

Descripción de la fase spin-Peierls en el compuesto CuGeO_3 mediante un modelo de Heisenberg unidimensional con interacciones a primeros y segundos vecinos

José Riera, Ariel Dobry y Sergio Koval

*Instituto de Física Rosario (C.O.N.I.C.E.T.) y Departamento de Física,
Universidad Nacional de Rosario, Av. Pellegrini 250, 2000-Rosario, Argentina.*

Estudiamos numéricamente, usando un modelo de Heisenberg unidimensional acoplado a la red en la aproximación adiabática, la transición de spin-Peierls en las cadenas Cu^{2+} de spin-1/2 en el compuesto inorgánico CuGeO_3 la cual ha sido recientemente observada experimentalmente. Sugerimos que la susceptibilidad magnética, la dependencia con la temperatura del gap de spin y la temperatura de transición de spin-Peierls de este material pueden ser razonablemente descritas mediante la inclusión de interacciones antiferromagnéticas a primeros y segundos vecinos sobre las cadenas. Estimamos que el parámetro de intercambio a primeros vecinos J es aproximadamente 160 K, y que el parámetro de intercambio a segundos vecinos es aproximadamente 0.36 J . Este modelo también describe satisfactoriamente la dependencia de la magnetización con respecto al campo magnético. Se estudian además propiedades dinámicas con el objetivo de comparar con los resultados de scattering de neutrones.

We study numerically by means of the one-dimensional Heisenberg model coupled to the lattice in the adiabatic approximation, the spin-Peierls transition in the Cu^{2+} chains of spin-1/2 in the inorganic compound CuGeO_3 , which was recently observed experimentally. We suggest that the magnetic susceptibility, the spin-gap temperature dependence and the Spin-Peierls transition temperature of this material, can be well described by including the antiferromagnetic interactions to first and second neighbours along the chains. We estimate that the exchange parameter to first neighbours J is ≈ 160 K, and that the exchange parameter to second neighbours is $\approx 0.36 J$. This model also describes satisfactorily the magnetic-field dependence of the magnetization. We also study the dynamical properties, and compare them to neutron-scattering results.

Materia Condensada, Magnetismo y materiales magnéticos

El interés en sistemas de spines cuánticos en bajas dimensiones se ha intensificado recientemente por la observación de una rica variedad de comportamientos en nuevos materiales tales como $\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_6$ ¹ y $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ² así como por la obtención de importantes resultados teóricos.^{3,4} En particular, la transición de spin-Peierls (SP) es uno de los fenómenos más atractivos y fue descubierto y estudiado en primer lugar en compuestos orgánicos.⁵ En una transición SP, la fase de alta temperatura con cadenas Heisenberg antiferromagnéticas de spin-1/2 uniformes ("fase U"), debido a la interacción con los fonones, se cambia en la fase de baja temperatura donde las cadenas son "dimerizadas" o alternantes ("fase D"). En la fase dimerizada el sistema se caracteriza por la presencia de un gap de energía (el "gap SP") entre el estado fundamental singlete y el primer estado excitado triplete. Estudios analíticos sobre la transición spin-Peierls en cadenas antiferromagnéticas de spin-1/2, han mostrado que la cadena magnética homogénea es inestable con respecto a la dimerización a medida que la temperatura decrece, y que un gap de spin aparece como resultado de tal dimerización.^{6,7,5}

El propósito del presente estudio es el de describir la transición de spin-Peierls en las cadenas Cu^{2+} spin-1/2 presentes en el compuesto inorgánico CuGeO_3 la cual ha sido observada recientemente⁸⁻¹². La temperatura de transición $T_c \approx 14$ K ha sido inferida a partir de la rápida disminución de la susceptibilidad

magnética hacia cero en todas las direcciones, indicando la apertura de un gap de energía para las excitaciones de spin singlete-triplete.¹³⁻¹⁶ La existencia de esta transición fue también confirmada por mediciones del calor específico¹⁷ el cual exhibe una aguda anomalía a T_c correspondiendo a una transición de fases de segundo orden. La naturaleza cuasi unidimensional (1D) de este compuesto está determinada por la presencia de cadenas de Cu^{2+} spin-1/2 a lo largo de la dirección c débilmente acopladas entre sí.^{10,12}

