривая, описываемая уравнением $x_{\text{eff}} = \frac{x}{2}[1 + (1 - x)^a]$, $a = 23$, кривые отмеченные коротким пунктиром — $a = 15$ (верхняя) и $a = 30$ (нижняя). Длинный пунктир — результат численного моделирования модели взаимодействующих спиновых кластеров (см. текст).

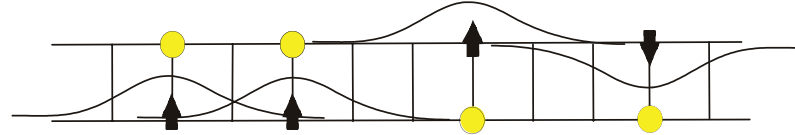


Рисунок 4.8 — Схематическое представление модели взаимодействующих спиновых кластеров для спиновой лестницы с примесями. Кружки обозначают позиции диамагнитных примесей. Огибающие показывают затухание средней проекции спина на узле по мере удаления от примесного атома. Стрелки показывают ориентации полного спина кластера. Взаимная ориентация стрелок отвечает требованию минимума полной энергии с учётом антиферромагнитного взаимодействия между соседними ионами.

Сформулируем модель, необходимую для описания полученных нами экспериментальных результатов. Влияние диамагнитного разбавления на спиновую лестницу с $J_{\parallel} = J_{\perp}$ подробно исследовано в работе [17] и описано в разделе 1.3. У нас же реализуется случай $J_{\parallel} \gg J_{\perp}$, когда обменное взаимодействие вдоль направляющих доминирует. Для этого случая картина формирования спинового кластера несимметрична по направляющим, и мы можем предположить, что неспаренный спин $1/2$ сосредоточен на одной из направляющих (рис. 4.8). Спин $S = 1/2$ “размывается” в окрестности примеси, среднее значение проекции спина спадает по мере удаления от дефекта экспоненциально: $S_z(l) = \frac{(-1)^l}{2} \exp(-l/\xi)$ [17], множитель $(-1)^l$ учитывает знак проекции в зависимости от позиции спина, ξ — корреляционная длина,

задающая характерный масштаб затухания. Профили и формирование кластеров схематично показаны на рис. 4.8.

Перекрытие крыльев кластеров приводит к их эффективному взаимодействию. Эффективное взаимодействие кластеров, находящихся на расстоянии L может быть оценено из (4.1) для кластеров, сформировавшихся на одной и той же направляющей спиновой лестницы:

$$|E_{\text{вз}}^{(\parallel)}| = (J_{\parallel}/4) \exp(-L/\xi) \quad (4.4)$$

и для кластеров, сформировавшихся на разных направляющих спиновой лестницы:

$$|E_{\text{вз}}^{(\perp)}| = (J_{\perp}/4) \exp(-L/\xi). \quad (4.5)$$

Так как взаимодействие вдоль направляющих антиферромагнитное, то, в зависимости от чётности расстояния между центрами кластеров, эффективное взаимодействие кластеров проявляется либо как антиферромагнитное, либо как ферромагнитное. Схематично перекрытие соседних кластеров с учетом ориентации суммарного спина кластера показано на рис. 4.8.

При приложении магнитного поля спины кластеров стремятся сориентироваться по полю, в итоге наличие поля приводит к конкуренции зеемановской энергии ($E_{\text{М}}$) и энергии обменного взаимодействия ($E_{\text{вз}}$). Эта конкуренция возникает только в случае антиферромагнитно взаимодействующих кластеров. В рамках предлагаемой модели мы будем считать, что в случае антиферромагнитного взаимодействия для $E_{\text{М}} < E_{\text{вз}}$ такая пара кластеров не даст вклада в полную намагниченность, что приведёт к уменьшению эффективной концентрации примесей, а при $E_{\text{М}} > E_{\text{вз}}$ такая пара полностью поляризуется. Условие $E_{\text{вз}}(L) = g\mu_{\text{В}}H$ позволяет оценить длины L_1 и L_2 , определяющие минимальные расстояния, на которых можно считать невзаимодействующими спиновые кластеры, сформировавшиеся вокруг примесей на одной или на разных направляющих спиновой лестницы. Для поля 10 кЭ, значений обменных интегралов для DIMPY и корреляционной длины $\xi = 6$ получается $L_1=7$ $L_2=4$ (расстояния выражены в единицах периода спиновых цепочек).

Аналитический ответ для эффективной концентрации парамагнитных центров может быть получен в пределе малых концентраций примеси, когда важны только возможные парные корреляции кластеров. Вероятность обнаружить примесь на той же направляющей на расстоянии не меньше L_1 или на другой направляющей на расстоянии не меньше L_2 от примеси:

$$w(L_1, L_2) = 1 - (1 - x)^{2L_1} \cdot (1 - x)^{2L_2+1} \quad (4.6)$$

Тогда эффективная наблюдаемая концентрация:

$$\begin{aligned} x_{\text{eff}} &= \frac{x}{2} + \frac{x}{2} (1 - w(L_1, L_2)) = \\ &= \frac{x}{2} (1 + (1 - x)^{2L_1} \cdot (1 - x)^{2L_2+1}), \end{aligned} \quad (4.7)$$

здесь учитывается, что в наблюдаемую концентрацию парамагнитных центров дадут вклад все пары ферромагнитно взаимодействующих кластеров и пары расположенных достаточно далеко друг от друга антиферромагнитно-взаимодействующих кластеров.

Для DIMPY

$$x_{\text{eff}} = (x/2)(1 + (1 - x)^{23})$$

. Этот результат хорошо ложится на экспериментальные данные (рис. 4.7) без дополнительных подгоночных параметров. Для сравнения на рис. 4.7 приведены кривые, вычисленные для значения показателя степени $(2L_1 + 2L_2 + 1)$ равного 15 и 30. Видно, что модельная кривая слабо зависит от значения показателя степени, это объясняет почему наша качественная модель с довольно грубыми приближениями хорошо совпала с экспериментальными данными.

Дополнительно, мы определили зависимость эффективной концентрации от номинальной с помощью численного моделирования, не предполагая малости концентрации примеси. Для вычислений использовалась среда Matlab. В качестве модели бралась лестница конечной длины (1000-10000 позиций спинов), в которой в соответствии с заданной концентрацией распределялись положения примесных атомов, определяющие место формирования спиновых кластеров. После этого рассчитывалось эффективное взаимодействие между соседними кластерами с помощью уравнений (4.4)-(4.5). Логика подсчета дающих магнитный вклад кластеров такая же, как в описанной выше модели. Результат моделирования показан на рис. 4.7 и практически не отличается от вероятностной модели, а при низких концентрациях дает количественно одинаковый результат. Качественно мы видим, что отличие эффективной концентрации примеси от реальной растёт с ростом концентрации примеси. Это связано с тем, что с ростом концентрации уменьшается среднее расстояние между кластерами и становится более сильным их взаимодействие друг с другом.

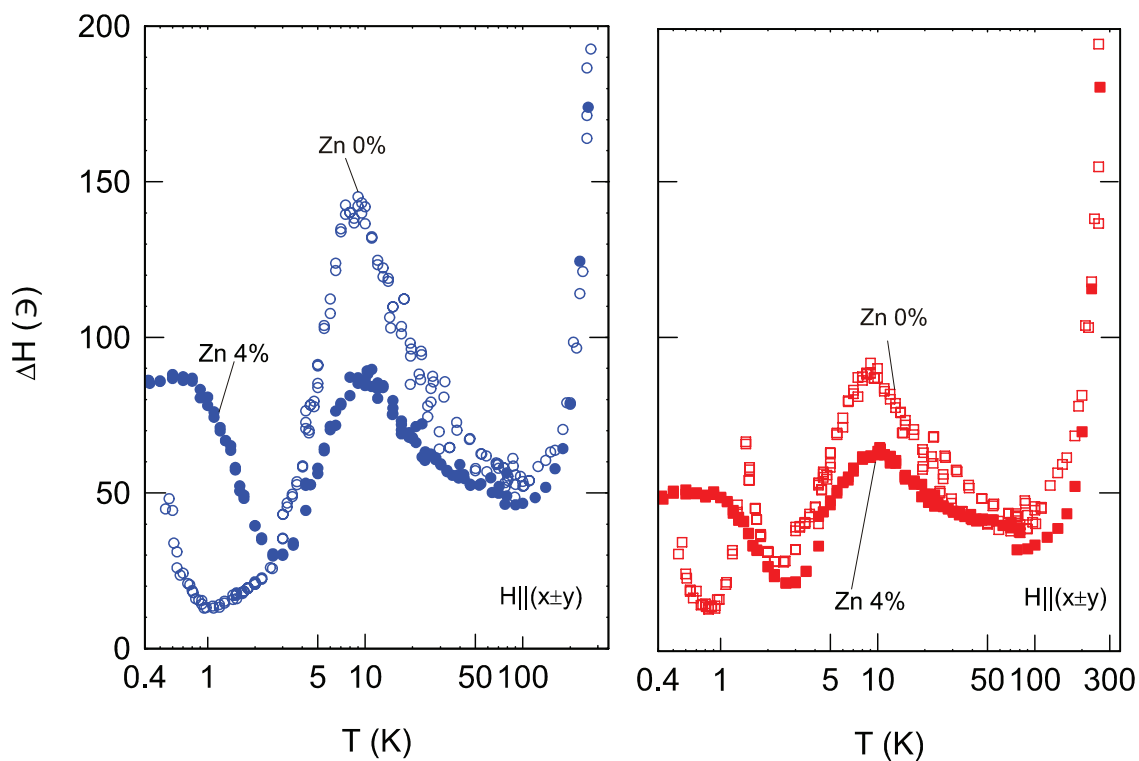


Рисунок 4.9 — Сравнение температурной зависимости полуширины линии ЭПР-поглощения для двух компонент линии поглощения в образцах чистого DIMPY и диамагнитно-разбавленного DIMPY с 4 % примесями цинка. Левая панель: левая компонента ЭПР-поглощения, правая панель – правая компонента. Пустые символы – данные для чистого DIMPY, закрашенные – для образца с примесями. Ориентация образцов соответствует максимальному расщеплению компонент $H||(X+Y)$. Температурный диапазон был покрыт с помощью нескольких СВЧ вставок, работающих на различных диапазонах частот, для чистого образца: $f \approx 17$ ГГц на $T = 2...25$ К и $77...300$ К и $f \approx 33$ ГГц на $T = 0.45...3$ К и $25...80$ К, для образца с примесью Zn 4 %: $f \approx 17$ ГГц на $T = 3...77...300$ К и $f \approx 28$ ГГц на $T = 0.45...4$ К

4.4 Температурная зависимость полуширины линии ЭПР в диамагнитно-разбавленном DIMPY

На рис. 4.9 показано сравнение температурных зависимостей полуширины линии ЭПР, измеренной в чистом и диамагнитно-разбавленном DIMPY в интервале температур от 0.45 К до 300 К. Также как и в случае чистого DIMPY, при измерениях с диамагнитно-разбавленными образцами весь температурный диапазон был покрыт при помощи нескольких спектрометров использующих разные СВЧ-частоты. Совпадения полученных данных в области перекрытия температурных интервалов разных экспериментов позволяет заключить, что существенной частотной (полевой) зависимости полуширины линии ЭПР нет.

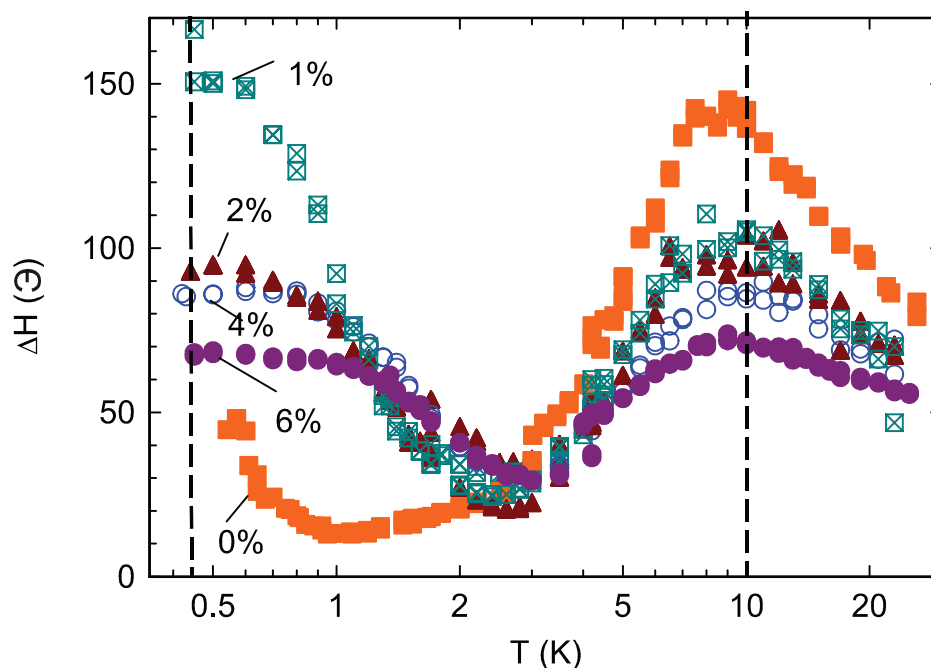


Рисунок 4.10 — Температурная зависимость полуширины линии ЭПР-сигнала поглощения для всех изучаемых концентраций Zn (0%, 1%, 2%, 4%, 6%) в DIMPY. Данные при температурах $T=0.45$ К...4.2 К получены на частоте $f=29.7$ ГГц, данные на температурах 4.2 К...25 К получены на частоте $f=17.4$ ГГц. Различные символы соответствуют различным концентрациям цинка. Вертикальный пунктир отмечен для температур, где анализировалась ширина линии ЭПР-поглощения в зависимости от концентрации цинка ($T=0.45$ К и $T=10$ К). Данные относятся к левой компоненте поглощения для $H|| (X + Y)$.

Можно выделить несколько интервалов по температуре (рис. 4.9), где ЭПР-поглощение определяется разными доминирующими механизмами в системе: первый – высокотемпературный ($T = 9.5...77$ К), где доминируют триплетные возбуждения, второй – промежуточный ($T = 4...9.5$ К), где триплетные возбуждения начинают вымерзать, но примесной вклад также участвует и третий ($T = 0.5...2$ К) – низкотемпературный, где магнитные свойства диамагнитно-разбавленного образца определяются сформировавшимися вокруг примеси кластерами. При этом температурная зависимость ширины линии выше 4 К в чистом и диамагнитно-разбавленном DIMPY качественно похожа, что говорит о действии схожих механизмов релаксации. В низкотемпературном же режиме (ниже 2 К) природа наблюдаемых ЭПР сигналов в чистом и диамагнитно-разбавленном образцах принципиально различна и механизмы релаксации не связаны друг с другом.

На низких температурах (ниже 1 К) с ростом концентрации линия ЭПР-поглощения сужалась для диамагнитно-разбавленных образцов, в этом диапазоне температур данные

для чистого образца уже плохо служат в качестве опорных, поскольку для него сигнал резонансного поглощения вымерзает. С дальнейшим повышением температуры ($T > 4$ К) ширина линии ЭПР-поглощения растет и достигает своего максимума в окрестности 10 К (рис. 4.9, рис. 4.10). Наблюдаемый максимум находится на температуре сравнимой с энергетической щелью в DIMPY и объясняется микроскопической теорией [78]. Также на кривых температурной зависимости полуширины линии ЭПР-поглощения в окрестности 10 К наблюдается существенное сужение линии ЭПР в образце с примесью по сравнению с чистым DIMPY, как для правой, так и для левой компоненты ЭПР-поглощения (рис. 4.9). Аналогичная зависимость полуширины линии от температуры наблюдалась и для других концентраций цинка (рис. 4.10). Сужение линии ЭПР-поглощения при введении примеси означает *увеличение* времени релаксации спиновой прецессии в образцах с искусственно созданными дефектами. Этот неожиданный эффект требует дополнительного обсуждения, его возможный механизм мы рассмотрим в следующем разделе 4.5.

Для сравнения влияния диамагнитного разбавления магнитных ионов и замещения ионов, обеспечивающих формирование обменной связи, была также измерена температурная зависимость полуширины линии ЭПР-поглощения для образца DIMPY с примесью хлора $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuCl}_y\text{Br}_{(1-y)}$. На рис. 4.11 показаны температурные зависимости полуширины линии ЭПР-поглощения для сравнения в образце DIMPY без примесей, с примесями цинка и с примесью хлора, все представленные образцы были изучены на одном и том же спектрометре BRUKER ELEXYS E500. Из измеренных данных можно заметить, что ширина поглощения ЭПР для образца DIMPY с примесью хлора систематически выше всех других, причем с понижением температуры это различие становится существенней. Таким образом, мы получили увеличение полуширины линии ЭПР-поглощения для образцов с примесью хлора относительно чистого образца и в отличие от образцов с примесью цинка.

