

УДК 538.955

**ВЛИЯНИЕ РАЗРЫВОВ ЦЕПОЧКИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ  
ХАЛДЕЙНОВСКОЙ СИСТЕМЫ****Е.А. Попова, А.В. Никифоров***Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»*

В соединениях, содержащих цепочки магнитных ионов со спином  $S = 1$  (халдейновские цепочки), реализуется неупорядоченное основное состояние со щелью в спектре магнитных возбуждений. В модели VBS каждый спин  $S = 1$  можно представить в виде двух псевдочастиц со спином  $S = 1/2$ , связанных антиферромагнитным взаимодействием с псевдочастицей соседнего иона. Немagnetные примеси внутри цепочки могут привести к образованию сегментов цепочек, на концах которых возникают нескомпенсированные спины  $S = 1/2$ .

В настоящей работе было исследовано влияние взаимодействия спинов  $S = 1/2$ , возникающих на концах сегментов халдейновской цепочки, на температурную зависимость теплоемкости  $C(T)$ . Взаимодействие спинов  $S = 1/2$  ведет к расщеплению четырехкратно вырожденного основного состояния сегмента цепочки на синглетное и триплетное состояние, разделенных щелью  $\Delta_1$ . Перераспределение электронов с температурой по расщепленным подуровням основного состояния сегмента цепочки приводит к появлению аномалии Шоттки на зависимости  $C(T)$ . Используя энергетический спектр сегмента цепочки, полученный при учете одноионной анизотропии  $\Delta_2$ , мы получили выражения для теплоемкости. Анализ показал, что в отсутствие внешнего магнитного поля, когда один из параметров  $\Delta_1$  или  $\Delta_2$  фиксирован, максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур при увеличении другого параметра. Для синглетного основного состояния максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур с увеличением величины приложенного магнитного поля. Если основное состояние – триплет, то в полях  $H < 3T$  максимум смещается в сторону низких температур, а в полях  $H > 7T$  – в сторону более высоких температур. В промежуточной области полей зависимость  $C(T)$  имеет более сложный характер. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными для соединений  $Gd_2BaNiO_5$  и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ , опубликованными ранее.

*Ключевые слова:* халдейновские цепочки, разрывы цепочек, никелаты.

DOI: 10.17212/1727-2769-2017-1-19-30

**Введение**

В соединениях, в структуре которых содержатся цепочки магнитных ионов со спином  $S = 1$  (халдейновские цепочки), реализуется неупорядоченное основное состояние со щелью в спектре магнитных возбуждений [1]. Основное состояние таких систем представляет собой устойчивую простую валентную связь (VBS). Локальное нарушение однородности цепочки при малом замещении магнитных

---

Статья подготовлена в результате проведения исследования (НУГ №16-05-0029 «Физика низкоразмерных квантовых систем») в рамках Программы «Научный фонд Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ)» в 2016 г. и с использованием средств субсидии на государственную поддержку ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, выделенной НИУ ВШЭ.

ионов немагнитными примесями приводит к появлению сегментов цепочек конечной длины, на концах которых возникают нескомпенсированные спины  $S = 1/2$ . Наличие спинов  $S = 1/2$  на концах сегментов подтверждается данными ЭПР исследований в  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [2], в органическом соединении NENP [3] и в  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  при частичной замене ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на немагнитные примеси  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [4–6].

Соединение  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  семейства квазиодномерных никелатов  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  (R – редкоземельный ион или ион иттрия) является примером типичной халдейновской системой со щелью в спектре магнитных возбуждений  $\Delta = 108$  К [7]. Кристаллическая структура  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  содержит цепочки ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ). Цепочки вытянуты вдоль оси  $a$  и разделены в плоскости  $bc$  ионами  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Немагнитные примеси  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , замещающие никель в  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , дают прямые разрывы цепочек. ЭПР [4, 5] и ЯМР [6] исследования показали, что на концах сегментов цепочек возникают нескомпенсированные спины  $S = 1/2$ . Примесь  $\text{Ca}^{2+}$ , занимающая позицию  $\text{Y}^{3+}$ , приводит к образованию дырок внутри цепочки и новых магнитных состояний внутри халдейновской щели [8, 9]. Полная или частичная замена ионов  $\text{Y}^{3+}$  на редкоземельный магнитный ион приводит к антиферромагнитному упорядочению при  $T_N$ . Как показали нейтронографические исследования [10–12], щель в спектре магнитных возбуждений Ni цепочки спинов  $S = 1$  остается даже в упорядоченном состоянии. В соединениях  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  [13] и  $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$  [14] составов  $x = 1, 0,75, 0,50, 0,25$  на температурных зависимостях магнитной восприимчивости и теплоемкости обнаружены аномалии, которые не связаны с вкладом редкоземельной подсистемы. Аналогичные аномалии на теплоемкости были обнаружены в присутствии внешнего магнитного поля в номинально чистом  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , в  $\text{Ca}^{2+}$  и Zn- или Mg-допированном халдейновском соединении.

В настоящей работе покажем, что взаимодействие спинов  $S = 1/2$ , возникающих на концах сегментов халдейновской цепочки, приводит к аномалии Шоттки на температурной зависимости теплоемкости. Положение максимума аномалии Шоттки зависит от параметров взаимодействия спинов  $S = 1/2$  и от величины и направления приложенного магнитного поля. В работе сопоставлены результаты расчетов с экспериментальными данными для соединений  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  [13] и  $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$  [14], опубликованными ранее.

