

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Fizyki i Astronomii

## Katarzyna Jaśniewicz-Pacer

Stan podstawowy  
skończonych układów spinowych  
opisywanych modelem Heisenberga  
w obecności oddziaływań konkurujących.  
Model kwantowy oraz granica klasyczna

Rozprawa doktorska  
wykonana pod kierunkiem dr. hab. Wojciecha Florka

Poznań 2024

Prezentowana rozprawa doktorska powstała pod wyłączną opieką Pana prof. UAM dr. hab. Wojciecha Florka, któremu składam serdeczne podziękowania za okazaną pomoc, cenne uwagi i sugestie, mające decydujący wpływ na ostateczny kształt tej pracy. Dziękuję także za zaangażowanie i życzliwość, jaką obdarzył mnie podczas wieloletniej opieki naukowej w trakcie studiów doktoranckich.

Pragnę również podziękować pracownikom Zakładu Fizyki Komputerowej i Zakładu Fizyki Materiałów Funkcjonalnych prof. dr. hab. Grzegorzowi Kamieniarzowi, prof. UAM dr. hab. Wojciechowi Florkowi oraz prof. UAM dr. hab. Grzegorzowi Musiałowi, za wszechstronną opiekę naukową, poczynając od wczesnego etapu studiów magisterskich, za wartościowe sympozja zakładowe oraz czas i zaangażowanie poświęcone w ich trakcie. Dziękuję także za możliwość udziału w licznych, dużych projektach badawczych i konferencjach naukowych, a także za pomoc w rzetelnym i twórczym realizowaniu zadań naukowo-badawczych oraz publikowaniu ich wyników.

Dziękuję także dr. Michałowi Antkowiakowi za merytoryczne rozmowy oraz wsparcie naukowe. Podziękowania kieruję do prof. dr. hab. Michała Banaszaka za pomoc naukową i organizacyjną, jakiej udzielał jako opiekun grupy rocznikowej w pierwszych latach studiów magisterskich.

Dziękuję wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom Wydziału Fizyki i Astronomii z którymi miałam możliwość współpracować i choć nie była to praca pierwszoplanowa w powstawaniu doktoratu, wnieśli swój wkład w mój rozwój naukowy, byli inspiracją, dzielili się mądrymi przemyśleniami. Dziękuję za wspólną pracę i wkład w tworzenie możliwie najlepszych warunków do jej realizacji.

Osobne podziękowania kieruję również do mojej rodziny i przyjaciół.

Dziękuję mojemu mężowi, Rafałowi Pacer, za wiarę w powodzenie moich działań oraz ogromne wsparcie.

Szczególne podziękowania kieruję do moich dzieci, Olivii Pacer i Bartosza Pacer, za ich żywe zainteresowanie obszarem mojej pracy naukowej oraz za organizowanie pięknych muzycznych przerywników, które wносиły radość i świeżość do chwil spędzonych przy pracy.

# Spis publikacji

*Oddziaływania konkurujące w skończonych układach spinowych w ramach modelu Isinga:*

- [1] W. Florek, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, K. Jaśniewicz-Pacer, *Highly degenerated ground states in some rings modeled by the Ising spins with competing interactions*, Acta Phys. Polon. A **133** (2018) 411–413.  
DOI: 10.12693/APhysPolA.133.411

*Analiza oddziaływań konkurujących w kwazi-jednowymiarowych układach kwantowych:*

- [2] R. Szymczak, H. Szymczak, G. Kamieniarz, G. Szukowski, K. Jaśniewicz-Pacer, W. Florek, V. Maltsev, *Pb/Cu(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>: A quasi-one-dimensional  $s = 1/2$  magnet with ferromagnetic nearest-neighbor and antiferromagnetic next-nearest-neighbor exchange interactions*, Acta Phys. Polon. A **115** (2009) 925–930.  
DOI: 10.12693/APhysPolA.115.925

*Badanie skończonych układów spinów klasycznych:*

- [3] W. Florek, H.-J. Schmidt, K. Jaśniewicz-Pacer, *Ground states of classical spin polygons: Rigorous results and examples*, wysłane do J. Phys.: Condens. Matter.

*Badanie skończonych układów spinów kwantowych niezwiązane bezpośrednio z tematyką rozprawy:*

- [4] W. Florek, K. Jaśniewicz-Pacer, L. A. Kaliszan, G. Kamieniarz, *Single-ion anisotropy in a four-spin system: mixing of  $S$ -states*, Cent. Eur. J. Chem. **7** (2009) 211–214.  
DOI:10.2478/s11532-008-0103-7
- [5] W. Florek, L. A. Kaliszan, K. Jaśniewicz-Pacer, M. Antkowiak, *Numerical analysis of magnetic states mixing in the Heisenberg model with the dihedral symmetry*, EPJ Web of Conferences **40** (2013) 14003.  
DOI:10.1051/epjconf/20134014003

*Pozostałe:*

- [6] P. Kowalska, P. Gąbka, K. Jaśniewicz-Pacer, M. Kamieniarz, W. Stryła, P. Guzik, T. Krauze, *Computer software applicable in rehabilitation, cardiology and molecular biology*, Enformatika **11** (2006) 259–264

*Opracowanie wyników czułości i specyficzności do publikacji:*

- P. Kowalska, M. Krzywińska-Wiewiórowska, M. Kamieniarz, A. Kamieniarz, G. Kamieniarz, *Computer-aided assessment of eye-hand coordination in children with mild mental retardation: a possible application as a screening test*, Comput. Meth. Sci. Tech. **8** (2002) 27–36. [W publikacji zostały zamieszczone imienne podziękowania.]  
DOI: 10.12921/cmst.2002.08.02.27-36

## Streszczenie

Badanie modeli magnesów jednomolekułowych jest niezwykle istotne ze względu na ich możliwe w wielu obszarach: od spintroniki do nanomedycyna. Nieniejsza rozprawa poświęcona jest analizie wpływu oddziaływań konkurujących na właściwości stanu podstawowego. W szczególności, weryfikowana jest możliwość wystąpienia stanu podstawowego charakterystycznego dla układu bez oddziaływań konkurujących w układach, w których takie oddziaływania są obecne. Szersza analiza obejmuje sporządzenie swoistego „diagramu fazowego” dla całego zakresu parametrów hamiltonianu.

Praca dotyczy dwóch heterogenicznych układów:

- centrowanych wielokątów o parzystej liczbie wierzchołków, w których występują naprzemienne sprzężenia najbliższych sąsiadów;
- wielokątów (o liczbie wierzchołków podzielnej przez cztery) z alternującymi sprzężeniami drugich sąsiadów.

W obu przypadkach badany jest kwantowy model Heisenberga oraz jego granica klasyczna, a jako punkt odniesienia rozpatrywany jest także odpowiedni model Isinga. Wszystkie modele są charakteryzowane przez dwie całki wymiany,  $\alpha$  oraz  $\beta$ , dobrane w taki sposób, że oddziaływania konkurujące występują, gdy  $\alpha > 0$  lub  $\beta > 0$ . Wspomniany wcześniej diagram fazowy jest zatem sporządzany w płaszczyźnie  $\alpha\beta$ . Rozpatrywane układy oraz stosowane metody badania są krótko omówione w Rozd. 2.

W kolejnych rozdziałach analizowane są poszczególne modele wskazane powyżej. We wszystkich przypadkach obserwujemy wystąpienie dobrze określonego zakresu parametrów, w którym występują oddziaływania konkurujące ( $\alpha > 0$  i/lub  $\beta > 0$ ), a mimo to w przypadku modelu Isinga stan podstawowy jest niezdegenerowany, konfiguracja o najniższej energii w modelu klasycznym jest nadal kolinearna, a stan podstawowy modelu Heisenberga zachowuje spin całkowity oraz symetrię. Wykazano, że podstawowe wartości krytyczne są ze sobą związane (tzn. te dla modelu Isinga są dwukrotnie wyższe niż w pozostałych modelach) i zależą od stosunku liczb spinowych w rozpatrywanym układzie.

Powyżej wartości krytycznych większość układów zachowuje się w oczekiwany i niejako standardowy sposób:

- W przypadku modelu Isinga obserwujemy znaczny wzrost degeneracji stanu podstawowego;
- Układ kwantowy wykazuje ściśle określoną sekwencję stanów podstawowych przy wzrastających wartościach parametru  $\alpha > 0$  i/lub  $\beta > 0$ ;
- W granicy klasycznej kąty między wektorami zmieniają się w sposób *ciągły*, dążąc do (ale nie osiągając) całkowicie antyferromagnetycznej konfiguracji.

Wyjątek stanowi klasyczny układ spinów z alternującymi sprzężeniami drugich sąsiadów. W pewnym zakresie parametrów zmiana kątów pomiędzy wektorami spinowymi odbywa się w sposób skokowy, a w pełni antyferromagnetyczna konfiguracja dwóch

podukładów jest osiągana dla skończonych wartości parametrów  $\alpha, \beta$  leżących powyżej hiperboli  $\alpha\beta = c_n^2$ , gdzie współrzędne  $(c_n, c_n)$  wierzchołka hiperboli rosną wraz ze zwiększaniem układu (wzrostem liczby  $n$ ).

We wszystkich przypadkach sporządzone zostały odpowiednio „diagramy fazowe”, których analiza pozwala na wskazanie krytycznych wartości parametrów. Pomimo tego, że modele są bardzo uproszczone (całkowicie izotropowe, bez zewnętrznego pola magnetycznego itp.), to wyznaczenie tych wartości pozwala określić, czy parametry aktualnie badanego układu (rzeczywistego magnezu jednomolekułowego) są blisko tych linii i punktów krytycznych. W takiej sytuacji niewielka zmiana parametrów układu (np. otrzymanych w procedurze dopasowania modelu do wyników eksperymentu) może powodować istotne zmiany w przewidywanych właściwościach układu.

Wyniki otrzymane w trakcie realizacji rozprawy wskazują również kilka problemów, które wymagają dokładniejszej analizy wykraczającej poza zakres niniejszej rozprawy. W szczególności dotyczy to występowania niewielkich obszarów w diagramach fazowych, gdzie zachowanie się stanu podstawowego jest wyraźnie różne od przebiegu linii krytycznych dla relatywnie bliskich innych wartości parametrów.

## Summary

The study of single-molecule magnet models is extremely important due to their possible use in many areas: from spintronics to nanomedicine. This dissertation is devoted to the analysis of the influence of competing interactions on the properties of the ground state. In particular, the possibility of the occurrence of the ground state characteristic for a system without competing interactions in systems where such interactions are present is verified. A broader analysis includes the preparation of a specific “phase diagram” for the entire range of Hamiltonian parameters.

The work concerns two heterogeneous systems:

- centered polygons with an even number of vertices, in which there are alternating couplings of the nearest neighbors;
- polygons (with the number of vertices divisible by four) with alternating couplings of the second neighbors.

In both cases, the quantum Heisenberg model and its classical limit are studied, and the corresponding Ising model is also considered as a reference point. All models are characterized by two exchange integrals,  $\alpha$  and  $\beta$ , chosen in such a way that competing interactions occur when  $\alpha > 0$  or  $\beta > 0$ . The previously mentioned phase diagram is therefore drawn in the  $\alpha\beta$  plane. The systems considered and the applied methods of investigation are briefly discussed in Chapter 2.

In the following chapters, the individual models indicated above are analyzed. In all cases, we observe the occurrence of a well-defined range of parameters in which competing interactions occur ( $\alpha > 0$  and/or  $\beta > 0$ ), and yet in the case of the Ising model the ground state is non-degenerate, the lowest energy configuration in the classical model is still collinear, and the ground state of the Heisenberg model preserves the total spin and symmetry. It has been shown that the fundamental critical values are related (i.e. those for the Ising model are twice as high as in the other models) and depend on the spin number ratio in the system under consideration.

Above the critical values, most systems behave in an expected and in some measure standard way:

- In the case of the Ising model, we observe a significant increase in the degeneracy of the ground state;
- The quantum system exhibits a strictly defined sequence of ground states with increasing values of the parameter  $\alpha > 0$  and/or  $\beta > 0$ ;
- In the classical limit, the angles between the vectors change continuously, approaching (but not reaching) a completely antiferromagnetic configuration.

The exception is the classical spin system with alternating second-neighbor couplings. In a certain range of parameters, the change of angles between spin vectors takes place in a stepwise manner, and a fully antiferromagnetic configuration of two subsystems is achieved for finite values of parameters  $\alpha, \beta$  lying above the hyperbola  $\alpha\beta = c_n^2$ ,

where the coordinates  $(c_n, c_n)$  of the hyperbola vertex increase with the increase in the system size (increase in the number  $n$ ).

In all cases, appropriate “phase diagrams” were prepared, the analysis of which allows to indicate the critical values of the parameters. Despite the fact that the models are very simplified (completely isotropic, without an external magnetic field, etc.), determining these values allows to determine whether the parameters of the currently studied system (a real single-molecule magnet) are close to these lines and critical points. In such a situation, a small change in the parameters of the system (e.g. obtained in the procedure of fitting the model to the experimental results) can cause significant changes in the predicted properties of the system.

The results obtained during the dissertation also indicate several problems that require more detailed analysis beyond the scope of this dissertation. In particular, this concerns the occurrence of small areas in phase diagrams, where the behavior of the ground state is clearly different from the course of critical lines for relatively close other parameter values.

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wprowadzenie</b>	<b>2</b>
1.1	Cel pracy . . . . .	2
1.2	Oddziaływania konkurująca a frustracja . . . . .	3
1.3	Układy klasyczne . . . . .	6
1.4	Układy kwantowe . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Modele i metody badania</b>	<b>14</b>
2.1	Uwagi ogólne . . . . .	14
2.2	Badane układy . . . . .	15
2.3	Podstawowe techniki obliczeniowe . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Model Isinga</b>	<b>19</b>
3.1	Centrowane wielokąty . . . . .	19
3.1.1	Centrowany prostokąt . . . . .	19
3.1.2	Centrowane $2n$ -kąty . . . . .	22
3.2	Wielokąty foremne . . . . .	23
3.3	Podsumowanie . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Układy kwantowe</b>	<b>26</b>
4.1	Centrowane wielokąty . . . . .	26
4.2	Alternujące sprzężenia drugich sąsiadów w wielokątach foremnych . . . . .	30
4.2.1	Czworościan albo romb . . . . .	30
4.2.2	Atygraniastosłup o kwadratowych podstawach . . . . .	34
4.3	Podsumowanie . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Granica klasyczna</b>	<b>37</b>
5.1	Metody . . . . .	37
5.1.1	Minimalizacja iteracyjna . . . . .	38
5.1.2	Wykorzystanie różniczkowania Lagrange'a . . . . .	38
5.2	Centrowane wielokąty . . . . .	40
5.3	Antygraniastosłupy . . . . .	45
5.3.1	Przypadek specjalny: czworościan . . . . .	45
5.3.2	Przypadek ogólny . . . . .	47
5.4	Podsumowanie . . . . .	52
	<b>Podsumowanie i wnioski końcowe</b>	<b>53</b>



# Spis rysunków

1.1	Transformacje pary spinów . . . . .	7
1.2	Średnia operatora $\sigma^2$ . . . . .	13
2.1	Centrowane wielokąty . . . . .	16
2.2	Wielokąty foremne . . . . .	17
3.1	Diagram fazowy dla centrowanego prostokąta . . . . .	20
3.2	Diagram fazowy dla wielokąta foremnego . . . . .	24
4.1	Diagram fazowy: Centrowany prostokąt . . . . .	27
4.2	Diagram fazowy: Centrowany sześciokąt . . . . .	28
4.3	Diagram fazowy: Centrowany ośmiokąt . . . . .	29
4.4	Czworościan i romb . . . . .	31
4.5	Diagram fazowy dla kwantowego czworościanu . . . . .	33
4.6	Diagram fazowy dla antygraniastosłupa o kwadratowych podstawach . . . . .	35
5.1	Obszary płaszczyzny $\alpha\beta$ . . . . .	41
5.2	Relacja pomiędzy $\lambda_{\text{cross}}$ i $\lambda_{\text{max}}$ . . . . .	42
5.3	Konfiguracje o najniższej energii dla centrowanego prostokąta . . . . .	43
5.4	Krzywe $\beta_c(\lambda)$ dla $n = 3, 5, 11$ . . . . .	45
5.5	Diagram fazowy dla klasycznego czworościanu . . . . .	48
5.6	Wartości własne macierzy $\hat{\mathbb{J}}(\boldsymbol{\lambda})$ dla $n = 6$ . . . . .	50
5.7	Diagram fazowy dla klasycznego antygraniastosłupa . . . . .	51

# Rozdział 1

## Wprowadzenie

### 1.1 Cel pracy

Odkrycie magnesów jednomolekułowych (ang. *single molecule magnets*) jest jednym z najbardziej znaczących sukcesów magnetyzmu molekularnego. Badanie ich fascynujących właściwości odgrywa ważną rolę w zrozumieniu kwantowego charakteru zjawisk magnetycznych w skali makroskopowej. Ponadto synteza i badania takich cząsteczek są bardzo ważnym obszarem we współczesnej chemii koordynacyjnej i fizyce materii skondensowanej [1–9]. Ostatnio są one intensywnie badane pod kątem możliwych zastosowań w różnych dziedzinach, od spintroniki do nanomedycyny [10–24]. Skończone (kwantowe i klasyczne) układy spinowe z konkurującymi oddziaływaniami są również bardzo wygodnymi obiektami do badań nad (geometrycznymi) frustracjami [25–33]. Należy także podkreślić, że dla wielu układów skończonych możemy przeprowadzić ściśle (choćby numerycznie) obliczenia uwzględniające wszystkie stany własne rozpatrywanych hamiltonianów i efektywnie dopasować różne parametry fenomenologiczne do danych eksperymentalnych.