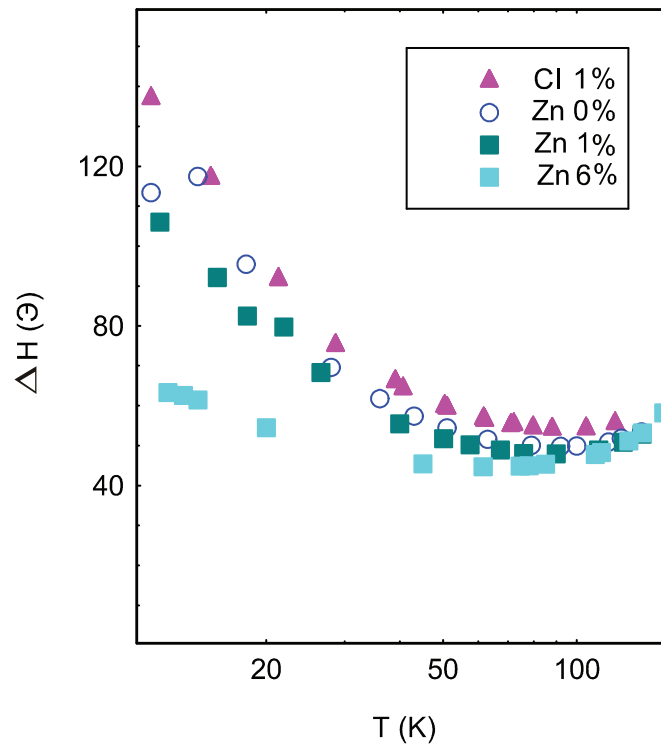


Рисунок 4.11 — Температурная зависимость полуширины линии ЭПР-поглощения в DIMPY для чистого образца и диамагнитно-разбавленных с концентрациями цинка: 0%, 1% и 6% и образца с концентрацией хлора 1%. Ориентация образцов относительно магнитного поля, такая, что расщеплением компонент наибольшее. Данные представлены для одной из компонент ЭПР-поглощения, соответствующей одному типу спиновых лестниц, $f = 9.3$ ГГц.

4.5 Микроскопические модели спин-спиновой релаксации в диамагнитно-разбавленном магнетике типа спиновая лестница

4.5.1 “Высокотемпературный” предел $10 \text{ K} < T < 77 \text{ K}$

В диапазоне от 5 K до 77 K наблюдалось систематическое сужение линии ЭПР-поглощения с повышением концентрации цинка (рис. 4.10). Для наибольшей доступной для измерений концентрации цинка (6 %) ширина линии ЭПР в максимуме при 10 K примерно вдвое меньше, чем в чистом соединении.

Ожидаемым поведением с внесением примеси было бы уширение линии ЭПР, однако наблюдалось сужение. Его появление свидетельствует о влиянии диамагнитного разбавления на механизм спин-спиновой релаксации в системе. Как обсуждалось ранее, при анализе полуширины линии в чистом DIMPY, измерение угловых зависимостей полуширины линии ЭПР позволяет определить микроскопические причины спиновой релаксации в парамагне-

тике. Более того, теоретический анализ из работ [79], [91] показывает, что температурная зависимость входит в ширину линии в низкоразмерных магнетиках как изотропный множитель $\Delta H = F(T/J) \times f(\Theta, \varphi)$, если имеется единственный микроскопический механизм определяющий скорость спиновой релаксации в парамагнетике.

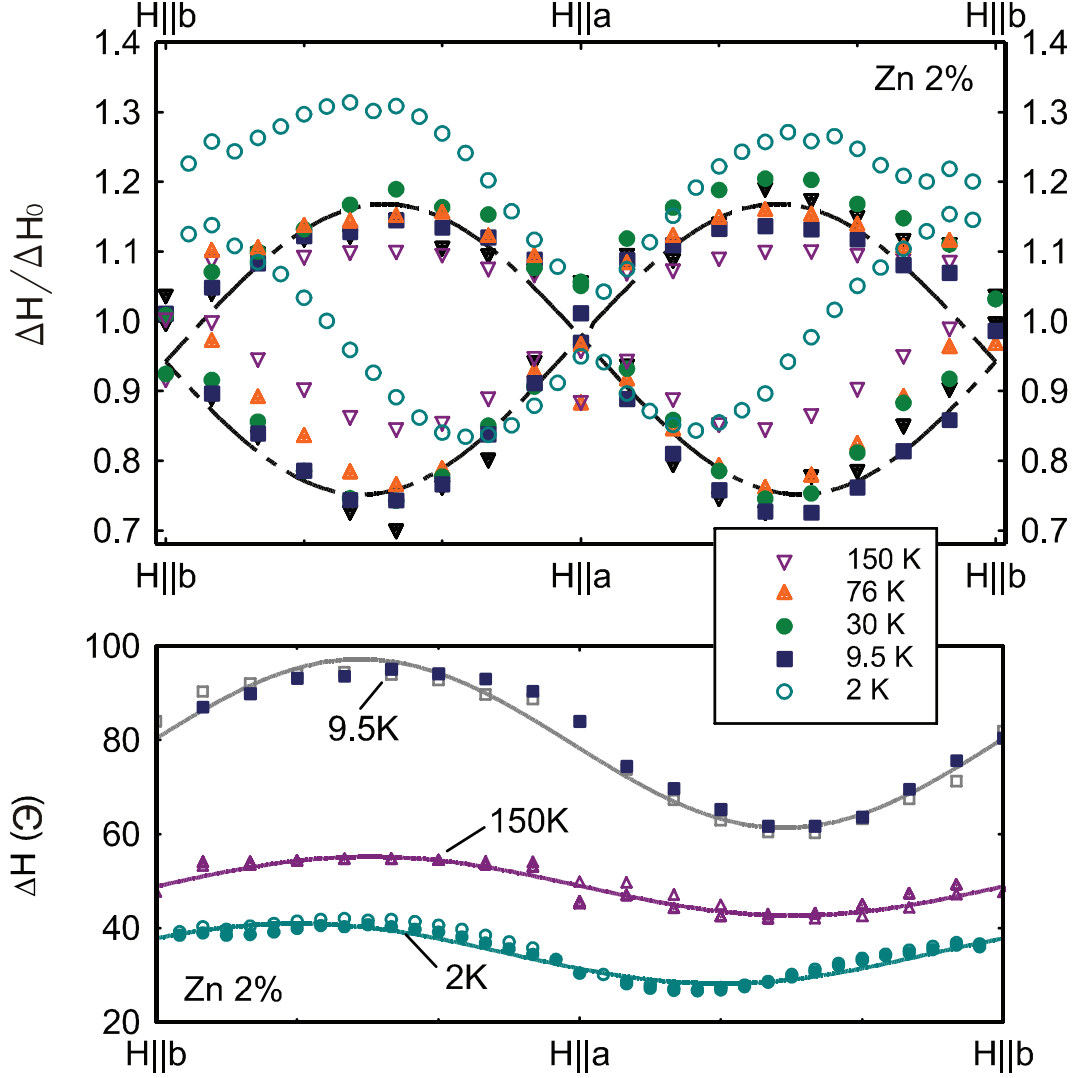


Рисунок 4.12 — Верхняя панель: Угловые зависимости полуширины линии ЭПР для двух компонент спектра поглощения отнормированные на значение полуширины линии при $H \parallel a$, для образца диамагнитно-разбавленного DIMPY с концентрацией примеси 2 % при различных температурах. Нижняя панель: Угловые зависимости полуширины ЭПР для нескольких температур без нормировки. Пустые и закрашенные символы относятся к неэквивалентным компонентам ЭПР-поглощения от двух типов спиновых лестниц в DIMPY, данные для одной из компонент оттранслированы для компенсации неэквивалентности спиновых лестниц, $f = 9.3$ ГГц.

Мы измерили угловые зависимости полуширины линии ЭПР при повороте поля в плоскости (ab) для всей серии образцов (как чистого, так и диамагнитно-разбавленных)

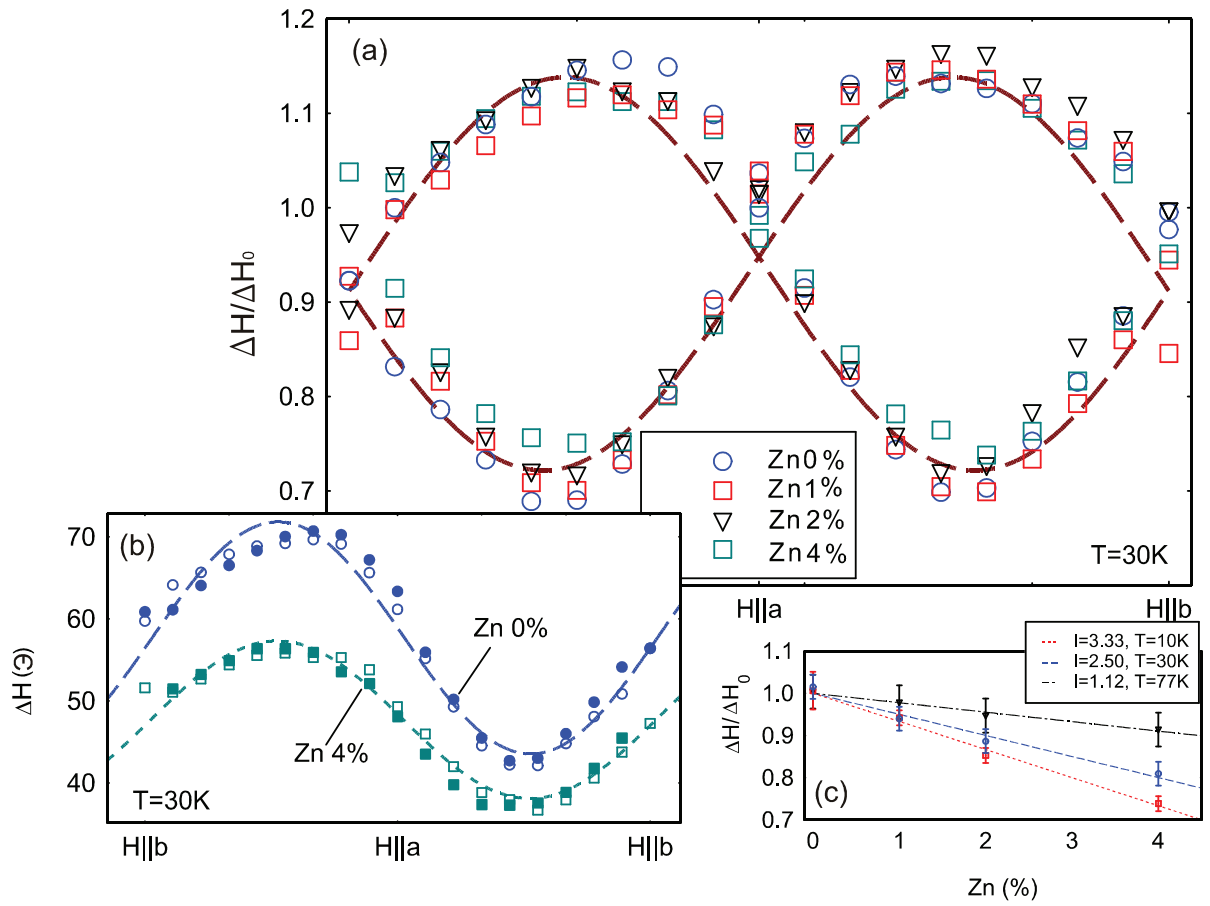


Рисунок 4.13 — (a) Угловые зависимости полуширины линии ЭПР для двух компонент ЭПР-поглощения, отнормированные на значение полуширины линии при $H||a$ для разных концентраций примеси. Температура $T=30\text{ K}$, частота $f=9.3\text{ ГГц}$, поле поворачивается в плоскости (ab) . Различные символы соответствуют различным концентрациям цинка. (b)

Сравнение полуширины линии ЭПР для образца чистого DIMPY (кружки) и диамагнитно-разбавленного образца с концентрацией цинка 4 %. Открытые символы – данные для одной из компонент спектра ЭПР, закрашенные – данные для второй компоненты, оттранслированные на угол поворота одной спиновой лестницы относительно другой, $T=30\text{ K}$. (c) Зависимости полуширины линии при $H||a$, нормированной на полуширину линии чистого DIMPY от концентрации диамагнитной примеси для разных температур: $T=10\text{ K}$, 30 K , 77 K . Данные подогнаны зависимостью $y = a(1 - 2Lx)$ для каждой температуры.

при различных температурах от 2 до 150 K. Зависимость от температуры для угловых зависимостей полуширины линии ЭПР-поглощения показана на рис. 4.13, зависимость от концентрации диамагнитной примеси – на рис. 4.12.

Если рассматривать угловые зависимости для фиксированной концентрации цинка при различных температурах, то можно заметить, что угловые зависимости для 2 K и для 150 K отличаются от данных для остальных температур (рис. 4.12). Этот факт согласуется с тем,

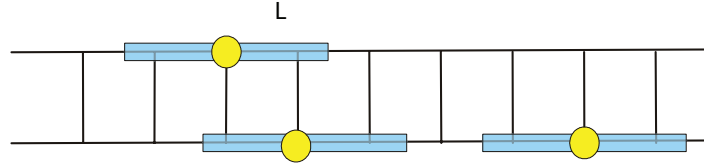


Рисунок 4.14 — Схема модели полного подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации в ближайшей окрестности диамагнитной примеси. Кружки – расположение примесного иона. Прямоугольники отмечают окрестность размера $2L$, в которой ионы меди не связаны со своими соседями взаимодействием Дзялошинского-Мории.

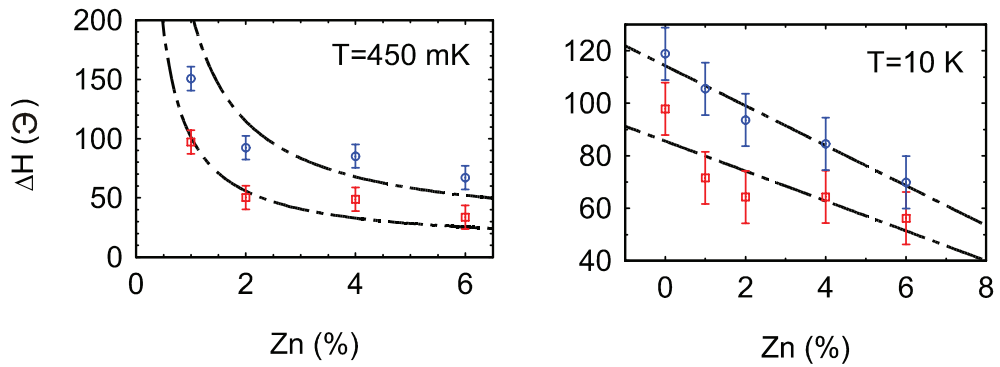


Рисунок 4.15 — Зависимость полуширины линии ЭПР от концентрации диамагнитной примеси для $T=450$ мК (левая панель) и $T=10$ К (правая панель), синие открытые символы – левая компонента, красные заполненные – правая. Пунктирные кривые для $T=450$ мК – результат численного моделирования (см. текст в разделе 4.3), для $T=10$ К – результат подгонки уравнением $y = a(1 - 2Lx)$ с параметром $L=3.3$.

что механизмы релаксации в диамагнитно-разбавленном DIMPY меняются при изменении температуры. Ниже 4 К (в том числе при 2 К) сигнал ЭПР связан со сформировавшимися вокруг примеси спиновыми кластерами и полуширина линии определяется какими-то взаимодействиями внутри кластера, возможно изменившимся при введении примеси. Выше 77 К быстрый рост полуширины линии ЭПР с температурой указывает на активацию спин-фононных механизмов релаксации.

В интервале температур от 10 до 77 К наблюдается одинаковая угловая зависимость ширины линии ЭПР для всех образцов: данные по угловой зависимости полуширины линии ЭПР масштабируются на универсальную зависимость (рис. 4.13, рис. 4.12). На ту же универсальную зависимость масштабируются угловые зависимости полуширины линии ЭПР в чистом DIMPY в том же интервале температур. Этот факт означает, что во всех этих образ-

цах в этом интервале температур имеется одинаковый доминирующий механизм спиновой релаксации, определяющий ширину линии ЭПР [77]. В предыдущей главе было показано, что в чистом DIMPY основным микроскопическим механизмом спиновой релаксации является взаимодействие Дзялошинского-Мории. Таким образом, мы можем сделать вывод, что взаимодействие Дзялошинского-Мории определяет ширину линии и в диамагнитно-разбавленных образцах DIMPY в “высокотемпературном” режиме. Более того, так как анизотропия ширины линии определяется и ориентацией вектора Дзялошинского, то мы можем сделать вывод, что вектор Дзялошинского в диамагнитно-разбавленных образцах в среднем направлен также, как и в чистом DIMPY.

Как показывает эксперимент (рис. 4.9, рис. 4.10, рис. 4.13) полуширина линии ЭПР в диамагнитно-разбавленных образцах меньше, чем в образцах чистого DIMPY, в интервале температур от 10 до 77 К. В этом интервале ширина обменно-суженной линии ЭПР определяется взаимодействием Дзялошинского-Мории и величиной обменного интеграла $\Delta H \propto D^2/J$ [63, 80]. Так как определяемая обменными интегралами щель в спектре возбуждений при диамагнитном разбавлении не меняется существенно (рис. 4.2) [92], то можно предположить, что средняя длина вектора Дзялошинского стала меньше в разбавленных образцах. Если считать это сокращение длины однородным по образцу, то наблюдаемое при $T = 10$ К в образце с содержанием примеси цинка, равном 6 %, уменьшение ширины линии примерно в 2 раза соответствует сокращению длины вектора Дзялошинского на 23 % ($|\vec{D}(x = 6\%)| \approx 0.77|\vec{D}(x = 0\%)|$).

Более физичным является предположение не об однородном подавлении взаимодействия Дзялошинского-Мории по всему образцу, а о локальном подавлении этого взаимодействия в окрестности примеси. Если считать, что взаимодействие Дзялошинского-Мории полностью подавлено на расстоянии $\pm L$ от примеси (рис. 4.14), то при вычислении высокотемпературной ширины линии в рамках теории моментов, согласно [63], получится линейная по концентрации примеси поправка к ширине линии:

$$\Delta H = \Delta H_0^{(HT)}(1 - 2Lx), \quad (4.8)$$

здесь L измеряется в межатомных расстояниях вдоль цепочек.