Adoptamos un modelo simple, consistente de interacciones antiferromagnéticas tipo Heisenberg a lo largo de una cadena. Puesto que un sistema de spines unidimensional (1D) no tiene transición de fases a temperatura finita debido a las fluctuaciones cuánticas, es necesario tomar en cuenta acoplamientos entre cadenas para describir la transición spin-Peierls. Estos acoplamientos entre cadenas son usualmente tomados como el acoplamiento a los fonones tridimensionales, en el sentido de un campo medio. El efecto de las interacciones entre cadenas fue estudiado por Inagaki y Fukuyama.¹⁸ En lo que sigue consideraremos el acoplamiento spin-red en la aproximación adiabática. Este estudio es realizado mediante diagonalización exacta sobre cadenas finitas. Teniendo en cuenta la estructura atómica de las cadenas Cu-O_2 ¹¹ es bastante razonable la hipótesis de que existe una interacción antiferromagnética a segundos vecinos y por tanto la misma ha sido incluida en el modelo¹⁹. Si esta

hipótesis es confirmada por la comparación con resultados experimentales, las cadenas en este compuesto podrían ser uno de las escasas realizaciones de un antiferromagneto de Heisenberg 1D spin-1/2 con interacciones que compiten entre sí.²⁰ En primera aproximación, despreciaremos el acoplamiento entre cadenas las cuales tienen una magnitud del 10 % de la interacción a vecinos próximos a lo largo de la cadena. Esta interacción entre cadenas se produce a lo largo de la dirección *b* y las conduce a formar conjuntos bidimensionales (2D).¹³

El Hamiltoniano 1D microscópico para los grados de libertad de spin que consideramos es:

$$H_s = \sum_i J_i S_i \cdot S_{i+1} + \alpha J \sum_i S_i \cdot S_{i+2} \quad (1)$$

donde el índice *i* varía sobre los sitios de la cadena (*i*=1,...,N, N: de sitios) con condiciones de borde periódicas. Suponemos que existe una dependencia lineal de las integrales de intercambio con respecto a los desplazamientos atómicos *u*:

$$\begin{aligned} J_1 &= J(1 + \gamma u) \\ J_2 &= J(1 - \gamma u) \end{aligned} \quad (2)$$

donde γ es una constante. Es conveniente introducir la cantidad adimensional $\delta = \gamma u$. Este modelo ha sido estudiado mayormente en los límites $\alpha = 0$ ²¹, y $\delta = 0$.²²

La interacción spin-red entra en este modelo solo a través de J_1 y J_2 . De acuerdo a los resultados experimentales¹⁰ las distorsiones relevantes de la red se observan a lo largo del eje *b*, perpendicular a la dirección de las cadenas.

En esta situación, las variables *u* en Eq. (2) corresponden a desplazamientos de los oxígenos debajo de la temperatura de transición spin-Peierls.¹² Las constantes de intercambio J_1 y J_2 , tienen en principio una compleja dependencia con los desplazamientos *u* por lo que las expresiones para J_1 y J_2 dadas arriba deben ser consideradas como una primer aproximación en *u* (o δ). También teniendo en cuenta la estructura atómica de estas cadenas es razonable suponer que $J' \equiv \alpha J$ es independiente de *u* al menos en este orden de aproximación.

La principal diferencia entre el Hamiltoniano dado por Eqs. (1) y (2), y el correspondiente a la cadena dimerizada o alternante,²¹ es que en la primera J_1 y J_2 son *dependientes de la temperatura* debido a que $\delta = \delta(T)$. Calculamos la dependencia en la temperatura de estos acoplamientos minimizando para cada temperatura la energía libre \mathcal{F} del Hamiltoniano total $H = H_s + H_{ph}$ con respecto a δ (aproximación adiabática). Luego, $\mathcal{F}_{min}(T) = \mathcal{F}(\delta_{eq}(T))$.²³ El término elástico del Hamiltoniano es:

$$H_{ph} = \frac{1}{2} NKu^2 = \frac{1}{2} \frac{NK}{\gamma^2} \delta^2 \quad (3)$$

donde *K* es la constante elástica. Es usual introducir la constante de acoplamiento spin-red adimensional $\lambda = J\gamma^2 K^{-1}$.