Jednym z bardzo ważnych i interesujących problemów jest możliwość syntetyzowania układów, w których występują tak zwane *oddziaływania konkurujące*. Osiągnięcia chemii koordynacyjnej pozwalają na tworzenie bardzo podobnych molekuł zawierających jony pierwiastków przejściowych czy ziem rzadkich, które (te układy) różnią się, w mniejszym lub większym stopniu, stosunkami całek wymiany (por. [27, 34]). Te często niewielkie różnice prowadzą do *istotnie* różnych stanów podstawowych przy jednoczesnej obecności oddziaływań konkurujących. Przykładem takiego zachowania w przypadku układów nieskończonych jest model Shastry’ego-Sutherlanda [35], czy też często badane związki kwazi-jednowymiarowe z antyferromagnetycznym sprzężeniem drugich sąsiadów.

Chyba jedną z najbardziej ogólnych definicji oddziaływań konkurujących można znaleźć w pracy H. T. Diepa i H. Giacominiiego [36]: Jeżeli suma energii minimalnych poszczególnych wiązań jest mniejsza niż energia stanu podstawowego (konfiguracji

o najniższej energii), to mamy do czynienia z oddziaływaniami konkurującymi. Oczywiście jest, że w takim przypadku co najmniej jedno wiązanie (jeden człon hamiltonianu) nie jest „usatysfakcjonowane”, czyli jego energia w stanie podstawowym jest wyższa niż możliwa energia minimalna dla tego wiązania.

W przypadku modelu Isinga oddziaływania konkurujące *mogą* prowadzić do *frustracji* objawiającej się silnym wzrostem degeneracji stanu podstawowego. Powszechnie przyjmuje się, że to P. W. Anderson zaproponował stosowanie terminu frustracja do opisu sytuacji, gdy w danym układzie spinowym nie wszystkie oddziaływania są jednocześnie „zadowolone” (ang. *satisfied*, czyli także zaspokojone lub usatysfakcjonowane); pierwszymi autorami badającymi frustrację byli G. Toulouse [37], S. Kirkpatrick [38] oraz sam P. W. Anderson [39]. Także w badaniach szkieł spinowych zauważono, że oddziaływania konkurujące nie zawsze prowadzą do degeneracji stanu podstawowego i dlatego w tej dziedzinie termin frustracja jest używany jedynie wtedy, gdy takie oddziaływania prowadzą do nietrywialnej degeneracji stanu podstawowego. Można zatem wyróżnić trzy możliwe sytuacje:

- A. Brak oddziaływań konkurujących i oczywisty brak degeneracji;
- B. Występowanie konkurencji, ale brak degeneracji stanu podstawowego;
- C. Wystąpienie obu efektów, czyli obecne są oddziaływania konkurujące prowadzące do degeneracji stanu podstawowego.

Podobne zachowania obserwujemy w układach klasycznych [35, 40] i kwantowych [27, 30], chociaż z reguły efekt ten przejawia się w inny sposób niż w modelu Isinga.

Zbadanie obszaru B, a w zasadzie granicy obszarów B oraz C, dla kilku układów kwantowych jest głównym celem niniejszej rozprawy. Oczywiście wymaga to precyzyjnego określenia, jak należy rozumieć te zachowania w przypadku kwantowego modelu Heisenberga i jego granicy klasycznej. W porównaniu do wcześniej rozpatrywanych modelowych hamiltonianów [30, 40] badane są układy, w których występują trzy różne całki wymiany, np.  $J_0 \neq 0, J_1, J_2$ , a zatem celem jest wyznaczenie „diagramu fazowego” w płaszczyźnie określonej przez dwa bezwymiarowe parametry  $\alpha = J_1/|J_0|$  oraz  $\beta = J_2/|J_0|$ . Ze względu na silne związki frustracji z modelem Isinga również ta granica modelu Heisenberga jest analizowana. Wybrane układy są uproszczonymi modelami ostatnio zsyntetyzowanych molekuł (m.in. [13, 41–43]).

## 1.2 Oddziaływania konkurująca a frustracja

Prace G. Toulouse’a [37] oraz S. Kirkpatricka [38] ukazały się w tym samym roku, ale pierwszego z tych autorów uważa się powszechnie za pioniera badań szkieł spinowych i frustracji (zob. także [44–46]). Rozpatrywał on izingowskie spiny  $S_j = \pm 1$  na sieci (kwadratowej) z całkami wymiany  $J_{ij} = \pm 1$ . Wprowadził on pojęcie *funkcji frustracji* określonej dla zamkniętego konturu (c) jako iloczyn całek wymiany  $J_{ij}$  na

tak zdefiniowanej drodze:

$$\Phi = \prod_{(c)} J_{ij}. \quad (1.1)$$

Jeżeli  $\Phi = 1$ , to możliwe jest takie ustawienie spinów (na tym konturze), że wszystkie wiązania będą miały możliwie najniższą energię  $-1$ . W przeciwnym przypadku,  $\Phi = -1$ , takie ustawienie jest niemożliwe i taki kontur (zbiór spinów na tym konturze) będzie *sfrustrowany*. Należy podkreślić, że w ten sposób G. Toulouse wyraźnie wskazał, że frustracja jest cechą *układu* (zbioru spinów), a nie pojedynczego spinu.

Niech spiny na konturze zbudowanym z  $n > 2$  wiązań będą oznaczano indeksem  $0 \leq j < n$  (z periodycznymi warunkami brzegowymi, czyli spin  $S_{n-1}$  jest sąsiadem spinu  $S_0$ ). Wybierając dowolną parę spinów  $S_j$  oraz  $S_k$ ,  $j \neq k$ , możemy poruszać się od spinu  $S_j$  do spinu  $S_k$  albo zwiększając indeks  $j$ , albo go zmniejszając. W każdym przypadku ustawienie kolejnego spinu wybieramy tak, aby aktualnie rozpatrywane wiązanie było usatysfakcjonowane. Czyli w pierwszym przypadku mamy sekwencję

$$S_j, S_{j+1} = J_{j,j+1}S_j, S_{j+2} = J_{j+1,j+2}S_{j+1} = J_{j+1,j+2}J_{j,j+1}S_j = \dots,$$

a w drugim

$$S_j, S_{j-1} = J_{j-1,j}S_j, S_{j-1} = J_{j-2,j-1}S_{j-1} = J_{j-2,j-1}J_{j-1,j}S_j = \dots$$

Dochodząc do spinu  $S_k$  mamy zatem z jednej strony

$$S_k^{(1)} = S_j \prod_{i=j}^{k-1} J_{i,i+1},$$

a z drugiej

$$S_k^{(2)} = S_j \prod_{i=k}^{j-1} J_{i,i+1}$$

(wszystkie indeksy są wyliczane modulo  $n$ ). Jeżeli dla tego konturu mamy  $\Phi = -1$ , to musi być  $S_k^{(1)} = -S_k^{(2)}$  i spin  $S_k$  będzie „sfrustrowany”, a wiązania (całki wymiany)  $J_{k-1,k}$  oraz  $J_{k,k+1}$  będą ze sobą *konkurowały* przy ustalaniu orientacji spinu  $S_k$ . W przypadku modelu Isinga efektem końcowym jest to, że obie konfiguracje (ta ze spinem  $S_k = +1$  i ta ze spinem  $S_k = -1$ ) mają tę samą energię, a w każdej z nich jedno z wiązań nie jest „ustasysfakcjonowane”. Ponieważ tym nieusatyfakcjonowanym wiązaniem może którekolwiek wiązanie  $(j, j+1)$  w analizowanym konturze, zatem ostatecznie stan podstawowy takiego konturu jest  $n$ -krotnie zdegenerowany (przy ustalonej orientacji wybranego spinu  $S_j$ ).

Wprowadzona przez G. Toulouse’a funkcja frustracji nie mogła być stosowana w później rozpatrywanych układach z losowymi całkami wymiany  $|J_{ij}| \neq 1$ . Zastąpiono ją bardziej ogólnym wzorem (por. [36])

$$\Phi = \prod_{(c)} \operatorname{sgn} J_{ij}, \quad (1.2)$$

gdzie  $\text{sgn } x = x/|x|$ , dla  $x \neq 0$ , to funkcja znaku. Obie formuły określają poprawnie występowanie oddziaływań konkurujących, gdy używana jest oryginalna konwencja zapisu oddziaływania pary spinów w modelu Isinga (a także kwantowym modelu Heisenberga i jego granicy klasycznej)  $\mathcal{H}_{ij} = -J_{ij}S_i S_j$ . W tej konwencji całki ferromagnetyczne są dodatnie, a całki antyferromagnetyczne są ujemne. W niniejszej rozprawie stosowana jest odmienna konwencja (por. [30,40]), w której dla pary spinów mamy  $\mathcal{H}_{ij} = J_{ij}S_i S_j$  i całki mają przeciwne znaki niż uprzednio. W tej sytuacji wzór (1.2) należy zapisać w postaci

$$\Phi' = \prod_{(c)} \text{sgn}(-J_{ij}). \quad (1.3)$$

Najprostszym rozwiązaniem jest jednak przyjęcie definicji używanej m.in. w pracy S. M. Giampaolo i in. [47]:

$$\Phi = (-1)^{N_{\text{AFM}}(c)}, \quad (1.4)$$

gdzie  $N_{\text{AFM}}(c)$  jest liczbą całek antyferromagnetycznych w zamkniętym konturze  $(c)$ . Przy takiej definicji funkcji frustracji stwierdzenie, kiedy mamy do czynienia z oddziaływaniami konkurującymi, jest proste i oczywiste:

*W układzie spinów (izingowskich) występują oddziaływania konkurujące, gdy istnieje co najmniej jedna droga zamknięta (cykl) spinów  $S_{j_1}, \dots, S_{j_\ell}$ ,  $\ell > 2$ , oraz niezerowych całek wymiany  $J_{j_1 j_2}, J_{j_2 j_3}, \dots, J_{j_{\ell-1} j_\ell}, J_{j_\ell j_1}$ , z nieparzystą liczbę sprzężeń antyferromagnetycznych.*

Należy podkreślić, że występowanie oddziaływań konkurujących prowadzi zawsze do degeneracji stanu podstawowego, gdy rozpatrywane są standardowe układy spinów izingowskich, czyli dla  $S_j = \pm 1$  oraz  $J_{ij} = \pm 1$ . Jeżeli całki wymiany przyjmują dowolne wartości rzeczywiste, to możliwe jest, że stan podstawowy nie będzie zdegenerowany, mimo występowania oddziaływań konkurujących (por. [35]). Jednak występowanie oddziaływań konkurujących *zawsze* oznacza, że co najmniej jedno wiązanie nie jest „usatysfakcjonowane”.

Takie same definicje i konwencje mogą być zastosowane w przypadku kwantowego modelu Heisenberga w granicy nieskończonej anizotropii jednoosiowej (typu Isinga), czyli w przypadku gdy iloczyn kwantowych operatorów spinu  $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$  jest zastąpiony iloczynem ich składowych  $z$ -etowych  $s_i^{(z)} s_j^{(z)}$ . Jeśli operator  $\mathbf{s}_i$  odpowiada liczbie spinowej  $s_i$ , to wartości własne  $m_i$  operatora  $s_i^{(z)}$  ograniczone są do zbioru  $\{-s_i, -s_i + 1, \dots, s_i\}$ . Każdy stan izingowski  $\boldsymbol{\mu} = |m_1 m_2 \dots m_n\rangle$  jest stanem własnym tak zdefiniowanego hamiltonianu. Badanie *kwantowego operatora*

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} J_{ij} s_i^{(z)} s_j^{(z)} \quad (1.5)$$

można zatem zastąpić badaniem *funkcji energii*

$$E(\boldsymbol{\mu}) = \sum_{(i,j)} J_{ij} m_i m_j \quad (1.6)$$

określonej na zbiorze wszystkich  $\prod_{i=1}^n (2s_i + 1)$  stanów izingowskich (konfiguracji magnetycznych). Jediną różnicą w stosunku do standardowego modelu Isinga ( $S_i = \pm 1$ ) jest znaczny wzrost degeneracji [48, 49]. Ponieważ dla każdej konfiguracji  $\bar{\mu} := |-m_1 - m_2 \dots - m_n\rangle$  zachodzi  $E(\bar{\mu}) = E(\mu)$ , zatem każdy stan podstawowy jest co najmniej dwukrotnie zdegenerowany. Ta (magnetyczna) degeneracja jest uważana za trywialną i jest zazwyczaj pomijana przy wyliczaniu stopnia degeneracji. Jediną konfiguracją  $\mu$ , która jest identyczna z konfiguracją  $\bar{\mu}$ , to  $\mu_0 = |00, \dots 0\rangle$  (występuje tylko wtedy, gdy wszystkie liczby spinowe  $s_i$ ,  $1 \leq i \leq n$ , są całkowite). Łatwo jednak wykazać, że nigdy<sup>1</sup> nie może ona należeć do (zdegenerowanego) poziomu podstawowego, zatem stopień „całkowitej” degeneracji jest zawsze liczbą parzystą.

Podane powyżej określenia oddziaływań konkurujących i frustracji dobrze nadaje się do opisu układów zbudowanych ze spinów izingowskich  $S_i = \pm 1$  oraz izingowskiej granicy kwantowego modelu Heisenberga. W przypadku układów kwantowych i ich granicy klasycznej obraz jest bardziej złożony, co zostanie pokrótce przedstawione w kolejnych częściach.

Na zakończenie warto zaznaczyć, że przytoczona powyżej „energetyczna” definicja oddziaływań konkurujących [36] jest bardziej ogólna niż ta, która wynika z podejścia prezentowanego przez G. Toulouse’a. W tej ostatniej domyślnie przyjmuje się, że każdej parze spinów (izingowskich, klasycznych czy kwantowych) przypisana jest dokładnie jedna całka oddziaływania biliniowego. Dodanie, na przykład, oddziaływania bikwadratowego,  $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)^2$ , może doprowadzić do konkurencyjnych oddziaływań dla tej samej pary spinów. Ponieważ w niniejszej rozprawie rozpatrywane są wyłącznie oddziaływania biliniowe, zatem obie definicje mogą być stosowane.

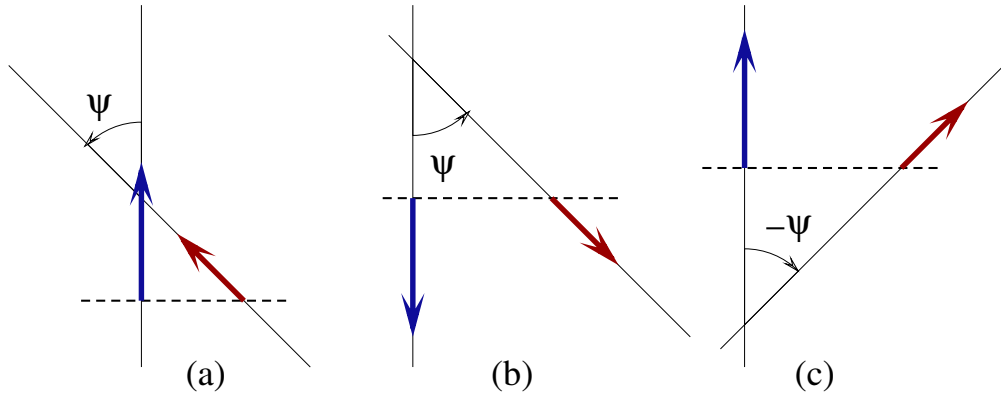
### 1.3 Układy klasyczne

Przyjęta definicja oddziaływań konkurujących nie zależy od charakteru spinów znajdujących się w węzłach  $j_1, j_2, \dots, j_\ell$ , więc bez żadnych zmian może być zastosowana także w przypadku granicy klasycznej kwantowego modelu Heisenberga. Ponieważ można wyznaczyć energię każdego wiązania niezależnie, zatem także definicja energetyczna może być stosowana: jeżeli w konfiguracji o najniższej energii (ang., *lowest energy configuration*, LEC) występuje chociaż jedno wiązanie o energii

$$E_{ij} > E_{ij}^{(\min)} = -|J_{ij}| |\vec{\mathbf{s}}_i| |\vec{\mathbf{s}}_j|, \quad (1.7)$$

to w układzie są obecne oddziaływania konkurujące. W przypadku braku takich oddziaływań układy klasyczne zachowują się analogicznie do układów izingowskich: Każda LEC jest współliniowa (kolearna), a ustalając orientację jednego z wektorów  $\vec{\mathbf{s}}_i$  jednoznacznie określamy orientację pozostałych. Ponieważ kąty między wektorami mają wtedy miarę 0 albo  $\pi$ , zatem każde wiązanie jest usatysfakcjonowane, a jego energia to  $E_{ij}^{(\min)} = -|J_{ij}| |\vec{\mathbf{s}}_i| |\vec{\mathbf{s}}_j|$ .

<sup>1</sup>Dokładniej, gdy chociaż jedna całka wymiany jest niezerowa.



Rysunek 1.1: Dwie możliwe transformacje pary spinów, które nie zmieniają energii wiązania. W przypadku konfiguracji niekolinearnych są to *różne* transformacje. (a) Wyjściowa konfiguracja wektorów; (b) Zmiana zwrotu wektorów; (c) Zmiana zwrotu (znaku) kąta.

