Физика низких температур, 1996, т. 22, № 7, с. 793–797

О спектре полиаллильной спиновой цепочки

О. А. Жикол, В. О. Чарновский

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 14 ноября 1995 г., после переработки 21 декабря 1995 г.

Проведено изучение низкоэнергетического участка точного спектра модельного органического ферромагнетика — полиаллильной спиновой цепочки — при различных величинах обменного интеграла λ, описывающего взаимодействия радикальных центров с полиеновой цепью. Анализ по теории возмущений для больших и малых λ, а также оценки на основе экстраполяции точных численных расчетов для конечных цепочечных фрагментов на бесконечную цепочку показали существование трех различных типов возбуждений в точном спектре полиаллильной цепочки. Первый тип возбуждений бесщелевой и аналогичен одномагнонным возбуждениям гейзенберговской ферромагнитной цепочки, приводящим к уменьшению полного спина. Второй тип возбуждений дает увеличение полного спина и характеризуется конечной щелью при любых λ. Третий тип возбуждений не изменяет полный спин цепочки и при больших λ также отделен щелью от основного состояния.

Проведено вивчення низькоенергетичної ділянки точного спектру модельного органічного феромагнетика — *поліаллільного спінового ланцюжка — при різних величинах обмінного інтегралу λ, який описує взаємодію* радикальних центрів з поліеновим ланцюгом. Аналіз за допомогою теорії збурень для великих та малих λ, а також оцінки на основі екстраполяції точних чисельних розрахунків для кінцевих ланцюжкових фрагментів на нескінчений ланцюжок показали існування трьох різних типів збуджень в точному спектрі поліаллільного ланцюжка. Перший тип збуджень безщілинний і подібний до одномагнонних збуджень гейзенберговського феромагнітного ланцюжка, які призводять до зменшення повного спіну. Другий тип збуджень дає зростання повного спіну та характеризується кінцевою щілиною для всіх λ. Третій тип збуджень не змінює повний спін ланцюжка та для великих λ також відокремлений щілиною від основного стану.

1. Введение

Полиаллильная спиновая цепочка (рис. 1) является простейшим примером спиновой решетки с антиферромагнитным взаимодействием, имеющей в основном состоянии макроскопический спин [1]. Такие цепочки привлекают большой интерес как с теоретической точки зрения, так и в качестве моделей органических полимерных ферромагнетиков, например полидифенилкарбенов [2–4]. В приближении ближайших соседей гамильтониан цепочки из L элементарных звеньев имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{L} S_{3i-1}\,(S_{3i-2} + S_{3i+1} + \lambda S_{3i}) \ , \qquad (1)$$

где S_i — одноэлектронный спиновый оператор, локализованный на i-м узле; $\lambda > 0$; $S_{3L+1} = S_1$ для циклических граничных условий и $S_{3L+1} = 0$ для цепочек со свободными концами.

Согласно [1], основное состояние гамильтониана (1) невырожденное и имеет полный спин S_0, пропорциональный числу элементарных звеньев: удельный спин $S_0/L = 1/2$. Невырожденными должны быть также нижние уровни, имеющие спин $S > S_0$.

Несмотря на простой вид гамильтониана (1), его точный спектр не известен. Приближенное описание спектра полиаллильной цепочки, выполненное в [3] в рамках метода Хартри—Фока, показало, что основное состояние цепочки отделено от возбужденных состояний конечной щелью, что противоречит теореме из работы [5] о бесщелевом характере точного спектра подобных цепочек. Метод линеаризованных спиновых волн дает бесщелевой спектр возбуждений [3]. Однако при малых λ низкоэнергетическая часть спектра полиаллиль-

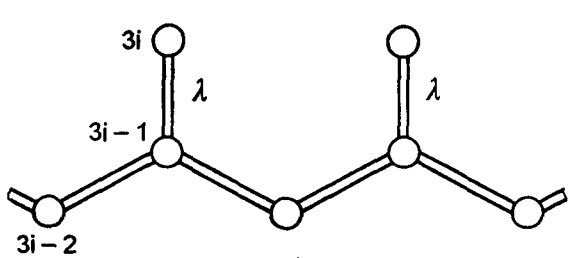

Рис. 1. Полиаллильная цепочка.

