

Ispitivanje osobina spin-ice materijala

Spin-ice materijali, odnosno oni čija je geometrija takva da ne postoji jedinstveno osnovno stanje, su predmet izučavanja još od prvog otkrića takve pojave u vodenom ledu. U ovom radu predloženo je ispitivanje karakteristika jednog tipa ovog materijala, konkretno pirohlorne rešetke, korišćenjem Metropolis-spin flip algoritma, predloženog u literaturi (Goto et al. 2013). U cilju poređenja sa referentnim radovima prvo su ispitivani realni i imaginarni delovi magnetne susceptibilnosti ovih materijala. Nakon potvrde validnosti modela, ispitivano je kako na ukupnu energiju sistema utiču parametri kao što su temperatura i frekvencija oscilovanja magnetnog polja. Radi ispitivanja gornje granice do koje se model može smatrati validnim, računat je toplotni kapacitet rešetke i upoređen sa predviđenom vrednošću za kapacitet po Debajevom modelu. Potvrđena je pojava povećane korelisanosti spinova unutar rešetke kada su spinovi bliži. Kako se povećava uticaj dipol-dipolne interakcije na sistem, uočava se i povećanje korelisanosti unutar sistema.

Uvod

Spin-ice materijali su oni materijali koji imaju veoma degenerisano osnovno stanje, tj. nemaju jedinstven minimum energije. U ovom radu, posmatrani su materijali sa tzv. pirohlornom rešetkom. Ovakva rešetka se sastoji od skupa tetraedara transliranih za vektore koji odgovaraju stranicama početnog tetraedra (slika 1). Ako čestice na temenima ovih tetraedara imaju mag-

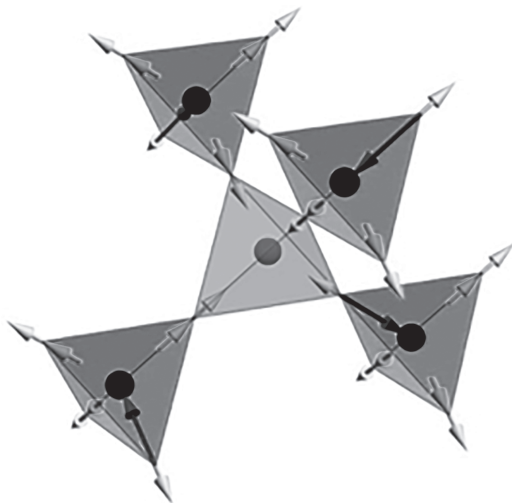
netna svojstva, sam materijal je spin ice. Spinovi teže da uvek budu usmereni ka centru odgovarajućeg tetraedra, čime bi došli u stanje minimalne energije. Ovo zbog geometrijskog oblika rešetke nije moguće (kažemo da je rešetka frustrirana). Ovo znači da čak i na temperaturi od 0 K, sistem nema jedinstveno stanje minimalne energije. Takođe, zbog više mogućih stanja koje ovakav sistem može da zauzme na apsolutnoj nuli, on ima nenultu entropiju na toj temperaturi.

Ovakva frustriranost je prvi put primećena 1935. godine u kristalnoj rešetki leda, kada je Linus Pauling pretpostavio da će entropija kristala leda na temperaturi od 0 K biti nenulta i da će zavistiti od veličine sistema. Ove pretpostavke je kasnije potvrdio eksperimentalnim merenjem toplotnog kapaciteta leda (Pauling 1935). Kasnije je isti fenomen teorijski predviđen i na spinovima pirohlorne rešetke, te su ovakvi materijali dobili naziv spin-ice materijali (Anderson 1956). U ovom radu su ispitivane osobine ovih materijala, poput njihovog toplotnog kapaciteta i korelisanosti spinova. Zatim je u simulaciju ubačeno promenljivo magnetno polje i ispitivana susceptibilnost pirohlorne rešetke u obliku njenog realnog i imaginarnog dela. Realni deo susceptibilnosti predstavlja trenutni odgovor sistema na magnetno polje koji je u fazi sa samim poljem, dok imaginarni deo predstavlja deo odziva sistema koji je pomeren za $\pi/2$ u odnosu na fazu oscilujućeg magnetnog polja. Kao potvrdu modela grafici su upoređeni sa onima datim u referentnom radu za kristal $Dy_2Ti_2O_7$ (Goto et al. 2013). Zatim je ispitivano kako na ukupnu energiju sistema utiču parametri kao što su tempe-