Jeżeli brak oddziaływań konkurujących implikuje kolinearną LEC, zatem brak współliniowej konfiguracji o najniższej energii oznacza występowanie takich oddziaływań. Stwierdzenia te nie wykluczają sytuacji, gdy konfiguracja o najniższej energii jest kolinearna, pomimo obecności oddziaływań konkurujących. Jest to oczywiście odpowiednik braku (nietrywialnej) degeneracji w modelach izingowskich. Wyniki dla kilku układów potwierdzają możliwość takiego zachowania [30, 31, 40, 50–53].

Dla pojedynczego wiązania spinów klasycznych<sup>2</sup> (wektorów spinowych) energia biliniowego sprzężenia dana jest wzorem

$$E_{ij} = J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = J_{ij} |\vec{s}_i| |\vec{s}_j| \cos \psi_{ij}, \quad (1.8)$$

gdzie  $\psi_{ij}$  jest miarą kąta pomiędzy odpowiednimi wektorami. Ze względu na parzystość funkcji kosinus transformacja  $\psi_{ij} \rightarrow -\psi_{ij}$  nie zmienia wartości energii. Odpowiednikiem zmiany rzutu spinu w modelu Isinga,  $m_i^{(z)} \rightarrow -m_i^{(z)}$ , jest zmiana zwrotu wektora spinowego,  $\vec{s}_i \rightarrow -\vec{s}_i$ . Jednak ta transformacja *nie zmienia* miary kątów  $\psi_{ij}$  (por. Rys. 1.1 oraz Fig. 4 w [40]), można by zatem przyjąć, że konfiguracje planarne i przestrzenne są zawsze nietrywialnie zdegenerowane ze względu na możliwość zmiany znaku kątów  $\psi_{ij}$ . Jednakże głębsza analiza matematycznych właściwości klasycznych układów spinowych prowadzi do wniosku, że tę degenerację należy także uznać za trywialną [50, 52]. Nie oznacza to, że w układach klasycznych nie występuje nietrywialna degeneracja. Nie jest jednak ona związana bezpośrednio z obecnością oddziaływań konkurujących, lecz najczęściej wynika z możliwości przyjęcia dowolnej orientacji wzajemnej dwóch lub więcej grup spinów. Najprostszy model to „muszka” (ang. *bow tie*), czyli dwa trójkąty o wspólnym wierzchołku (Przykład 4 w [50]). Swego rodzaju uogólnieniem tego przypadku jest tzw. *delta chain* (*sawtooth chain*), gdzie oddziaływania drugich sąsiadów występują tylko dla co drugiej pary spinów [54].

<sup>2</sup>Termin powszechnie używany, chociaż jest ewidentnym oksymoronem.



W świetle powyższych rozważań nie można do układów klasycznych stosować wprost opisu schematów zachowania A, B i C podanych w pierwszej części. Definicja energetyczna oddziaływań konkurujących może być jednak nadal stosowana. Jeżeli LEC nie jest kolinearna, to przynajmniej jeden kąt ma miarę różną od całkowitej wielokrotności  $\pi$ , a zatem  $|\cos \psi_{ij}| < 1$ , co oznacza  $E_{ij} > E_{ij}^{(\min)}$ . Gdy kolinearna LEC jest realizowana w obecności oddziaływań konkurujących, to, powtarzając rozumowanie przeprowadzone przy omawianiu funkcji frustracji Toulouse'a, dochodzimy do wniosku, że co najmniej dla jednego wiązania mamy  $E_{ij} = |J_{ij}| |\vec{s}_i| |\vec{s}_j| = -E_{ij}^{(\min)}$ . Przypadki A, B i C można zatem opisać w następujący sposób:

- A. Brak oddziaływań konkurujących i kolinearna LEC;
- B. Występowanie konkurencji, ale LEC jest kolinearna;
- C. Wystąpienie obu efektów, czyli obecne są oddziaływania konkurujące prowadzące do niekolinearnej (planarnej albo przestrzennej) LEC.

## 1.4 Układy kwantowe

Ponieważ dla kwantowego (izotropowego) modelu Heisenberga

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1.9)$$

można wyznaczyć tylko średnią (po stanie) energię pojedynczej pary, zatem energetyczna definicja oddziaływań konkurujących nie może być stosowana, a próba jej wykorzystania prowadzi do wniosku, że występowanie choćby jednego wiązaniem antyferromagnetycznego zawsze (poza trywialnym przypadkiem jednej pary) oznacza występowanie oddziaływań konkurujących.

Można ograniczyć się do funkcji frustracji i wskazywać w badanym układzie kontury zamknięte z nieparzystą liczbą antyferromagnetycznych całek wymiany. Lepszym rozwiązaniem jest odwołanie się do twierdzenia Lieba-Mattisa [26, 55, 56]. Zastosowanie tego twierdzenia nie tylko wskazuje, kiedy dany układ nie zawiera oddziaływań konkurujących, ale podaje także wartość liczby spinowej  $S$  całkowitego spinu w *niezdegenerowanym* stanie podstawowym takiego układu spinów. Ponieważ twierdzenie dotyczy *izotropowego* hamiltonianu postaci (1.9), zatem termin „niezdegenerowany” oznacza, że najniższą energię ma cały multiplet  $2S + 1$  stanów o danej liczbie spinowej  $S$ .

Twierdzenie Lieba-Mattisa (ang., *Lieb-Mattis theorem*, LMT albo twierdzenie LM) oparte jest na pojęciu *dwudzielnego* układu spinów przy *danych* całkach wymiany  $J_{ij}$  (określonym hamiltonianie Heisenberga (1.9)). Układ jest dwudzielny (w sensie LMT), jeżeli zbiór indeksów  $\{1, 2, \dots, n\}$  można podzielić na dwa *niepuste* i *rozłączne* podzbiory  $A = \{i_1, i_2, \dots, i_{n_A}\}$  oraz  $B = \{i_1, i_2, \dots, i_{n_B}\}$ ,  $n_A + n_B = n$ ,  $n_A, n_B \neq 0$  takie,



że spełnione są następujące warunki:<sup>3</sup>

- Jeżeli  $i, j \in A$  albo  $i, j \in B$ , to  $J_{ij} \leq 0$ ;
- Jeżeli  $i \in A$  i  $j \in B$  albo  $i \in B$  i  $j \in A$ , to  $J_{ij} \geq 0$ .

Ten poprawny matematycznie zapis można także przedstawić w dość krótki i prosty sposób: W obrębie każdego z podukładów ( $A$  lub  $B$ ) występują jedynie sprzężenia ferromagnetyczne (FM), a spiny z różnych podukładów nie oddziałują lub są sprzężone antyferromagnetycznie (AFM). Ta definicja ma ścisły związek z określeniem grafów dwudzielnych, ale nie są to pojęcia identyczne (por. [57, 58]). Chociaż autorzy tej definicji wyraźnie tego nie podają, to można przyjąć, że w tej (silnej) wersji dwudzielności podział na podukłady jest jednoznaczny, gdy układ spinów, traktowany jako graf, jest spójny, czyli dla każdej pary spinów  $\mathbf{s}_i$  i  $\mathbf{s}_j$  istnieje ciąg *niezerowych* całek wymiany  $(J_{i=k_0 k_1}, J_{k_1 k_2}, \dots, J_{k_{\ell-1} k_\ell=j})$ .

**Twierdzenie Lieba-Mattisa** Niech układ  $n$  spinów kwantowych  $\{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_n\}$  z hamiltonianem postaci (1.9) jest układem dwudzielnym i niech  $\mathcal{S}_A$  ( $\mathcal{S}_B$ ) oznacza maksymalną liczbę kwantową spinu całkowitego w podukładzie  $A$  (odpowiednio,  $B$ ), tzn.

$$\mathcal{S}_A = \sum_{i \in A} s_i, \quad \mathcal{S}_B = \sum_{i \in B} s_i. \quad (1.10)$$

Niezdegenerowanym stanem podstawowym jest multiplet ze spinem całkowitym

$$\mathcal{S} = |\mathcal{S}_A - \mathcal{S}_B|. \quad (1.11)$$

Należy podkreślić, że LMT określa także uporządkowanie poziomów energetycznych z określonymi spinami całkowitymi  $S > \mathcal{S}$  [30, 33, 55, 56, 58, 59]. Ponieważ rozprawa niniejsza dotyczy wyłącznie stanu podstawowego, zatem ta część twierdzenia nie będzie w niej wykorzystana.

Trzeba podkreślić, że nie ma formalnych przeszkód, aby przyjąć, że jeden z podukładów jest zbiorem pustym. Jeżeli  $B = \emptyset$ , to  $A = \{1, 2, \dots, n\}$  oraz

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_A = \sum_{i=1}^n s_i.$$

Wszystkie (niezerowe) całki wymiany są ferromagnetyczne, zatem stan podstawowy jest uporządkowany ferromagnetycznie. Jest to wynik oczywisty i trywialny. Ponieważ nie ma stanów ze spinem całkowitym  $S > \mathcal{S}$ , więc część twierdzenia dotycząca uporządkowania tych poziomów nie ma zastosowania.

Z dwudzielności układu spinów wynika wprost brak oddziaływań konkurujących. Ponieważ graf jest dwudzielny wtedy i tylko wtedy, gdy zawiera wyłącznie cykle o długości parzystej [57], zatem w każdym dwudzielnym (w sensie LMT) układzie spinów występują wyłącznie zamknięte kontury o parzystej liczbie wiązań AFM [26, 57, 58].

<sup>3</sup>Ogólniejsza wersja twierdzenia, w której po prawej stronie nierówności mamy nieujemną liczbę rzeczywistą, nie jest wykorzystywana w niniejszej rozprawie.

Definicja dwudzielności układu spinów, podobnie jak funkcja frustracji, jest oparta na wartościach całek wymiany, zatem może być stosowana do układów klasycznych i półklasycznych (modelu Isinga). W obu tych przypadkach układ spinów można przeprowadzić do układu równoważnego, w którym występują jedynie oddziaływania ferromagnetyczne. Transformacja taka opiera się na operacji „flip & reverse”, czyli na odwróceniu wektora spinu  $\vec{s}_i$  (składowej  $s_i^{(z)}$  w modelu Isinga) i jednocześnie zmianie znaku wszystkich całek wymiany  $J_{ij}$  (dla ustalonego  $i$ ). Przeprowadzenie takiej transformacji w jednym z podukładów nie zmienia całek wewnątrz tego podukładu (bo ich znak jest zmieniany dwukrotnie), za to zmienia znaki wszystkich całek wymiany pomiędzy podukładami (por. [36, 47]). W układach kwantowych taka operacja nie zachowuje relacji komutacji dla składowych spinu, zatem w dowodzie swego twierdzenia E. Lieb i D. Mattis stosowali transformację  $[s_i^{(x)}, s_i^{(y)}, s_i^{(z)}] \rightarrow [-s_i^{(x)}, -s_i^{(y)}, s_i^{(z)}]$ .

Wskazanie (albo wykluczenie) występowania oddziaływań konkurujących w układach spinów kwantowych nie sprawia trudności, gdyż można oprzeć się na jednym z dwóch pojęć: (a) funkcji frustracji w postaci (1.4) albo (b) dwudzielności układu określonej powyżej. Jednoznacznie zatem jest określony przypadek A dyskutowany w poprzednich częściach: W przypadku braku oddziaływań konkurujących stanem podstawowym (poziomem o najniższej energii) jest multiplet magnetyczny o całkowitej liczbie spinowej  $S$  określonej wzorem (1.11).

Zachowanie w przypadkach B oraz C jest bardziej złożone. Pierwszą próbę analizy podjęli autorzy pracy [27], określając frustrację typu III jako przypadek, w którym stan podstawowy może być określony na podstawie podejścia klasycznego, ale gdzie występują konkurencyjne oddziaływania antyferromagnetyczne.<sup>4</sup> Na pierwszy rzut oka taka definicja utożsamia typ III frustracji z przypadkiem B dyskutowanym tutaj. Jednakże trudno powiedzieć, co w zamyśle autorów oznacza „podejście klasyczne”. Z poprzednich części dotyczących modelu Isinga i układów klasycznych wiadomo, że dla odpowiednio silnych oddziaływań konkurujących układy klasyczne przechodzą do konfiguracji niekolinearnej, w której wypadkowy moment magnetyczny (wypadkowy wektor spinu) ma mniejszą długość niż w przypadku braku oddziaływań konkurujących (przypadek C). Który zatem układ klasyczny należy brać pod uwagę przy określaniu typu frustracji? Należy podkreślić, że wprowadzając swoją klasyfikację frustracji, autorzy nie mogli znać nowych danych eksperymentalnych (np. pracy R. J. Woolfsona i in. [34]) oraz wyników obliczeń numerycznych przedstawionych, między innymi, w pracach [28, 30, 31, 33, 59–61]. Poza tym autorzy ograniczyli się do sytuacji, gdy jedno z wiązań jest słabsze od pozostałych, a w molekuule omawianej w pracy [34] mamy sytuację odwrotną: jedno, odmienne, wiązanie AFM jest silniejsze od pozostałych. W swojej dyskusji autorzy nie biorą także pod uwagę wyników pracy A. M. Ako i in. [62], gdzie omawiana była molekula Fe7 (centrowny sześciokąt foremny), a modelowy hamiltonian Heisenberga był dyskutowany w pełnym zakresie stosunku dwóch całek wymiany. Konieczna jest zatem szersza dyskusja zachowania układów spinów kwantowych na podstawie aktualnych wyników.

<sup>4</sup>Cytat z pracy oryginalnej: „[...] the ground state could be derived from a classical treatment of the spin, but where there are competing antiferromagnetic exchange interactions.”

Jednym z szerzej dyskutowanych modeli jest układ nieparzystej liczby  $n \geq 3$  identycznych spinów  $s$  umieszczonych w wierzchołkach  $n$ -kąta. Brane są pod uwagę tylko oddziaływania najbliższych sąsiadów, przy czym jedno sprzężenie jest „odmienne” (w literaturze używa się często pojęcia „*defect bond*”), zatem hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H} = \alpha \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_n + \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{i+1}, \quad (1.12)$$

gdzie dla ułatwienia przyjęto  $J_{ii+1} = 1$  dla  $i = 1, 2, \dots, n-1$ . Jest to znacznie uproszczony model odpowiadający (dla  $n = 9$ ) molekuły Cr9 przedstawionej w pracach [27,34]. Układy takie mają tylko jedną płaszczyznę symetrii  $i \leftrightarrow (n+1) - i$  (poza przypadkiem  $\alpha = 1$ , kiedy mamy pełną symetrię grupy dwuściennej  $D_n$ ). Należy podkreślić, że układ ten jest spójny także w przypadku  $\alpha = 0$ .

Jeżeli  $\alpha \leq 0$ , to układ jest dwudzielny (w sensie LMT): podzbiór  $A$  zawiera indeksy nieparzyste, a podzbiór  $B$  – parzyste:

$$A = \{1, 3, \dots, n-2, n\}, \quad B = \{2, 4, \dots, n-1\}.$$

W niezdegenerowanym stanie podstawowym mamy zatem spin całkowity

$$S = \left( \frac{n+1}{2} - \frac{n-1}{2} \right) s = s;$$

można pokazać, że jest to stan symetryczny względem określonego powyżej odbicia. W tym stanie średnia  $\langle \sigma^2 \rangle$ ,  $\sigma = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_5$ , ma wartość bliską  $2s(2s+1)$  [28,60,61,63], co wskazuje na ferromagnetyczne (zgodne z całą wymianą) uporządkowanie tej pary.

Przy wzroście wartości parametru  $\alpha$  spin całkowity układu zmienia się dla ściśle określonych wartości „krytycznych”. Takich punktów krytycznych  $\alpha_c^{(k)}$  jest dokładnie  $2s$  (czyli  $1 \leq k \leq 2s$ ), a sekwencja liczb  $S$  ma postać [30,31]

$$S = s, s-1, \dots, \left\{ \begin{array}{c} 2, 1, 0, 1, 2, \\ 3/2, 1/2, 1/2, 3/2, \end{array} \right\} \dots, s-1, s, \quad (1.13)$$

gdzie górny (dolny) wiersz odpowiada całkowitej (połówkowej) liczbie spinowej  $s$ . Zmianom spinu całkowitego towarzyszy zmiana symetrii, zatem ostatni stan jest symetryczny dla całkowitej liczby spinowej  $s$  i antysymetryczny w przeciwnym przypadku. Stany o spinie całkowitym  $S = 1/2$  różnią się tylko symetrią – ta zmiana zachodzi zawsze dla  $\alpha_c^{s+1/2}$ . Pierwsza wartość krytyczna dla  $n > 3$  jest ograniczona z dołu przez wynik dla granicy klasycznej [30,53]:  $\alpha_c^{(1)} > 1/(n-1)$ , a dla  $n = 3$  zachodzi równość, czyli w tym przypadku  $\alpha_c^{(1)} = 1/2$ .

Ten wynik pokazuje, że odwołanie się w pracy [27] wyłącznie do wartości spinu całkowitego  $S$  nie jest poprawne, szczególnie dla całkowitych liczb spinowych  $s$ : pierwszy i ostatni stan powyższej sekwencji mają taki sam spin całkowity  $S = s$ , a dla całkowitych liczb spinowych  $s$  także tę samą symetrię.