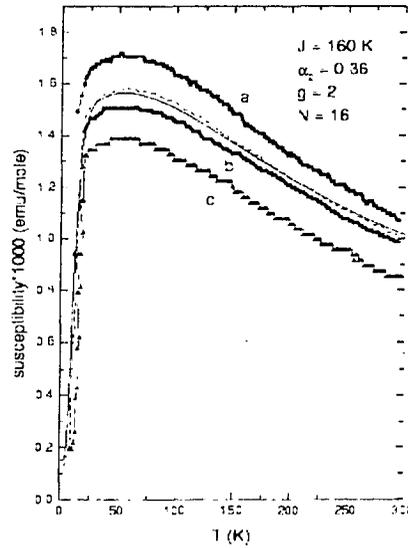


FIG. 1. Susceptibilidad magnética del CuGeO₃. Las curvas experimentales indicadas como a, b y c, fueron obtenidas con un monocristal en Ref. [8] La curva experimental con línea de trazos corresponde a mediciones en un policristal(Ref.[24]) La curva con línea llena es la curva teórica correspondiente al modelo de Ec. (1) con $\alpha = 0.36$, obtenida para una cadena con 16 sites.

La primera etapa de nuestro estudio consiste en estimar los parámetros *J* y *g* (factor de Landé) ajustando los datos experimentales para la susceptibilidad⁸ con la curva teórica en la región uniforme o no dimerizada ($J_1 = J_2 = J$). Calculamos la susceptibilidad generando todos los niveles de energía E_i y sus multiplicidades d_i en cada sector de S_z total, usando el algoritmo de Householder. La susceptibilidad puede ser obtenida sin necesidad de calcular los autovectores del Hamiltoniano.

El valor promedio del factor *g* observado experimentalmente es aproximadamente 2.14 con una ligera anisotropía a lo largo de los ejes *a*, *b* y *c*. El valor de *J* es determinado imponiendo que la posición del máximo de la susceptibilidad teórica coincida con el valor experimental de 56 K⁸. Luego determinamos el cociente $\alpha = J'/J$ para ajustar el máximo de la susceptibilidad $\chi_{max} = \chi(T_{max})$. Para este último ajuste elegimos la susceptibilidad medida en una muestra polycristalina²⁴ tal como se muestra en Fig. 1. En esta figura también reproducimos la susceptibilidad magnética medida sobre un monocristal⁸ a lo largo de los ejes *a*, *b* y *c*. Un ajuste razonable de estos datos, los cuales poseen una considerable dispersión, se obtiene con los parámetros $J = 160$ K y $\alpha = 0.36$. Para simplificar los cálculos, hemos tomado $g = 2.00$. Este valor de *g* debe ser considerado como un valor

efectivo ya que estamos despreciando el acoplamiento entre cadenas. El efecto del acoplamiento entre cadenas sobre los parámetros de ajuste han sido discutidos en la literatura. (See e.g. Ref.^{21,18}).

Los resultados para la susceptibilidad y los datos experimentales se muestran en Fig. 1. En ambos conjuntos de datos se incluyen la contribución de la parte orbital, $\chi^{orb} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ emu/mole. En esta región de temperatura, $T > T_{max}$, los efectos de tamaño finito son despreciables. Para temperaturas menores que T_{max} pero en la región uniforme, existen fuertes efectos de tamaño finito.

La segunda etapa consiste en la estimación de la constante de acoplamiento λ . Para esta estimación, elegimos otro dato experimental, el gap de spin singlete-triplete a temperatura cero que es ≈ 2.15 meV (de Ref.¹²) o 0.153 en unidades de $J = 160$ K. El ajuste de esta cantidad es muy conveniente desde el punto de vista numérico ya que a $T = 0$ podemos diagonalizar redes más grandes usando el algoritmo de Lanczos. Primero se determina el gap de spin como función de δ para un conjunto de redes finitas y luego se extrapola al límite infinito.¹⁹ La interpolación al valor experimental del gap de spin conduce al valor $\delta_{eq}(T = 0) = 0.014 \pm 0.001$. Con este valor de δ , se calcula el valor de $\lambda(N)^{-1}$ que minimiza la energía del Hamiltoniano, $H_s + H_{2n} + H_{ph}$. Finalmente, extrapolando al límite infinito se obtiene $\lambda^{-1} = 21.3 \pm 0.5$ o $\lambda \approx 0.05$.