### 1. Взаимодействие спинов $S = 1/2$ , возникающих на концах сегментов магнитной цепочки со спином $S = 1$

Согласно модели VBS каждый спин  $S = 1$  в антиферромагнитной гейзенберговской цепочке можно представить в виде двух псевдочастиц со спином  $S = 1/2$ , связанных антиферромагнитным взаимодействием с псевдочастицей соседнего иона. При разрыве цепочки на концах сегмента появляются нескомпенсированные спины  $S = 1/2$ . Нижний энергетический уровень сегмента цепочки четырехкратно вырожден [15]. Спины  $S = 1/2$ , возникающие на концах фрагмента цепочки, могут взаимодействовать друг с другом. В рамках указанной модели гамильтониан системы двух взаимодействующих спинов  $S = 1/2$  имеет вид

$$\hat{H} = J_{eff}(S_1S_2) + DS_z^2 - g\mu_B SH,$$

где  $J_{eff}$  – параметр эффективного обменного взаимодействия спинов  $S_1 = S_2 = 1/2$ , возникающих на концах фрагментов цепочки;  $D$  – параметр орбитальной анизотропии. Последнее слагаемое – зеемановская энергия во внешнем магнитном поле  $H$ .

Взаимодействие нескомпенсированных спинов  $S = 1/2$  ведет к расщеплению четырехкратно вырожденного уровня на синглетное и триплетное состояние, разделенных энергетической щелью  $\Delta_1 = J_{eff}$ , причем, какое состояние (синглет или триплет) является основным, зависит от того, четное или нечетное число магнитных ионов содержит сегмент цепочки. Величина указанного расщепления может зависеть, в частности, от длины сегмента цепочки [5]. Расщепление триплета  $\Delta_2$  на два подуровня для состояний с проекцией спина  $S_z = 0$  и  $S_z = \pm 1$  обусловлено анизотропией магнитного иона внутри цепочки. Энергетический спектр и соответствующие волновые функции определяются направлением внешнего поля по отношению к осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Если поле направлено вдоль оси  $z$  ( $H \parallel z$ ), то принимая для синглетного основного состояния энергию нижнего уровня за ноль, получим:

$$E_1 = 0, \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\{\uparrow\downarrow\} - \{\downarrow\uparrow\}), S_z = 0;$$

$$E_2 = \Delta_1, \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\{\uparrow\downarrow\} + \{\downarrow\uparrow\}), S_z = 0;$$

$$E_3 = \Delta_1 + \Delta_2 - g\mu_B H, \psi = \{\uparrow\uparrow\}, S_z = +1;$$

$$E_4 = \Delta_1 + \Delta_2 + g\mu_B H, \psi = \{\downarrow\downarrow\}, S_z = -1.$$

Если поле направлено перпендикулярно оси  $z$  ( $H \parallel x, y$ ), то

$$E_1 = 0, \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\{\uparrow\downarrow\} - \{\downarrow\uparrow\}), S_z = 0;$$

$$E_2 = \Delta_1 + \Delta_2, \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\{\uparrow\uparrow\} - \{\downarrow\downarrow\}), S_x = 0;$$

$$E_{3,4} = \Delta_1 + \frac{\Delta_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{2}\right)^2 + g^2 \mu_B^2 H^2}.$$

В состояниях с  $E_3$  и  $E_4$  смешиваются состояния  $(\{\uparrow\uparrow\} + \{\downarrow\downarrow\})$  и  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\{\uparrow\downarrow\} + \{\downarrow\uparrow\})$ ,

причем коэффициенты, определяющие вероятность каждого из этих состояний, зависят от величины приложенного магнитного поля. Этот факт может повлиять на ход температурной зависимости магнитной восприимчивости, но не влияет на теплоемкость. Отметим, что порядок уровней изменяется, если основным состоянием сегмента цепочки является триплет, что соответствует одновременной замене знаков  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  на противоположный.

## 2. Теплоемкость системы сегментов цепочки $S = 1$

Температурная зависимость теплоемкости, имеющая вид аномалии Шоттки, определяется перераспределением электронов по расщепленным подуровням основного состояния сегмента цепочки. Теплоемкость определяется выражением

$C = nR \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \right)$  [16], где  $R$  – газовая постоянная;  $n$  – концентрация взаимодействующих пар спинов  $S = 1/2$ ;  $Z$  – статистический вес состояния. Для случая, когда внешнее поле направлено вдоль оси  $z$  ( $H \parallel z$ ):

$$Z = 1 + e^{-x_1} + e^{-(x_1+x_2-x_3)} + e^{-(x_1+x_2+x_3)}.$$

Если  $H \parallel x, y$ , то

$$Z = 1 + e^{-(x_1+x_2)} + e^{-(x_1+x_2/2-x_4)} + e^{-(x_1+x_2/2+x_4)},$$

где

$$x_1 = \frac{\Delta_1}{kT}, \quad x_2 = \frac{\Delta_2}{kT}, \quad x_3 = \frac{g\mu_B H}{kT}, \quad x_4 = \sqrt{\left(\frac{x_2}{2}\right)^2 + x_3^2}.$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана.