Зависимость ширины линии от концентрации (рис. 4.12, рис. 4.15) действительно оказывается линейной с точностью нашего эксперимента. Характерная “длина подавления” L оказывается зависящей от температуры и меняется от примерно трех межатомных расстояний при 10 К до примерно одного межатомного расстояния при 77 К. Такой порядок

величины L представляется совершенно разумным – введение примеси затрагивает только несколько ближайших соседей.

4.5.2 “Низкотемпературный” предел $T < 2$ К

В “низкотемпературном” режиме при $T < 2$ К сигнал ЭПР-поглощения в диамагнитно-разбавленном DIMPY определяется многоспиновыми кластерами, сформировавшимися в окрестности примеси. В этом режиме спиновая релаксация определяется какими-то другими взаимодействиями в кластере, а не взаимодействием Дзялошинского между ионами меди вдали от примеси. На это в частности, указывает отклонение низкотемпературной угловой зависимости ширины линии от универсального закона (рис. 4.12).

Поэтому при низких температурах невозможно установить простое соответствие между полушириной линии ЭПР в чистом и диамагнитно-разбавленном DIMPY. Однако, регулярное уменьшение полуширины линии ЭПР с ростом концентрации примеси цинка в диамагнитно-разбавленных образцах может быть объяснено учётом эффекта обменного сужения. С ростом концентрации примеси уменьшается среднее расстояние между спиновыми кластерами и растёт эффективное обменное взаимодействие между кластерами. Полуширина обменно-суженной линии ЭПР может быть записана [63]:

$$\Delta H = \frac{\left(\Delta H_0^{(LT)}\right)^2}{|J_{eff}|/(g\mu_B)}, \quad (4.9)$$

здесь $\Delta H_0^{(LT)}$ – затравочная полуширина соответствующая полностью изолированному кластеру, а J_{eff} – зависящее от концентрации примеси значение среднего эффективного обменного интеграла.

Для расчёта зависимости среднего обменного интеграла от концентрации примеси было проделано численное моделирование аналогичное рассмотренному в разделе 4.3 для взаимодействующих спиновых кластеров. Для концентраций примеси от 1 до 10 % были сгенерированы тысяча конфигураций случайно распределённых по лестнице примесей. Для соседних пар кластеров были посчитаны энергии их эффективного взаимодействия, по формулам (4.4)-(4.5) определены модули эффективных обменных интегралов и вычислены их средние по всем сгенерированным конфигурациям.

Сравнение модели обменного сужения для взаимодействующих кластеров с экспериментальными результатами показано на рис. 4.15, подгоночным параметром остается только

затравочная ширина линии изолированного кластера $\Delta H_0^{(LT)}$. Затравочные ширины линии для изолированного кластера при $H \parallel (X + Y)$ равны 490 Э и 700 Э для левой и правой спектральных компонент, соответственно. Экспериментальные данные в пределах погрешностей хорошо соотносятся с модельными подгоночными кривыми (рис. 4.15).

4.6 Основные результаты

Полученные результаты для диамагнитно-разбавленного $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$:

- изучена спиновая динамика и спиновая релаксация в серии образцов диамагнитно-разбавленного магнетика типа спиновая лестница $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$
- обнаружено формирование при немагнитном замещении ионов меди ионами цинка парамагнитных центров со спином $1/2$, определяющих низкотемпературные магнитные свойства изучаемого магнетика
- показано, что эти парамагнитные центры взаимодействуют друг с другом, эффективное взаимодействие парамагнитных центров может быть качественно описано в модели взаимодействующих спиновых кластеров
- обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации в диамагнитно-разбавленных образцах в области температур от 10 до 77 К, наблюдаемый эффект может быть интерпретирован как подавление взаимодействия Дзялошинского-Мории в ближайшей окрестности примесного иона (на несколько межатомных расстояний)

Глава 5. Магнитный резонанс в магнетике типа спиновая лестница с доминирующим взаимодействием на перекладинах (C₅H₁₂N)₂CuBr₄ (BPCB)

5.1 Кристаллическая структура и известные свойства магнетика BPCB

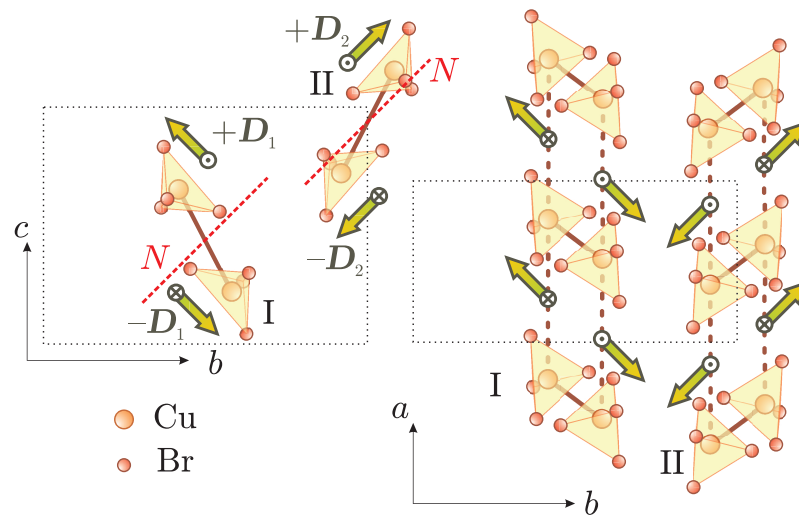


Рисунок 5.1 — Схематическое представление кристаллической структуры BPCB, органический комплекс не нарисован. Два типа спиновых лестниц, совмещаемые винтовой осью второго порядка, отмечены индексами I, II. Векторами схематически показаны вектора Дзялошинского для двух типов лестниц. N – используемое в экспериментах направление, направленное под 45° к кристаллографическим осям b и c .

Соединение BPCB ((C₅H₁₂N)₂CuBr₄) является металлоорганическим соединением, в котором реализуется лестничная структура обменных связей (рис. 5.1) [47,95,97,98]. Кристаллы BPCB обладают моноклинной симметрией $P2_1/c$ (C_{2h}^5) с параметрами решетки $a = 8.487 \text{ \AA}$, $b = 17.225 \text{ \AA}$, $c = 12.380 \text{ \AA}$ и углом $\beta = 99.29^\circ$ [25]. Образцы были выращены Д. Блоссером в лаборатории нейтронного рассеяния А. Желудева EТН Zurich. Дейтерированные образцы принадлежали к той же серии, что и использованные в работах по неупругому рассеянию нейтронов [99,100]. Образцы для наших ЭПР экспериментов из-за слабого сигнала в высоких магнитных полях брались больших размеров вплоть до 100 мг. Кристаллы имели естествен-

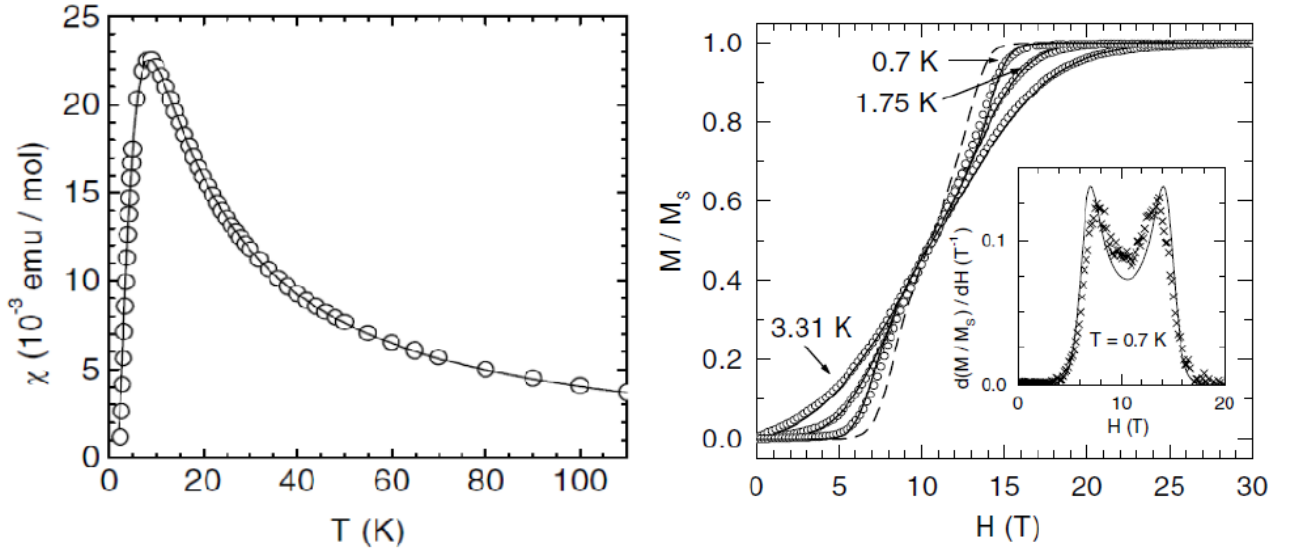


Рисунок 5.2 — Левая панель: магнитная восприимчивость ВРСВ в зависимости от температуры в магнитном поле 1 кЭ. Правая панель: намагниченность ВРСВ (в долях намагниченности насыщения) как функция магнитного поля для разных температур, на вставке ее производная по полю при фиксированной температуре $T = 0.7$ К. Рисунки из работы [47].

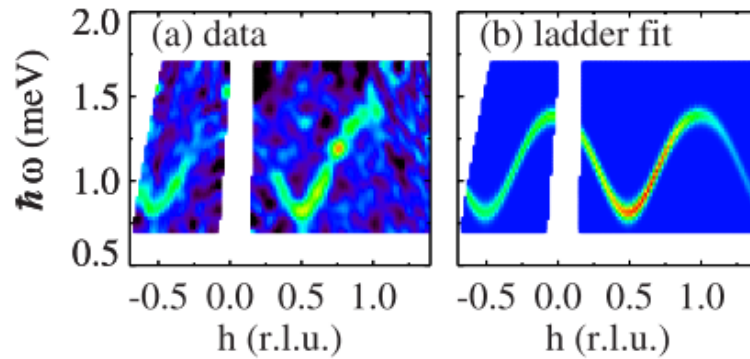


Рисунок 5.3 — Левая панель: экспериментальные данные неупругого рассеяния нейтронов для ВРСВ при $T = 1.4$ К. Правая панель: теоретические данные, полученные в рамках модели спиновой лестницы. Рисунок из работы [95].

ную огранку, в том числе плоскость перпендикулярную оси b , что облегчало их монтаж в процессе эксперимента.

В структуре ВРСВ присутствуют два типа лестниц, связанные винтовой осью второго порядка (рис. 5.1). На середине перекладин спиновых лестниц располагается центр инверсии. Как и в DIMPY, наличие этих элементов симметрии означает, что: во-первых, g -тензора одинаковые для всех ионов меди спиновой лестницы данного типа; во-вторых, взаимодействие Дзялошинского-Мории на перекладинах запрещено, а на направляющих, получающихся

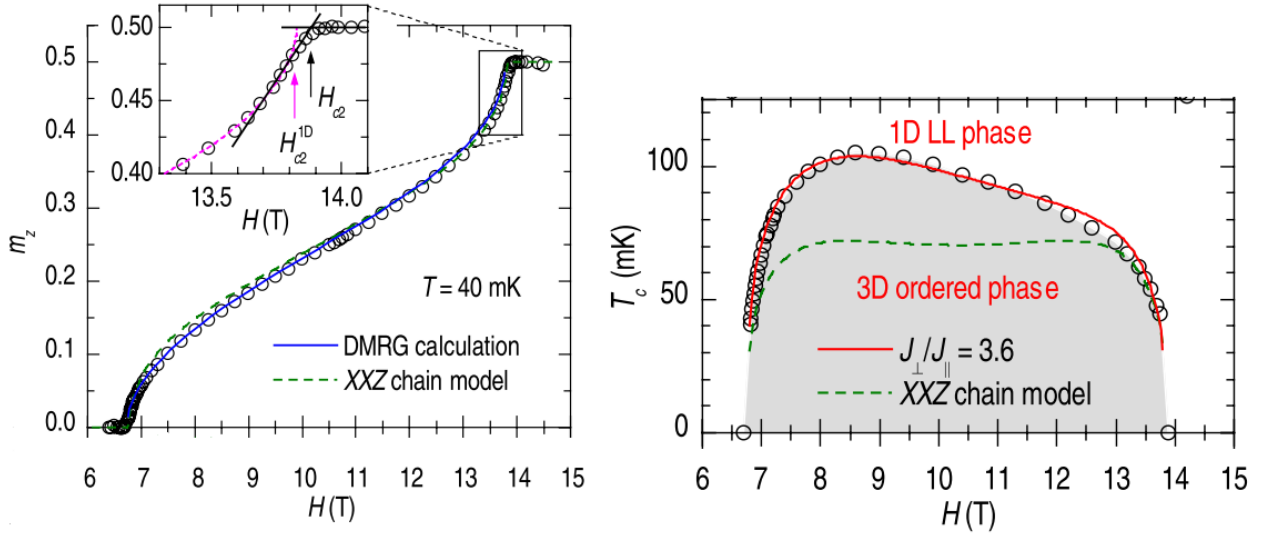


Рисунок 5.4 — Левая панель: намагниченность в зависимости от магнитного поля при температуре $T = 40$ мК для ВРСВ. Сплошной кривой и пунктирной показаны численные модели для спиновой лестницы (полученные DMRG) и XXZ цепочки соответственно.

Символы – экспериментальные данные из ЯМР. На вставке увеличенный фрагмент зависимости намагниченности от поля в окрестности второго критического поля. Правая панель: температурно-полевая диаграмма. Символы – экспериментальные данные из ЯМР.

Сплошной и пунктирной линией отмечена граница перехода в упорядоченную антиферромагнитную фазу для модели спиновой лестницы и XXZ цепочки соответственно.

Рисунок сделан на основе рисунков из работы [59].

трансляцией вдоль оси a , разрешено однородное вдоль направляющих взаимодействие Дзялошинского-Мории, причем направление вектора Дзялошинского противоположно на направляющих одной спиновой лестницы (как показано на рис. 5.1). Анизотропия g -фактора и различие g -тензоров в спиновых лестницах двух типов приводят к тому что для поля $H \parallel b$ и $H \perp b$ спиновые лестницы обоих типов эквивалентны, а при отклонении от этих направлений g -фактора для различных типов спиновых лестниц будут отличаться.

Наши измерения проводились в двух ориентациях (см. рис. 5.1): для поля $H \parallel b$, соответствующего эквивалентной ориентации спиновых лестниц, и для поля, приложенного под углом 45° между осями b и c . Последняя ориентация, соответствующая максимальному разрешению сигналов ЭПР от двух различных типов спиновых лестниц, обозначена $H \parallel N$. Первая ориентация являлась наиболее простой для монтажа образца, вторая из-за отсутствия выделенных направлений вызывала большую сложность при монтаже и эта ориентация может иметь погрешность вплоть до 5° .

Соответствие ВРСВ модели спиновой лестницы проверено во многих экспериментах. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры демонстрирует вымерзание при

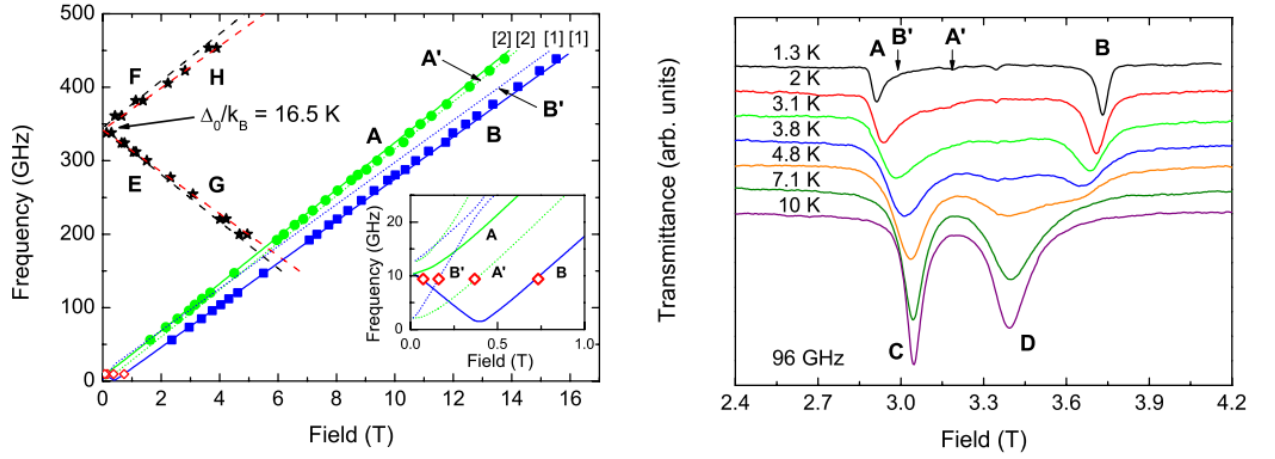


Рисунок 5.5 — Левая панель: частотно-полевая зависимость сигнала ЭПР-поглощения в ВРСВ, температура $T = 1.5$ К. Правая панель: сигнал ЭПР-поглощения в ВРСВ для различных температур, при фиксированной частоте $f = 96$ ГГц. Ориентация поля $H \parallel N$.

Рисунок из работы [21].