La primer aplicación de este modelo y que sirve para verificar su consistencia es el cálculo de la temperatura de transición de spin-Peierls T_c . Para ello, para una cadena de N sitios minimizamos la energía libre para determinar $\delta_{eq}(T, N)$. Luego, $T_c(N)$ es el valor de la temperatura por debajo de la cual $\delta_{eq}(T, N) \neq 0$. Los resultados de $\delta_{eq}(T, N)$ para $N = 12, 14$ y 16 se muestran en Fig. 2a. Estas curvas se asemejan a las curvas experimentales para la contracción de la cadena, Δ_b , como se muestra en la Fig. 4 de Ref.¹². La temperatura de transición de spin-Peierls calculada para $N = 16$, es aproximadamente 10.5 K, razonablemente cercana al valor experimental de 14 K.

Una vez determinado $\delta_{eq}(T, N)$ se puede calcular cualquier cantidad termodinámica en la región dimerizada. En primer lugar, estimamos el gap de spin como una función de T para $N = 12, 16$ y 20 . Para simplificar este cálculo adoptamos para las tres cadenas el $\delta_{eq}(T, N)$ correspondiente a $N = 16$. A cada temperatura, calculamos el gap de spin como el gap singlete-triplete a temperatura cero del modelo con $\delta = \delta_{eq}(T, N)$. Los resultados se muestran en Fig. 2b conjuntamente con los datos experimentales Ref.¹². Aunque hay fuertes efectos de tamaño finito hay una razonable tendencia de los datos teóricos hacia los experimentales.

Un aspecto posiblemente desfavorable del modelo de Heisenberg con interacciones antiferromagnéticas a primeros y segundos vecinos es la presencia de un gap de spin debido a la frustración entre estas interacciones independiente de la temperatura, es decir existente en ausencia de dimerización.²⁵ Estudios numé-

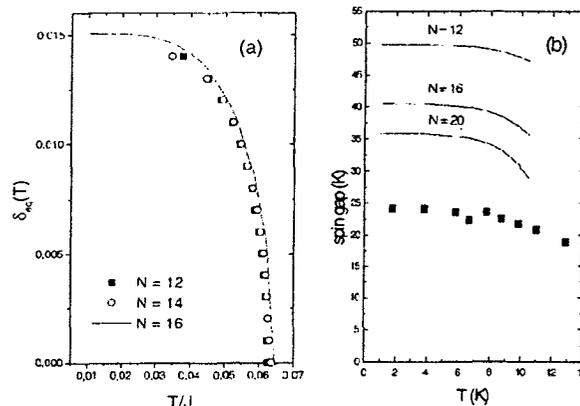


FIG. 2. a) δ (ver texto) como función de la temperatura para $N = 12, 14$ y 16 . b) Gap de spin como función de la temperatura para $N = 12, 16$ y 20 . Datos experimentales de Ref. [12] se indican con círculos llenos.

ricos recientes sobre este problema indican que para $\alpha \geq 0.241$ hay un gap singlete-triplete finito.^{22,26} Para $\alpha = 0.36$, hemos calculado que el gap de spin a temperatura cero es aproximadamente igual a 0.015 ± 0.005 en unidades de J , o 2.4 ± 0.8 K, mucho menor que los valores experimentales disponibles.¹² Con posterioridad al trabajo de Ref.¹⁹, Castilla, Chakravarty y Emery²⁶ argumentaron a partir de un análisis de las mediciones de scattering de neutrones¹², que el valor de α debe ser menor que el valor crítico. Por esta razón, propusieron el siguiente conjunto de parámetros: $J = 150$ K, $\alpha = 0.24$, y $\delta(T = 0) = 0.030$. Sin embargo, pensamos que el argumento utilizado, basado en la teoría de Cross y Fisher²⁷ no es concluyente. Por otra parte, como se mencionó anteriormente el acoplamiento entre cadenas es bastante fuerte y podría conducir a un distinto α efectivo.