В отсутствие внешнего магнитного поля выражение для теплоемкости имеет вид

$$C_{H=0} = nR \frac{2(x_1+x_2)^2 e^{(x_1-x_2)} + 2x_2^2 e^{-x_2} + x_1^2 e^{x_1}}{(1+2e^{-x_2} + e^{x_1})^2}. \quad (1)$$

Если основным состоянием системы сегментов цепочки является синглет, то параметры  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  принимают положительное значение; если основное состояние – триплет, то значения указанных параметров отрицательны. На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные по формуле (1), при различных значениях параметров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .

Если система находится в синглетном основном состоянии, то при фиксированном  $\Delta_1$  (рис. 1, *a*) максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур при увеличении  $\Delta_2$ . При значениях  $\Delta_2 > 10$  К на температурной зависимости теплоемкости появляется два максимума, один из которых не смещается при дальнейшем увеличении параметра  $\Delta_2$ . Если значение параметра  $\Delta_2$  фиксировано (рис. 1, *b*), то максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур при увеличении  $\Delta_1$ . Отметим, что аналогичные тенденции наблюдаются при замене  $\Delta_1$  на  $-\Delta_2$  и  $\Delta_2$  на  $-\Delta_1$  (рис. 1, *c* и *d*). Однако при такой замене зависимости на рис. 1, *a* и *d* не полностью идентичны, поскольку выражение (1) не симметрично по  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .

Если внешнее магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ , то выражение для теплоемкости имеет вид

$$C_{H\parallel z} = nR \frac{(x_1+x_2+x_3)^2 e^{-(x_1+x_2+x_3)} + (x_1+x_2-x_3)^2 e^{-(x_1+x_2-x_3)}}{(1+e^{-x_1} + e^{-(x_1+x_2+x_3)} + e^{-(x_1+x_2-x_3)})^2} + \frac{x_1^2 e^{-x_1} + e^{-(2x_1+x_2)} (x_2+x_3)^2 e^{-x_3} + (x_2-x_3)^2 e^{x_3} + 4x_3^2 e^{-x_2}}{(1+e^{-x_1} + e^{-(x_1+x_2+x_3)} + e^{-(x_1+x_2-x_3)})^2}. \quad (2)$$

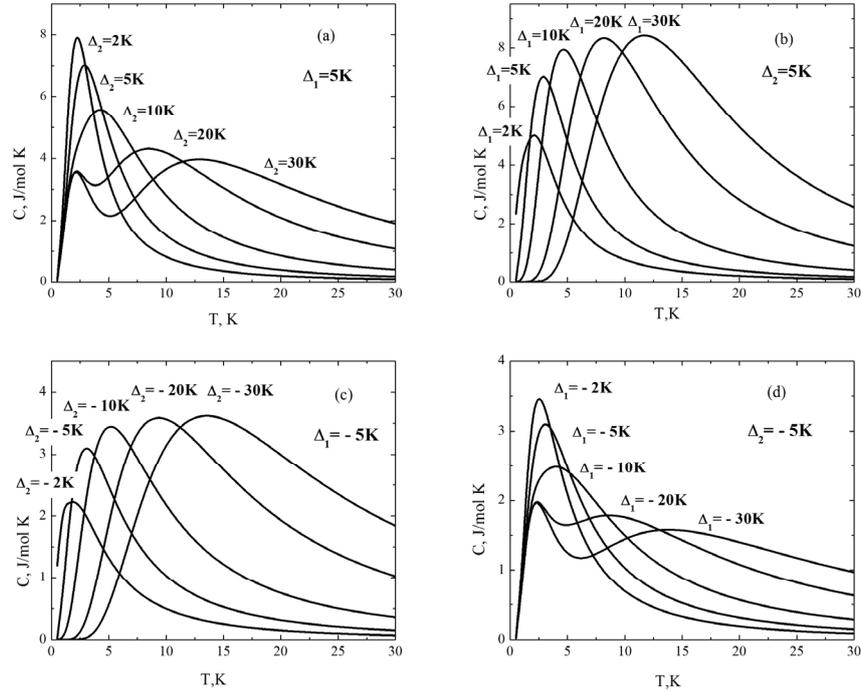


Рис. 1 – Температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные по формуле (1), при различных значениях параметров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  для двух случаев: (a) и (b) – синглетное основное состояние системы сегментов цепочки  $S = 1$ ; (c) и (d) – триплетное основное состояние; (a) и (c) – фиксировано  $\Delta_1$ ; (b) и (d) – фиксировано  $\Delta_2$ .

Fig. 1 – Temperature dependences of the heat capacity calculated using the formula (1) for several values of the parameters  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  in two cases:

(a) and (b) – singlet ground state of the chain segments of the  $S = 1$  system; (c) and (d) – triplet ground state; (a) and (c) –  $\Delta_1$  is fixed; (b) and (d) –  $\Delta_2$  is fixed.