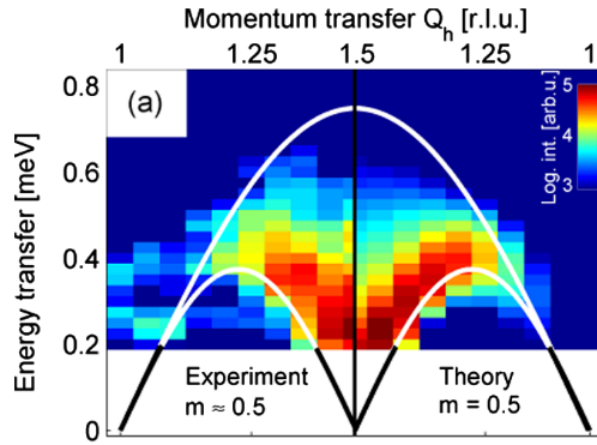


Рисунок 5.6 — Энергетический спектр возбуждений, измеренный методом неупругого рассеяния нейтронов в ВРСВ в магнитном поле $H = 101$ кЭ при температуре $T = 250$ мК, сплошной линией показаны границы континуума. Рисунок из работы [48].

низких температурах (рис. 5.2). Спектр магнитных возбуждений, измеренный в опытах по неупругому рассеянию нейтронов в ВРСВ (рис. 5.3) соответствует модели спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладинах и со значением обменных интегралов $J_{\perp} = 12.7$ К, $J_{\parallel} = 3.54$ К [60]. Щель в энергетическом спектре составляет 9.2 К. Кривая намагниченности для ВРСВ также соответствует модели спиновой лестницы (рис. 5.2, рис. 5.4). Величины критических полей для ВРСВ известны из экспериментов по измерению намагниченности и экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и составляют $H_{c1} = 66$ кЭ и

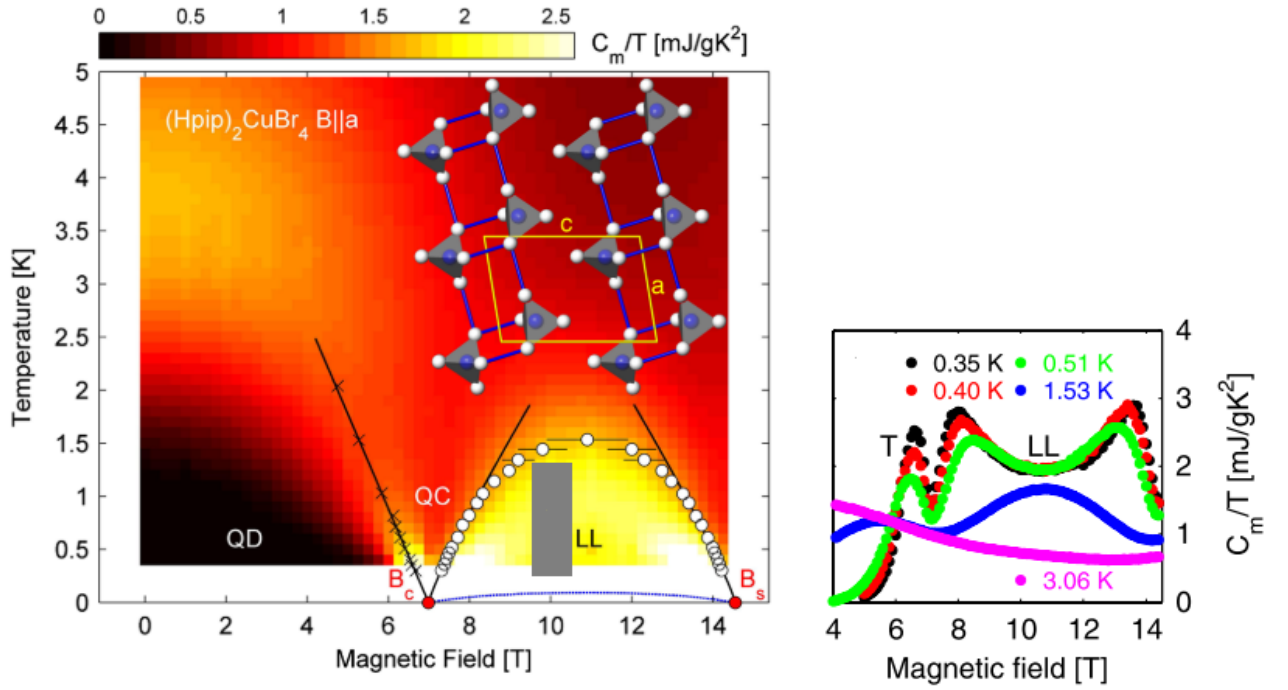


Рисунок 5.7 — Левая панель: фазовая диаграмма ВРСВ, градиентная заливка соответствует величине отношения теплоемкости к температуре. Правая панель: пример зависимости от поля величины отношения теплоемкости к температуре для нескольких температур. Рисунок из работы [96]. Серым прямоугольником отмечена та часть области TLL, в которой мы проводили измерения методом ЭПР.

$H_{c2} = 136$ кЭ [47, 59]. В поле выше первого критического при температурах ниже 100 мК в ВРСВ наблюдается присутствие индуцированного полем дальнего магнитного порядка (рис. 5.4).

Детальные ЭПР-измерения в ВРСВ были проведены при температурах выше 1.7 К в группе С. Звягина и их результаты изложены в работе [21]. Примеры измерений и их обработки показаны на рис. 5.5. Приведенные результаты соответствуют ориентации $H \parallel N$. Две компоненты поглощения С и D, наблюдаемые при 10 К, соответствуют неэквивалентным спиновым лестницам. При понижении температуры наблюдается возникновение тонкой структуры спектра триплетных возбуждений. Также при низких температурах наблюдалось высокочастотное поглощение, связанное с синглет-триплетными переходами (моды E, F, G, H). Возникновение тонкой структуры спектра триплетных возбуждений и снятие запрета на синглет-триплетный переход связаны с присутствием в ВРСВ анизотропных спин-спиновых взаимодействий, в том числе взаимодействия Дзялошинского-Мории. Присутствие анизотропных спин-спиновых взаимодействий было обнаружено в опытах по рассеянию нейтронов с высоким энергетическим разрешением в работе Д. Блоссера [99].

Доминирование обменного взаимодействия на перекладине спиновой лестницы делает ВРСВ удобным объектом для проверки модели отображения спиновой лестницы в интервале полей от первого до второго критического на XXZ цепочку (см. раздел 1.2.3) [47, 54, 60, 101]. Одним из предсказаний этой модели является бесщелевой спектр возбуждений в поле $H^* = (H_{c1} + H_{c2})/2$. Такое изменение спектра наблюдается экспериментально в опытах по неупругому рассеянию нейтронов (рис. 5.6) [48].

При достаточно низких температурах (но при этом выше температуры перехода в упорядоченное состояние) между первым и вторым критическими полями в ВРСВ ожидается поведение, описываемое моделью жидкости Томонаги-Латтинжера. Область применимости этой модели может быть определена, например, как область на плоскости параметров (H, T) , в которой $C/T = \text{const}$. Для ВРСВ эта область доходит до температур $T \sim 1.5$ К (рис. 5.7) [48, 59, 60, 96].

Мы обнаружили новый низкотемпературный сигнал ЭПР-поглощения в области полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ с щелевой частотно-полевой зависимостью и асимптотическим поведением, несоответствующим g -фактору ионов меди. Теоретический анализ объясняет наблюдаемый сигнал в модели жидкости Томонаги-Латтинжера как сигнал возбуждений солитонного типа. Наблюдение этого сигнала поглощения требует присутствия однородного вдоль направляющих взаимодействия Дзялошинского-Мории.

5.2 Измерения спектров магнитного резонанса в ВРСВ

Все эксперименты были выполнены в ИФП РАН. Основная часть экспериментов в ВРСВ проводилась с использованием СВЧ-вставок для криостата с He-3 на частотах от 9 до 80 ГГц в полях вплоть до 12 Тл.

5.2.1 Сигнал ЭПР-поглощения в поле ниже первого критического

На рис. 5.8 показана серия линий ЭПР-поглощения при различных температурах на фиксированной частоте, измеренная в низких полях. Наблюдалось от двух до четырех компонент линии ЭПР-поглощения. Две компоненты линии поглощения при температуре 10 К соответствуют двум неэквивалентным типам лестниц. Расщепление этих компонент при охла-

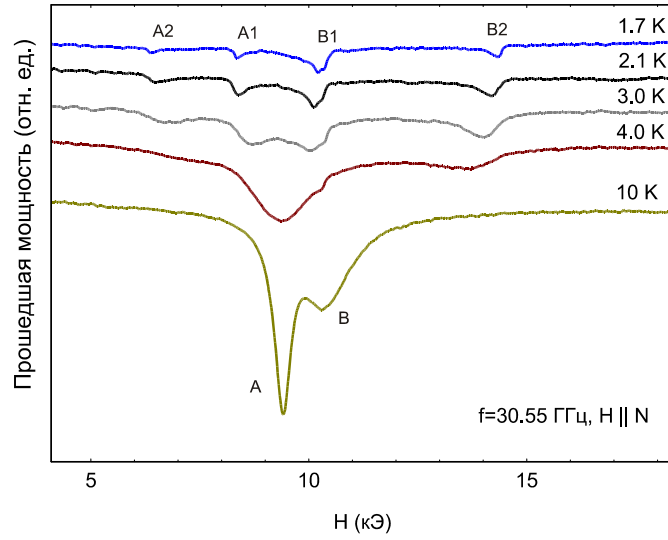


Рисунок 5.8 — Температурная зависимость ЭПР-поглощения в ВРСВ на частоте $f = 30.55$ ГГц в ориентации поля $H \parallel N$ в диапазоне от 1.7 К до 10 К. А и В – компоненты соответствующие двум типам лестниц, А1, А2, В1, В2 – субкомпоненты тонкой структуры.

ждении является следствием разрешения тонкой структуры ЭПР триплетных возбуждений. Вымерзание интенсивности сигнала ЭПР-поглощения с понижением температуры связано с наличие щели в энергетическом спектре элементарных возбуждений. Наблюдаемое поведение сигнала ЭПР-поглощения полностью совпадает с результатами работами [21, 25], поэтому мы не изучали в подробностях эволюцию сигнала ЭПР при температурах выше 2 К и в дальнейшем анализе будем использовать значения g -факторов из работы [21].

Наблюдаемая величина расщепления составляет до 4 кЭ и оказывается заметно больше, чем в DIMPY. Максимальная эффективная константа анизотропии для ВРСВ, определенная в работе [21], равна $C_{eff} = 0.55$ К, что соответствует максимально возможному расщеплению в специально подобранной ориентации поля около 7 кЭ. Если считать, что это расщепление связано с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории на направляющих спиновой лестницы, то величину этого взаимодействия D можно оценить (см. раздел 1.2.5): $|C_{eff}| = D^2/(2J_{\perp})$. Эта оценка дает для однородного взаимодействия Дзялошинского-Мория на направляющих величину $D \simeq 3.7$ К, сравнимую с междимерным обменным интегралом. Альтернативой является связь эффективной константы анизотропии с внутридимерным симметричным анизотропным взаимодействием, которое дает расщепление триплетного уровня в первом порядке теории возмущений (см. Приложение A.1): $|C_{eff}| = |A/2|$. Это дает для характерной величины симметричного анизотропного взаимодействия оценку $A \simeq 1$ К. Эта величина на порядок меньше внутридимерного обменного интеграла. Оба этих результата оказываются большими по сравнению с традиционными оценками $D/J \sim \Delta g/g \simeq 0.1$ и

$A/J \sim (\Delta g/g)^2 \simeq 0.01$, но вопрос о микроскопических вычислениях этих параметров выходит за рамки данной работы.

5.2.2 Сигнал резонансного поглощения в поле выше первого критического

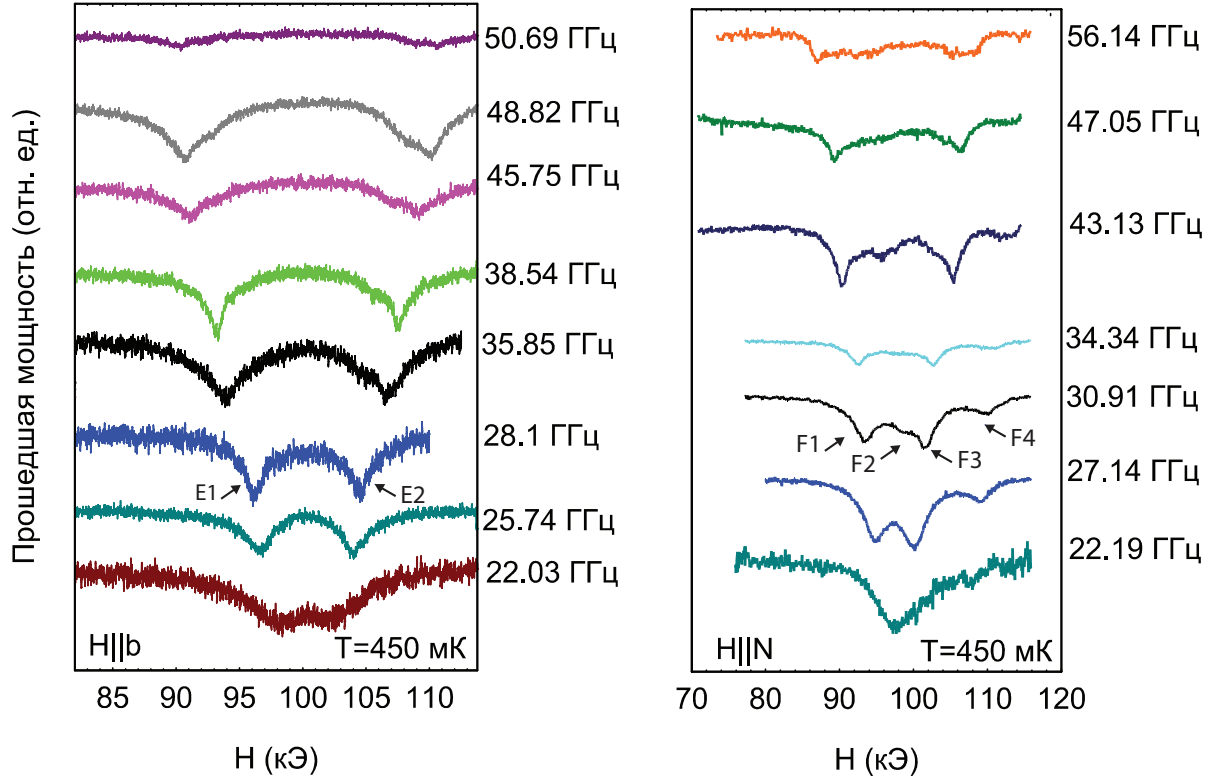


Рисунок 5.9 — Магнитный резонанс в ВРСВ на различных частотах при температуре 450 мК в поле выше первого критического. Левая панель образец в ориентации $H \parallel b$. Правая панель образец в ориентации $H \parallel N$. E1, E2, F1, F2, F3, F4 маркируют различные компоненты резонансного поглощения.

Мы обнаружили, что в поле выше первого критического присутствует ненулевое поглощение (рис. 5.9). Мы исследовали его зависимость от частоты при минимально доступной в нашем эксперименте температуре 450 мК. Измерения проводились в двух ориентациях образцов относительно магнитного поля. В ориентации $H \parallel b$, которая соответствует положению образца относительно поля, когда спиновые лестницы обоих типов эквивалентны, в поле выше первого критического наблюдается две компоненты резонансного поглощения, на рис. 5.9 они отмечены как E1 и E2. В ориентации $H \parallel N$, где спиновые лестницы двух типов ориентированы относительно магнитного поля неэквивалентно, в поле выше первого

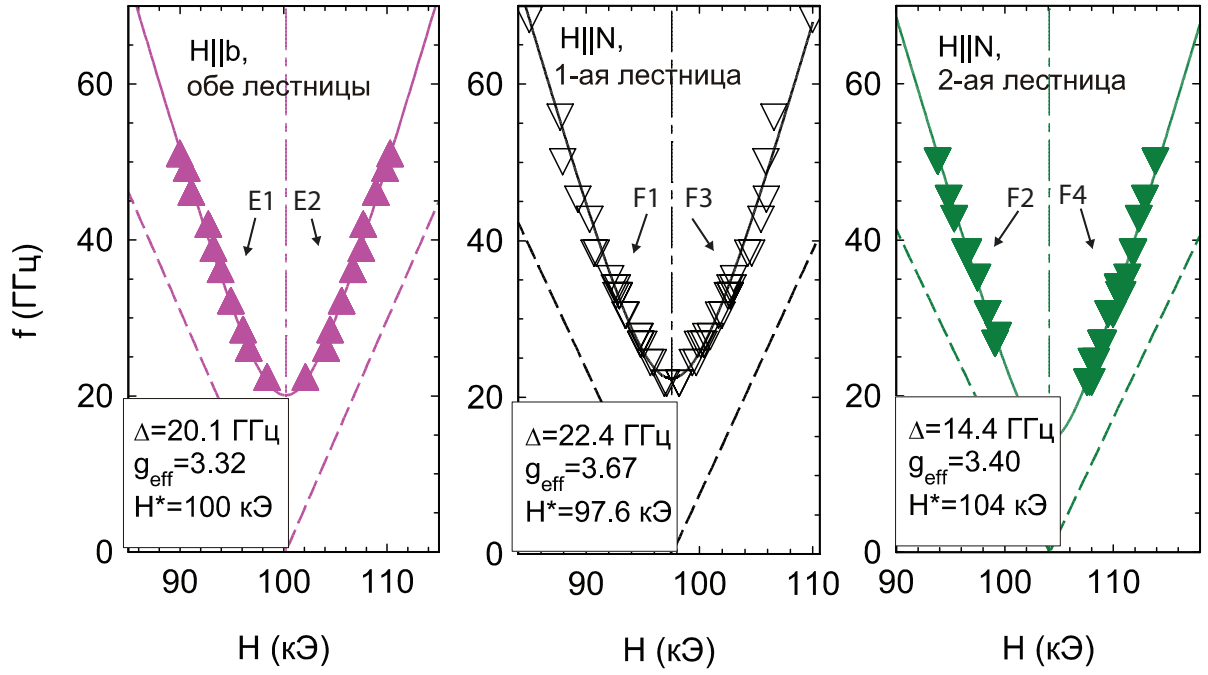


Рисунок 5.10 — Частотно-полевая зависимость поля резонансного поглощения в ВРСВ для двух ориентаций $H \parallel N$ и $H \parallel b$. В рамках указаны подгоночные параметры. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результат подгонки, пунктирные линии — результат, ожидаемый для линейного бесщелевого спектра с g -факторами из парамагнитной фазы. E1, E2, F1, F2, F3, F4 маркируют различные компоненты резонансного поглощения.