Istotną wskazówką jest analiza lokalnych właściwości stanu podstawowego, który jest kombinacją liniową stanów izingowskich  $\mu$ . Oczywistym jest, że reakcją na (nawet małe) zmiany wartości parametru  $\alpha$  jest zmiana współczynników tej kombinacji liniowej. Jednak w pewnym zakresie zmian „dobre liczby kwantowe” (w omawianym przypadku spin całkowity  $S$  i symetria stanu) nie podlegają zmianie, a wartości parametrów lokalnych (namagnesowania, fluktuacje oraz korelacji spinowych itp.) zmieniają się w sposób ciągły (por. [28, 60, 61]).

Na podstawie tych rozważań możemy utożsamić trzeci typ frustracji z rozpatrywanym w niniejszej rozprawie przypadkiem B, żądając, aby analiza wykorzystanego modelu dowodziła, że:

1. W obecności oddziaływań konkurujących ( $\alpha > 0$ ) spin całkowity i symetria układu są identyczne z wartościami dla układu bez oddziaływań konkurujących;
2. W tym zakresie parametru (tutaj  $\alpha < \alpha_c^{(1)}$ ) nie ma żadnych zmian tych liczb kwantowych, a wielkości takie, jak lokalne namagnesowania czy fluktuacje i korelacje spinowe, mogą się zmieniać jedynie w sposób ciągły.

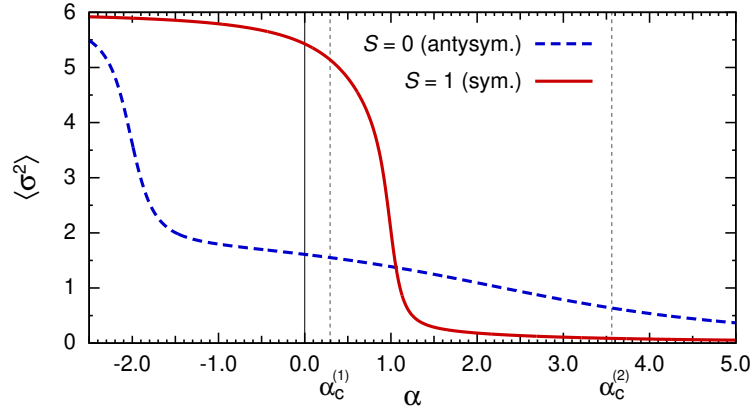
Odpowiada to sytuacji, gdy układ spinów izingowskich zachowywał w stanie podstawowym konfigurację charakterystyczną dla układu bez oddziaływań konkurujących, a konfiguracja o najniższej energii układu klasycznego pozostawała kolinearna. Trzeba przypomnieć, że możliwość takiego zachowania się (nieskończonych) układów kwantowych przedstawiona została w pracy [35].

Dla  $\alpha = \alpha_c^{(1)}$  następuje skokowa zmiana dobrych liczb kwantowych oraz wielkości lokalnych [28, 60, 61]. Od tej wartości rozpoczyna się obszar C, czyli występowanie oddziaływań konkurujących ze stanem podstawowym istotnie różnym od stanu w obszarach A oraz B. W zasadzie jest to typ II wg pracy [27], z dwoma zastrzeżeniami

- Autorzy wyróżniają punkty krytyczne  $\alpha_c^{(k)}$ , w których przecinają się poziomy energetyczne;
- Ze względu na to, że powyżej  $\alpha_c^{(2s)}$  ponownie mamy  $S = s$ , definicja typu II musi być lekko skorygowana.

W tych punktach krytycznych mamy nietrywialną degenerację, zatem efekt nazwany przez O. Kahna „frustracją degeneracyjną” (ang. *degenerate frustration*) [26, 27, 64], czyli typ I w pracy [27]. W stanie podstawowym mamy dwa mulitplety o różnych spinach całkowitych i symetriach (poza punktem  $\alpha = 1$  dla spinu połówkowego; ze względu na pełną symetrię grupy dwuściennej  $D_n$  w stanie podstawowym mamy dwa dublety ze spinem całkowitym  $S = 1/2$ ). W takiej sytuacji układ jest rzeczywiście „sfrustrowany”, albowiem „nie wie”, który stan jest jego stanem podstawowym. W skończonych temperaturach będzie to skutkowało niestabilnością właściwości układu, na co szczególną uwagę zwracał O. Kahn [64].

Modyfikując określenie frustracji typu II należy przede wszystkim pominąć ograniczenie całkowitej liczby spinowej do wartości mniejszych niż w stanie bez oddziaływań konkurujących, gdyż powyżej ostatniej wartości krytycznej  $\alpha_c^{(2s)}$  mamy ponownie  $S = s$ . Co więcej, dla całkowitych liczb spinowych  $s$  te stany mają taką samą



Rysunek 1.2: Średnia po stanie  $\langle \sigma^2 \rangle$ ,  $\sigma = s_1 + s_5$ , dla pięciu spinów  $s = 1$  z jednym wiązaniem odmiennym ( $J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{45} = 1$ ,  $J_{15} = \alpha$ ). Wykresy odpowiadają stanom podstawowym w odpowiednich obszarach:  $S = 0$  dla  $\alpha_c^{(1)} < \alpha < \alpha_c^{(2)}$ , a  $S = 1$  dla innych wartości  $\alpha$ . Punkty krytyczne  $\alpha_c^{(1)} \approx 0,294$ ,  $\alpha_c^{(2)} \approx 3,562$  pochodzą z pracy [31].

symetrię. Pewną wskazówką jest analiza modelu Heisenberga w jego granicy izingowskiej oraz klasycznej. W pierwszym przypadku w obszarze B (trzeci typ frustracji) mamy  $m_1 = m_n = s$ , pomimo antyferromagnetycznego sprzężenia spinów  $s_1^{(z)}$  i  $s_n^{(z)}$ , a całkowite namagnesowanie ma wartość  $|M| = s$ . Powyżej wartości krytycznej  $\alpha_{(c)} = 1$  ta para jest uporządkowana antyferromagnetycznie (wiązanie jest usatysfakcjonowane),  $m_1 = -m_n$  i  $|m_1| = s$ , a całkowite namagnesowanie może przyjmować wszystkie wartości  $|M| \leq s$ . Frustracja (czyli „brak satysfakcji”) dotyczy jednego lub dwóch kolejnych wiązań (por. Fig. 1 w pracy [48]). Ponadto, stan podstawowy jest nietrywialnie zdegenerowany.

Dla układu spinów klasycznych uporządkowanie w obszarze B jest identyczne z tym dla modelu Isinga, czyli  $\vec{s}_1 = \vec{s}_2$  i tylko to wiązanie ma energię wyższą od możliwej energii minimalnej. Powyżej wartości krytycznej  $\alpha_c = 1/(n-1)$  wektory przestają być kolinearne i dopuszczalna energia minimalna nie jest osiągnięta dla żadnego wiązania [53]. Można powiedzieć, że frustracja rozchodzi się po *wszystkich* wiązaniach (por. [65]). Jednak w tym przypadku dla skończonych wartości parametru  $\alpha$  wektory  $\vec{s}_1$  i  $\vec{s}_n$  *nigdy* nie stają się antyrównoległe, chociaż  $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \psi_{1n} = \pi$ .

W układach kwantowych możemy zbadać zachowanie średniej (po stanie) wartości spinu  $\sigma = s_1 + s_n$ . Wyniki otrzymane dla  $n = 5$  i  $s = 1$  przedstawia Rys. 1.2 [63]. Dla  $\alpha < \alpha_c^{(1)}$  ta para jest uporządkowane (prawie) ferromagnetycznie,  $\langle \sigma^2 \rangle > 5$ , czyli wiązanie jest „usatysfakcjonowane” dla  $\alpha < 0$  i „nieusatysfakcjonowane” dla  $\alpha > 0$ . Powyżej ostatniej wartości krytycznej mamy  $\langle \sigma^2 \rangle \approx 0$ , czyli korelacja spinowa ma wartość  $\langle s_1 \cdot s_5 \rangle \approx -2$ , a zatem omawiana para jest praktycznie uporządkowana antyferromagnetycznie i wiązanie jest usatysfakcjonowane. Brak satysfakcji, podobnie jak w modelu klasycznym, dotyczy wszystkich pozostałych wiązań. Tego efektu nie widać w pracach [28, 60, 61], gdyż prezentowane tam wyniki nie obejmują obszaru powyżej ostatniej wartości krytycznej  $\alpha_c^{(3)} \approx 13,1$  [31].

# Rozdział 2

## Modele i metody badania

### 2.1 Uwagi ogólne

Rozprawa poświęcona jest badaniu skończonych układów spinowych, w których występują oddziaływania konkurujące. Bardzo ogólnie badane hamiltoniany mogą być zapisane w postaci

$$\mathcal{H} = \varepsilon \mathcal{H}_{\mathcal{E}} + \alpha \mathcal{H}_{\mathcal{A}} + \beta \mathcal{H}_{\mathcal{B}}. \quad (2.1)$$

Poszczególne człony tego hamiltonianu,  $\mathcal{H}_{\mathcal{X}}$ ,  $\mathcal{X} = \mathcal{E}, \mathcal{A}, \mathcal{B}$ , zawierają te wiązania  $(i, j)$ , dla których całki wymiany mają, odpowiednio, wartość  $\varepsilon$ ,  $\alpha$  oraz  $\beta$ . Parametr  $\varepsilon = \pm 1$  definiuje charakter podstawowego dla danego modelu sprzężenia:  $\varepsilon = 1$  oznacza oddziaływania AFM, a  $\varepsilon = -1$  to oddziaływania FM. Termin „podstawowy” oznacza, że układ spinów jest spójny także dla  $\alpha = 0$  i/lub  $\beta = 0$ . Te dwa parametry przyjmują dowolne wartości rzeczywiste i są tak dobrane, że oddziaływania konkurencyjne nie występują dla  $\alpha, \beta < 0$ , niezależnie od znaku  $\varepsilon$ . Przy takich parametrach „włączenie” oddziaływań konkurencyjnych następuje, gdy co najmniej jeden z nich jest dodatni i w układzie pojawiają się dodatkowe wiązania AFM. Ponieważ dla  $\alpha, \beta < 0$  nie ma oddziaływań konkurencyjnych, zatem układ spinów jest dwudzielny, a spin całkowity może być określony na podstawie twierdzenia LM. Jakikolwiek obliczenia prowadzone dla parametrów z tego zakresu służą wyłącznie testowaniu wykorzystanych programów i algorytmów oraz weryfikacji poprawności wprowadzania danych.

Hamiltoniany  $\mathcal{H}_{\mathcal{X}}$ ,  $\mathcal{X} = \mathcal{E}, \mathcal{A}, \mathcal{B}$ , definiują izotropowe oddziaływania biliniowe:

$$\mathcal{H}_{\mathcal{X}} = \sum_{(i,j) \in \mathcal{X}} \mathcal{H}_{ij}.$$

Postać dwuspinowego hamiltonianu  $\mathcal{H}_{ij}$  zależy od aktualnie badanego modelu:

- $\mathcal{H}_{ij} = s_i^{(z)} s_j^{(z)}$  dla modelu Isinga;
- $\mathcal{H}_{ij} = \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = |\vec{s}_i| |\vec{s}_j| \cos \psi_{ij}$  dla układów klasycznych;
- $\mathcal{H}_{ij} = \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$  to standardowy model Heisenberga.

W pierwszych dwóch przypadkach wystarczy badanie  $\varepsilon = 1$  albo  $\varepsilon = -1$ , gdyż w układach (pół)klasycznych nie ma między nimi istotnych różnic. W modelu kwantowym są wyraźne różnice, przynajmniej ilościowe.

Celem rozprawy jest wyznaczenie swobodnego „diagramu fazowego”, czyli określenie podstawowych charakterystyk stanu podstawowego (konfiguracji o najniższej energii) w zależności od wartości parametrów  $\alpha$  oraz  $\beta$  (przy ustalonym  $\varepsilon$ ). Granicami obszaru A (brak oddziaływań konkurencyjnych) są oczywiście ujemne półosie układu współrzędnych ( $\alpha \leq 0$  dla  $\beta = 0$  oraz  $\beta \leq 0$  dla  $\alpha = 0$ ). Podstawowym wynikiem będzie stwierdzenie występowania obszaru B (trzeciego typu frustracji) oraz wyznaczenie linii dzielących go od obszaru C. Na podstawie wyników, omówionych krótko w poprzedniej części, należy się spodziewać, że obszar C będzie podzielony na wiele mniejszych regionów oddzielonych od siebie liniami, na których wystąpi kanowska frustracja degeneracyjna (pierwszy typ frustracji). Ten efekt będzie zapewne szczególnie istotny w przypadku układu spinów kwantowych.

## 2.2 Badane układy

Rozpatrywane układy spinowe są, z jednej strony, uogólnieniem badanych wcześniej modeli [30, 31, 33, 40, 48, 49, 53, 66, 67], a z drugiej strony stanowią uproszczoną wersję ostatnio syntetyzowanych molekuł [11–13, 22, 41–43, 68]. Poniżej przedstawione są najważniejsze cechy tych układów (na przykładzie kwantowego modelu Heisenberga).

### Centrowane wielokąty: naprzemienne całki wymiany

Układ zbudowany jest z  $N = 2n + 1$ ,  $n > 1$ , nośników spinu umieszczonych w wierzchołkach wielokąta ( $2n$  spinów  $s$ ) oraz w jego centrum (jeden spin  $s_0$ ). Sprzężenie spinów peryferyjnych ze spinem centralnym jest stałe ( $J_{0j} = \varepsilon = \pm 1$ ,  $1 \leq j \leq 2n$ ), a sprzężenia na obwodzie mają naprzemienne wartości:

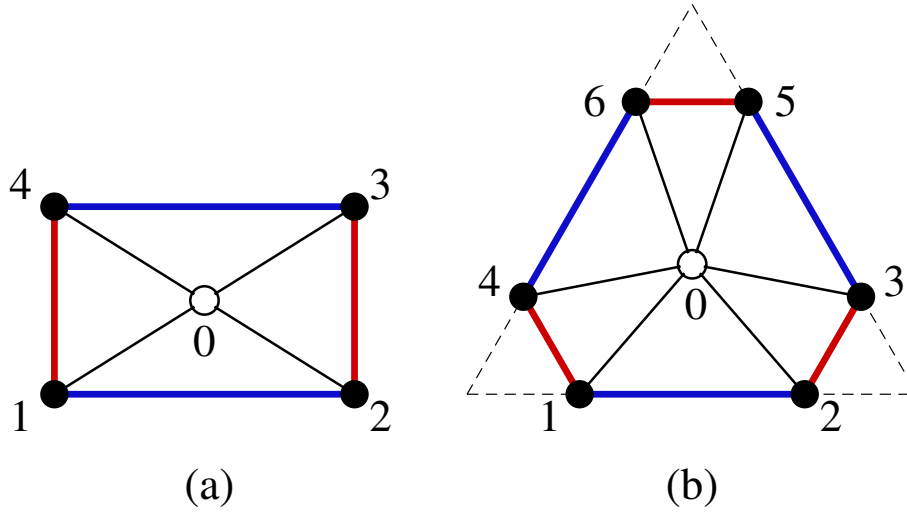
$$J_{2i-1,2i} = \alpha, \quad J_{2i,2i+1} = \beta, \quad 1 \leq i \leq n, \quad 2n + 1 \equiv 1. \quad (2.2)$$

Dla  $n = 2$  otrzymujemy centrowany prostokąt, a dla  $n > 2$  ścięty  $n$ -kąt foremny (zob. Rys. 2.1); symetria układu odpowiada grupie dwuściennej  $D_n$ . Gdy jedna z całek wymiany ma wartość zero, to otrzymujemy „śmigło” (ang. *propeller*), a w szczególnym przypadku  $n = 2$  „muszkę” (ang. *bow tie*) analizowaną w pracy [50]. Kwantowy hamiltonian Heisenberga ma postać (CP oznacza *centred polygon*)

$$\mathcal{H}_{\text{CP}} = \varepsilon s_0 \cdot \sum_{j=1}^{2n} s_j + \alpha \sum_{i=1}^n s_{2i-1} \cdot s_{2i} + \beta \sum_{i=1}^n s_{2i} \cdot s_{2i+1}, \quad 2n + 1 \equiv 1; \quad (2.3)$$

odpowiednie postaci funkcji energii dla modelu Isinga i granicy klasycznej są oczywiste. Ze względu na symetrię układu można zamienić rolami całki  $\alpha$  oraz  $\beta$ , zatem





Rysunek 2.1: Centrowane  $(2n)$ -kąty dla (a)  $n = 2$  oraz (b)  $n = 3$  z przyjętą numeracją wierzchołków. Spin centralny ma wartość  $s_0$ , a spiny peryferyjne  $s_j = s$ ,  $1 \leq j \leq 2n$ ; całki wymiany: czarne –  $J_{0j} = \varepsilon$ , niebieskie –  $J_{2i-1,2i} = \alpha$ , czerwone –  $J_{2i,2i+1} = \beta$ ,  $1 \leq i \leq n$ .

w większości przypadków analizowany będzie tylko układ, w którym  $\alpha \leq \beta$ ; dla  $\alpha = \beta$  powinny być odtworzone wyniki dla centrowanych wielokątów foremnych.