Для случая  $H \parallel x, y$

$$\begin{aligned}
 C_{H \parallel x, y} = nR & \frac{\left(x_1 + \frac{x_2}{2} - x_4\right)^2 e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} - x_4\right)} + \left(x_1 + \frac{x_2}{2} + x_4\right)^2 e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} + x_4\right)}}{\left(1 + e^{-x_1} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} - x_4\right)} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} + x_4\right)}\right)^2} + \\
 & + \frac{(x_1 + x_2)^2 e^{-(x_1 + x_2)} + 4x_1^2 e^{-(2x_1 + x_2)}}{\left(1 + e^{-x_1} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} - x_4\right)} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} + x_4\right)}\right)^2} + \\
 & + \frac{\left(\frac{x_2}{2} + x_4\right)^2 e^{-\left(2x_1 + \frac{3}{2}x_2 - x_4\right)} + \left(\frac{x_2}{2} - x_4\right)^2 e^{-\left(2x_1 + \frac{3}{2}x_2 + x_4\right)}}{\left(1 + e^{-x_1} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} - x_4\right)} + e^{-\left(x_1 + \frac{x_2}{2} + x_4\right)}\right)^2}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости в магнитном поле, рассчитанные для  $H \parallel z$ , и  $H \parallel x, y$  по формулам (2) и (3), для двух случаев, когда основное состояние – синглет и когда основное состояние – триплет. Из рисунка видно, что если основным состоянием сегментов цепочки является синглет (рис. 2, *a* и *b*), то при фиксированном значении параметров  $\Delta_1 = 5 \text{ K}$  и  $\Delta_2 = 3 \text{ K}$  максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур с увеличением магнитного поля. Если основное состояние сегмента цепочки – триплет (рис. 2, *c* и *d*), то в полях  $H < 3T$  максимум аномалии Шоттки смещается в сторону низких температур, а в полях  $H > 7T$  максимум смещается в сторону более высоких температур. В промежуточной области полей температурная зависимость теплоемкости имеет более сложный характер, который зависит от ориентации магнитного поля.

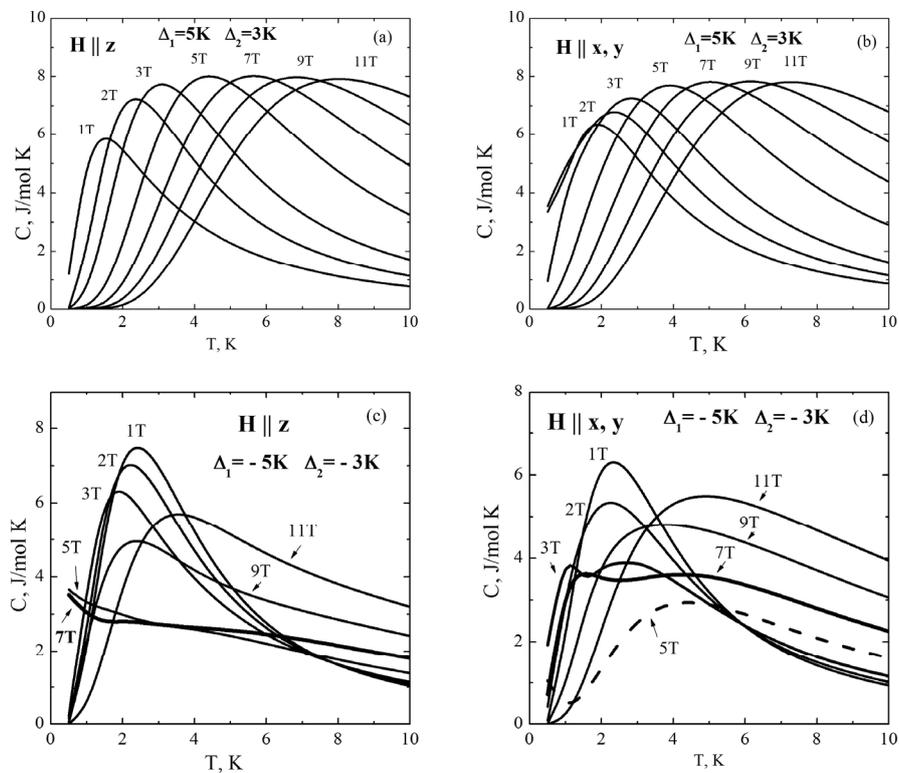


Рис. 2 – Температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные по формулам (2) и (3), при фиксированных значениях параметров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  в поле  $H \parallel z$  и  $H \parallel x, y$ : (a) и (b) – синглетное основное состояние системы сегментов цепочки  $S = 1$ ; (c) и (d) – триплетное основное состояние

Fig. 2. – Temperature dependences of the heat capacity calculated by using the formulas (2) and (3) for fixed values of the parameters  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  in the magnetic field  $H \parallel z$  and  $H \parallel x, y$ : (a) and (b) – singlet ground state of the chain segments of the  $S = 1$  system; (c) and (d) – triplet ground state

### 3. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными

Мы сопоставили результаты наших расчетов теплоемкости с экспериментальными данными, опубликованными ранее, для соединений  $Gd_2BaNiO_5$  [13] и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  [14], являющихся квазиодномерными халдейновскими магнетиками.

В соединениях  $Gd_2BaNiO_5$  и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  разрывы цепочек могут возникать, например, из-за наличия неконтролируемых немагнитных примесей внутри цепочки. Другим источником несовершенства цепочки может служить небольшая нестехиометрия по кислороду в указанных соединениях, что может привести, так же как в Ca-допированном  $Y_2BaNiO_5$ , к образованию дырки на  $O_{2p}$  орбитали вдоль цепочки никеля.