© О. А. Жикол, В. О. Чарновский, 1996

ной цепочки описывается в этом методе законом дисперсии $\varepsilon_k \sim k^2$, что противоречит оценке $\varepsilon_k \sim \lambda^2 k^2$, полученной в рамках кластерного подхода из [4], в котором строится однородная гейзенберговская цепочка с эффективным ферромагнитным обменом соседних спинов, моделирующим взаимодействие соседних элементарных звеньев исходной цепочки. Если бы полиаллильная цепочка была насыщенным ферромагнетиком, то ее удельный спин был бы равен 3/2. Следовательно, в спектре цепочки есть возбуждения с $S \geq S_0$, которые в принципе не описываются в рамках кластерного подхода.

В настоящей работе рассмотрены результаты точных численных расчетов спектров линейных фрагментов полиаллильной цепочки, содержащих до 18 центров включительно, а также некоторые новые аналитические оценки для спектра бесконечной цепочки. При этом основное внимание уделяется малым значениям λ, что, согласно [1,3], должно отвечать реальным органическим ферромагнетикам подобной топологии.

2. Оценки для спектра возбуждений полиаллильной цепочки

Рассмотрим цепочку из L элементарных (аллильных) звеньев, описываемых гамильтонианом (1). При $\lambda = 0$ такая цепочка распадается на однородную спиновую цепочку и набор из L изолированных одноэлектронных спинов (радикальных центров). Очевидно, что в этом случае основное состояние цепочки становится 2^L-кратно вырожденным по спину. Включение взаимодействия между цепочкой и радикальными центрами приводит к снятию вырождения, так как, согласно [1], основное состояние полиаллильной цепочки невырожденное при любых $\lambda > 0$. Энергия основного состояния цепочки легко может быть оценена в первом порядке теории возмущений по λ: $E_0/L = -2\ln 2 + 1/2$. Возбуждения с понижением полного спина имеют в первом порядке по λ ту же энергию. Следовательно, вырождение может сниматься только во втором порядке теории возмущений. К сожалению, строго оценить соответствующие поправки второго порядка по λ для больших L не представляется возможным.

Возбуждения с $S > S_0$ отделены щелью от основного состояния уже в первом порядке теории возмущений по λ. Оценим величину этой щели для возбуждений с $S = S_0 + 1$. В нулевом порядке по λ волновая функция нижнего состояния полиаллильной цепочки $\Psi(S_0 + 1)$, отвечающего максимальному значению полного спинового момента, имеет следующий вид:

$$\Psi(S_0 + 1) = \Phi(1)\theta(S_0) \ . \qquad (2)$$

Здесь $\Phi(1)$ описывает нижнее триплетное возбужденное состояние однородной спиновой цепочки, содержащей $2L$ спинов; $\theta(S_0) = \alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_L$, где α_i — собственная функция одноэлектронного спинового оператора S_i^z. Энергия состояния (2) легко может быть найдена с помощью формул векторного сложения

$$E = E_0 + \Delta E^* +$$

$$+ \frac{\lambda}{2} \sum \langle \Phi(1) | \ S_{3i-1}^z \ | \Phi(1) \rangle = E_0 + \Delta E^* + \frac{\lambda}{4} \ , \qquad (3)$$

где ΔE^* — величина щели в спектре триплетных возбуждений однородной цепочки, $\Delta E^* \sim 1/L$ при больших L. Поэтому для бесконечной цепочки в первом порядке по λ щель в спектре возбуждений с увеличением полного спина равна $\lambda/4$.

Нижнее возбужденное состояние полиаллильной цепочки с $S = S_0$ при малых λ и больших L имеет вид (2), где вместо $\Phi(1)$ берется первое синглетное возбужденное состояние однородной цепочки $\Phi^*(0)$. Щель в спектре синглетных возбуждений однородной спиновой цепочки при больших L стремится к нулю. Поэтому возбужденные состояния полиаллильной цепочки с $S = S_0$ будут бесщелевыми с точностью до членов $\sim \lambda^2$.