Величина погрешности экспериментальных данных меньше размера символа.

критического наблюдалось от трех до четырех компонент резонансного поглощения в зависимости от частоты, на рис. 5.9 они отмечены как $F1$, $F2$, $F3$ и $F4$. На частотах выше 50 ГГц сигнал резонансного поглощения существенно терял в интенсивности с повышением частоты и становился неразличимым. На частотах ниже 14 ГГц сигнал поглощения в этих полях отсутствовал.

В соответствии с данными на рис. 5.9 была построена частотно-полевая зависимость для каждой компоненты сигнала магнитного резонанса (см. рис. 5.10). Эта зависимость демонстрирует смягчение частоты магнитного резонанса в поле близком к $(H_{c1} + H_{c2})/2$. Напомним (см. раздел 1.2.3), что модель отображения спиновой лестницы на XXZ цепочку предсказывает в этом поле появление бесщелевых возбуждений. Такое изменение спектра возбуждений в ВРСВ наблюдалось в опытах по неупругому рассеянию нейтронов (рис.5.6) [48]. Однако, наблюдаемые нами возбуждения являются щелевыми. Частотно-полевые зависимости хорошо подгоняются эмпирической зависимостью вида:

$$2\pi\hbar f = \sqrt{\Delta^2 + (g_{\text{eff}}\mu_B(H - H^*))^2}, \quad (5.1)$$

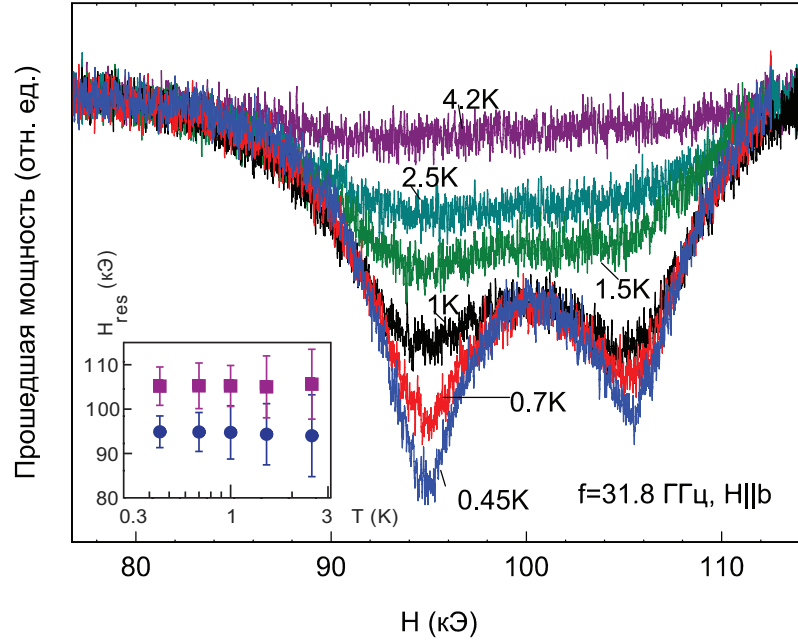


Рисунок 5.11 — Температурная зависимость резонансного поглощения в ВРСВ в поле выше первого критического на частоте $f = 31.8$ ГГц в ориентации поля $H \parallel b$ в диапазоне от 0.45 К до 4.2 К. На вставке зависимость поля резонансного поглощения от температуры. Кресты ошибки равны ширине линии резонансного поглощения на полувысоте.

здесь Δ — щель в частотно-полевой зависимости, H^* — положение минимума, а эффективный g -фактор g_{eff} описывает асимптотический наклон. Значения подгоночных параметров показаны на рисунке 5.10 и в таблице 5.1.

Значения эффективного g -фактора, полученные по результатам подгонки, оказываются аномально большими и примерно в полтора раза превышают значения g -фактора при $T > 10$ К. Значение щели Δ и значение поля H^* зависят от ориентации спиновой лестницы в ВРСВ относительно направления магнитного поля.

Для того чтобы понять, какую природу имеет наблюдаемый нами сигнал, мы изучили изменение сигнала резонансного поглощения при нагреве от 450 мК до 4.2 К (см. рис. 5.11). Сигнал резонансного поглощения при этом пропадал с нагревом. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемый сигнал поглощения существенно низкотемпературный и не связан с наблюдавшимся в работе [21] синглет-триплетным переходом (рис. 5.5).

Обратим внимание, что интервал температур, в котором мы наблюдаем этот сигнал магнитного резонанса, очень близок к интервалу температур, где $C/T = const$ (рис. 5.7). Это позволяет предположить, что сигнал связан с какими-то возбуждениями латтинжеровской жидкости. А наблюдаемая анизотропия щели частотно-полевых зависимостей указывает на то, что учет анизотропных спин-спиновых взаимодействий может быть важным для описания этого эффекта.

5.3 Возбуждения солитонного типа в ВРСВ

Наблюдаемые нами возбуждения можно приписать к солитонным возбуждениям в латтинжеровской жидкости. Теоретический анализ был проделан Ш. Фуруя (RIKEN), мы покажем в этом разделе основные этапы рассуждения с небольшим количеством выкладок¹.

Решение задачи начинается с гейзенберговской спиновой лестницы:

$$\mathcal{H} = J_{\perp} \sum_{i=j} \mathbf{S}_{j,1} \cdot \mathbf{S}_{j,2} + J_{\parallel} \sum_{n=1,2} \sum_j \mathbf{S}_{j+1,n} - g\mu_B \sum_{n=1,2} \sum_j H S_{j,n}^z, \quad (5.2)$$

Известно, что гамильтониан спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием вдоль перекладин можно отобразить в полях выше первого критического на XXZ цепочку. Отображение спиновой лестницы на XXZ цепочку более подробно описано в разделе 1.2.3. Запишем гамильтониан такой системы после перехода к псевдоспиновым операторам:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = J_{\perp} (T_j^x T_{j+1}^x + T_j^y T_{j+1}^y + \Delta_z T_j^z T_{j+1}^z) - h_{\text{eff}} \sum_j T_j^z, \quad (5.3)$$

где h_{eff} – эффективное поле, которое выражается как $h_{\text{eff}} = g\mu_B H - J_{\perp} - \frac{1}{2} J_{\parallel} = g\mu_B (H - H^*)$.

Однако g -фактор при этом не имеет перенормировки. То есть, ожидаемым изменением спектра возбуждений в магнитном поле будет появление “ларморовской” щели:

$$hf = g\mu_B |H - H^*|, \quad (5.4)$$

эта зависимость показана пунктиром на рис. 5.10 для каждой изучаемой ориентации образца и существенно отличается от эмпирической подгоночной зависимости (5.1).

В ВРСВ присутствует анизотропное спин-спиновое взаимодействие Дзялошинского-Мории однородное вдоль направляющих спиновой лестницы и противоположное на направляющих одной спиновой лестницы. Слагаемое спинового гамильтониана, которое отвечает за него записывается в виде:

$$\mathcal{H}_{\mathcal{DM}} = \sum_{n=1,2} \sum_j (-1)^n \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_{j,n} \times \mathbf{S}_{j+1,n}], \quad (5.5)$$

Возьмем вектор Дзялошинского с компонентами $\mathbf{D} = (D_x, 0, D_z)$, где ось z направлена вдоль магнитного поля. Гамильтониан (5.3) с учетом взаимодействия Дзялошинского-Мории тогда принимает вид:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = J_{\parallel} \sum_j (T_j^x T_{j+1}^x + T_j^y T_{j+1}^y + \frac{1}{2} T_j^z T_{j+1}^z) - h_{\text{eff}} \sum_j T_j^z + \frac{D_x}{\sqrt{2}} \sum_j (T_j^y T_{j+1}^z - T_j^z T_{j+1}^y). \quad (5.6)$$

¹Строгое теоретическое описание получено Ш. Фуруя и доступно в Supplemental Material к статье PRL 125, 027204

Отметим, что после преобразований остается только компонента D_x вектора Дзялошинского ортогональная внешнему магнитному полю.

Известно, что магнитное поле или анизотропное взаимодействие могут послужить причиной открытия щели в энергетическом спектре возбуждений, в спиновой цепочке это было описано, например в работе [18]. Известно также, что щель в спиновой цепочке возникает под действием знакопеременного поля [32]. Роль такого знакопеременного поля в гамильтониане может играть знакопеременное взаимодействие Дзялошинского-Мории. Однако, однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории также может существенно повлиять на энергетический спектр, такое влияние наблюдалось, например, для спиновой цепочки в работе [87]. В нашем случае наличие анизотропного спин-спинового взаимодействия Дзялошинского-Мории в ВРСВ дает ключ к пониманию природы щели в поле выше первого критического, но по-прежнему не объясняет проявление аномального g -фактора.

Однако, используя строгое теоретическое описание в рамках модели Томонаги-Латтинжера оказывается возможным оценить и эффективный g -фактор. Эта оценка и теоретический вид частотно-полевой зависимости были получены нашим коллегой Фуруя из института RIKEN. Вид частотно-полевых зависимостей (рис. 5.10), эмпирически описываемый уравнением (5.1) находится в согласии с теорией, построенной в рамках модели жидкости Томонаги-Латтинжера с учетом анизотропного спин-спинового взаимодействия. После бозонизации гамильтониана (5.6) получается уравнение типа синус-Гордона:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \frac{v}{2\pi} \int dx \left[K \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{K} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \right] - \frac{h_{\text{eff}}}{\pi} \int dx \partial_x \varphi + \lambda \int dx \cos(2\theta), \quad (5.7)$$

где θ и φ – поля (см. раздел 1.2.4), константа связи λ пропорциональна компоненте вектора Дзялошинского D_x^2 .

Решение такого уравнения известно [102, 103], решениями являются солитон и антисолитон с щелевым спектром энергии:

$$E_S = \sqrt{\Delta^2 + (g_{\text{eff}} \mu_B (H - H^*))^2}, \quad (5.8)$$

где щель определяется величиной нормальной к внешнему полю компоненты вектора Дзялошинского $\Delta \propto (D_{\perp})^{\frac{4K}{4K-1}}$, K – параметр латтинжеровой модели и эффективный g -фактор:

$$g_{\text{eff}} = 2Kg \quad (5.9)$$

Из соотношения (1.34) $K = 0.8$ для ВРСВ. Это значение получено с учетом более высоких членов разложения по $J_{\parallel}/J_{\perp}$ для параметра XXZ модели Δ_z [53]:

$$\Delta_z = \frac{1}{2} - \frac{3}{8} \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}} \approx 0.39 \quad (5.10)$$

Таблица 5.1 — Сравнение экспериментальных значений g -факторов с значениями, предсказанными моделью жидкости Томонаги-Латтинжера.

	g ($T > 10$ K)	g_{eff} ($T = 0.45$ K)	g_{TLL} (теория)
$H \parallel b$	2.18 ± 0.01	3.32 ± 0.05	3.49
$H \parallel N$	2.29 ± 0.02	3.67 ± 0.07	3.66
$H \parallel N$	2.04 ± 0.02	3.40 ± 0.05	3.26

Теория и эксперимент находятся в хорошем согласии друг с другом, результаты сравнения для g -факторов приведены в таблице 5.1. Подчеркнем, что при этом не используются дополнительные подгоночные параметры. Также необходимо отметить, что коэффициент пропорциональности между щелью Δ и D_x^2 остается неизвестным, что не позволяет получить оценку для величины взаимодействия Дзялошинского-Мории.

Такие солитонные типы возбуждений для антиферромагнитной спиновой цепочки были получены ранее (см. например работу [104]), но в спиновой лестнице нами наблюдались впервые. Интересно, что помимо солитонов в такой цепочке могут присутствовать и связанные солитоны, называемые бризерами². Наблюдение бризеров для спиновой цепочки было описано, например, в работе Звягина [105].

Теоретический анализ отклика разных типов возбуждений на переменное магнитное поле показал, что солитонные и антисолитонные возбуждения *псевдоспиновой* цепочки оказываются ЭПР-активными, в то время как “ларморовская” мода (5.4) и связанные моды бризеров оказываются не активными для ЭПР.

Несмотря на то что ВРСВ и DIMPY являются низкоразмерными магнетиками типа спиновая лестница и имеют область на плоскости параметров (H, T) , где работает модель латтинжеровской жидкости [15], только в ВРСВ наблюдается такое необычное резонансное поглощение на низких частотах в поле выше первого критического. Это связано с тем, что такое отображение на XXZ цепочку специфично именно для спиновой лестницы с доминирующим взаимодействием на перекладине и для DIMPY оно неприменимо. Более того сигнал в ВРСВ возбуждения солитонного типа оказываются ЭПР-активными только из-за наличия взаимодействия Дзялошинского-Мория.

²От английского слова “breather”.

5.4 Качественная интерпретация солитонного возбуждения в ВРСВ

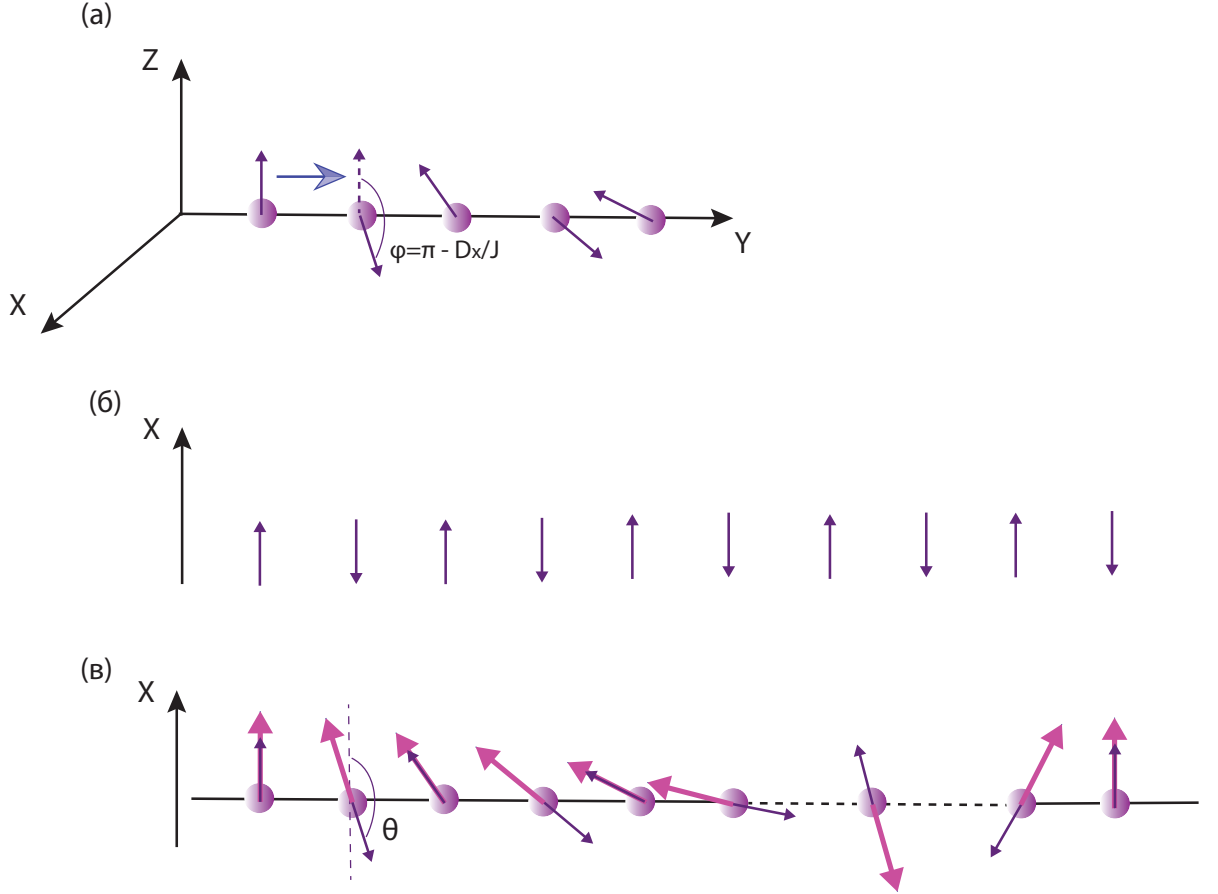


Рисунок 5.12 — (а) Спиральная спиновая структура в гейзенберговской цепочке с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории, вектор Дзялошинского направлен вдоль оси x . (б) Иллюстрация антиферромагнитного порядка поперечных компонент псевдоспинов в XXZ цепочке. (в) Схематичное изображение солитона в антиферромагнитно упорядоченной цепочке. Широкие стрелки – антиферромагнитный параметр порядка на узле, узкие стрелки – спиновый вектор на узле.

Рассмотрим поле $H^* = (H_{c1} + H_{c2})/2$, при таком значении магнитного поля спиновая лестница с доминирующим на перекладинах взаимодействием отображается на XXZ цепочку с анизотропией (XY)-типа в нулевом поле.