На рис. 3 представлены зависимости теплоемкости  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  и  $Gd_2BaNiO_5$ , полученные вычитанием из экспериментальной зависимости решеточного вклада и вклада, обусловленного редкоземельной подсистемой. Экспериментальные зависимости теплоемкости для  $Gd_2BaNiO_5$  [13] и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  [14] были взяты из опубликованных ранее статей. На всех полученных зависимостях при  $T < 10$  К наблюдается аномалия Шоттки, причем величина аномалии практически не зависит от концентрации ионов неодима в соединениях  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ . Можно предположить, что аномалия обусловлена вкладом никелевой подсистемы и связана с наличием системы сегментов цепочек  $S = 1$ .

На рис. 3 сплошной линией представлена температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная по формуле (1). Мы учли, что система может содержать как сегменты цепочек с четным числом ионов  $Ni^{2+}$ , так и сегменты с нечетным числом магнитных ионов. В первом случае основным состоянием системы является синглет, во втором случае – триплет. Наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается, если принять, что параметр  $\Delta_2$  не зависит от температуры, а изменение параметра  $\Delta_1$  с температурой имеет вид  $\Delta_1 = \Delta_{01} - A\sqrt{T} \exp(-\Delta_{01}/T)$ . Оценки показали, что эти параметры отличаются для сегментов, находящихся в синглетном и триплетном состояниях.

Для  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  параметры практически не зависят от концентрации ионов неодима в соединении и имеют следующие значения: для синглетного состояния  $\Delta_{01} \approx 15$  К,  $A \approx 18$  К<sup>1/2</sup>,  $\Delta_2 \approx 5$  К; для триплетного состояния  $\Delta_{01} \approx 4$  К,  $A \approx 3$  К<sup>1/2</sup>,  $\Delta_2 \approx 4$  К. С данными параметрами расчетная кривая хорошо описывает экспериментальные зависимости теплоемкости с общей концентрацией пар спинов  $S = 1/2$   $n \approx 0,03$ , находящихся в синглетном и триплетном основном состоянии. Для  $Gd_2BaNiO_5$  параметры для синглетного состояния имеют следующие значения:  $\Delta_{01} \approx 8$  К,  $A \approx 3$  К<sup>1/2</sup>,  $\Delta_2 \approx 5$  К; для триплетного состояния  $\Delta_{01} \approx 4$  К,  $A \approx 4$  К<sup>1/2</sup>,  $\Delta_2 \approx 2$  К. Концентрация пар спинов  $S = 1/2$  в этом соединении одинакова для синглетного и триплетного состояний и составляет  $n \approx 0,13$ , что значительно больше, чем в соединениях  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ . Заметим, что магнитный момент иона  $Gd^{3+}$  равен  $7\mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора). По данным нейтронных исследований [17] магнитный момент иона  $Nd^{3+}$  в соединении  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  с  $x = 1$  составляет  $2,53\mu_B$  и уменьшается при понижении концентрации неодима. Можно предположить, что обменное взаимодействие ионов никеля и редкоземельных ионов способствует стабилизации состояний сегментов цепочки. Чем больше магнитный момент редкоземельного иона, тем больше поле,

которое действует на никелевую подсистему, и система сегментов цепочки не имеет тенденции к разрушению.

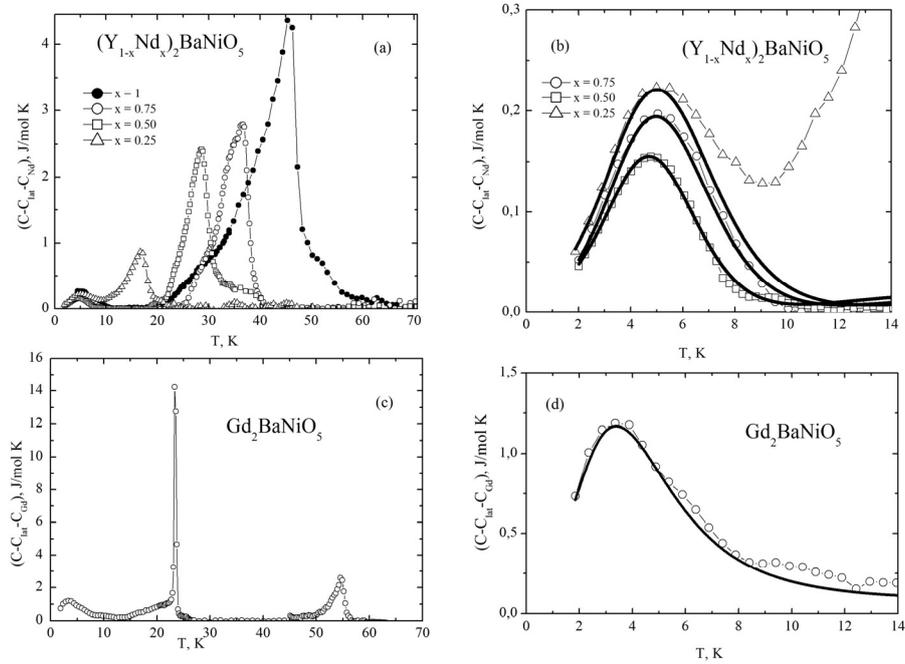


Рис. 3 – (a), (c) – температурные зависимости теплоемкости  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  и  $Gd_2BaNiO_5$  в поле  $H = 0$ , полученные вычитанием из экспериментальной зависимости решеточного вклада и вклада, обусловленного редкоземельной подсистемой. Экспериментальные зависимости теплоемкости для  $Gd_2BaNiO_5$  [13] и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  [14] были взяты из опубликованных ранее статей. (b), (d) – температурные зависимости теплоемкости  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  и  $Gd_2BaNiO_5$  в области низких температур. Символами представлены экспериментальные данные, сплошными линиями представлены результаты расчетов