При малых λ можно легко получить оценку сверху для точного спектра возбуждений, если воспользоваться пробными состояниями $\Psi(k)$ из [5,6]:

$$\Psi(k) = \exp\{ik \sum m S_m^z\} \Psi_0 \ ,$$

$$k = 2\pi\nu/3L \ , \quad \nu = 1, 2, \ldots \ .$$

Эти состояния не являются собственными функциями гамильтониана (1), но ортогональны его точному основному состоянию Ψ_0. Можно показать, что при малых k они образуют однопараметрическое семейство взаимно ортогональных функций. Поэтому соответствующие средние $p(k) = \langle \Psi(k) | H | \Psi(k) \rangle$, согласно вариационному принципу Релея—Ритца, мажорируют низкоэнергетическую часть точного спектра цепочки. При малых k и λ можно показать, что

$$p(k) = E_0 - 5k^2 L \, [\ln 2 - 1/4 + O(\lambda^2)]/3 \ . \qquad (4)$$

Следовательно, $\Delta E \leq 5\pi^2[4 \ln 2 - 1 + O(\lambda^2)]/27L$, и при больших L в точном спектре возбуждений полиаллильной цепочки нет щели. Кроме того, со-

гласно приведенному выше рассмотрению, бесщелевыми могут быть только состояния с $S \le S_0$.

При больших значениях λ анализ с помощью теории возмущений показывает, что возбуждения с $S \ge S_0$ отделены от основного состояния щелью $\Delta E = \lambda$. Следовательно, бесщелевыми могут быть только возбуждения с $S < S_0$. Такой характер спектра полиаллильной цепочки с большими λ может проявиться в устойчивости структуры цепочки к деформациям, приводящим к щели в спектре [7]. Например, в отличие от однородной спиновой цепочки, полиаллильная цепочка при больших λ может оказаться устойчивой к спин-пайерлсовскому переходу.

3. Численные расчеты

Как показано выше с помощью теории возмущений, при малых λ гамильтониан (1) имеет плохо обусловленный спектр. В настоящее время нет эффективных методов определения спектра больших плохо обусловленных матриц. Поэтому для повышения надежности ряда численных оценок мы применяли два различных способа частичной диагонализации: метод Дэвидсона [8] и метод Ланцоши [9]. Кроме того, при построении матрицы гамильтониана использовались два различных базисных набора собственных функций оператора квадрата полного спина S^2, ведущие к матрицам различной степени разреженности: гомеополярный базис Гельфанда—Цейтлина в рамках формализма унитарной группы [10] и базис, построенный с помощью диаграмм ветвления на основе трехцентровых аллильных фрагментов, с последующей оценкой матричных элементов по формулам векторного сложения. Совпадение результатов вычислений различными методами для одного и того же кластера служило проверкой достоверности определения нижних собственных значений.

Основное внимание мы уделили расчетам линейных фрагментов, так как фрагменты с циклическими граничными условиями, обладая аналогичным спектром, требовали для своего исследования значительно бо́льших затрат машинного времени. Результаты расчетов для некоторых λ представлены в таблице. Согласно этим расчетам, при ненулевых λ возбуждения с $S > S_0$ отделены от основного состояния конечной щелью ΔE. При малых λ имеем $\Delta E \sim \lambda/4$ в полном согласии с формулой (3), приведенной выше. Однако для возбуждений с $S = S_0$ при малых λ также получается щель $\Delta E \sim \lambda/4$, что противоречит полученной выше оценке. Это противоречие объясняется тем, что анализ по теории возмущений проводился для $L \to \infty$.

Таблица

Энергии ΔE для низкоэнергетических возбужденных состояний фрагментов полиаллильной цепочки из L элементарных звеньев

λ	S	ΔE цепочки из L звеньев				
		2	3	4	5	6
1,0	$S < S_0$	0,2914	0,1605	0,0997	0,0672	0,0481
	$S = S_0$	0,9377	0,9181	0,9134	0,9127	0,9126
	$S > S_0$	1,3305	1,2923	1,2831	1,2809	1,2804
0,1	$S < S_0$	0,0032	0,0042	0,0051	0,0058	0,0064
	$S = S_0$	0,6245	0,4675	0,3777	0,3212	0,2836
	$S > S_0$	0,6879	0,5235	0,4282	0,3671	0,3254
0,05	$S < S_0$	0,0008	0,0010	0,0012	0,0015	0,0017
	$S = S_0$	0,6401	0,4769	0,3811	0,3185	0,2747
	$S > S_0$	0,6724	0,5058	0,4077	0,3435	0,2983