Andrej Jakovljević (2000), Subotica, Koste Abraševića 34, učenik 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu

Bogdan Raonić (2000), Kragujevac, Vojvođanska 7/22, učenik 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu

MENTOR: Milan Krstajić, Univerzitet u Kembridžu, Ujedinjeno Kraljevstvo



Slika 1. Izgled pirohlorne rešetke, strelica – spin određene čestice, tačke – čestice bez magnetnih osobina

Figure 1. Pyrochlore lattice, arrows – spin of a particle, dots – particles without magnetic properties

ratura i frekvencija oscilovnjaja magnetnog polja. Dalje je ispitivan toplotni kapacitet ove rešetke, kao i faktori koji utiču na korelisanost sistema.

Model i metod

Pirohlorna rešetka je predstavljena kao skup atoma, predstavljenih svojim spinovima, i njihovih međusobnih veza. U sistem su uključeni samo atomi Dy koji se nalaze u temenima tetraedara koji čine kristalnu rešetku. Frustriranost ovih spinova zbog njihove geometrije u prostoru za posledicu ima Spin-ice ponašanje pirohlorne rešetke. Kako bi sistem doveli u kvazi stacionarno stanje, potrebno je da nađemo konfiguraciju spinova takvu da je hamiltonijan sistema minimalan. Za Spin-ice sistem u magnetnom polju, Hamiltonijan izgleda ovako:

$$H = -\mu_{\text{eff}} \sum_{i,a} \vec{S}_i^a \cdot H_0 - \sum_{(i,a),(j,b)} J_{i,a,j,b} \vec{S}_i^a \cdot \vec{S}_j^b + D r_{nm}^3 \sum_{i,j,a,b} \frac{\vec{S}_i^a \cdot \vec{S}_j^b}{(R_{ij}^{ab})^3} - \frac{(\vec{S}_i^a \cdot \vec{R}_{ij}^{ab})(\vec{S}_j^b \cdot \vec{R}_{ij}^{ab})}{(R_{ij}^{ab})^5}$$

gde μ_{eff} predstavlja efektivni moment spinova konkretnog materijala, H_0 jačinu magnetnog polja, D konstantu dipol-dipolne interakcije, r rastojanje između dva najbliža spina u rešetki, a \vec{R}_{ij} vektor rastojanja između spina i i spina j . J predstavlja konstantu interakcije između spinova, označenih sa \vec{S}_i . Iz značenja ovih konstanti, jasno se vidi da prvi član hamiltonijana označava interakciju sa magnetnim poljem, i on se sumira po čitavoj rešetki. Drugi član predstavlja međusobnu interakciju između spinova, gde sumiramo po susedima svakog atoma, i treći član predstavlja njihovu dipol-dipolnu interakciju, gde se takođe sumira po svim susedima svakog atoma rešetke. Pošto prolazak kroz sva stanja sistema sa nekoliko hiljada spinova zahteva mnogo procesorskog vremena (2^N mogućih stanja, jer svaki od N spinova može biti ili 0 ili 1), korišćen je algoritam pod nazivom Metropolis spin flip algoritam. Koraci algoritma su:

1. Generiše se nasumična početna konfiguracija spinova i izračunava njen Hamiltonijan.

2. Odabere se nasumičan spin i promeni se njegova orijentacija.

3. Izračuna se razlika energije prvobitnog i novog stanja, označena sa ΔE .

4. Novo stanje se prihvata u jednom od dva slučaja:

a) Ako je ΔE manje od nule, to jest ako novo stanje ima manje energiju od početnog;

b) Ako je ΔE veće od nule, novo stanje se prihvata sa verovatnoćom:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

gde je k_B Bolcmanova konstanta, a T temperatura na kojoj se sistem nalazi. Ovo u prevodu znači da postoji šansa da sistem pređe u sistanje više energije, ali se ona eksponencijalno smanjuje kako je ta razlika u energijama veća.