Para caracterizar la fase SP en este compuesto, es importante investigar las propiedades termodinámicas en presencia de campos magnéticos debido a que como es bien sabido en materiales SP orgánicos existen comportamientos característicos debajo de T_{SP} .²⁸

Comenzamos con un análisis de las excitaciones de spin a cero temperatura y en la ausencia de campo magnética. Para este estudio hemos empleado el algoritmo de Lanczos en cadenas de hasta 24 sitios. Hemos también calculado el factor de estructura magnético dinámico $S(k, \omega)$ para todas las longitudes de ondas k .²⁹ Esta respuesta dinámica tiene la máxima intensidad en $k = 0$ (correspondiente a π en la cadena uniforme) y por tanto concentraremos nuestro estudio en este momento. Los resultados para $S(k = 0, \omega)$ son graficados en Fig. 3a para $\alpha = 0.36$ y $\delta = 0.014$. Se muestran también los resultados para la fase no dimerizada para comparación. El primer pico corresponde a la excitación singlete-triplete. Este pico tiene el mayor peso, en concordancia con los resultados experimentales.¹³

También notamos otras excitaciones a frecuencias más altas y con intensidades menores. Es interesante notar que el segundo pico en la fase no dimerizada

resulta dividido en dos por un δ finito.³⁰ La intensidad relativa de este segundo pico con respecto al primero permanece aproximadamente constante con N . Para entender el origen de estas excitaciones, es necesario examinarlas como función de k . Los resultados para la cadena de $N = 24$ sitios se muestran en Fig. 3b conjuntamente con recientes resultados de scattering de neutrones.¹³ Se puede ver que el conjunto de parámetros de Ref.¹⁹ describe bastante mejor los resultados experimentales que el conjunto de parámetros de Ref.²⁶.

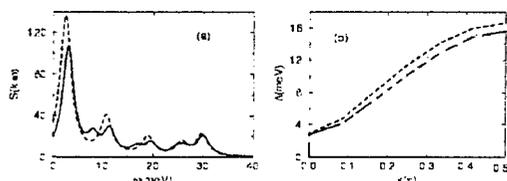


FIG. 3. a) Factor de estructura dinámico de spin para $N = 20$ con $\alpha = 0.36$. La línea llena (trazos) corresponde a $\delta = 0.014$ ($\delta = 0$). b) La dispersión de excitaciones para $N = 24$. La línea llena corresponde a $J = 160$ K, $\alpha = 0.36$ y $\delta = 0.014$ y la línea de trazos a $J = 150$ K, $\alpha = 0.24$ y $\delta = 0.030$. Los datos experimentales (círculos abiertos) se tomaron de Ref.[13].

Estudiaremos ahora la fase SP a temperatura finita y en presencia de un campo magnético aplicado H a lo largo de la dirección c . Para ello en primer lugar debemos minimizar la energía libre con respecto a δ para obtener $\delta_{eq}(H, T)$. Al Hamiltoniano del sistema se le debe agregar ahora el término de Zeeman $g\mu_0 S^z H$, donde μ_0 es el magnetón de Bohr, S^z es la componente z del spin total y donde asumimos $g = 2$. El parámetro de dimerization $\delta_{eq}(H, T)$ resulta, para una dada T , una función decreciente de H . Consecuentemente, el gap de spin y la temperatura crítica $T_{SP}(H)$ resultan también suprimidos por la aplicación de un campo magnético externo, tal como es discutido en diversos estudios teóricos.^{28,27,7}

Recientemente la curva de magnetización fue medida en presencia de campos magnéticos ultra-altos de hasta ≈ 500 T.³¹ la medición de la magnetización y de su valor de saturación pueden ser usados para determinar los valores de las constantes de interacción del Hamiltoniano. Graficamos en Fig. 4 la magnetización versus el campo magnético H , calculada sobre la cadena de $N = 14$ sitios a $T = 5$ y 8 K. También se incluyen los resultados experimentales correspondientes a $T = 6$ y 10 K.³¹ Observamos un buen acuerdo en general entre las curvas teóricas y las experimentales. En particular obtenemos un valor del campo de saturación de $H_s \approx 253$ T en excelente acuerdo con el valor experimental. La dependencia de nuestros resultados con la temperatura es algo más débil que la experi-

mental, especialmente para altos campos magnéticos para los cuales los efectos tridimensionales son más importantes.