При малых L необходимо учитывать то, что первое триплетное возбужденное состояние фрагмента однородной спиновой цепочки, содержащего $2L$ спинов, лежит значительно ниже первого синглетного возбужденного состояния. В частности, для $L = 6$ разность энергий этих уровней $\Delta\widetilde{E}$ составляет $\sim 0{,}4533$. Поэтому в нулевом порядке теории возмущений волновая функция короткого фрагмента полиаллильной цепочки должна строиться из триплетной функции фрагмента однородной спиновой цепочки. Не вдаваясь в подробности простых операций с формулами векторного сложения для матричных элементов спиновых операторов, приведем выражения для щели в спектре возбуждений с $S = S_0$ при малых L:

$$\Delta E(S = S_0) = \Delta E^* + \lambda/4 - \rho\lambda \ , \qquad (5)$$

где ρ — максимальная спиновая плотность на узле фрагмента однородной цепочки. Поскольку $\rho \sim 1/L$, экстраполяция результатов расчетов на бесконечные значения L приводит к неправильному заключению о щели $\Delta E = \lambda/4$ в спектре возбуждений без изменения полного спина. Для правильной оценки величины щели ΔE необходимо использовать фрагменты, для которых $\Delta\widetilde{E} < \lambda/4$. Мы провели численные расчеты низкоэнергетического участка точного спектра линейных фрагментов однородной спиновой цепочки, содержащих до 18 спинов включительно. Согласно этим расчетам, зависимость $\Delta\widetilde{E}$ от величины фрагмента имеет вид $\Delta\widetilde{E} \simeq 5{,}8/N$ где N — полное число спинов фраг-

мента. Следовательно, экстраполяцию численных оценок ΔE для линейных фрагментов полиаллильной цепочки можно проводить только при величине фрагментов $L > 11{,}6/\lambda$. Например, для $\lambda = 0{,}1$ фрагмент должен содержать более 116 элементарных ячеек. Использование циклических граничных условий значительно уменьшает критическое значение L. Однако при этом увеличиваются вычислительные трудности, связанные как с построением матрицы гамильтониана, так и с ухудшением ее обусловленности по сравнению с линейным случаем. Точный расчет для $N = 16$ дает $\Delta\widetilde{E} \approx 0{,}1756$. Если принять, согласно [11], что $\Delta\widetilde{E} \sim 1/N^2$, то для $\lambda = 0{,}1$ получаем критическое значение $L = 21$.

Таким образом, используя современную вычислительную технику, нельзя установить бесщелевой характер возбуждений с $S = S_0$ при малых λ путем экстраполяции результатов точных численных расчетов спектра конечных фрагментов полиаллильной цепочки.

Возбуждения с $S < S_0$ для конечных фрагментов отделены от основного состояния щелью ΔE, которая при больших λ монотонно уменьшается с ростом размеров фрагмента по закону $\Delta E \sim 1/L^2$ в согласии с простой спин-волновой теорией и кластерным подходом из работы [4]. Однако при малых λ наблюдается аномальный рост ΔE с увеличением размеров системы вплоть до некоторого критического значения L_*, зависящего от λ (рис. 2). При $L > L_*$ щель начинает уменьшаться. Следовательно, можно предположить бесщелевой характер спектра возбуждений с $S < S_0$ при любых $\lambda \geq 0$.

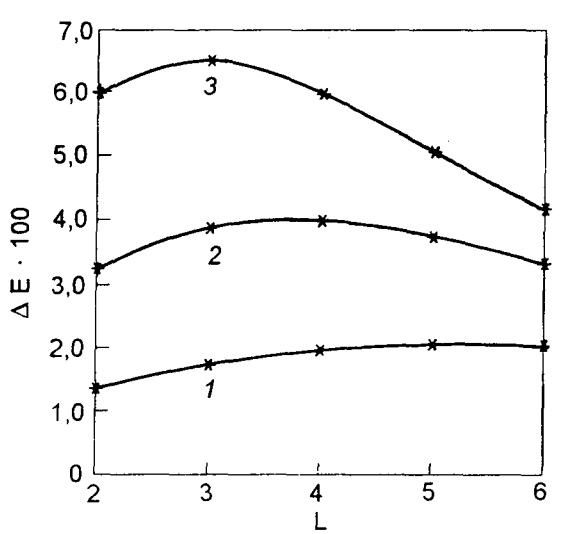

Рис. 2. Зависимость энергии возбуждения ΔE с $S < S_0$ для конечных цепочечных кластеров от числа элементарных звеньев L при различных значениях обменного интеграла λ: 0,2 (*1*); 0,3 (*2*); 0,4 (*3*).