Для начала возьмем более простую систему: гейзенберговскую цепочку классических спинов. Если добавить к гейзенберговскому гамильтониану однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории, с вектором Дзялошинского направленным вдоль оси x :

$$\mathcal{H} = J \sum_j \mathbf{S}_j \mathbf{S}_{j+1} + D_x \sum_j (S_j^y S_{j+1}^z - S_j^z S_{j+1}^y), \quad (5.11)$$

будет формироваться спиральная спиновая структура в плоскости (YZ) , ортогональной вектору Дзялошинского (рис. 5.12). При этом угол поворота ближайших спинов относительно друг друга связан с величиной вектора Дзялошинского и обменным интегралом: $\pi - D_x/J$. Выход спинов из плоскости (YZ) является невыгодным по энергии, и для гейзенберговской цепочки возникает анизотропия типа легкая плоскость с выделенной плоскостью, перпендикулярной вектору Дзялошинского.

В нашем случае эквивалентная спиновой лестнице XXZ цепочка существенно не гейзенберговская: из-за большой анизотропии XY-типа выход спинов из плоскости XY, необходимый для формирования спиральной структуры, очень невыгоден по энергии. Поэтому оказывается выгодным направить спины вдоль оси x и полностью исключить формирование спиральной структуры. Таким образом, в присутствии сильной анизотропии XY-типа эффект взаимодействия Дзялошинского-Мории оказывается обратным: возникает анизотропия типа легкая ось, спинам оказывается выгодно быть направленными коллинеарно с вектором Дзялошинского.

С эффективной анизотропией типа легкая ось спиновая цепочка, эквивалентная спиновой лестнице, аналогична изинговской спиновой цепочке. Поэтому при $T = 0$ возникает упорядоченное состояние, в котором антиферромагнитно упорядочены поперечные к полю компоненты псевдоспина T^x (рис. 5.12).

Возникающий регулярный антиферромагнитный порядок поперечных компонент псевдоспинов можно интерпретировать на языке димерных волновых функций³:

$$|T^x = \frac{1}{2}\rangle = (|\uparrow\uparrow\rangle + |0\rangle)/\sqrt{2}, \quad (5.12)$$

$$|T^x = -\frac{1}{2}\rangle = (|\uparrow\uparrow\rangle - |0\rangle)/\sqrt{2}, \quad (5.13)$$

здесь $|\uparrow\uparrow\rangle$ и $|0\rangle$ – волновые функции поляризованного триплетного и синглетного состояний димера.

При этом z -компонента полного спина димера для обоих этих состояний остается постоянной и равной $1/2$. То есть антиферромагнитный порядок для псевдоспинов не сопровождается возникновением знакопеременной намагниченности, намагниченность однородна и дополнительного брэгговского пика не возникает.

Выражения (5.12)-(5.13) можно переписать в компактном виде:

$$(|\uparrow\uparrow\rangle + e^{i\theta}|0\rangle)/\sqrt{2}, \quad (5.14)$$

³Напомним, что при переходе к псевдоспиновым операторам состоянию с $T^z = 1/2$ соответствует поляризованное состояние димера $|\uparrow\uparrow\rangle$, а состоянию с $T^z = -1/2$ соответствует синглетное состояние димера $|0\rangle$.

для $T^x = 1/2 - \theta = 0$, для $T^x = -1/2 - \theta = \pi$.

Таким образом, на языке состояний димеров возникающий в поле $H^* = (H_{c1} + H_{c2})/2$ порядок заключается в том, что от димера к димеру меняется фаза с которой к триплетному состоянию примешивается синглетное состояние.

Известно, что в антиферромагнитной цепочке спинов при наличии анизотропии может возникнуть солитон: локализованный поворот антиферромагнитного параметра порядка на угол 2π , пример такого солитона показан на рис. 5.12. Таким образом, мы можем качественно интерпретировать солитоны как локализованный поворот псевдоспинов. На языке состояний димеров этот солитон соответствует плавному изменению фазы θ с которой к триплетному состоянию примешано синглетное состояние. При этом фаза θ имеет наглядный смысл угла, на который на рис. 5.12 повернут вектор псевдоспина относительно оси x .

Все сделанные выше качественные рассуждения были проведены в поле $H^* = (H_{c1} + H_{c2})/2$, когда эффективное поле для XXZ цепочки равно нулю. При отклонении от этого значения поля возникнет ненулевое эффективное поле вдоль оси z . Если отклонение достаточно велико (эффективное поле достаточно сильное), то характерный для изинговской спиновой цепочки порядок разрушится и пропадет солитонное возбуждение, возможное на фоне этого порядка. Это соответствует наблюдаемому в эксперименте исчезновению сигнала ЭПР с ростом частоты⁴ (рис. 5.9).

Можно также заметить, что при возникновении такого солитона в приближении слабо-связанных димеров намагниченность димеров не изменится (фаза θ не влияет на значение z -проекции полного спина димера). Поэтому в обменном приближении такое возбуждение не наблюдалось бы в ЭПР эксперименте. Возможность его наблюдения обусловлена присутствием взаимодействия Дзялошинского-Мория.

5.5 Основные результаты

Полученные результаты для $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$:

- обнаружен новый сигнал резонансного поглощения в магнетике типа спиновая лестница в поле выше первого критического. Наблюдаемый сигнал демонстрирует целевую частотно-полевою зависимость с асимптотическими значениями g -фактора, аномально перенормированными по сравнению с g -фактором ионов меди

⁴Строгое теоретическое описание получено Ш. Фуруя и доступно в Supplemental Material к статье PRL **125**, 027204

- в рамках модели жидкости Томонаги-Латтинжера описаны возбуждения в поле выше первого критического: они являются возбуждениями солитонного типа, их появление обусловлено присутствием анизотропного спин-спинового взаимодействия Дзялошинского-Мории

Заключение

В работе методом ЭПР изучены особенности спектра энергетических возбуждений и спиновой релаксации в магнетиках типа спиновая лестница. Основные результаты работы получены для двух соединений $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ и $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$, представляющие два предельных случая спиновой лестницы: с доминирующим взаимодействием на направляющих и на перекладинах спиновой лестницы, соответственно.

Полученные результаты для $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$:

- обнаружена тонкая структура низкотемпературного ЭПР спектра коллективных триплетных возбуждений в спиновой лестнице с доминирующим взаимодействием вдоль направляющих $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- показано по результатам анализа обнаруженной тонкой структуры спектра и высокотемпературной ширины линии ЭПР, что основной вклад в оба эти эффекта даёт однородное вдоль направляющих спиновой лестницы взаимодействие Дзялошинского-Мории
- определен g -тензор и его главные оси для обоих типов спиновых лестниц в $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$
- обнаружено и качественно объяснено присутствие нескольких режимов релаксации в спиновой системе

Полученные результаты для диамагнитно-разбавленного $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$:

- изучена спиновая динамика и спиновая релаксация в серии образцов диамагнитно-разбавленного магнетика типа спиновая лестница $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Br}_4$
- обнаружено формирование при немагнитном замещении ионов меди ионами цинка парамагнитных центров со спином $1/2$, определяющих низкотемпературные магнитные свойства изучаемого магнетика
- показано, что эти парамагнитные центры взаимодействуют друг с другом, эффективное взаимодействие парамагнитных центров может быть качественно описано в модели взаимодействующих спиновых кластеров
- обнаружен эффект подавления связанного с взаимодействием Дзялошинского-Мории канала спиновой релаксации в диамагнитно-разбавленных образцах в области температур от 10 до 77 К, наблюдаемый эффект может быть интерпретирован как подавление взаимодействия Дзялошинского-Мории в ближайшей окрестности примесного иона (на несколько межатомных расстояний)

Полученные результаты для $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$:

- обнаружен новый сигнал резонансного поглощения в магнетике типа спиновая лестница в поле выше первого критического. Наблюдаемый сигнал демонстрирует целевую частотно-полевою зависимость с асимптотическими значениями g -фактора, аномально перенормированными по сравнению с g -фактором ионов меди
- в рамках модели жидкости Томонаги-Латтинжера описаны возбуждения в поле выше первого критического: они являются возбуждениями солитонного типа, их появление обусловлено присутствием анизотропного спин-спинового взаимодействия Дзялошинского-Мории

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Глазкову Василию Николаевичу за поддержку, помощь и обсуждение научных результатов. Автор благодарит всю группу изучения спиновой динамики за творческую атмосферу, помощь в проведении экспериментов и дискуссии. Особенно автор хочет поблагодарить Смирнова Александра Ивановича и Поварова Кирилла Юрьевича за участие и содействие в работе. Автор благодарит Марченко Владимира Ивановича за обсуждения и замечания, которые помогли автору в процессе написания работы. Автор благодарит Алексея Борисовича Дровосекова за возможность и помощь в проведении экспериментов в его лаборатории в ИФП РАН. Автор также благодарит Звягина Сергея и Алексея Пономарева за возможность провести серию экспериментов в HZDR в Дрездене. Отдельно автор благодарит сотрудников ETH Zürich Доминика Блоссера и Станислава Галески, которые синтезировали образцы, на которых проводились измерения, и профессора А. Желудева за возможность сотрудничества с Лабораторией нейтронного рассеяния ETH Zürich. Автор благодарит Марселя Файзуллина из Казанского государственного университета за содействие и помощь в теоретической интерпретации эксперимента с DIMPY. Автор благодарит Шуншуке Фуруя из института RIKEN за участие в работе и вклад в теоретическое объяснение эксперимента с ВРСВ. Автор благодарит механическую и гелиевую мастерские ИФП им. П.Л. Капицы, без которых работа была бы невозможна и администрацию Института, обеспечивающую работу Института.

Приложение А

Энергетические уровни и намагниченность антиферромагнитного димера в присутствии анизотропных взаимодействий.

Опишем для начала задачу: в качестве модели возьмем антиферромагнитный димер, составленный из спинов $1/2$ и посмотрим, как отдельные анизотропные члены в гамильтониане могут повлиять на его поведение в магнитном поле.

Выпишем гамильтониан такой модели с учетом возможного присутствия взаимодействия Дзялошинского-Мории, симметричного анизотропного спин-спинового взаимодействия и анизотропного g -тензора:

$$\mathcal{H} = J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + D[S_{1x}S_{2y} - S_{1y}S_{2x}] + AS_{1z}S_{2z} + \mu_B\mathbf{H}\hat{g}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \mu_B\mathbf{H}\hat{g}_{st}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2), \quad (\text{A.1})$$

здесь в гамильтониане, учтено разложение g -тензора на однородную компоненту и знакопеременную. Мы будем рассматривать эффект анизотропных взаимодействий по отдельности, поэтому анизотропные взаимодействия и составные части g -тензора будем считать имеющими выделенное направление вдоль оси z .

Анизотропия однородного g -тензора эквивалентна некоторому повороту и “растяжению” магнитного поля, что не влияет качественно на поведение димера в магнитном поле. Мы этот эффект рассматривать не будем и будем считать однородный g - тензор изотропным, тогда член отвечающий за присутствие магнитного поля можно переписать в виде:

$$\mu_B\mathbf{H}g(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \mu_BgH \sin \theta (S_{1x} + S_{2x}) + \mu_BgH \cos \theta (S_{1z} + S_{2z})$$

.

Напомним вид волновых функций димера:

$$|00\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|11\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|10\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|1-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

В этом базисе гамильтониан можно выписать в виде матрицы 4×4 :

$$\begin{pmatrix} \langle 00|\mathcal{H}|00\rangle & \langle 00|\mathcal{H}|11\rangle & \langle 00|\mathcal{H}|10\rangle & \langle 00|\mathcal{H}|1-1\rangle \\ \langle 11|\mathcal{H}|00\rangle & \langle 11|\mathcal{H}|11\rangle & \langle 11|\mathcal{H}|10\rangle & \langle 11|\mathcal{H}|1-1\rangle \\ \langle 10|\mathcal{H}|00\rangle & \langle 10|\mathcal{H}|11\rangle & \langle 10|\mathcal{H}|10\rangle & \langle 10|\mathcal{H}|1-1\rangle \\ \langle 1-1|\mathcal{H}|00\rangle & \langle 1-1|\mathcal{H}|11\rangle & \langle 1-1|\mathcal{H}|10\rangle & \langle 1-1|\mathcal{H}|1-1\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Задача нахождения уровней энергии и намагниченности (вдоль направления поля) рассчитывалась численно с помощью среды Octave.

Для начала возьмем гамильтониан, который содержит главное обменное взаимодействие и однородный g -тензор в магнитном поле:

$$\mathcal{H} = J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mu_B\mathbf{H}g(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2), \quad (\text{A.3})$$

Выпишем результат для слагаемого, отвечающего за обменное взаимодействие:

$$J \begin{pmatrix} -3/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

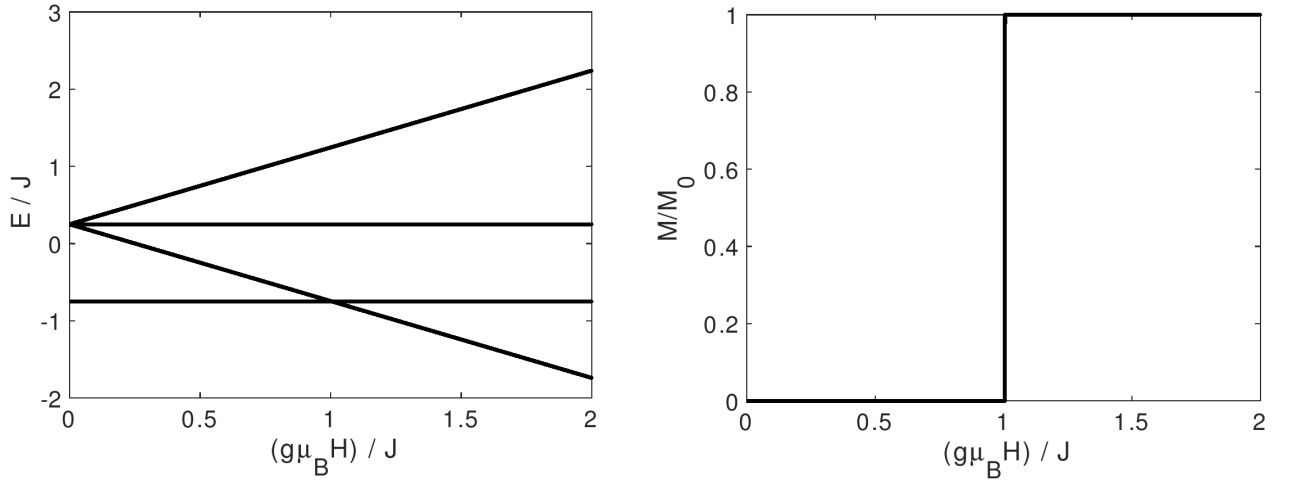


Рисунок A.1 — Левая панель: уровни энергии димера в зависимости от магнитного поля.

Правая панель: намагниченность димера в зависимости от магнитного поля, отмасштабированная на намагниченность насыщения. Расчет приведен в качестве примера для $\theta = 45^\circ$. Величина энергии и поля отложена в единицах обменного взаимодействия внутри димера.

Результат для слагаемого гамильтониана с однородным g -тензором:

$$g\mu_B H \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & (1/\sqrt{2}) \sin \theta & 0 \\ 0 & (1/\sqrt{2}) \sin \theta & 0 & (1/\sqrt{2}) \sin \theta \\ 0 & 0 & (1/\sqrt{2}) \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

В итоге получаем (см. рис. A.1) расщепленные по энергии уровни димера в магнитном поле, присутствие щели между триплетом и синглетом, закрывающейся в поле H_c . Процесс намагничивания по полю при этом описывается ступенчатой функцией (рис. A.1). Эти результаты мы будем использовать как опорные, для сравнения в присутствии других взаимодействий (членов гамильтониана (A.2)).

A.1 Учет симметричного анизотропного взаимодействия

Рассмотрим, к чему приводит учёт симметричного анизотропного взаимодействия в димере:

$$\mathcal{H}_{SAE} = AS_{1z}S_{2z}, \quad (\text{A.6})$$

Для него матрица (A.2) принимает вид:

$$A \begin{pmatrix} -1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

С учетом магнитного поля (A.5) и основного обменного взаимодействия (A.4) зависимости энергии спиновых подуровней и намагниченности димера при $T = 0$ показаны на рис. A.2. Возникает расщепление спиновых подуровней в нулевом поле, при изменении угла наклона магнитного поля относительно оси z зависимость энергии спиновых подуровней от магнитного поля становится нелинейной в малых полях. Поле закрытия спиновой щели также незначительно зависит от направления магнитного поля. Однако процесс намагничивания димера при $T = 0$ при учёте симметричного анизотропного взаимодействия остаётся ступенчатым – намагниченность скачком растёт до значения намагниченности насыщения в поле закрытия щели. Это связано с тем, что симметричное анизотропное взаимодействие не смешивает синглетный и триплетный уровни и поляризованное состояние димера $|\uparrow\uparrow\rangle$ остается собственным при учёте этого взаимодействия.

