

# Gap de espín y propiedades magnéticas del compuesto $\text{CaV}_4\text{O}_9$

M. I. Micheletti, L. O. Manuel, A. E. Trumper y H. A. Ceccatto

*Instituto de Física Rosario, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Universidad Nacional de Rosario, Bvd. 27 de Febrero 210 Bis, 2000 Rosario, República Argentina*

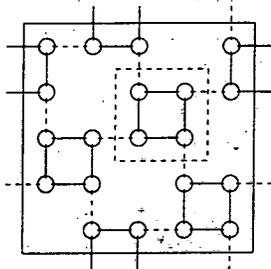
Estudiamos el hamiltoniano de Heisenberg con interacciones antiferromagnéticas a primeros y segundos vecinos en una red cuadrada vaciada en  $1/5$  de sus sitios. Este modelo ha sido propuesto para explicar las propiedades magnéticas del compuesto  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , que ha suscitado gran interés recientemente por tratarse del primer ejemplo de sistema cuasibidimensional con un gap de espín ( $\Delta/k_B \sim 107K^1$ ). Utilizando una aproximación de campo medio basada en la representación de Schwinger de los operadores de espín, obtenemos para valores realistas de los acoplamientos que el estado fundamental del sistema es desordenado con un gap del orden del valor experimental.

We have studied the Heisenberg Hamiltonian with nearest-neighbor and next-nearest-neighbor antiferromagnetic interactions in a  $1/5$  depleted square lattice. This model has been proposed to explain the magnetic properties of the compound  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , which is the first example of quasibidimensional system with a spin gap ( $\Delta/k_B \sim 107K^1$ ). Within the Schwinger mean field theory we obtain, for realistic values of the couplings, that the ground state is disordered with a gap of the order of the experimental value.

## I. GEOMETRIA DEL PROBLEMA

El  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  está constituido por capas de vanadio y oxígeno, entre las cuales se ubica el calcio. Los vanadios tienen espín  $1/2$  y forman una estructura de plaquetas y dímeros acoplados como se muestra en la Fig. 1. Los acoplamientos representados con líneas llenas conforman las plaquetas y los representados con líneas de trazos, los dímeros. En esta figura se han omitido los acoplamientos a segundos vecinos.

Los acoplamientos a primeros vecinos intra ( $J_0$ ) e interplaqueta ( $J_1$ ) se estiman aproximadamente iguales, mientras que los acoplamientos a segundos vecinos ( $J_2$ ) se consideran aproximadamente la mitad de los correspondientes a primeros vecinos<sup>3</sup>.



—  $J_0$   
- - -  $J_1$

FIG. 1. Estructura de los iones de V.

Cada celda primitiva de la red de vanadios tiene un motivo de 4 átomos que conforman la base. Además, cada celda primitiva tiene 4 celdas vecinas próximas con las cuales interactúa.

## II. METODO DE CÁLCULO

El hamiltoniano de Heisenberg sobre la red de la Fig. 1 es:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{x,y,\alpha,\beta} J_{\alpha\beta}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \mathbf{S}_{\mathbf{x}+\mathbf{r}_\alpha} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{y}+\mathbf{r}_\beta}$$

donde  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  corren sobre las  $N$  celdas primitivas de la red y los vectores  $\mathbf{r}_\alpha$  localizan los átomos del motivo dentro de cada celda. Llamamos  $J_{\alpha\beta}(\mathbf{x}-\mathbf{y})$  a la interacción de intercambio entre el átomo en  $\mathbf{x} + \mathbf{r}_\alpha$  y el ubicado en  $\mathbf{y} + \mathbf{r}_\beta$ .