Fig. 3 – (a), (c) – temperature dependences of the heat capacity of  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  and  $Gd_2BaNiO_5$  measured in zero magnetic field and prepared by subtraction of both the lattice and rare-earth subsystem contribution from the experimental data. Experimental dependences of the heat capacity of  $Gd_2BaNiO_5$  [13] and  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  [14] were taken from previously published articles. (b), (d) – temperature dependences of the heat capacity of  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$  and  $Gd_2BaNiO_5$  in low temperature range. Experimental data shown by symbols, the calculated curves are represented by solid lines

### Закключение

Взаимодействие спинов  $S = 1/2$ , возникающих на концах сегментов халдейновской цепочки, приводит к расщеплению четырехкратно вырожденного уровня основного состояния сегмента. Перераспределение электронов по этим подуровням при изменении температуры обуславливает появление на температурной зависимости теплоемкости аномалии Шоттки. Положение аномалии определяется параметрами взаимодействия спинов  $S = 1/2$  и направлением и величиной приложенного магнитного поля. Анализ экспериментальных данных для соединений  $Gd_2BaNiO_5$  и  $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ , опубликованных ранее, показал, что аномалии, обнаруженные на температурной зависимости теплоемкости при  $T < 10$  К, хорошо

описываются в модели взаимодействующих спинов  $S = 1/2$ , возникающих на концах сегментов никелевой цепочки спинов  $S = 1$ . Хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными получено при учете влияния двух типов сегментов, содержащих четное и нечетное число магнитных ионов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Haldane F.D.M.** Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semi-classically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state // *Physical Review Letters*. – 1983. – Vol. 50, N 15. – P. 1153. – doi: 10.1103/PhysRevLett.50.1153.
2. Paramagnetic and antiferromagnetic resonances in the diamagnetically diluted Haldane magnet  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  / A.I. Smirnov, V.N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, L.N. Demianets, A.Ya. Shapiro // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65, N 17. – P. 174422. – doi: 10.1103/PhysRevB.65.174422.
3. Observation of  $S=1/2$  degrees of freedom in an  $S=1$  linear-chain Heisenberg antiferromagnet / M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B.I. Halperin, J.P. Renard // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65, N 25. – P. 3181. – doi: 10.1103/PhysRevLett.65.3181.
4. Comparison of  $S=0$  and  $S=1/2$  impurities in the Haldane chain compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  / J. Das, A.V. Mahajan, J. Bobroff, H. Alloul, F. Alet, E.S. Sørensen // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69, N 14. – P. 144404. – doi: 10.1103/PhysRevB.69.144404.
5. **Batista C.D., Hallberg K., Aligia A.A.** Electron spin resonance of defects in the Haldane system  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60, N 18. – P. R12553. – doi: 10.1103/PhysRevB.60.R12553.
6. **Tedoldi F., Santachiara R., Horvatić M.**  $^{89}\text{Y}$ NMR imaging of the staggered magnetization in the doped Haldane chain  $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$  // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 83, N 2. – P. 412. – doi: 10.1103/PhysRevLett.83.412.
7. **Darriet J., Regnault L.P.** The compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ : a new example of a Haldane gap in a  $S=1$  magnetic chain // *Solid State Communications*. – 1993. – Vol. 86, N 7. – P. 409–412. – doi: 10.1016/0038-1098(93)90455-V.
8. The electronic structure of the doped one-dimensional transition metal oxide  $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$  studied using X-ray absorption / Z. Hu, M. Knupfer, M. Kielwein, U.K. Rößler, M.S. Golden, J. Fink, F.M.F. de Groot, T. Ito, K. Oka, G. Kaindl // *The European Physical Journal B*. – 2002. – Vol. 26, N 4. – P. 449–453. – doi: 10.1140/epjb/e20020113.
9. Magnetic and charge dynamics in a doped one-dimensional transition metal oxide / J.F. DiTusa, S.-W. Cheong, J.-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm, C.T. Chen // *Physical Review Letters*. – 1994. – Vol. 73, N 13. – P. 1857. – doi: 10.1103/PhysRevLett.73.1857.
10. Magnetic gap excitations in a one-dimensional mixed spin antiferromagnet  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  / A. Zheludev, J.M. Tranquada, T. Vogt, D.J. Buttrey // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54, N 10. – P. 7210. – doi: 10.1103/PhysRevB.54.7210.
11. **Maslov S., Zheludev A.** Universal behavior of one-dimensional gapped antiferromagnets in a staggered magnetic field // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80, N 26. – P. 5786. – doi: 10.1103/PhysRevLett.80.5786.
12. Quantum and classical dynamics in complex one-dimensional antiferromagnets / A. Zheludev, S. Maslov, T. Yokoo, J. Akimitsu, S. Raymond, S.E. Nagler, K. Hirota // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 1. – P. 1601. – doi: 10.1088/0953-8984/13/27/202.
13. Thermodynamic studies on single crystalline  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  / E. Popova, R. Klingeler, N. Tristan, B. Büchner, A.N. Vasil'ev // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85, N 17. – P. 174402–174408. – doi: 10.1103/PhysRevB.85.174402.
14. Calorimetric and spectroscopic study of quasi-one-dimensional Haldane magnets  $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$  ( $x = 1, 0.75, 0.50, 0.25$ ) / E. Popova, A.N. Vasil'ev, S.A. Klimin, M.V. Narozhnyi, M.N. Popova // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2010. – Vol. 111, N 2. – P. 204–208. – doi: 10.1134/s1063776110080078.
15. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets / I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb, H. Tasaki // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 59, N 7. – P. 799. – doi: 10.1103/PhysRevLett.59.799.