5. Ponavljaju se koraci 2, 3 i 4.

Ovakav algoritam predstavlja jedan Markovljevi proces, i kao takav, njegovo krajnje stanje ne zavisi od početnog (nasumično odabranog) stanja sistema (Goto *et al.* 2013). Korakom 4b značajno se smanjuje šansa da sistem ostane u lokalnom minimumu, jer postoji određena verovatnoća da se pređe i u stanje više energije. Ovo znači da će sistem na kraju doći do jednog od stanja mini-

malne energije, i tada se može ispitivati fenomenologija pirohlorne rešetke i spin-ice materijala.

Prvobitno su, radi reprodukcije rezultata datih u (Goto *et al.* 2013) ispitivani realni i imaginarni deo susceptibilnosti, koji se računaju po sledećim formulama:

$$\chi'(\omega)H_0 = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{t_{MC}=1}^{N_{MC}} M(t_{MC}) \sin(\omega t_{MC})$$

$$\chi''(\omega)H_0 = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{t_{MC}=1}^{N_{MC}} M(t_{MC}) \cos(\omega t_{MC})$$

gde $\chi'(\omega)$ predstavlja imaginarni deo susceptibilnosti, a $\chi''(\omega)$ njen realni deo. $M(t_{MC})$ je magnetizacija u datom trenutku t_{MC} , data kao vektorski zbir svih spinova unutar rešetke. Zatim je izračunat toplotni kapacitet i upoređen sa Debajevim modelom za C_V . Toplotni kapacitet je računat:

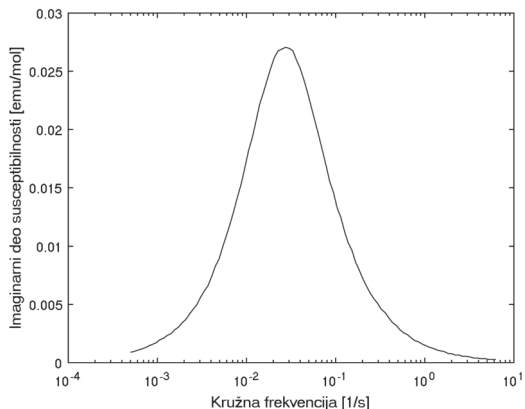
$$C_V = \frac{H(t + \Delta t) - H(t)}{\Delta t}$$

gde su $H(t + \Delta t)$ i $H(t)$ vrednosti Hamiltonijana u dva susedna koraka algoritma, dok je Δt vremenska razlika između njih. Na kraju, ispitivana je korelisanost spinova u stanjima minimalne energije, i kako na nju utiče rastojanje između spinova.

Rezultati i diskusija

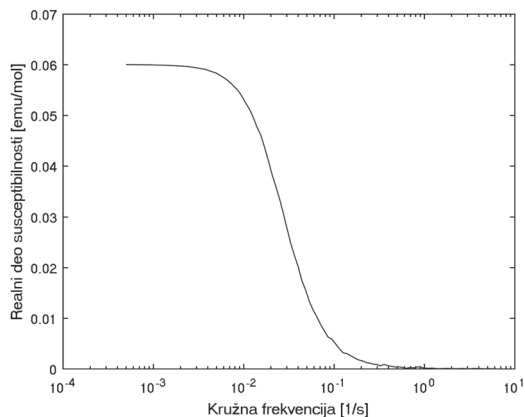
Generisana je trodimenzionalna rešetka veličine 1000 jediničnih kristala (ukupno 4000 spinova). Vrednosti gore navedenih parametara su uzete za jedinjenje $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, koje poseduje pirohlornu rešetku: $J = -3.14$ K, $D = 1.32$ K, $\mu_{\text{eff}} = 9.866 \mu_B$, $r_{nn} = 9.191$ angstroma (Richards 2008), gde μ_B predstavlja Borov magnetnon. Za Bolcmanovu konstantu uzeto je $k_B = 1$ J/K, a za Borov magnetnon $\mu_B = 1$ J/T, radi lakšeg računa. Pošto ove jedinice figurišu u svakom članu Hamiltonijana, moguće je ovakvo skaliranje koje neće uticati na tačnost algoritma i krajnje stanje sistema. Kroz sistem je pušteno oscilujuće magnetno polje jačine 10 T. Za ovakav sistem je ispitivana zavisnost susceptibilnosti od frekvencije magnetnog polja. Dobijeni su sledeći rezultati.

