Propriétés statiques d'une chaîne isotrope alternée de spins quantiques $1/2$ et de spins classiques

J. Seiden

► To cite this version:

J. Seiden. Propriétés statiques d'une chaîne isotrope alternée de spins quantiques $1/2$ et de spins classiques. Journal de Physique Lettres, 1983, 44 (23), pp.947-952. 10.1051/jphyslet:019830044023094700 . jpa-00232286

HAL Id: jpa-00232286

<https://hal.science/jpa-00232286>

Submitted on 1 Jan 1983

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
75.10J

Propriétés statiques d'une chaîne isotrope alternée de spins quantiques 1/2 et de spins classiques

J. Seiden

Institut d'Electronique Fondamentale (*), Université de Paris XI, Bât. 220, 91405 Orsay, France

(Reçu le 18 juillet 1983, accepté le 7 octobre 1983)

Résumé. — Les propriétés magnétiques statiques d'une chaîne isotrope formée en un ordre alterné de spins quantiques 1/2 et de spins classiques sont déterminées analytiquement en toute rigueur. La susceptibilité théorique est en bon accord avec les mesures de Verdaguer sur le composé $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$.

Abstract. — The static magnetic properties of an isotropic chain containing in an alternating order quantum 1/2 spins and classical spins are calculated rigorously and given analytically. The theoretical susceptibility is in fair agreement with the experimental values of Verdaguer for $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$.

1. Introduction.

Récemment, Gleizes et Verdaguer [1] ont réussi à synthétiser le composé $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$, dont l'analyse structurale a montré que les ions Cu et Mn s'alignent le long de chaînes où ils se succèdent en un ordre régulier alterné Cu-Mn-Cu-Mn-... Etudiant la susceptibilité $\chi(T)$ de cette substance en fonction de la température T , ils ont montré que la quantité $T\chi(T)$ passait par un minimum. Du point de vue théorique χ a été évaluée pour une chaîne alternée spin classique-spin quantique 1/2 par Blöte [2], mais ses résultats, reposant sur des approximations, ne rendent pas compte des résultats expérimentaux. Nous avons montré [3] en utilisant l'hamiltonien isotrope (1) défini plus bas que le calcul de $\chi(T)$ pouvait être ramené à la diagonalisation d'une matrice d'ordre six et obtenu, en l'effectuant numériquement, un excellent accord avec la courbe expérimentale, prouvant ainsi que le couplage isotrope (1) entre ions Cu et Mn représente une base correcte pour l'étude des propriétés statiques de ce composé au-dessus de sa température de Néel. Nous montrons ici qu'il est possible d'évaluer analytiquement en toute rigueur :

- a) l'énergie libre en champ nul F ;
- b) les corrélations statiques à deux spins (classique-classique, quantique-classique, quantique-quantique).

Nous en déduisons la susceptibilité χ en champ nul, en bon accord avec l'expérience.

(*) Laboratoire associé au C.N.R.S.

2. Hamiltonien.

L'hamiltonien de la chaîne alternée isotrope est de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{H}_i, \quad \mathcal{H}_i = J[\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1}] \cdot \mathbf{s}_i. \quad (1)$$

Les $\mathbf{s}_i$, spins des ions Cu, seront traités comme des opérateurs quantiques avec $s = 1/2$. Par opposition, les $\mathbf{S}_i$, spins des ions Mn, seront considérés comme des vecteurs de longueur S . Chaque $\mathbf{s}_i$ n'est couplé qu'à ses deux plus proches voisins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_{i+1}$. Tous les $\mathcal{H}_i$ commutent entre eux.