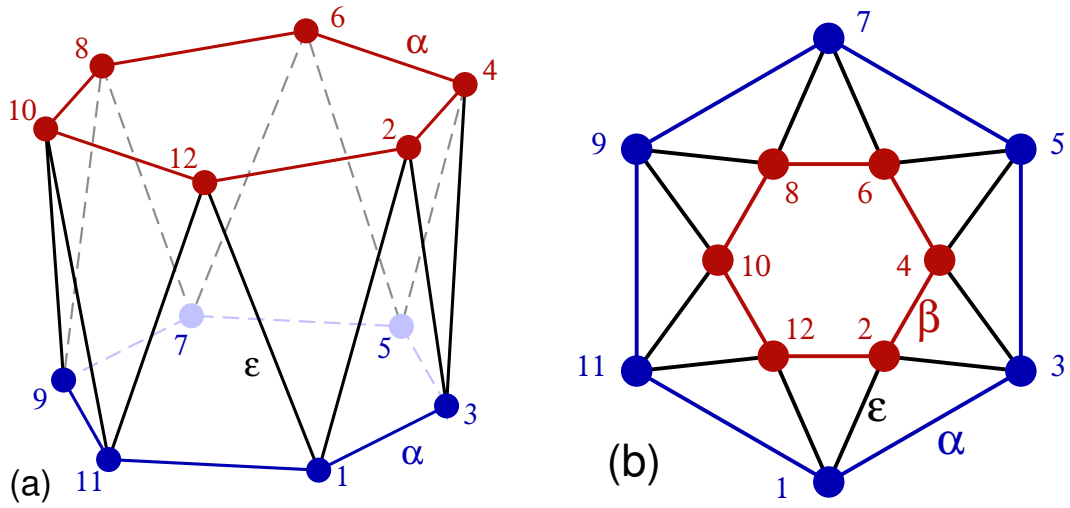
### Wielokąty foremne ze sprzężeniem drugich sąsiadów

Naprzemienne całki wymiany drugich sąsiadów w  $(2n)$ -kącie foremnym prowadzą do kwantowego hamiltonianu Heisenberga w postaci (RP oznacza *regular polygon*)

$$\mathcal{H}_{\text{RP}} = \varepsilon \sum_{j=1}^{2n} \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_{j+1} + \alpha \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_{2i-1} \cdot \mathbf{s}_{2i+1} + \beta \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_{2i} \cdot \mathbf{s}_{2i+2}, \quad 2n + \ell \equiv \ell, \quad \ell = 1, 2. \quad (2.4)$$

Układ taki może być przedstawiony jako antygranistosłup (ang. *antiprism*) albo jako dwa („koncentryczne”)  $n$ -kąty foremne obrócone względem siebie o kąt  $\pi/n$  (Rys. 2.2). Aby uniknąć oddziaływań konkurujących w obrębie każdego z  $n$ -kątów, rozważania są ograniczone do parzystych liczb  $n$ . Liczby spinowe  $s_{2i-1} = s$  i  $s_{2i} = s'$  mogą być w ogólnym przypadku różne, zatem wyniki dla  $\alpha \leq \beta$  i  $\beta \leq \alpha$  będą odmienne, chociaż zapewne analogiczne. Występowanie różnych liczb spinowych wyklucza także zwierciadlaną oś symetrii, więc symetria jest ponownie ograniczona do grupy dwusiennej  $D_n$ . Szczególny przypadek  $\beta = 0$  odpowiada analogom molekuly  $\text{Fe}_{10}\text{Gd}_{10}$ , przy modelowaniu której przyjęto brak sprzężenia pomiędzy jonami gadolinu [13].





Rysunek 2.2: Naprzemienne sprzężenia drugich sąsiadów w  $(2n)$ -kątach foremnych dla  $n = 6$  z przyjętą numeracją wierzchołków przedstawione jako (a) antygraniastosłup oraz (b) koncentryczne  $n$ -kąty foremne. W ogólnym przypadku liczby spinowe  $s_{2i-1} = s$  oraz  $s_{2i} = s'$ ,  $1 \leq i \leq n$ , mogą być różne; całki wymiany: czarne –  $J_{0j} = \varepsilon$ , niebieskie –  $J_{2i-1,2i+1} = \alpha$ , czerwone –  $J_{2i,2i+2} = \beta$ ,  $1 \leq i \leq n$ .

## 2.3 Podstawowe techniki obliczeniowe

Każdy z trzech przedstawionych wcześniej modeli (Isinga, klasyczny, kwantowy) wymaga innego podejścia i przewyciężenia specyficznych dla danego modelu trudności. Zastosowane podejścia są krótko omówione poniżej, a ich wykorzystanie przedstawione będzie na przykładzie małych układów w dalszych częściach rozprawy.

W przypadku modelu Isinga główną trudnością jest bardzo wysoki stopień degeneracji (szczególnie dla „krytycznych” wartości parametrów  $\alpha$  oraz  $\beta$ ), który trudno opisać ogólnymi wzorami (por. [49, 66] i cytowane tam prace). W rozważaniach prezentowanych tutaj ten problem nie jest poruszany, a degeneracja jest wyznaczana tylko dla niektórych linii oraz punktów krytycznych. Badanie takich układów sprowadza się zatem do badania funkcji energii  $E(\boldsymbol{\mu})$  określonej na zbiorze konfiguracji  $\boldsymbol{\mu} = |m_1 m_2 \dots m_n\rangle$ . Ze względu na ogólną postać hamiltonianu (2.1), każdej konfiguracji  $\boldsymbol{\mu}$  przypisane będzie równanie płaszczyzny (w przestrzeni  $\mathbb{R}^3$ )

$$E_{\boldsymbol{\mu}}(\alpha, \beta) = a_{\boldsymbol{\mu}} \alpha + b_{\boldsymbol{\mu}} \beta + c_{\boldsymbol{\mu}}. \quad (2.5)$$

Zgodnie z wcześniejszymi wzorami odpowiednie współczynniki są wyliczane jako

$$a_{\boldsymbol{\mu}} = \sum_{(i,j) \in \mathcal{A}} m_i m_j, \quad b_{\boldsymbol{\mu}} = \sum_{(i,j) \in \mathcal{B}} m_i m_j, \quad c_{\boldsymbol{\mu}} = \varepsilon \sum_{(i,j) \in \mathcal{E}} m_i m_j; \quad (2.6)$$

oczywiście różne konfiguracje mogą prowadzić do tych samych współczynników, co będzie świadczyło o degeneracji dla odpowiedniej płaszczyzny  $E_{\boldsymbol{\mu}}$ . Problem sprowadza się do wyznaczenia linii przecięć tych płaszczyzn i określenia, która płaszczyzna

odowiada najniższej energii. Jest to dość żmudne, ale nieskomplikowane zadanie, w którym dużą pomoc stanowią algorytmy kombinatoryczne (np. [69, 70]), które pozwalają efektywnie wyznaczyć wszystkie konfiguracje dla dowolnego w zasadzie układu spinów izingowskich.

Układy klasyczne zawsze można sprowadzić do przypadku unormowanych wektorów spinowych,  $|\vec{s}_j| = 1$ ,  $1 \leq j \leq N$ , dostosowując wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  (por. [40, 50]). Funkcja energii jest wtedy funkcją miar kątów  $\psi_{ij}$ , a tych kątów jest tyle, ile jest niezerowych całek wymiany. Jeszcze więcej zmiennych występuje, gdy orientacja każdego wektora opisana jest przez kąty  $\varphi$  i  $\vartheta$  w sferycznym układzie współrzędnych. Pewne ograniczenia geometryczne zmniejszają liczbę niezależnych zmiennych, ale i tak konieczne by było badanie funkcji (bardzo) wielu zmiennych. Z pomocą przychodzi metoda różnicowości Lagrange’a (ang. *Lagrange variety approach*, LVA) zaproponowana przez H.-J. Schmidta i M. Lubana [71]. Pogłębiona analiza matematyczna dokonana przez pierwszego z autorów w szeregu prac stworzyła z tej metody bardzo efektywne narzędzie badania układu spinów klasycznych [50–52]. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku układów o wysokiej symetrii, gdyż wtedy konieczne jest badanie funkcji niewielu (dwóch lub trzech) zmiennych, a w szczególnie korzystnych przypadkach wystarczy badanie wielu funkcji, ale tylko jednej zmiennej (por. [40]). Drugą metodą jest minimalizacja iteracyjna (ang. *iterative minimization*, IM) [50, 72, 73], w której wszystkie spiny  $\vec{s}_j$  są w losowej kolejności tak modyfikowane, aby ich lokalna energia

$$E_j = \vec{s}_j \cdot \sum_{i=1}^N J_{ij} \vec{s}_i \quad (2.7)$$

była minimalna. Procedura wyboru spinu i jego modyfikacji jest prowadzona tak długo, aż zmiana energii całego układu będzie mniejsza od założonej dokładności. Krótkie omówienie obu podejść jest przedstawione w § 5.1.

Układy kwantowe to rozwiązanie zagadnienia własnego, którego wymiar podlega tak zwanej „ekspolizji kombinatorycznej”. Uwzględniając dobre liczby kwantowe (w tym symetrię układu) można ograniczyć wymiar rozważanych macierzy [6, 70, 74], ale i tak prędzej czy później osiągnięta zostaje granica (aktualnych) możliwości numerycznych. W przypadku badanych tutaj układów podstawowym narzędziem był program *clique* [75], który wykazał wielokrotnie swą skuteczność. Między innymi większość wyników zamieszczonych we wcześniej cytowanych pracach została uzyskana za pomocą tego programu lub jego wcześniejszych wersji. Ważną zaletą tego programu jest możliwość jego zastosowania do bardzo różnych układów (w tym hamiltonianów nieizotropowych). Pewnym brakiem jest to, że nie można uwzględnić pełnej symetrii układu – brana jest pod uwagę tylko jedna dwukrotna operacja symetrii (albo obrót o  $\pi$ , albo odbicie, albo inwersja przestrzenna), a stany są dzielone na symetryczne i antysymetryczne względem tej operacji. Przy realizacji niniejszej rozprawy badana była tylko energia stanu podstawowego, zatem analizowane były tylko wartości własne, chociaż sam program *clique* umożliwia pogłębioną analizę stanów własnych, czy też wyznaczanie podstawowych wielkości termodynamicznych w niezerowych temperaturach i przy obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

# Rozdział 3

## Model Isinga

### 3.1 Centrowane wielokąty: naprzemienne całki wymiany

#### 3.1.1 Centrowany prostokąt

Naprzemienne całki wymiany na obwodzie czworokąta prowadzą do funkcji energii w postaci (por. § 2.2)

$$E_{\mu} = (m_1 m_2 + m_3 m_4)\alpha + (m_2 m_3 + m_4 m_1)\beta + \varepsilon m_0 M_{\text{Rec}}, \quad (3.1)$$

gdzie  $M_{\text{Rec}} = \sum_{j=1}^4 m_j$  jest całkowitą magnetyzacją spinów w wierzchołkach prostokąta. Zgodnie z przyjętą w § 2.2 umową spin centralny ma wartość  $s_0$ , a spiny na obwodzie są identyczne, czyli  $s_j = s$  dla  $1 \leq j \leq 4$ . Ponieważ dla  $\alpha, \beta < 0$  w stanie podstawowym spiny  $s_j$  muszą być uporządkowane ferromagnetycznie ( $m_j = s$ ), zatem dla  $m_0 = -\varepsilon s_0$  energia stanu podstawowego ma wartość (niezależną od znaku  $\varepsilon$ )

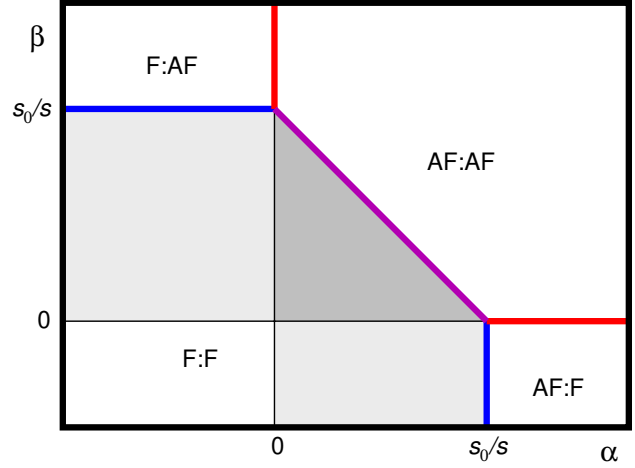
$$E_{\text{F:F}} = 2s^2(\alpha + \beta) - 4s_0s; \quad (3.2)$$

indeks F:F oznacza, że zarówno dla wiązań  $\alpha$ , jaki i  $\beta$ , mamy uporządkownie FM. W przypadku tak prostego układu poszukiwanie wartości krytycznych parametrów  $\alpha$  oraz  $\beta$  można przeprowadzić generując wszystkie konfiguracje dzięki efektywnym algorytmom kombinatorycznym (por. [69, 70]). Można także porównać energię (3.2) z energią dla dużych dodatnich wartości parametrów  $\alpha$  i/lub  $\beta$ , kiedy korzystna energetycznie będzie antyferromagnetyczna konfiguracja odpowiednich par spinów.

Konfiguracja AFM par (1, 2) i (3, 4) oznacza  $m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 = s$ ; ponieważ wciąż  $\beta < 0$ , zatem pozostałe dwie pary mają uporządkowanie FM. Wprowadzając te wartości do (3.1) otrzymujemy

$$E_{\text{AF:F}} = -2s^2(\alpha - \beta); \quad (3.3)$$

Rysunek 3.1: Diagram fazowy dla centrowanego prostokąta ze spinem centralnym  $s_0$  i spinami  $s_j = s$ ,  $1 \leq j \leq 4$ , w wierzchołkach. Szare obszary odpowiadają konfiguracji F:F, pomimo obecności oddziaływań konkurujących. Opis obszarów oraz linii w tekście.



ponieważ dla tej konfiguracji  $M_{\text{Rec}} = 0$ , zatem wartość  $\varepsilon$  nie ma znaczenia, a stopień degeneracji wynosi  $2s_0 + 1$ . Porównanie wartości (3.2) i (3.3) prowadzi do wartości krytycznej

$$\alpha_c = s_0/s. \quad (3.4)$$

Rozpatrując duże dodatnie wartości parametru  $\beta$  (dla  $\alpha < 0$ ) bierzemy pod uwagę konfigurację  $m_1 = m_2 = -m_3 = -m_4 = s$  (z degeneracją  $2s_0 + 1$ ), której energia to

$$E_{\text{F:AF}} = 2s^2(\alpha - \beta). \quad (3.5)$$

Proste rachunki prowadzą do wniosku, że  $\beta_c = \alpha_c = s_0/s$ .

Jeżeli obie całki wymiany  $\alpha$  i  $\beta$  są dodatnie i wystarczająco duże, to konfiguracją o najniższej energii będzie antyferromagnetyczna orientacja wszystkich par, czyli  $m_1 = -m_2 = m_3 = -m_4 = s$  (ponownie z degeneracją  $2s_0 + 1$ ), której energia dana jest jako

$$E_{\text{AF:AF}} = -2s^2(\alpha + \beta). \quad (3.6)$$

Tym razem granicą obszarów F:F oraz AF:AF jest odcinek prostej o równaniu

$$\alpha + \beta = s_0/s. \quad (3.7)$$

Równanie to jest oczywiście spełnione dla punktu o współrzędnych  $\alpha = \beta = s_0/(2s)$  (por. [48]). Porównanie wzorów (3.6) oraz (3.3) lub (3.5) potwierdza, że granicami odpowiednich obszarów są półproste  $\beta = 0$  (odpowiednio,  $\alpha = 0$ ) rozpoczynające się w punkcie  $\alpha_c$  (odpowiednio,  $\beta_c$ ). Wszystkie wyznaczone granice obszarów są przedstawione na Rys. 3.1.

Energie stanu podstawowego na wyznaczonych granicach mają następujące wartości

- granica F:F i AF:F oraz F:F i F:AF:  $2s(s\beta - s_0)$  i, odpowiednio,  $2s(s\alpha - s_0)$ ;
- granica AF:AF i AF:F oraz AF:AF i F:AF:  $-2s^2\alpha$  i, odpowiednio,  $-2s^2\beta$ ;
- granica F:F i AF:AF:  $-2s s_0$ .

W pierwszych dwóch przypadkach nie ma więcej konfiguracji o wyznaczonych energiach, zatem degeneracja wynika wprost z wartości otrzymanych wcześniej: na niebieskich półprostych wynosi ona  $2(s_0 + 1)$ , a na czerwonych  $2(2s_0 + 1)$ . Natomiast na granicy obszarów F:F i AF:AF (purpurowy odcinek na Rys. 3.1) degeneracja gwałtownie rośnie, podobnie jak było to pokazane dla centrowanych wielokątów foremnych [48]. Energię  $-2s_0s$  mają wszystkie konfiguracje, w których  $m_0 = s_0$  oraz  $m_1 = m_3 = s$  albo  $m_2 = m_4 = s$ . Mamy wtedy bowiem

$$E = (\alpha + \beta)s m_2 + (\alpha + \beta)s m_4 - s_0(2s + m_2 + m_4) = -2s_0s.$$

Ponieważ  $m_2$  i  $m_4$  są dowolne, zatem mamy  $(2s + 1)^2$  takich konfiguracji. Tyle samo konfiguracji mamy dla  $m_2 = m_4 = s$  i dowolnych  $m_1$  oraz  $m_3$ . Ponieważ konfiguracja  $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = s$  wystąpiła dwukrotnie, więc łączna liczba takich konfiguracji to  $2(2s + 1)^2 - 1$ . Należy jeszcze uwzględnić uporządkowanie AFM w wierzchołkach prostokąta dla pozostałych  $2s_0 - 1$  wartości  $m_0$ .<sup>1</sup> Ostatecznie stopień degeneracji na tym odcinku wynosi  $8s(s + 1) + 2s_0$  (por. [48, 49]).