Grafici zvisnosti imaginarnog i realnog dela susceptibilnosti (slike 2 i 3) pokazali su poklapanje sa rezultatima datim u literaturi (Goto *et al.* 2013). što je potvrdilo validnost modela za dalja proučavanje. Oblik grafika zavisnosti imagi-



Slika 2. Zavisnost imaginarnog dela susceptibilnosti od frekvencije oscilovanja magnetnog polja (4000 spinova u kristalu $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, oscilujuće polje jačine 10 T)

Figure 2. Dependency of the imaginary part of susceptibility of the frequency of magnetic field oscillation (4000 spins in $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lattice, amplitude of the magnetic field is 10 T)



Slika 3. Zavisnost realnog dela susceptibilnosti od frekvencije oscilovanja magnetnog polja (4000 spinova u kristalu $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, oscilujuće polje jačine 10 T)

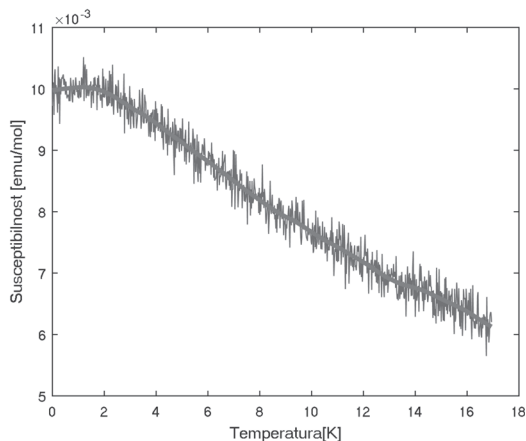
Figure 3. Dependency of the real part of susceptibility of the frequency of magnetic field oscillation (4000 spins in $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lattice, amplitude of the magnetic field is 10 T)

narnog dela susceptibilnosti se objašnjava na sledeći način: pošto ova komponenta predstavlja pomeranost faze sistema za magnetnim poljem, za male frekvencije, kada je polje skoro konstanto, ono je neprimetno, tj. magnetizacija sistema dobro prati polje. Nasuprot tome, za velike frekvencije, polje se menja suviše brzo da bi sistem mogao da odreaguje. Zato postoji samo uski deo frekvencija gde je ovaj pomeraj u fazi vidljiv. Na malim frekvencijama je izraženija realna komponenta, dok na velikim sistem ne reaguje na polje, što objašnjava oblik grafika na slici 3.

Zatim je ispitivano kako ovakav sistem reaguje na različite temperature. Ovog puta je pušteno neoscilujuće polje i ispitivano je kako susceptibilnost zavisi od promene u temperaturi.

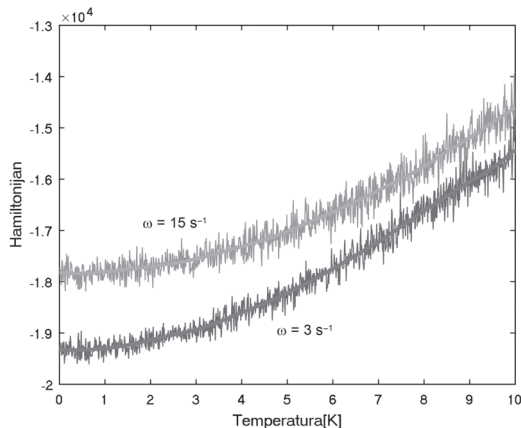
Grafik na slici 4 pokazuje smanjenje susceptibilnosti kada temperatura raste. Ovo se slaže sa predviđanjima, jer sa porastom temperature haotičnost sistema raste, a sasim tim se smanjuje uticaj magnetnog polja na sistem, što se ogleda u magnetnoj susceptibilnosti.