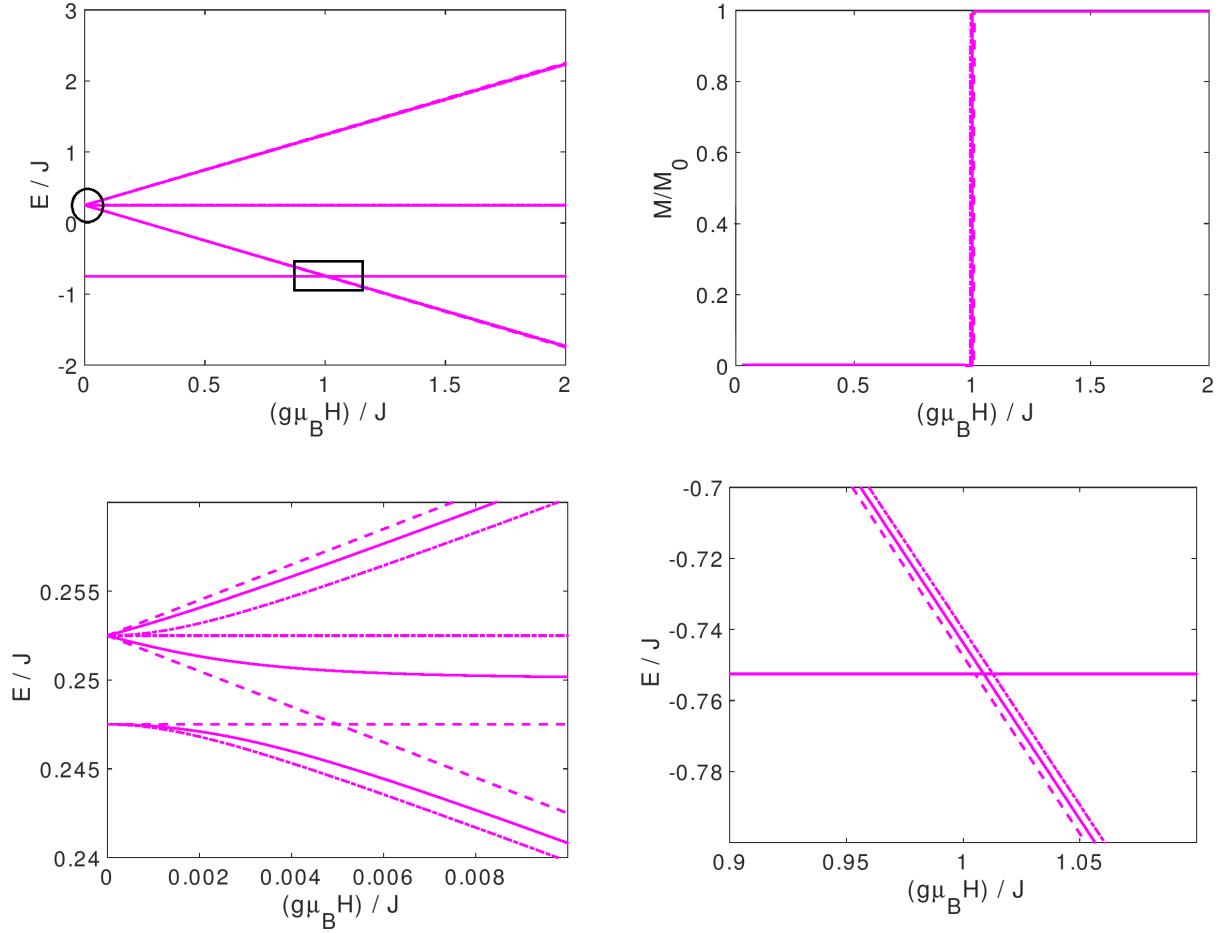


Рисунок А.2 — Верхняя часть (левая панель): уровни энергии димера в зависимости от магнитного поля, верхняя часть (правая панель): намагниченность димера в зависимости от магнитного поля, отмасштабированная на намагниченность насыщения. Нижняя часть — уровни энергии в увеличенном масштабе в окрестности $H = 0$ и $H \sim J$. Расчеты показаны для $\theta = 0^\circ$ — штрих-пунктирная линия, $\theta = 45^\circ$ — сплошная линия и $\theta = 90^\circ$ — пунктирная линия. Величина энергии и поля отложена в единицах обменного взаимодействия внутри димера. Расчеты сделаны с учетом симметричного анизотропного обменного взаимодействия с $A = 0.01J$.

Значения энергий спиновых подуровней в нулевом поле могут быть легко найдены аналитически: $-3J/4 - A/4$ для $S = 0$, $J/4 - A/4$ для $S = 1, S_z = 0$ и $J/4 + A/4$ для $S = 1, S_z = \pm 1$. Таким образом, расщепление подуровней триплетного уровня составляет $A/2$.

А.2 Учет взаимодействия Дзялошинского-Мории

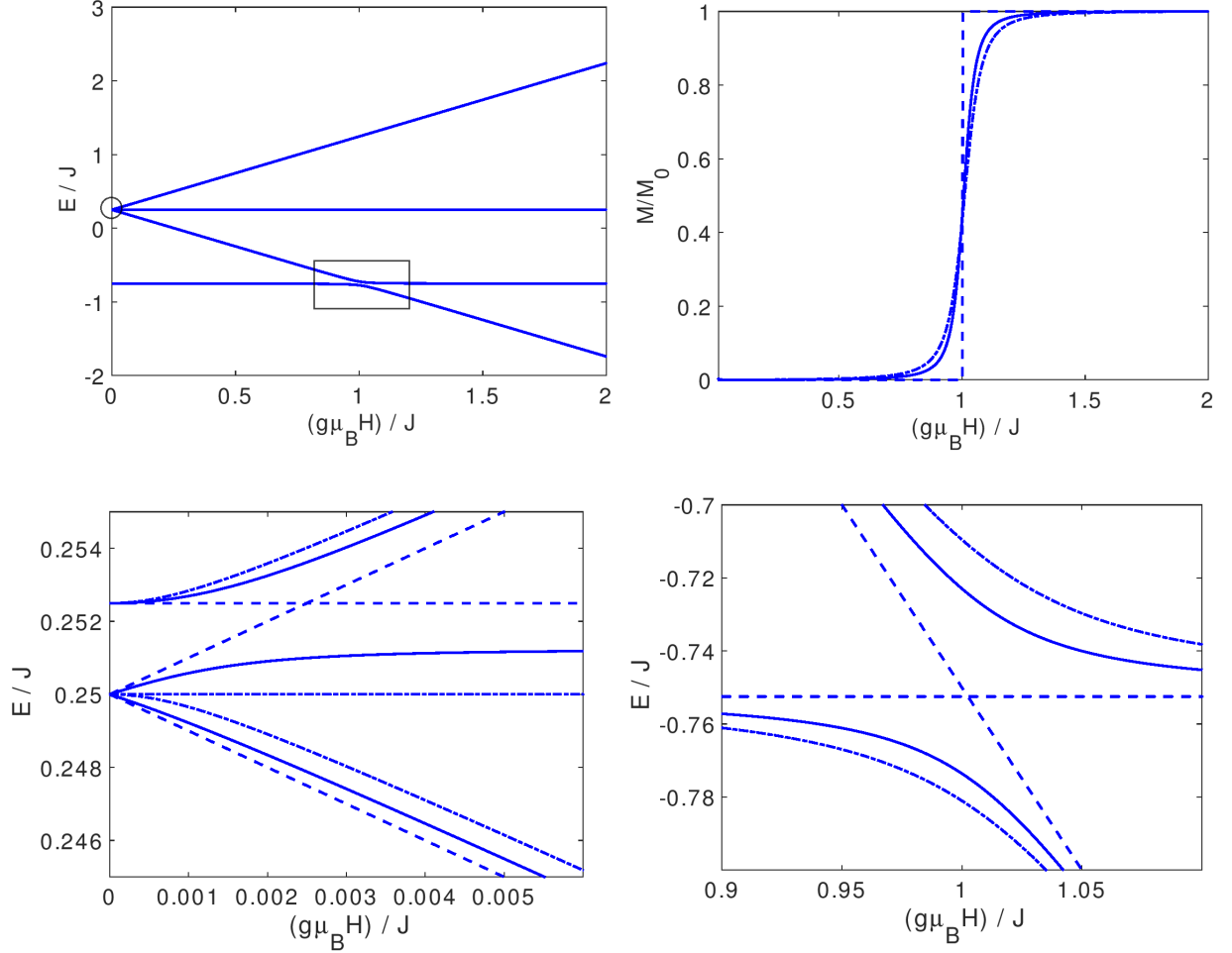


Рисунок А.3 — Верхняя часть (левая панель): уровни энергии димера в зависимости от магнитного поля, верхняя часть (правая панель): намагниченность димера в зависимости от магнитного поля, отмасштабированная на намагниченность насыщения. Нижняя часть: уровни энергии в увеличенном масштабе в окрестности $H = 0$ и $H \sim J$. Расчеты показаны для $\theta = 0^\circ$ — пунктирная линия, $\theta = 45^\circ$ — сплошная линия и $\theta = 90^\circ$ — штрих-пунктирная линия. Величина энергии и поля отложена в единицах обменного взаимодействия внутри димера. Расчеты сделаны с учетом взаимодействия Дзялошинского-Мории с $D = 0.1J$

Гамильтониан взаимодействия Дзялошинского-Мории с $D||z$:

$$\mathcal{H}_{\mathcal{DM}} = D[S_{1x}S_{2y} - S_{1y}S_{2x}], \quad (\text{A.8})$$

матрица (A.2) принимает вид:

$$D \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Уровни энергии и намагниченность димера с учетом взаимодействия Дзялошинского-Мории показаны на рис. [A.3](#). Наблюдается расщепление триплетных подуровней и нелинейные зависимости энергии от поля в малых полях. В окрестности $g\mu_B H \sim J$, при отклонении поля от направления вектора Дзялошинского (оси z), наблюдается небольшое “расталкивание” уровней энергии, которое приводит с “размытию” функции намагниченности по полю (рис. [A.3](#)).

Значения энергий спиновых подуровней в нулевом поле могут быть легко найдены аналитически: $-3J/4 - D^2/(4J)$ для $S = 0$, $J/4 + D^2/(4J)$ для $S = 1$ $S_z = 0$ и $J/4$ для $S = 1$ $S_z = \pm 1$. Таким образом, расщепление подуровней триплетного уровня составляет $D^2/(4J)$. Для триплетных возбуждений из-за взаимодействия Дзялошинского-Мории всегда возникает анизотропия типа легкая ось (состояния с $S_z = \pm 1$ более выгодны).

A.3 Учет знакопеременной составляющей g -тензора

Член в гамильтониане, отвечающий за g_{st} :

$$\mathcal{H}_{st} = \mu_B \mathbf{H} g_{st} (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2), \quad (\text{A.10})$$

Мы рассмотрим аксиальный случай, тогда вклад знакопеременного g -тензора можно представить в виде слагаемых с двумя компонентами g_x и g_z . Тогда вклад связанный с полем ([A.10](#)) может быть переписан в виде:

$$\mathcal{H}_{st} = \mu_B g_x H \sin \theta (S_{1x} - S_{2x}) + \mu_B g_z H \cos \theta (S_{1z} - S_{2z}). \quad (\text{A.11})$$

Матрица ([A.2](#)) принимает вид:

$$\mu_B H \begin{pmatrix} 0 & -g_x(1/\sqrt{2}) \sin \theta & g_z \cos \theta & g_x(1/\sqrt{2}) \sin \theta \\ -g_x(1/\sqrt{2}) \sin \theta & 0 & 0 & 0 \\ g_z \cos \theta & 0 & 0 & 0 \\ g_x(1/\sqrt{2}) \sin \theta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

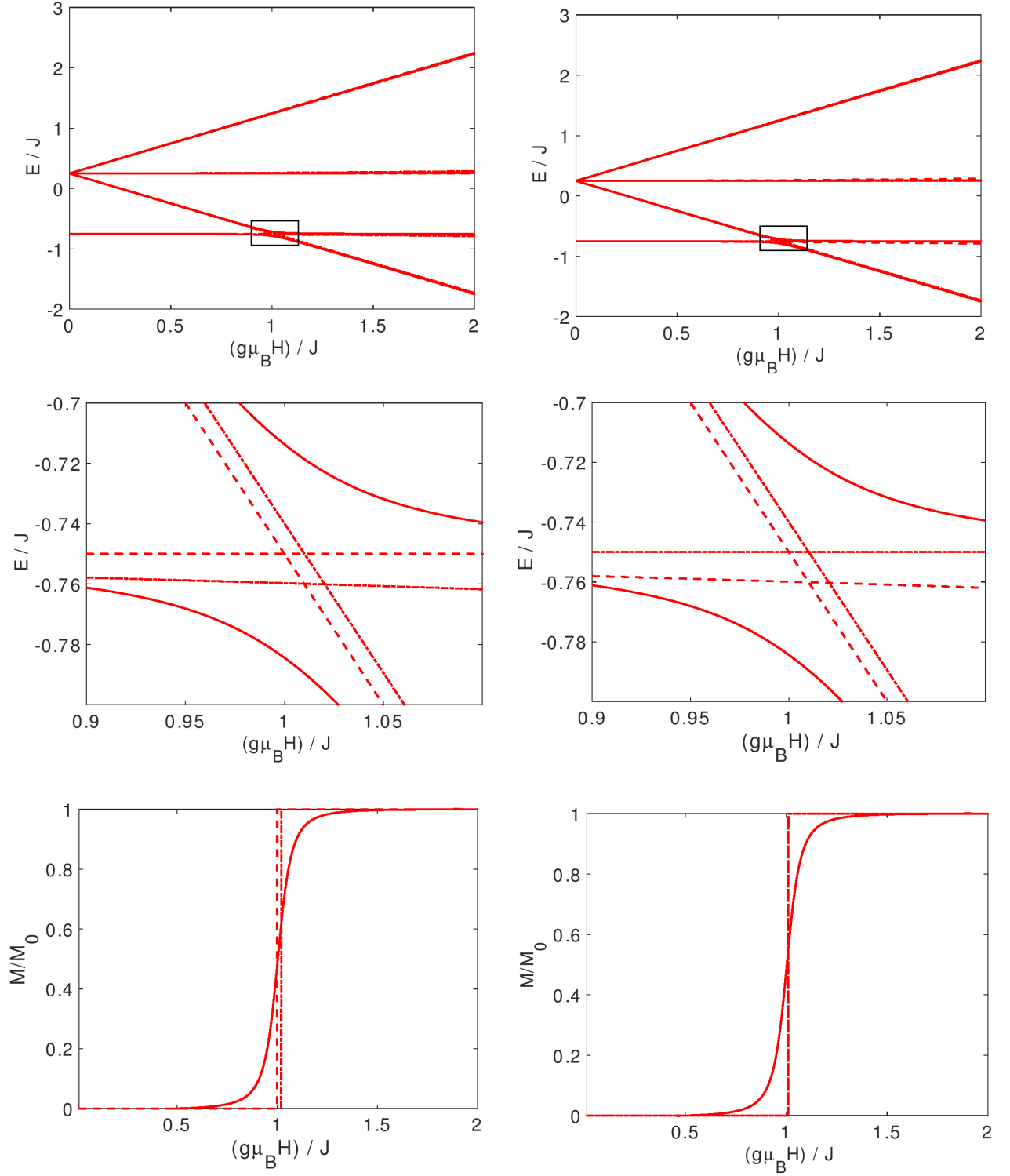


Рисунок А.4 — Сверху вниз: уровни энергии димера в зависимости от магнитного поля, намагниченность димера в зависимости от магнитного поля, отмасштабированная на намагниченность насыщения. Расчеты сделаны с учетом знакопеременного g -тензора для случаев $g_x = 0.1g$ (левая панель) и $g_z = 0.1g$ (правая панель). Расчеты показаны для $\theta = 0^\circ$ – пунктирная линия, $\theta = 45^\circ$ – сплошная линия и $\theta = 90^\circ$ – штрих-пунктирная линия. Величина энергии и поля отложена в единицах обменного взаимодействия внутри димера.

Уровни энергии и намагниченность показаны на рис. A.4. В окрестности $g\mu_B H \sim J$ наблюдается небольшое “расталкивание” уровней энергии, которое приводит к “размытию” функции намагниченности по полю в случаях, когда не $\theta = 0^\circ$ и не $\theta = 90^\circ$ (рис. A.4).

A.4 Выводы

Проведенный анализ показывает, что учет анизотропных спин-спиновых взаимодействий (симметричного анизотропного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского-Мория) приводит к частичному снятию вырождения триплетного уровня димера. Возникающее расщепление триплетных подуровней линейно по параметру симметричного анизотропного взаимодействия и квадратично по величине вектора Дзялошинского – то есть оба этих вклада имеют один порядок малости по спин-орбитальному взаимодействию. Это расщепление также приводит к нелинейности зависимостей уровней энергии от поля в малых полях.

Влияние анизотропных взаимодействий на процесс намагничивания существенно зависит от их симметрии. Симметричное анизотропное взаимодействие приводит к появлению небольшой анизотропии критического поля, однако процесс намагничивания остается резким. Взаимодействие Дзялошинского-Мория и знакопеременные компоненты g -тензора, будучи антисимметричными по перестановке спинов, смешивают волновые функции триплетного и синглетного уровней. Это приводит к тому, что при отклонении направления магнитного поля от оси симметрии возникает расталкивание спиновых уровней и ступенька в зависимости намагниченности от магнитного поля несколько размывается.