Наблюдаемый немонотонный характер спектра возбуждений конечных решеточных кластеров нельзя объяснить в рамках метода, использованного в работе [4], несмотря на то что такой подход эффективен именно при расчетах спектров конечных систем. Приближение спиновых волн дает увеличение щели с ростом размеров кластера только при $L < 4$ и, следовательно, тоже не объясняет полученный эффект. Отметим также, что результаты численных расчетов спектра фрагментов ближе к закону дисперсии, полученному в кластерном приближении ($\Delta E \sim \lambda^2$), чем в рамках приближения спиновых волн.

4. Заключение

Проведено численное изучение точного спектра полиаллильной спиновой цепочки, являющейся простейшей моделью полимерного органического ферромагнетика. Экстраполяция результатов численных расчетов линейных решеточных кластеров, включающих до 18 спинов, и анализ спектра по теории возмущений показали существование трех различных типов возбуждений в спектре бесконечной цепочки.

К первому типу относятся возбуждения с $S < S_0$, имеющие бесщелевой характер при любых λ. Показано, что для конечных решеточных кластеров зависимость энергии возбуждений первого типа от размеров кластера имеет экстремум при малых λ. Ко второму типу относятся возбуждения с $S > S_0$. Они отделены от основного состояния конечной щелью ΔE при $\lambda > 0$ ($\Delta E = \lambda/4$ при $\lambda << 1$ и $\Delta E = \lambda$ при $\lambda >> 1$). К третьему типу относятся возбуждения без изменения полного спина ($S = S_0$). При больших λ они отделены от основного состояния щелью $\Delta E = \lambda$, тогда как $\Delta E \leq O(\lambda^2)$ при малых λ.

Таким образом, при больших λ низкотемпературные свойства бесконечной полиаллильной цепочки могут быть адекватно описаны в рамках кластерного подхода одномерной однородной гейзенберговской моделью с ферромагнитным взаимодействием. При малых λ такое описание может оказаться неправильным из-за возможного бесщелевого характера возбуждений без изменения полного спина.

Авторы выражают благодарность А. А. Овчинникову за обсуждение результатов работы, а также Д. Д. Клейну и Т. Ж. Шмальцу за предоставление программы для расчетов методом унитарной группы.

1. E. Lieb and D. Mattis, *J. Math. Phys.* **3**, 749 (1962); A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* **47**, 297 (1978).
2. K. Nasu, *Phys. Rev.* **B33**, 330 (1986).
3. А. А. Овчинников, В. О. Чарановский, *ФТТ* **29**, 3100 (1987).
4. D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander et al., *J. Chem. Phys.* **77**, 3101 (1982).
5. А. А. Овчинников, В. О. Чарановский, *ДАН СССР* **266**, 838 (1982).
6. E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, *Ann. Phys.* **16**, 407 (1961).
7. В. О. Чарановский, *ТЭХ* **23**, 395 (1987).
8. E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).
9. Б. Н. Парлетт, *Симметричная проблема собственных значений: Численные методы*, Мир, Москва (1983).
10. S. A. Alexander and T. G. Schmalz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6933 (1987).
11. Л. А. Тахтаджян, Л. Д. Фаддеев, *Зап. науч. семинара ЛОМИ* **109**, 134 (1981).

On the spectrum of the polyallyl spin chain

O. A. Zhikol and V. O. Cheranovskii

A study of the exact initial energy levels of the model organic ferromagnet, namely, polyallyl spin chain, has been performed for various values of exchange integral λ describing interaction between radical centers and polyen chain. Perturbation theory analyses and the estimations based on the extrapolation of the results of exact numerical calculations for the finite chain clusters have shown that there exist three types of excitations in the exact polyallyl spectra. The first type is of a gapless character and similar to magnon excitations of the uniform ferromagnet Heisenberg spin chain, which reduce the total chain spin. The second type causes the total spin increase and has the gap character for any values of λ. The third type does not affect the value of the total spin and has the gap character for large values of λ.