Nakon ovoga, ispitivano je kako na krajnju vrednost Hamiltonijana utiču relevantni parametri, jačina polja i frekvencija njegovog oscilovanja. Simulacije su vršene sa istim parametrima sistema kao i predhodne i dobijeni su sledeći rezultati.



Slika 4. Zavisnost magnetne susceptibilnosti od temperature (4000 spinova molekula $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_2$, konstantno polje jačine 10 T)

Figure 4. Dependency of magnetic susceptibility of temperature (4000 spins in $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_2$ lattice, amplitude of the magnetic field is 10 T)

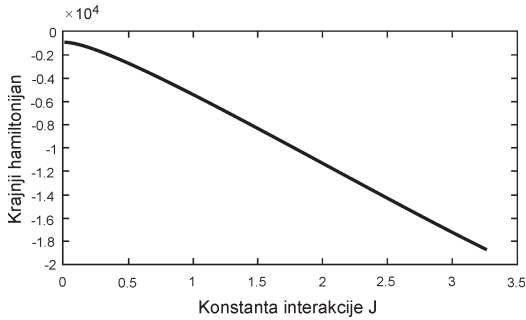


Slika 5. Zavisnost krajnje vrednosti hamiltonijana od temperature za dve različite frekvencije, $\omega = 3 \text{ s}^{-1}$ i $\omega = 15 \text{ s}^{-1}$ (4000 spinova u kristalu $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_2$)

Figure 5. Dependency of the final value of Hamiltonian on temperature, two different frequencies, $\omega = 3 \text{ s}^{-1}$ and $\omega = 15 \text{ s}^{-1}$ (4000 spins in $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_2$ lattice, amplitude of the magnetic field is 10 T)

Hamiltonijan očigledno raste sa povećavanjem temperature (slika 5), što znači da se pri tome povećava i energija sistema, što je u skladu sa fizičkim predviđanjima našeg modela. Naime, veća temperatura znači veću haotičnost sistema, što kao posledicu povlači njegovu veću energiju. Grafik na slici 5. pokazuje i da prosečne vrednosti hamiltonijana rastu sa povećanjem frekvencije, mada je ova zavisnost slaba. Moguće objašnjenje za pozitivnu korelisanost frekvencije oscilovanja magnetnog polja i hamiltonijana jeste da polje veće frekvencije unosi više energije u sistem, pa samim time je povećana i vrednost hamiltonijana. Zatim je ispitano kako koeficijenti koji opisuju različite interakcije u hamiltonijanu utiču na njegovu vrednost. Na slici 6 je prikazana zavisnost vrednosti hamiltonijana od koeficijenta interakcije između atoma u rešetki J .

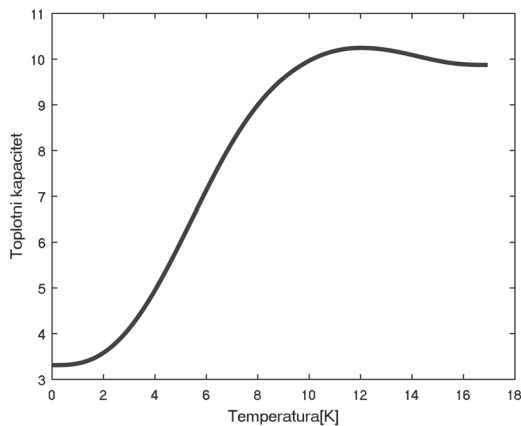
Sa ovog grafika se može očitati da ukupna energija sistema postaje negativnija kako ovaj koeficijent raste, što pokazuje da je sistem „uvezaniji”. Ovakav sistem je manje responsivan na magnetno polje koje deluje na njega, jer koeficijent koji opisuje međusobne interakcije između spinova, po apsolutnoj vrednosti postaje mnogo veći od koeficijenta koji opisuje interakciju spinova sa magnetnim poljem.