Список литературы

- [1] E. ISING, Zeitschrift für Physik **31** (1925), 6
- [2] H. BETHE, Zeitschrift für Physik **71** (1931), 205
- [3] N. D. MERMIN, H. WAGNER, Phys. Rev. Lett. **17** (1966), 1133
- [4] L. HULTHEN, Über das Austauschproblem eines Kristalles, Arkiv för matematik, astronomi och fysik (1938)
- [5] Д. МАТТИС, Теория магнетизма, М.: Мир (1967)
- [6] L. J. DE JONGH, A. R. MIEDEMA, Advances in Physics **23** (1974), 1
- [7] M. T. HUTCHINGS, G. SHIRANE, R. J. BIRGENEAU, S. L. HOLT, Phys. Rev. B **5** (1972), 1999
- [8] S. SACHDEV, Science **288** (2000), 475
- [9] E. DAGOTTO, Rep. Prog. Phys. **62** (1999), 1525
- [10] E. DAGOTTO, T. M. RICE, Science **271** (1996), 618
- [11] S. MIYASHITA, S. YAMAMOTO, Phys. Rev. B **48** (1993), 913
- [12] H-J MIKESKA, A. K. KOLEZHUK, Lecture Notes in Physics **645** (2004), 1–83
- [13] D. SCHMIDIGER, P. BOUILLOT, T. GUIDI, R. BEWLEY, C. KOLLATH, T. GIAMARCHI, A. ZHELUDEV, Phys. Rev. Lett. **111** (2013), 107202
- [14] T. GIAMARCHI, Quantum physics in one dimension, Clarendon, Oxford (2003)
- [15] T. GIAMARCHI, Int. J. of Mod. Phys. B **26** (2012), 1244004
- [16] K. YU. POVAROV, D. SCHMIDIGER, N. REYNOLDS, R. BEWLEY, A. ZHELUDEV, Phys. Rev. B **91** (2015), 020406
- [17] A. LAVARÉLO, G. ROUX, N. LAFLORENCIE, Phys. Rev. B **88** (2013), 134420
- [18] D. C. DENDER, P. R. HAMMAR, DANIEL H. REICH, C. BROHOLM, G. AEPPLI, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 1750

- [19] I. AFFLECK, Phys. Rev. B **46** (1992), 9002
- [20] K. YU. POVAROV, A. I. SMIRNOV, O. A. STARYKH, S. V. PETROV, A. YA. SHAPIRO, Phys. Rev. Lett. **107** (2011), 037204
- [21] E. ČIŽMÁR, M. OZEROV, J. WOSNITZA, B. THIELEMANN, K. W. KRÄMER, CH. RÜEGG, O. PIOVESANA, M. KLANJŠEK, M. HORVATIĆ, C. BERTHIER, S. A. ZVYAGIN, Phys. Rev. B **82** (2010), 054431
- [22] F. MEIER, J. LEVY, D. LOSS, Phys. Rev. B **68** (2003), 134417
- [23] L. BALDRATI, O. GOMONAY, A. ROSS, M. FILIANINA, R. LEBRUN, R. RAMOS, C. LEVEILLE, F. FUHRMANN, T. R. FORREST, F. MACCHEROZZI, S. VALENCIA, F. KRONAST, E. SAITOH, J. SINOVA, M. KLÄUI, Phys. Rev. Lett. **123** (2019), 177201
- [24] A. SHAPIRO, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, J. JORNET, M. DEUMAL, J. J. NOVOA, M. A. ROBB, W. LEWIS, Journal of the American Chemical Society **129** (2007), 952
- [25] B. R. PATYAL, B. L. SCOTT, R. D. WILLETT, Phys. Rev. B **41** (1990), 1657
- [26] P. W. ANDERSON, Phys. Rev. **86** (1952), 694
- [27] J. DES CLOIZEAUX, J. J. PEARSON, Phys. Rev. **128** (1962), 2131
- [28] J. C. BONNER, M. E. FISHER, Phys. Rev. **135** (1964), A640
- [29] M. GREVEN, R. J. BIRGENEAU, U. J. WIESE, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 1865
- [30] S. R. WHITE, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 2863
- [31] A. GOGOLIN, A. NERSESYAN, A. TSVELIK, Bosonization and Strongly Correlated Systems, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [32] M. OSHIKAWA, I. AFFLECK, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 2883
- [33] D. SCHMIDIGER, S. MÜHLBAUER, A. ZHELUDEV, P. BOUILLOT, T. GIAMARCHI, C. KOLLATH, G. EHLERS, A. M. TSVELIK, Phys. Rev. B **88** (2013), 094411
- [34] T. HONG, Y. H. KIM, C. HOTTA, Y. TAKANO, G. TREMELLING, M. M. TURNBULL, C. P. LANDEE, H.-J. KANG, N. B. CHRISTENSEN, K. LEFMANN, K. P. SCHMIDT, G. S. UHRIG, C. BROHOLM, Phys. Rev. Lett. **105** (2010), 137207

- [35] M. AZUMA, Z. HIROI, M. TAKANO, K. ISHIDA, Y. KITAOKA, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 3463
- [36] M. GREVEN, R. J. BIRGENEAU, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1945
- [37] R. S. ECCLESTON, M. UEHARA, J. AKIMITSU, H. EISAKI, N. MOTOYAMA, S. UCHIDA, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1702
- [38] J. SCHLAPPA, T. SCHMITT, F. VERNAY, V. N. STROCOV, V. ILAKOVAC, B. THIELEMANN, H. M. RØNNOW, S. VANISHRI, A. PIAZZALUNGA, X. WANG, L. BRAICOVICH, G. GHIRINGHELLI, C. MARIN, J. MESOT, B. DELLEY, L. PATTHEY, Phys. Rev. Lett. **103** (2009), 047401
- [39] S. NOTBOHM, P. RIBEIRO, B. LAKE, D. A. TENNANT, K. P. SCHMIDT, G. S. UHRIG, C. HESS, R. KLINGELER, G. BEHR, B. BÜCHNER, M. REEHUIS, R. I. BEWLEY, C. D. FROST, P. MANUEL, R. S. ECCLESTON, Phys. Rev. Lett. **98** (2007), 027403
- [40] B. KOTESWARARAO, S. SALUNKE, A. V. MAHAJAN, I. DASGUPTA, J. BOBROFF, Phys. Rev. B **76** (2007), 052402
- [41] F. AWWADI, R. D. WILLETT, B. TWAMLEY, R. SCHNEIDER, C. P. LANDEE, Inorganic Chemistry **47** (2008), 9327
- [42] T. HONG, K. P. SCHMIDT, K. COESTER, F. F. AWWADI, M. M. TURNBULL, Y. QIU, J. A. RODRIGUEZ-RIVERA, M. ZHU, X. KE, C. P. AOYAMA, Y. TAKANO, HUIBO CAO, W. TIAN, J. MA, R. CUSTELCEAN, H. D. ZHOU, M. MATSUDA, Phys. Rev. B **89** (2014), 174432
- [43] T. HONG, M. KENZELMANN, M. M. TURNBULL, C. P. LANDEE, B. D. LEWIS, K. P. SCHMIDT, G. S. UHRIG, Y. QIU, C. BROHOLM, D. REICH, Phys. Rev. B **74** (2006), 094434
- [44] K. OKUNISHI, T. TONEGAWA, Journal of the Physical Society of Japan **72** (2003), 479
- [45] T. MASUDA, A. ZHELUDEV, H. MANAKA, L.-P. REGNAULT, J.-H. CHUNG, Y. QIU, Phys. Rev. Lett. **96** (2006), 047210
- [46] T. FISCHER, S. DUFFE, G. S. UHRIG, EPL (Europhysics Letters) **96** (2011), 47001
- [47] B. C. WATSON, V. N. KOTOV, M. W. MEISEL, D. W. HALL, G. E. GRANROTH, W. T. MONTFROOIJ, S. E. NAGLER, D. A. JENSEN, R. BACKOV, M. A. PETRUSKA, G. E. FANUCCI, D. R. TALHAM, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 5168

- [48] B. THIELEMANN, CH. RÜEGG, H. M. RØNNOW, A. M. LÄUCHLI, J.-S. CAUX, B. NORMAND, D. BINER, K. W. KRÄMER, H.-U. GÜDEL, J. STAHN, K. HABICHT, K. KIEFER, M. BOEHM, D. F. MCMORROW, J. MESOT, Phys. Rev. Lett. **102** (2009), 107204
- [49] T. AKUTAGAWA, D. SATO, Q. YE, T. ENDO, S. NORO, S. AND TAKEDA, T. NAKAMURA, Dalton Trans. **39** (2010), 8219
- [50] C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, C. GALERIU, J. GIANTSIDIS, F. M. WOODWARD, Phys. Rev. B **63** (2001), 100402
- [51] P. W. ANDERSON, Phys. Rev. **79** (1950), 350
- [52] F. MILA, Eur. Phys. J. B **6** (1998), 6
- [53] P. BOUILLLOT, Statics and dynamics of weakly coupled antiferromagnetic spin-1/2 ladders in a magnetic field, Universite de Geneve, NO. 4356 (2011)
- [54] T. GIAMARCHI, A. M. TSVELIK, Phys. Rev. B **59** (1999), 11398
- [55] J. M. LUTTINGER, J. Math. Phys. **4** (1963), 1154
- [56] I. AFFLECK, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 746
- [57] Y. MAEDA, C. HOTTA, M. OSHIKAWA, Phys. Rev. Lett. **99** (2007), 057205
- [58] M. JEONG, H. MAYAFFRE, C. BERTHIER, D. SCHMIDIGER, A. ZHELUDEV, M. HORVATIĆ, Phys. Rev. Lett. **111** (2013), 106404
- [59] M. KLANJŠEK, H. MAYAFFRE, C. BERTHIER, M. HORVATIĆ, B. CHIARI, O. PIOVESANA, P. BOUILLLOT, C. KOLLATH, E. ORIGNAC, R. CITRO, T. GIAMARCHI, Phys. Status Solidi C **247** (2010), 656
- [60] P. BOUILLLOT, C. KOLLATH, A. M. LÄUCHLI, M. ZVONAREV, B. THIELEMANN, CH. RÜEGG, E. ORIGNAC, R. CITRO, M. KLANJŠEK, C. BERTHIER, M. HORVATIĆ, T. GIAMARCHI, Phys. Rev. B **83** (2011), 054407
- [61] А. ЖЕЛУДЕВ, ЖЭТФ **158** (2020), 42
- [62] А. М. ФАРУТИН, К теории обменных спиновых структур. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук., ИФП П.Л. Капицы РАН (2008)

- [63] С. А. АЛЬТШУЛЕР, Б. М. КОЗЫРЕВ, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, М.:Наука (1972)
- [64] А. АБРАГАМ, Б. БЛИНИ, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов Том 1, М.:Мир (1972)
- [65] T. HONG, A. ZHELUDEV, H. MANAKA, L.-P. REGNAULT, Phys. Rev. B **81** (2010), 060410
- [66] D. SCHMIDIGER, Physics of a strong-leg quantum spin ladder, ETH Zurich, DISS. ETH NO. 22426 (2014)
- [67] V. N. GLAZKOV, YU. V. KRASNIKOVA, D. HÜVONEN, A. ZHELUDEV, Journal of Physics: Condensed Matter **28** (2016), 206003
- [68] S. H. GLARUM, S. GESCHWIND, K. M. LEE, M. L. KAPLAN, J. MICHEL, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 1614
- [69] M. HASE, I. TERASAKI, Y. SASAGO, K. UCHINOKURA, H. OBARA, Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 4059
- [70] B. GRENIER, J.-P. RENARD, P. VEILLET, C. PAULSEN, G. DHALENNE, A. REVCOLEVSKI, Phys. Rev. B **58** (1998), 8202
- [71] Y. UCHIYAMA, Y. SASAGO, I. TSUKADA, K. UCHINOKURA, A. ZHELUDEV, T. HAYASHI, N. MIURA, P. BÖNI, Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 632
- [72] A. OOSAWA, T. ONO, H. TANAKA, Phys. Rev. B **66** (2002), 020405
- [73] E. ZAVOISKY, Journal of Physics **9** (1945), 211
- [74] E. ZAVOISKY, Journal of Physics **9** (1945), 245
- [75] Р. УАЙТ, Квантовая теория магнетизма, М.:Мир (1985)
- [76] Л. Д. ЛАНДАУ, Е. М. ЛИФШИЦ, Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. Часть 1., М.:ФИЗМАТЛИТ (2010)
- [77] M. OSHIKAWA, I. AFFLECK, Phys. Rev. B **65** (2002), 134410
- [78] S. C. FURUYA, M. SATO, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015), 033704
- [79] Z. G. SOOS, K. T. MCGREGOR, T. T. P. CHEUNG, A. J. SILVERSTEIN, Phys. Rev. B **16** (1977), 3036

- [80] М. А. ФАЙЗУЛЛИН, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Казанский (Приволжский) федеральный университет (2016)
- [81] D. SCHMIDIGER, S. MÜHLBAUER, S. N. GVASALIYA, T. YANKOVA, A. ZHELUDEV, *Phys. Rev. B* **84** (2011), 144421
- [82] D. SCHMIDIGER, P. BOUILLOT, S. MÜHLBAUER, S. GVASALIYA, C. KOLLATH, T. GIAMARCHI, A. ZHELUDEV, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012), 167201
- [83] J. L. WHITE, C. LEE, Ö. GÜNAYDIN-ŞEN, L. C. TUNG, H. M. CHRISTEN, Y. J. WANG, M. M. TURNBULL, C. P. LANDEE, R. D. McDONALD, S. A. CROOKER, J. SINGLETON, M.-H. WHANGBO, J. L. MUSFELDT, *Phys. Rev. B* **81** (2010), 052407
- [84] B. THIELEMANN, CH. RÜEGG, H. M. RØNNOW, A. M. LÄUCHLI, J.-S. CAUX, B. NORMAND, D. BINER, K. W. KRÄMER, H.-U. GÜDEL, J. STAHN, K. HABICHT, K. KIEFER, M. BOEHM, D. F. MCMORROW, J. MESOT, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 107204
- [85] K. NINIOS, T. HONG, T. MANABE, C. HOTTA, S. N. HERRINGER, M. M. TURNBULL, C. P. LANDEE, Y. TAKANO, H. B. CHAN, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012), 097201
- [86] M. OZEROV, M. MAKSYMENKO, J. WOSNITZA, A. HONECKER, C. P. LANDEE, M. M. TURNBULL, S. C. FURUYA, T. GIAMARCHI, S. A. ZVYAGIN, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 241113
- [87] A. I. SMIRNOV, T. A. SOLDATOV, K. YU. POVAROV, M. HÄLG, W. E. A. LORENZ, A. ZHELUDEV, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 134417
- [88] M. A. FAYZULLIN, R. M. EREMINA, M. V. EREMIN, A. DITTL, N. VAN WELL, F. RITTER, W. ASSMUS, J. DEISENHOFER, H.-A. KRUG VON NIDDA, A. LOIDL, *Phys. Rev. B* **88** (2013), 174421
- [89] M. HEINRICH, H.-A. KRUG VON NIDDA, A. KRIMMEL, A. LOIDL, R. M. EREMINA, A. D. INEEV, B. I. KOCHELAIEV, A. V. PROKOFIEV, W. ASSMUS, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 224418
- [90] H. A. JAHN, E. TELLER, F. G. DONNAN, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **161** (1937), 220
- [91] M. OSHIKAWA, I. AFFLECK, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 134410

- [92] D. SCHMIDIGER, K. YU. POVAROV, S. GALESKI, N. REYNOLDS, R. BEWLEY, T. GUIDI, J. OLLIVIER, A. ZHELUDEV, Phys. Rev. Lett. **116** (2016), 257203
- [93] S. GALESKI, Phase Transitions and Electron Correlation in: Depleted Spin Ladders, Itinerant Electrons on Triangular Lattices and Unconventional Iron Based Superconductors, ETH Zurich, DISS. ETH NO. 22426 (2018)
- [94] А. И. СМЕРНОВ, В. Н. ГЛАЗКОВ, ЖЭТФ **132** (2007), 984
- [95] A. T. SAVICI, G. E. GRANROTH, C. L. BROHOLM, D. M. PAJEROWSKI, C. M. BROWN, D. R. TALHAM, M. W. MEISEL, K. P. SCHMIDT, G. S. UHRIG, S. E. NAGLER, Phys. Rev. B **80** (2009), 094411
- [96] CH. RÜEGG, K. KIEFER, B. THIELEMANN, D. F. MCMORROW, V. ZAPF, B. NORMAND, M. B. ZVONAREV, P. BOUILLOT, C. KOLLATH, T. GIAMARCHI, S. CAPPONI, D. POILBLANC, D. BINER, K. W. KRÄMER, Phys. Rev. Lett. **101** (2008), 247202
- [97] B. THIELEMANN, CH. RÜEGG, K. KIEFER, H. M. RØNNOW, B. NORMAND, P. BOUILLOT, C. KOLLATH, E. ORIGNAC, R. CITRO, T. GIAMARCHI, A. M. LÄUCHLI, D. BINER, K. W. KRÄMER, F. WOLFF-FABRIS, V. S. ZAPF, M. JAIME, J. STAHN, N. B. CHRISTENSEN, B. GRENIER, D. F. MCMORROW, J. MESOT, Phys. Rev. B **79** (2009), 020408
- [98] S. WARD, P. BOUILLOT, H. RYLL, K. KIEFER, K. KRÄMER, C. RÜEGG, C. KOLLATH, T. GIAMARCHI, J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013), 014004
- [99] D. BLOSSER, V. K. BHARTIYA, D. J. VONESHEN, A. ZHELUDEV, Phys. Rev. B **100** (2019), 144406
- [100] D. BLOSSER, V. K. BHARTIYA, D. J. VONESHEN, A. ZHELUDEV, Phys. Rev. Lett. **121** (2018), 247201
- [101] CHABOUSSANT, G., JULIEN, M.-H., FAGOT-REVURAT, Y., HANSON, M., LÉVY, L. P., BERTHIER, C., HORVATIĆ, M., PIOVESANA, O., Eur. Phys. J. B **6** (1998), 167
- [102] AL. B. ZAMOLODCHIKOV, International Journal of Modern Physics A **10** (1995), 1125
- [103] S. LUKYANOV, A. ZAMOLODCHIKOV, Nuclear Physics B **607** (2001), 437
- [104] S. C. FURUYA, M. OSHIKAWA, Phys. Rev. Lett. **109** (2012), 247603
- [105] S. A. ZVYAGIN, A. K. KOLEZHUK, J. KRZYTEK, R. FEYERHERM, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 027201