16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – Изд. 3-е, доп. – М.: Наука, 1976. – 584 с. – (Теоретическая физика; т. 5).
17. Magnetic ordering, spin waves, and Haldane-gap excitations in  $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{BaNiO}_5$  linear-chain mixed-spin antiferromagnets / T. Yokoo, S.A. Raymond, A. Zheludev, S. Maslov, E. Ressouche, I. Zaliznyak, R. Erwin, M. Nakamura, J. Akimitsu // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – P. 14424. – doi: 10.1103/PhysRevB.58.14424.

## THE CHAIN BREAKS EFFECT ON HALDANE SYSTEM HEAT CAPACITY

**Popova E.A., Nikiforov A.V.**

*National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia*

A disordered ground state with a gap in the spectrum of the magnetic excitation spectrum is realized in the compounds that contain chains of magnetic ions with  $S = 1$  spins (Haldane chains). In the framework of the VBS model, each  $S = 1$  spin can be represented as two pseudo-particles with  $S = 1/2$  spins connected by antiferromagnetic interaction with a pseudo-particle in a neighboring ion. Nonmagnetic impurities within the chain can lead to the formation of chain segments, and unpaired  $S = 1/2$  spins appear at each end of the chain segments.

In this paper, the influence of the interaction of  $S=1/2$  spins appearing at the ends of the segments of the Haldane chain on the temperature dependence of specific heat  $C(T)$  is studied. The interaction of the end  $S = 1/2$  spins leads to the splitting of the four-fold degenerated ground state of the chain segment into the singlet and the triplet states separated by a gap  $\Delta_1$ . The temperature-driven repopulation of the ground state sublevels causes the Schottky anomaly in the  $C(T)$  dependence. Using the energy spectrum of the chain segment, which is obtained by taking into account the single-ion anisotropy  $\Delta_2$ , we obtain an expression for the specific heat. Analysis shows that in the absence of an external magnetic field, when one of the parameters  $\Delta_1$  or  $\Delta_2$  is fixed, the specific heat peak shifts to higher temperatures with increasing another parameter. For the case of the singlet ground state, the maximum of the specific heat shifts to higher temperatures with increasing the magnetic field  $H$ . If the ground state is triplet, the maximum shifts to lower temperatures at  $H < 3T$ , and it shifts to higher temperatures at  $H > 7T$ . In the intermediate field range, the  $C(T)$  dependence is more complex. The calculation results are compared with experimental data for compounds  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  and  $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$  published previously.

*Keywords:* Haldane chains, chain breaks, nickelates.

DOI: 10.17212/1727-2769-2017-1-19-30

### REFERENCES

1. Haldane F.D.M. Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state. *Physical Review Letters*, 1983, vol. 50, no. 15, pp. 1153. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.1153.
2. Smirnov A.I., Glazkov V.N., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Demianets L.N., Shapiro A.Ya. Paramagnetic and antiferromagnetic resonances in the diamagnetically diluted Haldane magnet  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . *Physical Review B*, 2002, vol. 65, no. 17, pp. 174422. doi: 10.1103/PhysRevB.65.174422.
3. Hagiwara M., Katsumata K., Affleck I., Halperin B.I., Renard J.P. Observation of  $S=1/2$  degrees of freedom in an  $S=1$  linear-chain Heisenberg antiferromagnet. *Physical Review Letters*, 1990, vol. 65, no. 25, p. 3181. doi: 10.1103/PhysRevLett.65.3181.
4. Das J., Mahajan A.V., Bobroff J., Alloul H., Alet F., Sørensen E.S. Comparison of  $S=0$  and  $S=1/2$  impurities in the Haldane chain compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . *Physical Review B*, 2004, vol. 69, no. 14, pp. 144404. doi: 10.1103/PhysRevB.69.144404.
5. Batista C.D., Hallberg K., Aligia A.A. Electron spin resonance of defects in the Haldane system  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 18, p. R12553. doi: 10.1103/PhysRevB.60.R12553.