Jeszcze wyraźniejszy wzrost degeneracji obserwujemy w punktach wspólnych dla trzech linii krytycznych, czyli dla  $\alpha = s_0/s$ ,  $\beta = 0$  oraz  $\alpha = 0$ ,  $\beta = s_0/s$ . Oczywiście energia ma wartość  $-2s_0s$ , a dla pierwszego z tych punktów funkcja energii dla dowolnej konfiguracji  $\boldsymbol{\mu}$  ma postać

$$E_{\boldsymbol{\mu}} = (m_1 m_2 + m_3 m_4)s_0/s + \varepsilon m_0 M_{\text{Rec.}} \quad (3.8)$$

Jeżeli  $m_1 = m_4 = s$  oraz  $m_0 = -\varepsilon s_0$ , to z powyższego równania  $E_{\boldsymbol{\mu}} = -2s_0s$  dla dowolnych wartości rzutów  $m_2$  i  $m_3$ . Do wyznaczenia liczby konfiguracji należy uwzględnić wcześniej uwzględnione przypadki. Np. dla  $s = 1$  są tylko trzy nowe konfiguracje:  $|s_0 1, 0, 0, 1\rangle$ ,  $|s_0 1, 0, -1, 1\rangle$ , oraz  $|s_0 1, -1, 0, 1\rangle$ . Tyle samo nowych konfiguracji otrzymamy dla  $m_2 = m_3 = s = 1$ , zatem łącznie mamy sześć dodatkowych konfiguracji w punkcie „trójkrytycznym” o współrzędnych  $(s_0/s, 0)$ .

Region oznaczony na Rys. 3.1 szarym kolorem, to poszukiwany zakres trzeciego typu frustracji, czyli „zamrożenie” konfiguracji F:F, pomimo występowania oddziaływań konkurujących. Dopiero odpowiednio silne sprzężenia powodują, że wiązania AFM mogą być usatysfakcjonowane i układ znajdzie się w jednym z podregionów obszaru C (drugi typ frustracji), gdzie obserwujemy wzrost degeneracji. Podobnie jak we wcześniej badanych układach (homogenicznych i/lub z jednym parametrem  $\alpha$ ) obserwujemy znaczny wzrost degeneracji na liniach krytycznych, szczególnie na granicy obszarów F:F oraz AF:AF oraz punktach trójkrytycznych. Należy podkreślić, że zgodnie z oczekiwaniami otrzymany diagram jest symetryczny względem prostej  $\beta = \alpha$ .

<sup>1</sup>Rzut  $m_0 = -s$  jest uwzględniony przez trywialną degenerację magnetyczną. Dla pozostałych rzutów bierzemy pod uwagę tylko jedną z dwóch możliwych konfiguracji AFM, co także odpowiada trywialnej degeneracji magnetycznej.

### 3.1.2 Centrowane $(2n)$ -kąty dla $n > 2$

Rozwiązania dla większych układów są w zasadzie jakościowo identyczne z obrazem otrzymanym w najprostszym przypadku  $n = 2$ . Dotyczy to między innymi granic obszarów, gdyż rozwiązywane równania zawsze można podzielić przez  $n$  (por. wyniki dla układu klasycznego [40]). We wszystkich obszarach mamy taką samą degenerację, jak dla prostoką, natomiast wzrasta ona wyraźnie na wszystkich liniach granicznych, zatem także w punktach trójkrytycznych.

Istotną różnicę jakościową obserwujemy, gdy porównamy wyniki dla parzystych i nieparzystych liczb  $n$  (zgodnie konwencją przyjętą w §2.2 liczba wierzchołków jest zawsze parzysta i wynosi  $2n$ ). W pierwszym przypadku powyższy krótki opis jest całkowicie poprawny, natomiast dla liczb nieparzystych (czyli dla liczby wierzchołków niepodzielnej przez 4) musimy dokładniej przeanalizować obszary AF:F oraz F:AF. Przekroczenie przez całość  $\alpha$  wartości krytycznej powoduje, że pary  $(2i - 1, 2i)$  będą preferować ustawienie AFM ale pary  $(2i, 2i + 1)$  powinny zostać w konfiguracji FM. Taka konfiguracja jest możliwa, gdy każda czwórka  $(m_{2i-1}, m_{2i}, m_{2i+1}, m_{2i+2})$  ma postać  $(s, -s, -s, s)$ . Sytuacja taka jest niemożliwa, gdy liczba  $2n$  nie jest podzielna przez 4. Jeżeli zaczniemy od  $m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 = s$ , to  $m_{2n-1} = -m_{2n} = s$  i para  $(m_{2n}, m_1)$  będzie antyrównoległa przy ferromagnetycznej całości wymiany  $J_{2n,1}$ . Ponieważ ten efekt może dotyczyć każdego wiązania FM, zatem wzrośnie degeneracja. Takie konfiguracje, w liczbie  $n(2s_0 + 1)$ , będą prowadziły do najniższej energii dla słabych oddziaływań ferromagnetycznych (małe  $|\beta|$ ). Przy wystarczająco silnym sprzężeniu  $\beta$  układ będzie preferował ustawienie, w którym usatysfakcjonowane będą wiązania  $(2i, 2i + 1)$ . Może to być zrealizowane, gdy w powyżej analizowanej konfiguracji przyjmiemy  $m_{2n-1} = m_{2n} = s$ . Takie rozwiązanie ma dwie istotne konsekwencje. Po pierwsze,  $M_{\text{Poly}} = \sum_{j=1}^{2n} m_j = 2s \neq 0$ , zatem minimalizacja energii wymaga  $|m_0| = s_0$ . Z tego faktu wynika drugi efekt: znosząca jest degeneracja  $2s_0 + 1$  wynikająca z dowolności rzutu  $m_0$  dla  $M_{\text{Poly}} = 0$ , ale pojawia się  $n$ -krotna degeneracja wynikająca z możliwości wyboru pary  $(2i - 1, 2i)$ , dla której  $m_{2i-1} = m_{2i}$ , pomimo antyferromagnetycznego sprzężenia  $\alpha > 0$ .

W ostatnio omawianej konfiguracji usatysfakcjonowanych jest  $n$  par  $(2i, 2i + 1)$  oraz  $n - 1$  par  $(2i - 1, 2i)$ . Energia takiej konfiguracji wynosi zatem ( $m_0 = \varepsilon s_0$ )

$$E_{\text{AF1:F}} = -n s^2(\alpha - \beta) + 2s(s\alpha - s_0). \quad (3.9)$$

Wcześniej dyskutowana konfiguracja ma energię

$$E_{\text{AF2:F}} = -n s^2(\alpha - \beta) - 2s^2\beta. \quad (3.10)$$

Linie krytyczne pomiędzy obszarami F:F i AF1:F oraz AF:AF i AF2:F są takie same jak uprzednio, czyli jest to półprosta  $\alpha_c = s_0/s$  dla  $\beta \leq 0$  oraz półprosta  $\beta = 0$  dla  $\alpha \geq \alpha_c$ . Pojawia się natomiast nowa linia krytyczna pomiędzy obszarami AF1:F i AF2:F. Po porównaniu równań (3.9) oraz (3.10) otrzymujemy, że jest to prosta o równaniu  $\alpha + \beta = s_0/s$  [por. (3.7)]. Degeneracja na tej linii krytycznej jest wyższa niż suma degeneracji w sąsiadujących obszarach, zatem mamy dodatkowe konfiguracje o tej samej energii.

### 3.2 Wielokąty foremne: naprzemienne sprzężenia drugich sąsiadów

Na podstawie wzoru (2.4) funkcja energii  $E_{\mu}$  dla konfiguracji  $\mu = |m_1 m_2 \dots m_{2n}\rangle$  ma postać

$$E_{\mu} = \varepsilon \sum_{j=1}^{2n} m_j m_{j+1} + \alpha \sum_{i=1}^n m_{2i-1} m_{2i+1} + \beta \sum_{i=1}^n m_{2i} m_{2i+2}, \quad (3.11)$$

gdzie  $2n + \ell \equiv \ell$ ,  $\ell = 1, 2$ . Podobnie jak w poprzedniej części można rozpatrywać niezależnie uporządkowanie obu podstaw antygraniastosłupa (obu  $n$ -kątownych foremnych). Wyroznione zatem są cztery obszary:

1. F:F dla  $\alpha, \beta < 0$  (brak oddziaływań konkurujących);
2. AF:F dla  $\alpha > 0$  i  $\beta < 0$ ;
3. F:AF dla  $\alpha < 0$  i  $\beta > 0$ ;
4. AF:AF dla  $\alpha, \beta > 0$ .

W trzech ostatnich przypadkach zakładamy, że antyferromagnetyczne sprzężenia są na tyle silne, że wymuszają uporządkowanie AFM w odpowiednim  $n$ -kącie.

Przy uporządkowaniu ferromagnetycznym obu podstaw wzajemna relacja rzutów o indeksach nieparzystych i parzystych jest określona przez znak parametru  $\varepsilon$  i konfiguracją o najniższej energii będzie

$$|s, -\varepsilon s', s, -\varepsilon s', \dots, s, -\varepsilon s'\rangle$$

o energii

$$E_{\text{F:F}} = n(\alpha s^2 + \beta (s')^2 - 2s s'). \quad (3.12)$$

Dla dowolnego  $1 \leq j \leq 2n$  w wzorze (3.11) występuje składnik  $\varepsilon m_j(m_{j-1} + m_{j+1})$ , zatem dla antyferromagnetycznego uporządkowania co najmniej jednej z podstaw znak parametru  $\varepsilon$  nie ma znaczenia. Przyjmując, że dla uporządkowań AFM mamy

$$m_{2i-1} = -(-1)^i s \quad \text{oraz} \quad m_{2i} = -(-1)^i s'$$

otrzymamy następujące energie

$$E_{\text{AF:F}} = -n(\alpha s^2 - \beta (s')^2), \quad (3.13)$$

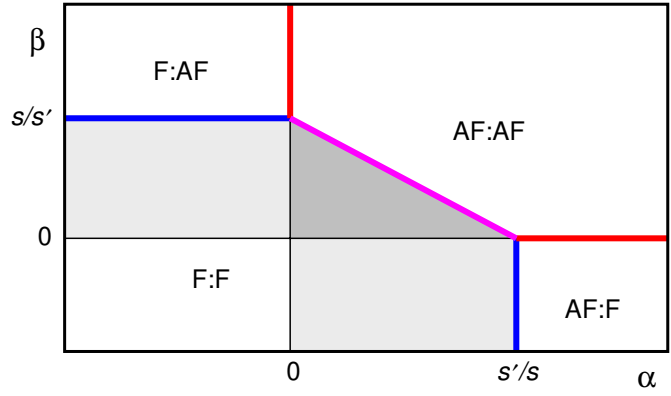
$$E_{\text{F:AF}} = n(\alpha s^2 - \beta (s')^2), \quad (3.14)$$

$$E_{\text{AF:AF}} = -n(\alpha s^2 + \beta (s')^2). \quad (3.15)$$

Zmiana znaków w jednej z podstaw (np. podstawienie  $m_{2i} = (-1)^i s'$ ) nie zmienia energii, zatem w każdym z tych przypadków mamy dwukrotną degenerację. Rozwiązując odpowiednie równania znajdujemy linie krytyczne (por. Rys. 3.2)



Rysunek 3.2: Diagram fazowy dla wielokąta foremnego z naprzemiennymi sprzężeniami drugich sąsiadów; liczby spinowe  $s$  oraz  $s'$  odpowiadają wierzchołkom o, odpowiednio, nieparzystych i parzystych indeksach.



Granicą pomiędzy obszarami F:F i AF:F jest pionowa niebieska półprosta dla  $\beta \leq 0$  i

$$\alpha_c = s'/s. \quad (3.16)$$

Analogicznie, granicą pomiędzy obszarami F:F oraz F:AF jest pozioma niebieska półprosta dla  $\alpha \leq 0$  oraz

$$\beta_c = s/s'. \quad (3.17)$$

Czerwone półproste zaczynają się w punkcie „trójkrytycznym”  $(\alpha_c, 0)$  oraz  $(0, \beta_c)$  i oddzielają obszar AF:AF od obszaru AF:F oraz, odpowiednio, F:AF. Granicą pomiędzy obszarami F:F i AF:AF jest (purpurowy) odcinek prostej o równaniu

$$s^2\alpha + (s')^2\beta = s s'. \quad (3.18)$$

Dla układu homeogenicznego ( $s' = s$ ) z jednym parametrem ( $\alpha = \beta$ ) odtwarzana jest znana wartość krytyczna  $\alpha_c = 1/2$  (por. [48,66]). W porównaniu do wyników poprzedniej części widzimy, że diagram nie jest symetryczny względem prostej  $\beta = \alpha$  dla  $s' \neq s$ . Nie ma także dodatkowych regionów (i linii krytycznych) w obszarach AF:F oraz F:AF dla parzystych liczb  $n$ .

Degeneracja na liniach krytycznych jest łatwa do wyznaczenia dla wszystkich półprostych. Na przykład dla granicy pomiędzy obszarami AF:F i AF:AF mamy  $\beta = 0$  oraz antyferromagnetyczne uporządkowanie spinów o indeksach nieparzystych. Ponieważ konfiguracja spinów o indeksach parzystych jest dowolna, zatem całkowity stopień degeneracji wynosi  $(2s' + 1)^n$ . Podobnie dla drugiej czerwonej półprostej mamy degenerację  $(2s + 1)^n$ .

Wstawiając do równania (3.11) krytyczną wartość parametru  $\alpha$  oraz uwzględniając ferromagnetyczne uporządkowanie rzutów o indeksach parzystych ( $\beta < 0$ ) otrzymamy

$$E_\mu = 2\epsilon s' \sum_{i=1}^n m_{2i-1} + \frac{s'}{s} \sum_{i=1}^n m_{2i-1} m_{2i+1} + n\beta (s')^2. \quad (3.19)$$

Z drugiej strony wstawiając wartość  $\alpha = s'/s$  do wzoru (3.12) lub (3.13) mamy

$$E_{\text{AF:F}}(\alpha = s'/s) = -n s s' + n\beta (s')^2. \quad (3.20)$$



Rzuty  $m_{2i-1}$ ,  $1 \leq i \leq n$ , muszą zatem spełniać równanie

$$2\epsilon s \sum_{i=1}^n m_{2i-1} + \sum_{i=1}^n m_{2i-1} m_{2i+1} = -n s^2. \quad (3.21)$$

Skorzystamy z tego, że  $n = 2q$  i zmodyfikujemy lewą stronę tego równania:

$$2\epsilon s \sum_{k=1}^q m_{4k-3} + 2\epsilon s \sum_{k=1}^q m_{4k-1} + \sum_{k=1}^q m_{4k-1} (m_{4k-3} + m_{4k+1}) = -n s^2.$$

Podstawiając  $m_{4k-3} = -\epsilon s$ ,  $1 \leq k \leq q$  otrzymujemy

$$-n s^2 + 2\epsilon s \sum_{k=1}^q m_{4k-1} - 2\epsilon s \sum_{k=1}^q m_{4k-1} = -n s^2,$$

co jest tożsamością dla dowolnych wartości rzutów  $m_{4k-1}$ ,  $1 \leq k \leq q$ . Mamy zatem  $(2s + 1)^q$  takich konfiguracji. Przyjmując dla odmiany  $m_{4k-1} = -\epsilon s$ ,  $1 \leq k \leq q$ , otrzymamy drugi zbiór  $(2s + 1)^2$  konfiguracji, jednak całkowicie ferromagnetyczne uporządkowanie  $m_{2i-1} = -\epsilon s$ ,  $1 \leq i \leq n$  wystąpi w obu przypadkach, zatem ostatecznie mamy  $2(2s + 1)^2 - 1$  różnych konfiguracji. Wyczerpuje to wszystkie możliwości dla  $n = 4$ , ale dla większych układów mamy więcej rozwiązań równania (3.21). Sytuacja jest jeszcze bardziej złożona na granicy obszarów F:F i AF:AF oraz w punktach trójkrytycznych. Ponieważ wyznaczanie degeneracji nie jest głównym zadaniem niniejszej rozprawy, zatem ograniczymy się do stwierdzenia, że dla tych wartości parametrów degeneracja jest bardzo wysoka.

### 3.3 Podsumowanie

Przedstawione wyniki wskazują na podstawowe cechy badanych układów w ramach modelu Isinga. W obu przypadkach występują cztery podstawowe obszary (F:F, AF:F, F:AF, AF:AF), przy czym pierwszy z nich obejmuje także region, w którym występują oddziaływania konkurujące (trzeci typ frustracji). Otrzymane digramy fazowe są bardzo proste, gdyż dla odpowiednio silnych sprzężeń AFM dany podukład przechodzi bezpośrednio z konfiguracji ferromagnetycznej do antyferromagnetycznej. Wyniki otrzymane wcześniej dla układów z jednym parametrem  $\alpha$  sugerują, że wartości krytyczne otrzymane w modelu Isinga są górnym ograniczeniem pierwszych wartości krytycznych w układach klasycznych i kwantowych.

# Rozdział 4

## Układy kwantowe

Wszystkie, poza jednym, układy były zbadane z wykorzystaniem programu *clique*, który wykorzystuje zaawansowane algorytmy z zakresu algebry liniowej [75]. Poniżej będą zatem przedstawione modelowe hamiltoniany oraz najważniejsze wyniki, głównie w postaci wykresów.