Slika 6. Zavisnost krajnje vrednosti hamiltonijana od konstante interakcije J za kružnu frekvenciju $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

Figure 6. Dependency of the final value of Hamiltonian on interaction constant J for $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

U referentnom radu (Goto *et al.* 2013), je navedeno da je korišćeni model primenljiv samo do određene temperaturne granice. Kako bi se odredila tačna vrednost te granice, izračunat je toplotni kapacitet rešetke. Dobijeni grafik (slika 7) je uglavnom u skladu sa Debajevim modelom koji opisuje krivu nekonstantnog toplotni kapacitet pri promeni temprature (Kittel 2005). Pri većim temperaturama (oko 13 K), grafik počinje da se „krivi”, dok Debajeva kriva ostaje kons-



Slika 7. Zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature za kružnu frekvenciju $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

Figure 7. Dependency of the heat capacity on temperature for $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

tanta. Ovo povlači da naš model za temperature iznad $T = 10 \text{ K}$ ne može na zadovoljavajući način da opiše ponašanje sistema. Dakle, ovaj grafik može poslužiti kao svojevrstan indikator za granicu do koje možemo koristiti pretpostavke modela korišćenog u našem radu.

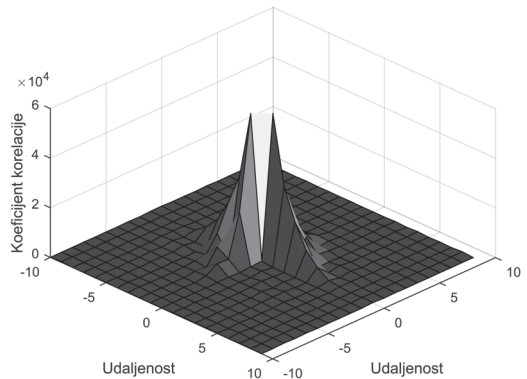
Posmatrana je i korelisanost između različitih atoma. Ova korelisanost se definiše kao:

$$C \sim \sum_{|i-j|=r}^n \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

gde su S_i i S_j spinovi čestica na udaljenosti r unutar rešetke. Ako su spinovi u rešetki jako korelirani, ovaj koeficijent će po apsolutnoj vrednosti biti veći, jer će postojati više članova jednog znaka. Suprotno, ako nema korelacije, više nasumično orjentisanih spinova će se sumirati u nulu.

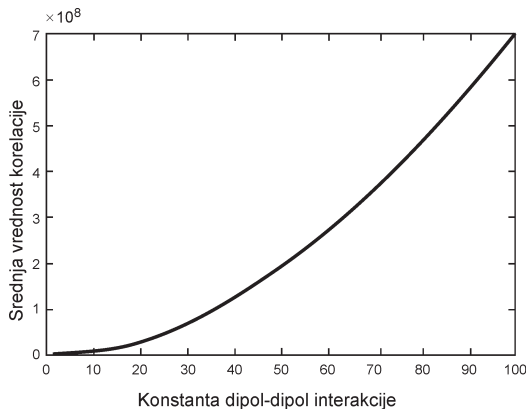
Pretpostavka je da su korelacije veće što su atomi bliži međusobno, jer su tada interakcije koje favorizuju isto usmerene spinove između njih jače. Zato je ispitivana vrednost ovog koeficijenta u zavisnosti od r , odnosno udaljenosti između spinova. Rezultati su prikazani na slici 8.

Sa grafika se uviđa da korelisanost između spinova naglo raste sa smanjenjem udaljenosti, što potvrđuje pretpostavke. Zatim je ispitivano



Slika 8. Zavisnost korelisanosti od udaljenosti za kružnu frekvenciju $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$. Jedinicu za udaljenost predstavlja razmak između dva atoma.

Figure 8. Dependency of correlation on distance for $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$. The distance unit is the distance between two atoms.



Slika 9. Zavisnost srednje korelacije od konstante dipol-dipolne interakcije za $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

Figure 9. Dependency of correlation on dipole-dipole interaction constant for $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$

kako koeficijenti hamiltonijana utiču na korelaciju između spinova. Pretpostavlja se da sa porastom koeficijenta dipol-dipolne interakcije, raste i korelacija između spinova. Grafik ove zavisnosti prikazan je na slici 9.

Iz ove zavisnosti primećujemo slaganje sa teorijskim predviđanjima za korelaciju. Naime, za veće koeficijente dipol-dipolne interakcije u hamiltonijanu, spinovi su mnogo više korelisani, i samim tim i koeficijent korelacije raste.