Utilizamos la representación de bosones de Schwinger<sup>4,5</sup>:  $\mathbf{S} = \frac{1}{2} \mathbf{b}^\dagger \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}$ , con  $\mathbf{b}^\dagger = (b_\uparrow^\dagger, b_\downarrow^\dagger)$ , donde los  $b$  son operadores bosónicos. Se tiene así

$$S^z = \frac{1}{2} (b_\uparrow^\dagger b_\uparrow - b_\downarrow^\dagger b_\downarrow) \quad S^+ = b_\uparrow^\dagger b_\downarrow \quad S^- = b_\downarrow^\dagger b_\uparrow$$

La restricción a estados físicos requiere la condición  $b_\uparrow^\dagger b_\uparrow + b_\downarrow^\dagger b_\downarrow = 2S$ .

Después de reemplazar los operadores de espín por bosones obtenemos la siguiente estructura para la interacción espín-espín:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{x}+\mathbf{r}_\alpha} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{y}+\mathbf{r}_\beta} = B_{\alpha\beta}^\dagger(\mathbf{x}, \mathbf{y}) B_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) : - A_{\alpha\beta}^\dagger(\mathbf{x}, \mathbf{y}) A_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$$

donde  $:$  implica orden normal. Los operadores

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma b_{\sigma, \mathbf{x}}^{(\alpha)} b_{-\sigma, \mathbf{y}}^{(\beta)}$$

$$B_{\alpha\beta}^\dagger(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} b_{\sigma, \mathbf{x}}^{\dagger(\alpha)} b_{\sigma, \mathbf{y}}^{\dagger(\beta)}$$

corresponden a los parámetros de orden antiferromagnético y ferromagnético respectivamente.

A continuación se efectúan los siguientes cálculos: 1) se impone la condición de restricción mediante un multiplicador de Lagrange, 2) se aplica un desacople invariante rotacional a  $H$ , utilizando a  $A$  y  $B$  como parámetros de orden, 3) se diagonaliza paraunitariamente el hamiltoniano armónico resultante, 4) se obtienen las ecuaciones de autoconsistencia para los parámetros de orden del desacople minimizando la energía, y 5) se resuelven las ecuaciones de autoconsistencia numéricamente utilizando un algoritmo iterativo. Se obtiene así la energía del estado fundamental del sistema y las correlaciones  $A$  y  $B$  entre vecinos próximos.

### III. RESULTADOS

Efectuamos el cálculo de la energía del estado fundamental  $E_0$  como función de  $J_1$  (fijamos  $J_0=1$  como unidad de energía), para distintos valores de  $J_2$ , obteniéndose los resultados que se muestran en la Fig. 2.

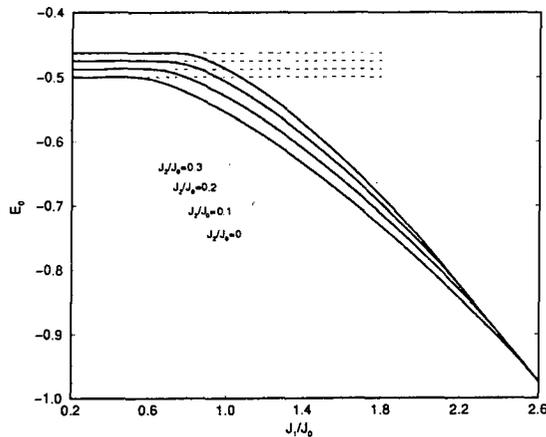


FIG. 2.  $E_0$  vs  $J_1/J_0$  para distintos valores de  $J_2/J_0$ .

Analizando la gráfica se observa que cada curva consta de tres zonas: una recta horizontal (orden plaqueta), una zona curva intermedia (orden Néel o corto alcance tipo Néel) y una recta de pendiente negativa (orden dímero). Los valores de energía correspondientes a las zonas de plaqueta y dímero han sido corroborados con los valores exactos para plaquetas y dímeros aislados:

$$E_{plaq.} = -\frac{1}{2}(J_0 - \frac{J_2}{4}), \quad E_{dím.} = -\frac{3}{8}J_1$$

Para calcular la magnetización utilizamos el método propuesto en<sup>6</sup>. Obtuvimos así  $m_0$  vs.  $J_1/J_0$  para distintos valores de  $J_2$  (ver Fig. 3).