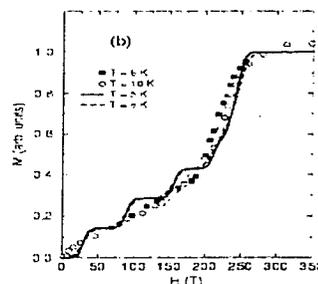


FIG. 4. La magnetización como función del campo magnético a diferentes temperaturas. Los resultados teóricos para $N = 14$ son graficados con líneas y los experimentales de Ref. [31] con símbolos.

En síntesis, hemos descrito la susceptibilidad magnética, la dependencia en la temperatura del gap de spin y la temperatura de transición de spin-Peierls en CuGeO_3 usando un modelo de Heisenberg antiferromagnético unidimensional con interacciones a primeros y segundos vecinos y con un acoplamiento a la red en la aproximación adiabática. Obtuvimos un acuerdo en general bastante satisfactorio con los resultados experimentales con solo tres parámetros libres. Existe un acuerdo casi perfecto entre la relación de dispersión de excitaciones calculada y la experimental. Hemos también mostrado que este modelo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales para la curva de la magnetización vs. campo magnético y su valor de saturación.

Agradecemos a H. Nojiri por enviarnos sus resultados de M vs. H con anterioridad a su publicación y a J. -G. Lussier por una importante correspondencia.

- ¹ K. Ishida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3222 (1994).
- ² T. Barnes and J. Riera, Phys. Rev. B **50**, 6817 (1994).
- ³ F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- ⁴ E. Dagotto, J. Riera, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
- ⁵ Para un review, ver J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, and J. C. Bonner, en *Extended linear cadena compuestos*, edited por J. S. Miller, (Plenum, New York 1983), Vol 3, pp 353-415.
- ⁶ E. Pytte, Phys. Rev. B **10**, 4637 (1974).
- ⁷ L. N. Bulaeviskii, A. I. Buzdin and D. I. Khomski, Solid State Comm. **27**, 5 (1978).
- ⁸ M. Hase *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 9616 (1993).
- ⁹ M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- ¹⁰ J. E. Lorenzo *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 1278 (1994);
- ¹¹ K. Hirota *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 736 (1994).

- ¹² Q. J. Harris *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 12606 (1994).
- ¹³ M. Nishi, O. Fujita and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).
- ¹⁴ T. M. Brill *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1545 (1994).
- ¹⁵ J. P. Pouget *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 4037 (1994).
- ¹⁶ J.-G. Lussier *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **7**, L327 (1995); J.-G. Lussier *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **8**, L59 (1996).
- ¹⁷ H. Kuroe *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 365 (1994); S. Sahling *et al.*, Solid State Comm. **92**, 423 (1994).
- ¹⁸ S. Inagaki and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 877 (1983).
- ¹⁹ J. Riera and A. Dobry, Phys. Rev. B **51**, 16098 (1995).
- ²⁰ J. C. Bonner, en *Magneto-structural correlations en intercambio acoplada sistemas*, ed. por R. D. Willet *et al.*, NATO ASI Series (Reidel, Dordrecht, 1985), p. 157.
- ²¹ J. C. Bonner *et al.*, Phys. Rev. B **27**, 248 (1983).
- ²² K. Okamoto and K. Nomura, Phys. Lett. A **169**, 433 (1992).
- ²³ G. Beni and P. Pincus, J. Chem. Phys. **57**, 3531 (1972).
- ²⁴ H. Hori *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 18 (1994).
- ²⁵ C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).
- ²⁶ G. Castilla, S. Chakravarty, and V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- ²⁷ M. C. Cross and D. S. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- ²⁸ J. C. Bonner, J. A. Northby, I. S. Jacobs and L. V. Interrante, Phys. Rev. B **35**, 1791 (1987).
- ²⁹ S. Haas and E. Dagotto, Phys. Rev. B **52**, 14396 (1995).
- ³⁰ J. Riera and S. Koval, Phys. Rev. B **53**, 770 (1996).
- ³¹ H. Nojiri *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 12749 (1995).