Zaključak

U ovom radu ispitivano je ponašanje jednog prepoznatljivog primera spin-ice materijala u vidu jedinjenja sa pirohlorom rešetkom. Radi potvrde validnosti modela, prvobitni rezultati su upoređivani sa radom Goto *et al.* (2013). Dobijena su poklapanja sa rezultatima u referentnom radu za imaginarne i realne delove magnetne susceptibilnosti u oscilujućem magnetnom polju, što potvrđuje da algoritam reprodukuje traženi kristal. Zatim je dalje ispitivano kako promena temperature utiče na materijal.

Dobijeno je smanjenje magnetne susceptibilnosti sa povećanjem temperature, što ukazuje na veću haotičnost na višim temperaturama, a samim tim manji odziv na magnetno polje. Takođe je utvrđeno da se za veće frekvencije energija sistema povećava. Ovo se dešava jer polje

veće frekvencije unosi veću energiju u sistem, pa samim tim i povećava Hamiltonijan. Dalje, pokazano je da energija sistema opada sa povećanjem koeficijenta J koji opisuje međusobnu uvezanost čvorova rešetke. Kako je koeficijent veći, interno magnetno polje, postaje veće u odnosu na eksterno oscilujuće magnetno polje. Ovo za posledicu ima da je sistem inertniji i manje podložan promenama u oscilujućem magnetnom polju. Kao provera do koje temperature model precizno opisuje ovakvu rešetku, izračunat je toplotni kapacitet i upoređen sa Debajevim. Dobijeni grafik zavisnosti toplotnog kapaciteta od temperature se ne poklapa sa Debajevim predviđanjima za $T > 13 \text{ K}$. Ova činjenica ukazuje da je model validan do temperature od oko 13 K. Na kraju, ispitano je kako udaljenost i konstante koje figurišu u hamiltonijanu utiču na međusobnu korelisanost spinova. Dobijeno je da su bliži spinovi mnogo više korelisani od udaljenih, kao i da porastom konstante dipol-dipolne interakcije u hamiltonijanu korelisanost spinova raste, što je u skladu sa očekivanjima.

Predlaže se dalje ispitivanje ovog modela, sa fokusom na pojavu tzv. magnetnih monopola (tačaka koje naizgled imaju samo jedan magnetni pol) u ovoj rešetki, i njihovog prostiranja po kristalnoj strukturi spin-ice materijala. Jedna od tema za dalje istraživanje može biti razmatranje doprinosa pojedinačnih članova hamiltonijana u ukupnoj energiji, u zavisnosti od temperature materijala.

Literatura

Anderson P. 1956. Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. *Physical Review*, **102** (4): 1008.

Goto K., Higashinaka R., Kadowaki H., Matsubayashi K., Otsuka H., Uwatoko Y., Takatsu H. 2013. AC Susceptibility of the Dipolar Spin Ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Experiments and Monte Carlo Simulations. *Journal of the Physical Society of Japan*, **82** (10): 104710.

Kittel C. 1953. *Introduction to solid state physics*. Wiley

Pauling L. 1935. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of American Chemical Society*, **57**: 2680.

Richards L. 2008. NASA Technical Reports Server (NTRS)2008364NASA Technical Reports Server (NTRS). Washington, DC: NASA Center for Aerospace Information Last visited June 2008. *Reference Reviews*, **22** (8): 40.

Andrej Jakovljević and Bogdan Raonić

Examining the Properties of Spin-Ice Materials

Spin-ice materials are materials the geometry of which is such that there is no single basic state. They have been studied since the first discovery of such a phenomenon in water ice. In this paper,

we propose the examination of properties of pyrochlore lattice, using the Metropolis spin flip algorithm, as in Goto *et al.* (2013). In order to compare results with other papers, first we examined the real and imaginary parts of the magnetic susceptibility of the material. After we confirmed the validity of our model, we examined how the temperature and the frequency of oscillations influence the overall energy of the system. For the purpose of testing the upper limit to which our model can be considered valid, the heap capacity of the lattice was calculated and compared to the Debye model. The occurrence of increased correlation of spins within the grid is confirmed when the spins are closer. As the influence of dipole-dipole interaction on the system increases, there is also an increase in the correlation within the system. 