3. Energie libre.

La fonction de partition de la chaîne est

$$Z = \left(\frac{2S+1}{4\pi} \right)^N \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N z_{1,2} z_{2,3} \dots z_{i,i+1} \dots z_{N-1,N} \quad (2)$$

avec

$$z_{i,i+1} = \exp\left(\frac{-\beta J \mathbf{S}_{i,i+1}}{2}\right) + \exp\left(\frac{\beta J \mathbf{S}_{i,i+1}}{2}\right) \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_{i,i+1} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1}, \quad \mathbf{S}_{i,i+1} = |\mathbf{S}_{i,i+1}| = S\sqrt{2(1 + \cos \theta_{i,i+1})} \quad (4)$$

$\theta_{i,i+1}$ est l'angle de $\mathbf{S}_i$ avec $\mathbf{S}_{i+1}$. Il y a N spins classiques et $N - 1$ spins quantiques. Dans (3), on a sommé sur les degrés de liberté quantiques et dans (2), intégré sur les degrés de liberté classiques. S, θ_i, φ_i sont les coordonnées polaires de $\mathbf{S}_i$ et de $d\Omega_i = \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$.

On développera (3) en série de polynômes de Legendre

$$z_{i,i+1} = z(\theta_{i,i+1}) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos \theta_{i,i+1}) \quad (5)$$

d'où, d'après un calcul de Fisher [4]

$$Z = (2S+1)^N (a_0)^{N-1}, \quad F = -\frac{1}{\beta} \log Z. \quad (6)$$

4. Corrélation à deux spins.

On s'intéresse aux trois types de corrélations :

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_{i+p}^z \rangle &= \left(\frac{2S+1}{4\pi} \right)^N \frac{1}{Z} \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N z_{1,2} \dots z_{i-1,i} S \cos \theta_i \times \\ &\quad \times z_{i,i+1} \dots z_{i+p-1,i+p} S \cos \theta_{i+p} z_{i+p,i+p+1} \\ &\quad \times \dots z_{N-1,N}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \langle S_i^z S_{i+p}^z \rangle &= \left(\frac{2S+1}{4\pi} \right)^N \frac{1}{Z} \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N z_{1,2} \dots z_{i-1,i} y_{i,i+1} \times \\ &\quad \times z_{i+1,i+2} \dots z_{i+p-1,i+p} S \cos \theta_{i+p} z_{i+p,i+p+1} \\ &\quad \times \dots z_{N-1,N}. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \langle s_i^z s_{i+p}^z \rangle = & \left(\frac{2S+1}{4\pi} \right)^N \frac{1}{Z} \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N z_{1,2} \dots z_{i-1,i} y_{i,i+1} \times \\ & \times z_{i+1,i+2} \dots z_{i+p-1,i+p} y_{i+p,i+p+1} \\ & \times z_{i+p+1,i+p+2} \dots z_{N-1,N} \end{aligned} \quad (9)$$

avec

$$y_{i,i+1} = \text{Trace} \{ s_i^z \exp(-\beta J \mathbf{s}_{i,i+1} \cdot \mathbf{s}_i) \}. \quad (10)$$

5. Evaluation des corrélations classiques.

On a

$$a_0 = \frac{1}{2} \int_0^\pi z(\theta) \sin \theta \, d\theta, \quad a_1 = \frac{3}{2} \int_0^\pi z(\theta) \cos \theta \sin \theta \, d\theta. \quad (11)$$

On fera dans (11) les changements de variable $\theta/2 = \alpha$, puis $\cos \alpha = x$, utilisant

$$\left. \begin{aligned} \int u \operatorname{ch} u \, du &= u \operatorname{sh} u - \operatorname{ch} u \\ \int u^3 \operatorname{ch} u \, du &= (u^3 + 6u) \operatorname{sh} u - (3u^2 + 6) \operatorname{ch} u. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

On trouve finalement :