### 4.1 Centrowane wielokąty

Zacznijmy od przypomnienia hamiltonianu takich układów, który był podany w § 2.2,

$$\mathcal{H}_{\text{CP}} = \varepsilon \mathbf{s}_0 \cdot \sum_{j=1}^{2n} \mathbf{s}_j + \alpha \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_{2i-1} \cdot \mathbf{s}_{2i} + \beta \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_{2i} \cdot \mathbf{s}_{2i+1}, \quad 2n + 1 \equiv 1, \quad (4.1)$$

przy czym liczby spinowe  $s_0$  oraz  $s_j = s$  mogą być różne. Ponieważ można zamienić rolami parametry  $\alpha$  i  $\beta$ , zatem wystarczające jest badanie półpłaszczyzny  $\beta \geq \alpha$ , chociaż nie zawsze ten fakt był wykorzystywany. Program uwzględnia tylko jedną dwukrotną operację symetrii, zatem określenia *symetryczny* oraz *antysymetryczny* odnoszą się do zachowania stanu przy odbiciu

$$Rj = (2n + 1) - j, \quad \text{dla } 1 \leq j \leq 2n, \quad (4.2)$$

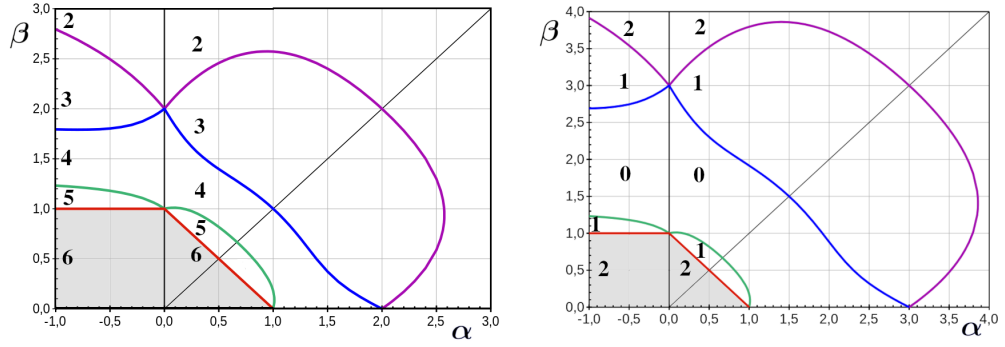
albowiem jest to operacja symetrii zarówno dla nieparzystych, jak i parzystych liczb  $n$ . Nie jest zatem wykorzystane pełna symetria w drugim przypadku, gdy elementem symetrii układu jest także, między innymi, obrót o  $\pi$

$$R'j = j + n \pmod{2n}, \quad \text{dla } 1 \leq j \leq 2n. \quad (4.3)$$

Jeżeli w wynikach występował dwukrotnie zdegenerowany poziom podstawowy,<sup>1</sup> to tę samą energię miały dwa stany o tej samej liczbie spinowej  $S$ , ale różnych symetriach.

---

<sup>1</sup>Magnetyczna degeneracja  $(2S + 1)$ -stanowego multipletu o całkowitej liczbie spinowej  $S$  jest pomijana.



Rysunek 4.1: Diagram fazowy dla centrowanego prostokąta ( $s_0 = 2$ ,  $s = 1$ ) w przypadku ferro- (po lewej) oraz antyferromagnetycznego (po prawej) sprzężenia ze spinem centralnym. Liczby oznaczają wartość całkowitego spinu. W zacieniowanych obszarach GS jest identyczny ze stanem bez oddziaływań konkurujących.

Oznacza to *de facto*, że ten poziom energetyczny jest związany z dwuwymiarową reprezentacją grupy dwuściennej  $D_n$  (por. [74, 76]). W miarę możliwości prowadzono obliczenia dla obu wartości  $\varepsilon = \pm 1$ .

W regionie bez oddziaływań konkurujących,  $\alpha, \beta < 0$ , spiny w wierzchołkach wielokąta są uporządkowane ferromagnetycznie, zatem ich spin wypadkowy to

$$S_{\text{poly,FM}} = 2ns, \quad (4.4)$$

a stanem podstawowym jest całkowicie symetryczny stan ze spinem całkowitym

$$S_F = \begin{cases} S_{\text{poly,FM}} + s_0, & \text{dla } \varepsilon = -1, \\ |S_{\text{poly,FM}} - s_0|, & \text{dla } \varepsilon = +1. \end{cases} \quad (4.5)$$

Zwiększanie wartości jednego lub obu parametrów, a w szczególności przejście do obszaru oddziaływań AFM, powoduje stopniowe zmniejszanie wypadkowego spinu układu i wystąpienie odpowiedniej sekwencji:

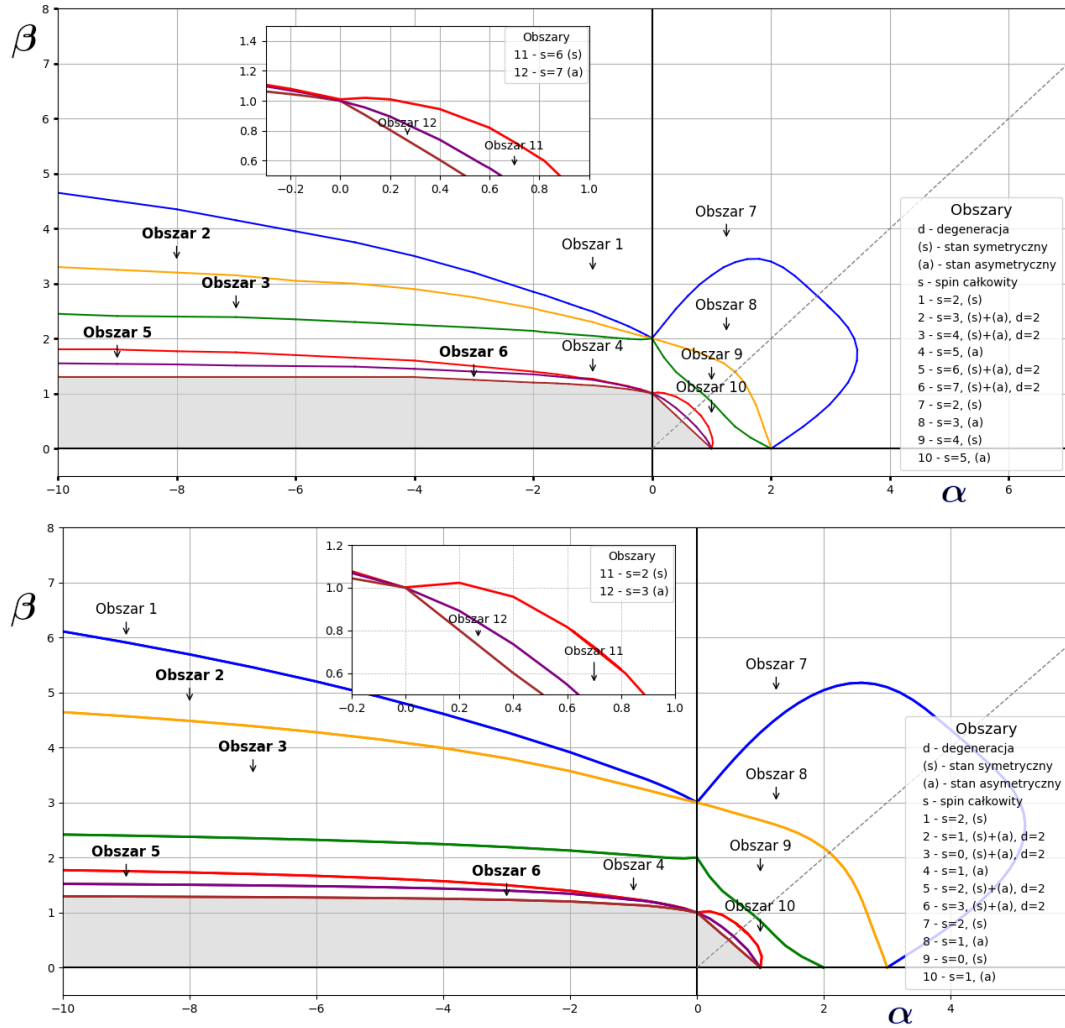
$$2ns + s_0, (2ns - 1) + s_0, \dots, 1 + s_0, s_0 \quad (4.6)$$

dla  $\varepsilon = -1$  oraz

$$2ns - s_0, (2ns - 1) - s_0, \dots, \left\{ \begin{array}{c} 3/2, 1/2, 1/2, 3/2 \\ 2, 1, 0, 1, 2 \end{array} \right\}, \dots, s_0 - 1, s_0 \quad (4.7)$$

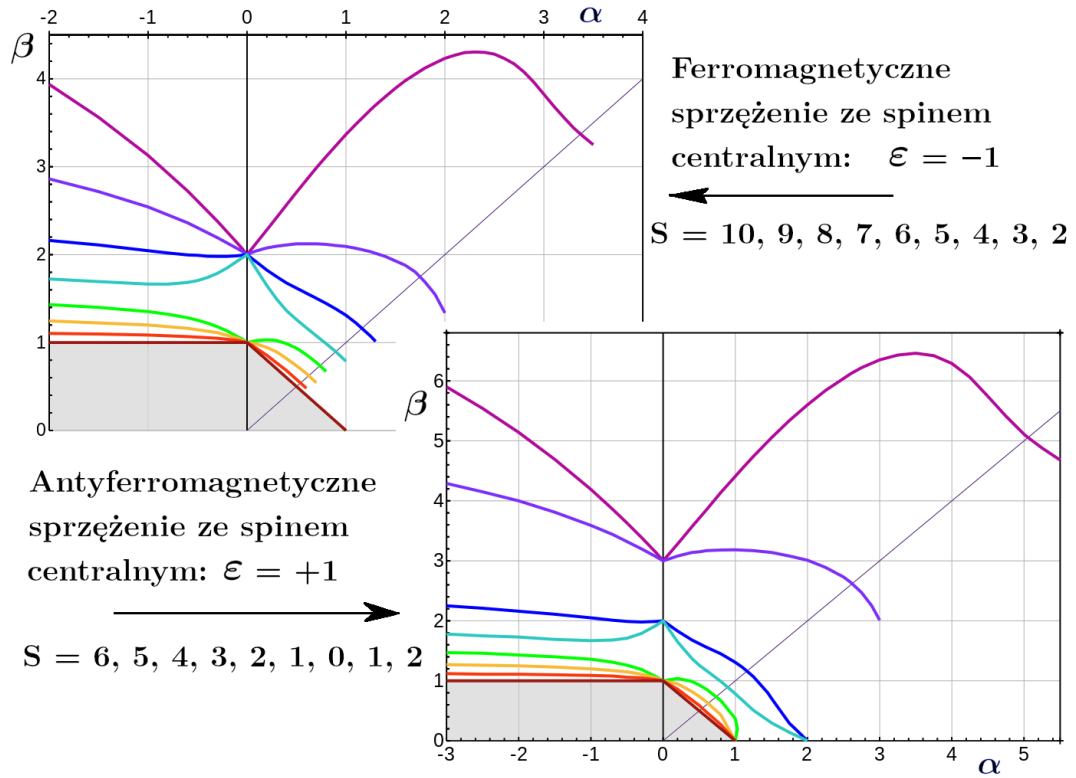
dla  $\varepsilon = +1$ ; górny wiersz odpowiada połówkowej a dolny całkowitej liczbie spinowej  $s_0$ . Zmianie wartości spinu całkowitego towarzyszy zmiana symetrii (por. [30]), zatem dwa poziomy o  $S = 1/2$  mają różną symetrię i mogą być rozróżnione.

Poniżej przedstawione są diagramy uzyskane dla  $n = 2, 3$  i  $4$ . We wszystkich przypadkach  $s_0 = 2$  oraz  $s = 1$ , zatem maksymalny spin całkowity wynosi zawsze  $2(n+1)$ .



Rysunek 4.2: Diagram fazowy dla centrowanego sześciokąta ( $s_0 = 2$ ,  $s = 1$ ) w przypadku ferro- (u góry) oraz antyferromagnetycznego (na dole) sprzężenia ze spinem centralnym. W zacieniowanych obszarach GS jest identyczny ze stanem bez oddziaływań konkurujących.

Jeśli  $n$  jest parzyste, to pierwsza linia krytyczna jest zbudowana z dwóch półprostych ( $\beta = \beta_c$  dla  $\alpha \leq 0$  oraz  $\alpha = \alpha_c$  dla  $\beta < 0$ ) oraz łączącego je odcinka w obszarze  $\alpha, \beta > 0$ . Ponieważ  $\alpha_c = \beta_c = s_0/(2s)$ , zatem odcinek ten jest fragmentem prostej o równaniu  $\alpha + \beta = s_0/(2s)$ . Dla nieparzystej liczby  $n$  te półproste zastąpione są krzywymi. W tym przypadku występuje istotna różnica w zachowaniu dla  $\alpha < 0$  i  $\alpha > 0$  (przy  $\beta > 0$ ). Dla  $\alpha < 0$  pewne stany podstawowe są dwukrotnie zdegenerowane (związane są dwuwymiarową reprezentacją nieprzywiedlną grupy  $D_n$ ), natomiast dla  $\alpha > 0$  nie ma nietrywialnej degeneracji poza liniami krytycznymi (por. Rys. 4.2). Jest to charakterystyczna dla układu kwantowego reakcja na brak możliwości utworzenia takiej konfiguracji, która jednocześnie satysfakcjonowałaby wiązania ferromagnetyczne ( $\alpha < 0$ ) oraz antyferromagnetyczne ( $\beta > 0$ ). Problem ten był omówiony w § 3.1.2 w przypadku modelu Isinga i wystąpi także w układach klasycznych (por. § 5.2).



Rysunek 4.3: Diagram fazy dla centrowanego ośmiokąta ( $s_0 = 2$ ,  $s = 1$ ). W zaciemnionych obszarach GS jest identyczny ze stanem bez oddziaływań konkurujących.

Wszystkie krzywe zbiegają się w dwóch ( $\varepsilon = -1$ ) albo trzech ( $\varepsilon = +1$ ) punktach na osiach. Jak widać, te wartości nie zależą od rozmiaru układu, zatem muszą być związane z liczbami spinowymi (dokładniej, ze stosunkiem  $s_0/s$ ). Liczba tych punktów jest jedyną różnicą jakościową pomiędzy przypadkami  $\varepsilon = -1$  i  $\varepsilon = +1$ . Różnicą ilościową jest przesunięcie dwóch najwyższych krzywych — to właśnie te krzywe zbiegają się w punkcie  $(0,3)$  i, symetrycznie, w punkcie  $(3,0)$ . To przesunięcie można także zaobserwować w układach o pełnej symetrii (czyli dla  $\beta = \alpha$ ). Na przykład dla  $n = 4$  wartości krytyczne parametru  $\alpha$  to (por. Rys. 4.3)

$$0,500, \quad 0,540, \quad 0,622, \quad 0,735, \quad 0,894, \quad 1,162, \quad 1,744, \quad 3,370,$$

dla  $\varepsilon = -1$  oraz

$$0,500, \quad 0,540, \quad 0,622, \quad 0,735, \quad 0,894, \quad 1,162, \quad 2,616, \quad 5,054$$

dla  $\varepsilon = +1$ . W obu przypadkach pierwszym punktem krytycznym jest uniwersalna wartość  $\alpha_c = s_0/(4s)$  (por. [12, 33, 40, 62]).

Można stwierdzić, że zdecydowana większość efektów można było intuicyjnie przewidzieć, chociaż występowanie punktów o wysokiej degeneracji dla  $\alpha = 0$  oraz, odpowiednio, dla  $\beta = 0$  nie jest oczywiste. Pewnym zaskoczeniem jest zachowanie się

niektórych linii granicznych w obszarze  $\alpha, \beta > 0$ . Można było oczekiwać, że wszystkie linie graniczne traktowane jako funkcje  $\beta_c(\alpha)$  będą funkcjami malejącymi, gdyż wzrost całki antyferromagnetycznej  $\alpha$  (przy ustalonym parametrze  $\beta$ ) będzie prowadził do takiej samej sekwencji (lub jej części), jak w drugiej czy czwartej ćwiartce. Natomiast w kilku przypadkach ta sekwencja jest zaburzona. Na przykład dla  $\varepsilon = -1$  linia krytyczna pomiędzy obszarami  $S = 4$  i  $S = 3$  ma maksimum ok. 2,123 dla  $\alpha \approx 0,6$ . Poruszając się po linii  $\beta = \beta_0$ , gdzie  $2,0 < \beta_0 < 2,123$ , sekwencja całkowitych liczb spinowych (dla  $\alpha > 0$ ) ma postać: 2, 3, 4, 3, 2, przy czym ten ostatni stan będzie osiągnięty dopiero dla  $\alpha > 4,2$ . Prawdopodobnie jest to związane ze sprzężeniem ze spinem centralnym, ale tę hipotezę należy zweryfikować przeprowadzając bardziej szczegółową analizę stanów, co wykracza poza zakres tej rozprawy.