6. Tedoldi F., Santachiara R., Horvatić M.  $^{89}\text{Y}$ NMR imaging of the staggered magnetization in the doped Haldane chain  $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$ . *Physical Review Letters*, 1999, vol. 83, no. 2, p. 412. doi: 10.1103/PhysRevLett.83.412.
7. Darriet J., Regnault L.P. The compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ : a new example of a Haldane gap in a  $S=1$  magnetic chain. *Solid State Communications*, 1993, vol. 86, no. 7, pp. 409–412. doi: 10.1016/0038-1098(93)90455-V.
8. Hu Z., Knapfer M., Kielwein M., Rößler U.K., Golden M.S., Fink J., Groot F.M.F. de, Ito T., Oka K., Kaindl G. The electronic structure of the doped one-dimensional transition metal oxide  $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$  studied using X-ray absorption. *The European Physical Journal B*, 2002, vol. 26, no. 4, pp. 449–453. doi: 10.1140/epjb/e20020113.
9. DiTusa J.F., Cheong S.-W., Park J.-H., Aeppli G., Broholm C., Chen C.T. Magnetic and charge dynamics in a doped one-dimensional transition metal oxide. *Physical Review Letters*, 1994, vol. 73, no. 13, p. 1857. doi: 10.1103/PhysRevLett.73.1857.
10. Zheludev A., Tranquada J.M., Vogt T., Buttrey D.J. Magnetic gap excitations in a one-dimensional mixed spin antiferromagnet  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ . *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no. 10, p. 7210. doi: 10.1103/PhysRevB.54.7210.
11. Maslov S., Zheludev A. Universal behavior of one-dimensional gapped antiferromagnets in a staggered magnetic field. *Physical Review Letters*, 1998, vol. 80, no. 26, p. 5786. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.5786.
12. Zheludev A., Maslov S., Yokoo T., Akimitsu J., Raymond S., Nagler S.E., Hirota K. Quantum and classical dynamics in complex one-dimensional antiferromagnets. *Physical Review B*, 2000, vol. 1, p. 1601. doi: 10.1088/0953-8984/13/27/202.
13. Popova E., Klingeler R., Tristan N., Büchner B., Vasil'ev A.N. Thermodynamic studies on single crystalline  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . *Physical Review B*, 2012, vol. 85, no. 17, pp. 174402–174408. doi: 10.1103/PhysRevB.85.174402.
14. Popova E., Vasil'ev A.N., Klimin S.A., Narozhnyi M.V., Popova M.N. Calorimetric and spectroscopic study of quasi-one-dimensional Haldane magnets  $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$  ( $x = 1, 0.75, 0.50, 0.25$ ). *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2010, vol. 111, no. 2, pp. 204–208. doi: 10.1134/s1063776110080078.
15. Affleck I., Kennedy T., Lieb E.H., Tasaki H. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets. *Physical Review Letters*, 1987, vol. 59, no. 7, p. 799. doi: 10.1103/PhysRevLett.59.799.
16. Landau L.D., Lifshits E.M. *Statisticheskaya fizika*. Ch. 1 [Statistical physics. Pt. 1]. *Teoreticheskaya fizika*. T. 5 [Theoretical physics. Vol. 5]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 584 p.
17. Yokoo T., Raymond S.A., Zheludev A., Maslov S., Ressouche E., Zaliznyak I., Erwin R., Nakamura M., Akimitsu J. Magnetic ordering, spin waves, and Haldane-gap excitations in  $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{BaNiO}_5$  linear-chain mixed-spin antiferromagnets. *Physical Review B*, 1998, vol. 58, p. 14424. doi: 10.1103/PhysRevB.58.14424.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



**Попова Елена Арнольдовна** – родилась в 1962 году, канд. физ.-мат. наук, доцент Московского института электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики». Область научных интересов: низкоразмерный магнетизм, мультиферроики. Опубликовано 32 научные работы. (Адрес: 109028, Россия, Москва, улица Таллинская, дом 34. E-mail: eapopova@hse.ru).

**Popova Elena Arnol'dovna** (b. 1962) – Candidate of Sciences (Phys.&Math.), Associate professor, Moscow Institute of Electronics and Mathematics, National Research University Higher School of Economics. Her research interests are currently focused on low-dimensional magnetism and multiferroics. She is the author of 32 scientific papers. (Address: 34, Tallinskaya St., Moscow, 109028, Russia. E-mail: eapopova@hse.ru).



**Никифоров Александр Вадимович** – родился в 1992 году, аспирант Московского института электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики». Область научных интересов: низкоразмерные магнитные системы. (Адрес: 109028, Россия, Москва, улица Таллинская, дом 34. E-mail: nikiforoffalexandr@yandex.ru ).

**Nikiforov Aleksandr Vadimovich** (b. 1992) – PhD student, Moscow Institute of Electronics and Mathematics, National Research University Higher School of Economics. His research interests are currently focused on low-dimensional magnetism. (Address: 34, Tallinskaya St. Moscow, 109028, Russia. E-mail: nikiforoffalexandr@yandex.ru ).

*Статья поступила 06 декабря 2016 г.  
Received December 06, 2016*

---

To Reference:

Popova E.A., Nikiforov A.V. Vliyanie razryvov tsepochki na teploemkost' khaldeinovskoi sistemy [The chain breaks effect on Haldane system heat capacity]. *Doklady Akademii nauk vysheishkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2017, no. 1 (34), pp. 19–30. doi: 10.17212/1727-2769-2017-1-19-30