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= 4[\gamma^{-1} \operatorname{sh} \gamma - \gamma^{-2} \operatorname{ch} \gamma + \gamma^{-2}] \\ a_1 &= 12[(\gamma^{-1} + 12\gamma^{-3}) \operatorname{sh} \gamma - (5\gamma^{-2} + 12\gamma^{-4}) \operatorname{ch} \gamma - \gamma^{-2} + 12\gamma^{-4}] \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

avec $\gamma = \beta JS = JS/k_B T$. On en déduit d'abord l'énergie libre (6) puis

$$\langle S_i^z S_{i+p}^z \rangle = \delta^p \frac{S^2}{3} \quad (14)$$

avec

$$\delta = \frac{a_1}{3a_0}. \quad (15)$$

6. Evaluation des corrélations renfermant des spins quantiques.

Pour évaluer (10), on prendra comme base les états propres $|m\rangle$ de $s^z : s^z |m\rangle = m |m\rangle$, d'où :

$$y = \sum_m m \sum_\mu \langle m | \mu \rangle \langle \mu | \exp(-\beta J \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}) | \mu \rangle \langle \mu | m \rangle, \quad (16)$$

où $|\mu\rangle$ sont les états propres de la projection de $\mathbf{s}$ sur $\mathbf{s}$. Les $\langle m | \mu \rangle$ sont les éléments de la matrice $D^{1/2}(\psi)$, représentation spinorielle du groupe des rotations introduite par Wigner [5].

$$D^{1/2}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\psi}{2} & -\sin \frac{\psi}{2} \\ \sin \frac{\psi}{2} & \cos \frac{\psi}{2} \end{pmatrix} \quad (17)$$

où ψ est l'angle de $\mathbf{S}$ avec Oz. Ainsi, avec $s = 1/2$,

$$\left. \begin{aligned} y &= -2s \cos \psi \operatorname{sh} \left(\frac{\beta J S}{2} \right) \\ \cos \psi_{i,i+1} &= \frac{S_{i,i+1}^z}{S_{i,i+1}} = \frac{S(\cos \theta_i + \cos \theta_{i+1})}{S_{i,i+1}}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Nous développons $\operatorname{sh} \left(\frac{\beta J S}{2} \right) / S$ en série de polynômes de Legendre

$$\frac{S \operatorname{sh} \left(\frac{\beta J S_{i,i+1}}{2} \right)}{S_{i,i+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} b_l P_l(\cos \theta_{i,i+1}). \quad (19)$$

Les coefficients b_0 et b_1 sont obtenus par une méthode identique à celle utilisée pour déterminer a_0 et a_1 . A l'aide de

$$\int u^2 \operatorname{sh} u \, du = (u^2 + 2) \operatorname{ch} u - 2u \operatorname{sh} u \quad (20)$$

il vient

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= \gamma^{-1}(\operatorname{ch} \gamma - 1) \\ b_1 &= 3[(\gamma^{-1} + 4\gamma^{-3}) \operatorname{ch} \gamma - 4\gamma^{-2} \operatorname{sh} \gamma + \gamma^{-1} - 4\gamma^{-3}]. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Portons maintenant (18) et (19) dans (8) et (9).

Introduisant :

$$A = 2 \left[\frac{b_1}{3a_0} + \frac{b_0}{a_0} \right]. \quad (22)$$

Il vient finalement

$$\left. \begin{aligned} \langle s_i^z s_{i+p}^z \rangle &= -A \delta^{p-1} \frac{sS}{3}, \quad p > 0 \\ \langle s_i^z s_{i+p}^z \rangle &= A^2 \delta^{p-1} \frac{s^2}{3}, \quad p > 0 \\ \langle s_i^z s_i^z \rangle &= \frac{s(s+1)}{3}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

On remarque que les corrélations quantiques $\langle s_i^z s_{i+p}^z \rangle$ pour $p \neq 0$ sont proportionnelles à s^2 et non pas à $s(s+1)$ (on verra que pour $T \rightarrow 0$, $A^2 \delta^{p-1} \rightarrow 1$). On vérifie également que toutes les corrélations entre un spin situé en i et un spin situé en $i+p$ varient comme δ^p en fonction de leur distance p . Examinons maintenant deux cas limites :

a) *Basses températures* $\beta |J| S \gg 1$. On trouve ici

$$\delta \simeq 1 - \frac{4}{\beta |J| S}, \quad A \simeq \frac{J}{|J|} \left(1 - \frac{1}{\beta |J| S} \right). \quad (24)$$

b) *Hautes températures* $\beta |J| S \ll 1$. On trouve alors

$$\delta \simeq \frac{(\beta JS)^2}{12}, \quad A \simeq \frac{\beta JS}{2} \left(1 - \frac{5}{36} (\beta JS)^2 \right). \quad (25)$$