La región con orden de Néel o magnetizada disminuye y tiende a anularse a medida que aumenta  $J_2$ , es decir, la frustración del sistema. Para el caso correspondiente al  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  se tiene  $J_1 \simeq 1$ ,  $J_2 \simeq 0.5$ , que corresponde a una región donde la magnetización ya se ha apagado y el sistema se encuentra desordenado.

Para cada curva  $m_0$  vs  $J_1/J_0$  correspondiente a un determinado  $J_2$  calculamos los extremos inferior y superior de la región magnetizada, es decir,  $(J_1/J_0)_{inf}$  y  $(J_1/J_0)_{sup.}$ , y los graficamos en un diagrama  $J_2/J_0$  vs  $J_1/J_0$ . Obtenemos, de esta manera, el diagrama de la Fig. 4. El valor mínimo de  $J_2$  para el cual el sistema no magnetiza (independientemente de  $J_1$ ) es  $J_2 \simeq 0.385$ , que corresponde a  $J_1 \simeq 1.242$ .

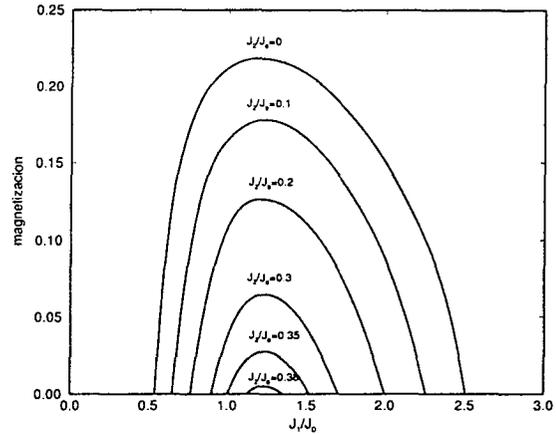


FIG. 3. Gráfica comparativa de la magnetización vs  $J_1/J_0$  para distintos valores de  $J_2/J_0$ .

A partir de la comparación de energías se encuentra una fase intermedia entre el orden de Néel y los órdenes plaqueta y dímero. La misma es desordenada con correlaciones de corto alcance tipo Néel, es decir, presenta un gap. El orden de las transiciones entre las distintas fases puede obtenerse a partir del análisis de las correlaciones antiferromagnéticas ( $A$ ) y ferromagnéticas ( $B$ ) a primeros y segundos vecinos, y resulta tal como se indica en la Fig. 4.

En el diagrama de fases se ha marcado el punto que representa al  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ . De acuerdo a la aproximación empleada, dicho material se encontraría ubicado en la zona con orden de corto alcance tipo Néel. Este resultado puede cambiar con la introducción de fluctuaciones en los parámetros de orden, lo cual permitiría a la fase plaqueta ganar energía por resonancia de las unidades que en campo medio resultan desacopladas. No obstante ello, los resultados están al menos en concordancia con la información experimental en cuanto indican correctamente que el material no posee orden de largo alcance magnético y presenta un gap. Dicho gap corresponde al mínimo de la relación de dispersión de cuasipartícula  $\omega(\mathbf{k})$ , encontrándose que para  $J_1/J_0=1$ ,  $J_2/J_0=0.5$  ( $\text{CaV}_4\text{O}_9$ ) el mismo vale  $\Delta = 0.25J_0$ . Dado que se estima que  $J_0$  es de unas pocas centenas de K, si suponemos que  $J_0 \sim 400\text{K}$  se obtiene coincidencia con los valores experimentales:  $\Delta \sim 100\text{K}$ .