7. Susceptibilité magnétique.

Désignons par g_s et g_s les facteurs g respectivement des spins classiques et quantiques. La susceptibilité en champ nul est

$$\chi = \beta \mu_B^2 \sum_{i,j} \langle (g_s S_i^z + g_s s_i^z) (g_s S_j^z + g_s s_j^z) \rangle. \quad (26)$$

Utilisant les corrélations (14) et (23), il vient :

$$\chi = \frac{N \beta \mu_B^2}{3} \left[g_s^2 S^2 \left(\frac{S+1}{S} + 2 \frac{\delta}{1-\delta} \right) - 4 g_s g_s A s S \frac{1}{1-\delta} + g_s^2 \left(s(s+1) + 2 A^2 s^2 \frac{1}{1-\delta} \right) \right]. \quad (27)$$

Dans (27), nous avons remplacé la self-corrélation $\langle S_i^z S_i^z \rangle$ par sa valeur quantique $S(S+1)/3$, ce qui fournit pour $\chi(T \rightarrow \infty)$ la limite quantique correcte.

Aux basses températures où $\beta JS \gg 4$, (27) devient

$$\chi \simeq \frac{N \beta \mu_B^2}{3} \frac{\beta JS}{2} \left(g_s S - \frac{J}{|J|} g_s s \right)^2 \quad (28)$$

Fig. 1. — Expérience [Experiment]; ——— Théorie [Theory].

c'est-à-dire $\chi \propto T^{-2}$. Lorsque $J > 0$ [couplage antiferromagnétique entre les s et les S , la quantité $T\chi(T)$ passe par un minimum à une température T_m située généralement dans la région où $\beta JS < 1$]. Pour $S \gg 1$, T_m peut être déterminée analytiquement : posant $\rho = g_s/g_S$, on trouve

$$\frac{JS}{k_B T_m} \simeq \frac{[(S^2 + 3\rho^2 s^2)^2 + 24(\rho s S)^2]^{1/2} - (S^2 + 3\rho^2 s^2)}{2\rho s S}. \quad (29)$$

8. Comparaison avec l'expérience.

Sur la figure, on a porté $T\chi(T)$ en fonction de T . Les carrés représentent les valeurs expérimentales de Verdaguer relatives à $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$, on a $T_m = 130$ K. Le trait continu est calculé à l'aide de (27) avec $J \simeq 59,7$ K, $g_S = g_s \simeq 1,9$. En dessous de 20 K, les valeurs théoriques de $\chi(T)$ croissent plus vite que les valeurs mesurées du fait qu'alors, les interactions entre chaînes, négligées dans notre calcul, interviennent et induisent finalement une transition de phase à 7,5 K.

L'excellent accord avec l'expérience pour $T > 20$ K ne doit cependant pas faire illusion puisque nous avons fait abstraction de toutes les anisotropies ainsi que du caractère quantique des S . Une discussion approfondie paraîtra ultérieurement [3].

Remerciements.

Je remercie M. Verdaguer qui a tracé la figure, ainsi que J. P. Renard et P. Veillet pour des discussions.

Bibliographie

- [1] GLEIZES, A. et VERDAGUER, M., *J. Amer. Chem. Soc.* **103** (1981) 7373.
- [2] BLÖTE, H. W. J., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 7401.
- [3] GLEIZES, A., VERDAGUER, M., RENARD, J. P. et SEIDEN, J., *Nato Advanced Institute*, Castiglione 1983, et à paraître. M. Verdaguer, M. Julve, A. Michalowicz et O. Kahn, à paraître.
- [4] FISHER, M. E., *Am. J. Phys.* **32** (1964) 343.
- [5] WIGNER, E., *Group Theory* (Academic Press, N.Y.) 1959.