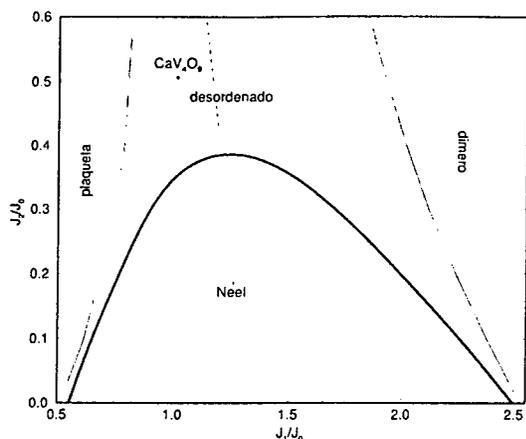


FIG. 4. Diagrama de fases del modelo. Las curvas representadas con línea fina (gruesa) corresponden a transiciones de fase de primer (segundo) orden. La recta en línea de trazos separa las energías de los estados plaqueta y dímero. En la figura se ha indicado el punto correspondiente al  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ .

#### IV. CONCLUSIONES

– En trabajos anteriores, los autores trataban de explicar el gap encontrado experimentalmente para el  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  presuponiendo sólo estados desordenados del tipo plaqueta y del tipo dímero. Concluían que el origen del mismo era el predominio del estado de plaquetas. Sin embargo, considerando la posibilidad de una fase no magnetizada con correlaciones de corto alcance antiferromagnéticas, se obtuvo que la misma minimiza la energía para los valores de los parámetros correspondientes al punto que representa al  $\text{CaV}_4$ .

– El hecho de que tal fase intermedia exista incluso para  $J_2=0$ , hace que los resultados de este trabajo difieran de los del trabajo de Albrecht y Mila<sup>2</sup>, quienes usaron el mismo método de campo medio para bosones de Schwinger para el modelo sin frustración. Dichos autores probablemente no observaron la zona con orden de corto alcance tipo antiferro porque la misma es muy pequeña para el caso  $J_2=0$ . Dicha zona se ensancha a medida que la frustración del sistema aumenta, lo que hace que se manifieste con más claridad para valores grandes de  $J_2/J_0$ .

– A partir del análisis de las correlaciones  $A$  y  $B$  observamos que no es posible que el sistema realice en forma continua los siguientes cambios de orden: plaqueta-Néel, Néel-dímero, plaqueta-dímero. Esto se debe a que dichos órdenes tienen simetrías distintas, de manera que no es posible pasar de uno a otro con un cambio continuo de los parámetros de orden. Es decir, si se tienen dichas transiciones, las mismas deben ser de primer orden. Albrecht y Mila obtenían un cambio continuo en las correlaciones cuando pasaban de las fases de Néel a las fases plaqueta y dímero. Esto

no coincide con nuestros resultados y contradice las propiedades de simetría del sistema, y puede deberse a que no efectuaron el cálculo numérico con la precisión suficiente.

– La presencia de la fase intermedia encontrada concuerda con los resultados experimentales que dieron origen al estudio de las propiedades magnéticas del  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ . En efecto, Taniguchi *et al.*<sup>1</sup> encontraron que el comportamiento de la susceptibilidad magnética para el caso del  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  corresponde al de un sistema con gap apreciable, es decir, donde no hay magnetización. Según nuestros cálculos, la fase intermedia en la cual se encuentra el  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  es una fase donde la magnetización es nula y el sistema presenta un gap.

– En su reciente trabajo, Pickett<sup>7</sup> argumenta que el límite de plaquetas resonantes no es realista, ya que los acoplamientos inter e intra-plaqueta tienen la misma magnitud. En nuestro caso dicha inconsistencia no se presenta ya que en la zona intermedia con orden de corto alcance las correlaciones inter e intra-plaqueta son aproximadamente equivalentes.

<sup>1</sup> S. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2758 (1995).

<sup>2</sup> M. Albrecht y F. Mila, Phys. Rev. B **53**, 2945 (1996).

<sup>3</sup> K. Ueda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1932 (1996).

<sup>4</sup> A. Trumper. Tesis doctoral, U.N.R. (1995).

<sup>5</sup> L. Manuel. Trabajo Final de la Licenciatura en Física, U.N.R. (1994).

<sup>6</sup> M. du Croo de Jongh y P. Denteneer, Phys. Rev. B **55**, 2713 (1997).

<sup>7</sup> W. Pickett, cond-mat/ 9704203.