## 4.2 Alternujące sprzężenia drugich sąsiadów w koncentrycznych wielokątach foremnych

### 4.2.1 Czworoscian albo romb

W omawianych powyżej układach nawet najmniejszy układ wymagał numerycznego rozwiązania odpowiedniego zagadnienia własnego. Najmniejszym wielokątem o parzystej liczbie boków jest kwadrat, zatem najmniejszy badany układ powinien być zbudowany z ośmiu spinów. Prosty techniczny chwyt pozwala nam badać dwa razy mniejszy układ. Wspomniany trik polega na rozpisaniu wzoru (2.4) dla  $n = 2$ :

$$\mathcal{H}_{\text{RP}} = \varepsilon(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_3) \cdot (\mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_4) + \alpha(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_3 \cdot \mathbf{s}_1) + \beta(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_4 + \mathbf{s}_4 \cdot \mathbf{s}_2).$$

Wystarczy zatem zamienić  $\alpha$  na  $2\alpha$  oraz  $\beta$  na  $2\beta$  i włączyć do rozważań antygraniastosłup, którego podstawami są „foremne dwuboki” (por. Rys. 4.4). W tym przypadku hamiltonian Heisenberga można zapisać jako szczególny przypadek modelu podsieciowego [77, 78]

$$\mathcal{H}_{\text{Tetra}} = \varepsilon \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + 2(\alpha \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_3 + \beta \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_4), \quad (4.8)$$

gdzie

$$\mathbf{S}_A = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_3, \quad \mathbf{S}_B = \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_4, \quad (4.9)$$

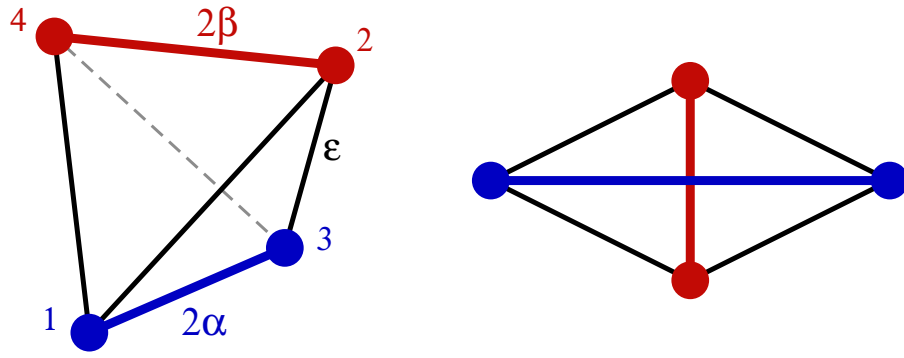
a spin całkowity układu to  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$ .

Dla dowolnych dwóch spinów, na przykład  $\mathbf{s}_i$  oraz  $\mathbf{s}_j$ , zachodzi

$$\boldsymbol{\sigma}^2 = \mathbf{s}_i^2 + \mathbf{s}_j^2 + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j, \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j,$$

zatem każdy iloczyn skalarny dwóch spinów,  $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ , można zastąpić przez

$$\frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}^2 - \mathbf{s}_i^2 - \mathbf{s}_j^2) = \frac{1}{2}(\sigma(\sigma + 1) - s_i(s_i + 1) - s_j(s_j + 1)) \hat{\mathbb{I}},$$



Rysunek 4.4: Naprzemienne sprzężenia drugich sąsiadów dla czterech spinów umieszczonych w wierzchołkach (nieforemnego) czworokąta (po lewej) oraz rombu z przekątnymi (po prawej). W ogólnym przypadku liczby spinowe  $s_1 = s_3 = s$  oraz  $s_2 = s_4 = s'$  mogą być różne; całki wymiany: czarne  $-J_{0j} = \varepsilon$ , niebieska  $-J_{13} = 2\alpha$ , czerwona  $-J_{24} = 2\beta$ .

gdzie  $\sigma$ ,  $s_i$  oraz  $s_j$  są odpowiednimi liczbami kwantowymi, a  $\hat{\mathbb{I}}$  jest operatorem jednostkowym. Interesujące nas poziomy energetyczne będą zatem oznaczane przez trójki  $(S, S_A, S_B)$ , a energie są określone jako

$$E(S, S_A, S_B) = \frac{\varepsilon}{2} E_{AB} + \alpha E_A + \beta E_B. \quad (4.10)$$

Powyższe człony są wyliczane jako

$$E_{AB} = S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1), \quad (4.11a)$$

$$E_A = S_A(S_A+1) - 2s(s+1), \quad (4.11b)$$

$$E_B = S_B(S_B+1) - 2s'(s'+1). \quad (4.11c)$$

Liczby spinowe  $S$ ,  $S_A$ , and  $S_B$  spełniają ograniczenia

$$|S_A - S_B| \leq S \leq S_A + S_B, \quad (4.12a)$$

$$0 \leq S_A \leq 2s, \quad 0 \leq S_B \leq 2s', \quad (4.12b)$$

gdzie  $s = s_1 + s_3$ , a  $s' = s_2 = s_4$  (por. Rys. 4.4).

Obecność oddziaływań konkurujących (dla  $\alpha > 0$  lub  $\beta > 0$ ) przejawia się w rozbieżnych wymaganiach dotyczących liczb spinowych  $S_A$  and  $S_B$ . Równanie (4.11b) dla  $\alpha > 0$  (albo (4.11c) dla  $\beta > 0$ ) preferuje małe wartości  $S_A$  ( $S_A = 0$  jest optymalne), ale to nie jest korzystne dla minimalizacji  $E_{AB}$ : (i) jeśli  $\varepsilon = -1$ , to liczba spinowa  $S$  powinna być możliwie duża, co wymaga dużych wartości  $S_A$  i  $S_B$ ; (ii) jeśli  $\varepsilon = +1$ , to najmniejsza wartość  $E_{AB}$  jest osiągana, gdy obie liczby,  $S_A$  oraz  $S_B$ , są duże, ale  $S$  jest bliskie zeru.

Gdy oddziaływania konkurujące są nieobecne, czyli dla  $\alpha, \beta < 0$ , to obie podstawy (tutaj „dwuboki”) są uporządkowane ferromagnetycznie,  $S_A = 2s$ ,  $S_B = 2s'$  oraz

$S = |S_A - S_B|$  albo  $S = S_A + S_B$  dla  $\varepsilon = \pm 1$ . Niech  $\varepsilon = -1$ , jak w przypadku dyskutowany w pracy [13] dla  $n = 6, 10$ . Wtedy energia dana jest wzorem

$$E_-(2(s + s'), 2s, 2s') = 2(\alpha s^2 + \beta(s')^2 - 2ss'). \quad (4.13)$$

Pierwszym problemem jest określenie stanu podstawowego, gdy jeden z parametrów jest ujemny, (powiedzmy, że  $\alpha < 0$ ) a drugi rośnie od wartości ujemnych do dodatnich, co „włącza” oddziaływania konkurujące. Odpowiedź jest oczywista: Liczba spinowa  $S_A = 2s$  powinna być stała, a liczba spinowa  $S_B$  powinna maleć. Dla  $\varepsilon = -1$  mamy  $S = S_A + S_B$ , zatem energie  $E(2s + S_B, 2s, S_B)$  oraz  $E(2s + S_B - 1, 2s, S_B - 1)$  są identyczne, gdy

$$\beta = \beta_c(S_B) = \frac{s}{S_B}. \quad (4.14)$$

W ten sposób otrzymujemy dwa rosnące ciągi wartości krytycznych

$$(\alpha_c) = \left( \alpha_c(2s) = \frac{s'}{2s}, \frac{s'}{2s-1}, \dots, s' = \alpha_c(1) \right); \quad (4.15a)$$

$$(\beta_c) = \left( \beta_c(2s') = \frac{s}{2s'}, \frac{s}{2s'-1}, \dots, s = \beta_c(1) \right). \quad (4.15b)$$

Dla  $\alpha > \alpha_c(2s) = s'$ , gdy  $S_A = 0$  i  $S = S_B$ , energia stanu podstawowego to

$$E(S_B, 0, S_B) = -2\alpha s(s+1) + \beta E_B.$$

Dla  $\beta = 0$  ta energia nie zależy zatem od  $S_B$  i wszystkie poziomy  $(S_B, 0, S_B)$  mają taką samą energię. Analogiczna sytuacja zachodzi, gdy  $\beta > \beta_c(2s') = s$  i  $\alpha = 0$ : Wszystkie poziomy  $(S_A, S_A, 0)$  mają taką samą energię. Jednakże dla  $\beta > 0$  (dla  $\alpha > 0$ , odpowiednio) liczba spinowa  $S_B$  ( $S_A$ ) musi być taka, aby było osiągnięte minimum energii. Oczywiście zachodzi to dla całkowicie antyferromagnetycznej konfiguracji w każdej z podsatw, czyli dla  $S = S_A = S_B = 0$ .

Dla pośrednich wartości parametru  $\alpha$ , czyli dla  $0 < \alpha_c(2s) \leq \alpha \leq \alpha_c(1)$ , wzrost parametru  $\beta$  zawsze, dla pewnej wartości krytycznej  $\beta_c$ , prowadzi bezpośrednio do poziomu  $(0, 0, 0)$ . Pary krytycznych wartości  $(\alpha_c, \beta_c)$  muszą spełniać zależność

$$2\alpha_c s(2s+1) + \beta_c S_B(S_B+1) = 2s S_B \quad (4.16)$$

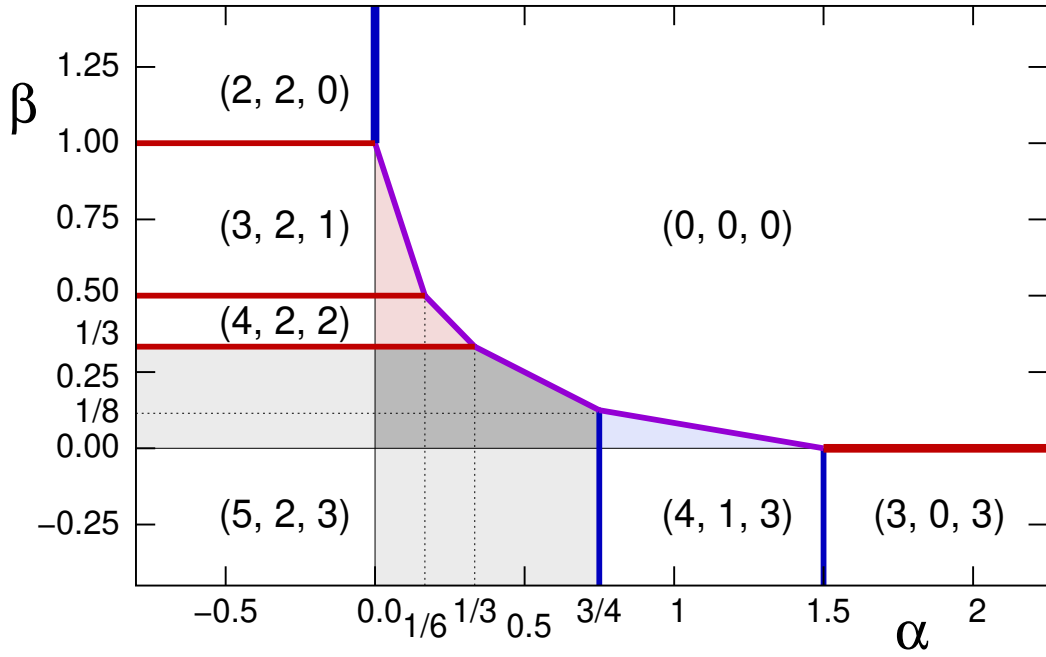
dla  $S_A = 2s$  i  $0 < S_B \leq 2s'$ . Na przykład dla  $S_B = 1$  to równanie określa prostą

$$\beta(\alpha) = s - \alpha s(2s+1),$$

która przecina oś  $\beta$  w punkcie krytycznym  $\beta_c(2s') = s$ . Linie krytyczne określone w równaniu (4.16) dla kolejnych wartości  $S_B$  oraz  $S_B - 1$  przecinają się w kolejnych punktach krytycznych [por. (4.14)]

$$\alpha = \frac{S_B - 1}{2(2s + 1)}, \quad \beta = \frac{s}{S_B} = \beta_c(S_B).$$





Rysunek 4.5: Diagram fazowy dla molekuly  $X_2Y_2$ , gdzie  $s_X = s = 1$ ,  $s_Y = s' = 3/2$ ,  $\varepsilon = -1$ ; poziomy o najniższej energii są oznaczone przez trójki  $(S, S_A, S_B)$ . Pionowe (niebieskie) i poziome (czerwone) linie oznaczają granice obszarów o różnych liczbach spinowych  $S_A$  ( $S_B$ , odpowiednio); na liniach pogrubionych (na półprostych) obserwujemy wysoką degenerację, gdyż dozwolone tam są wszystkie wartości liczby  $S_B$  (odpowiednio  $S_A$ ). W zacieniowanym obszarze mamy stan  $(0, 0, 0)$  mimo obecności oddziaływań konkurujących.

Analogiczne rozumowanie dla  $S_B = 2s'$  oraz  $0 < S_A \leq 2s$  definiuje proste

$$\alpha_c S_A(S_A + 1) + 2\beta_c s'(2s' + 1) = 2s' S_A. \quad (4.17)$$

Łatwo zauważyć, że dla  $S_A = 2s$  i  $S_B = 2s'$  oba równania określają tę samą prostą

$$\alpha s(2s + 1) + \beta s'(2s' + 1) = 2ss'. \quad (4.18)$$

Równanie to określa granicę (linię krytyczną) pomiędzy całkowicie ferromagnetycznym obszarem oznaczonym przez trójkę  $(2(s + s'), 2s, 2s')$  (w skrócie F:F), a regionem  $(0, 0, 0)$  (czyli AF:AF), w którym podstawy antygraniastosłupa (w tym przypadku są to „dwuboki”) są uporządkowane antyferromagnetycznie (por. Fig. 4.5). Taki układ stanów podstawowych potwierdza, że dla całki  $0 < \alpha < \alpha_c(2s) = s'/2s$ , układ z niewielką drugą całką,  $b \ll 1$ , może być rozpatrywany w ramach uproszczonego modelu, w którym  $\beta = 0$  (por. [13]). Z drugiej strony, gdy  $\alpha$  jest bliskie ostatniej wartości krytycznej  $\alpha_c(1) = s'$ , to nawet niewielkie zmiany wartości parametrów  $\alpha$  i/lub  $\beta$  mogą prowadzić do radykalnych zmian w stanie podstawowym układu.

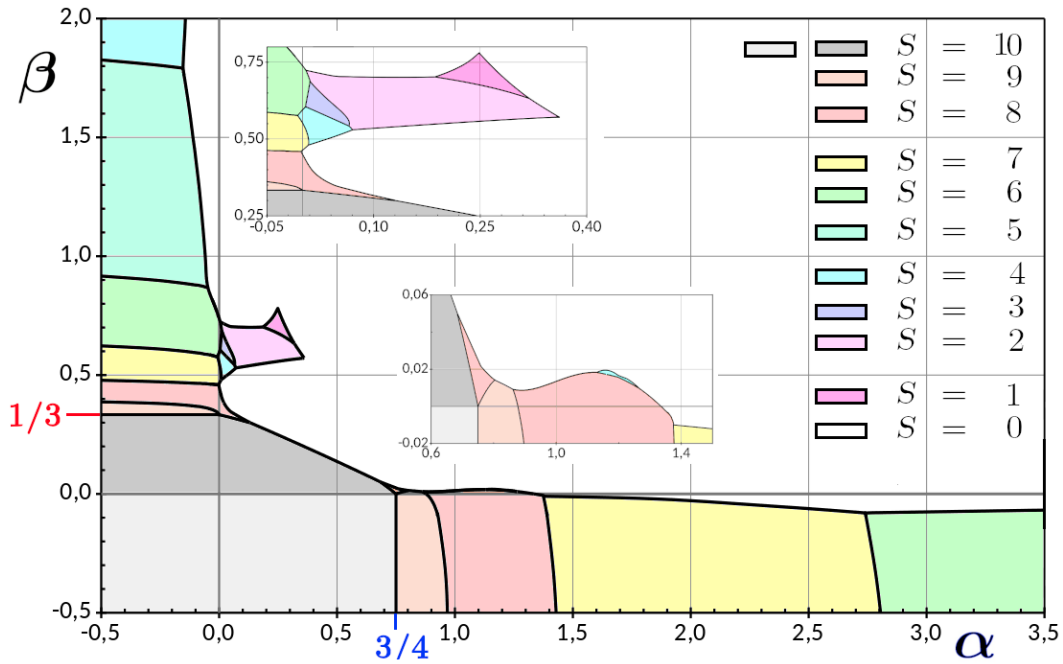
Trzeci typ frustracji wprowadzony w pracy [27] był analizowany z uwzględnieniem tylko jednego parametru (stosunku całek wymiany) [28, 30, 31, 33]. W rozważanym tutaj modelu, gdzie występują dwa niezależne parametry, można wprowadzić pewne

podtypy. W typie IIIa tylko jedna (z dwóch) całek wymiany prowadzi do oddziaływań konkurujących, ale trójka  $(S, S_A, S_B)$  pozostaje niezmienniona. Takie (prostokątne) obszary oznaczono jasnoszarym kolorem na Rys. 4.5. Gdy obecne są oba sprzężenia antyferromagnetyczne, ale GS jest nadal ferromagnetyczny, można powiedzieć, że obserwowany jest typ IIIb (ciemnoszary kolor na Rys. 4.5). Istnieją również dwa specjalne obszary (oznaczone jasnoczerwonym i jasnoniebieskim kolorem), gdy w obecności antyferromagnetycznych sprzężeń w jednym podukładzie (np.  $\beta > 0$ ) i pośrednich wartościach liczby spinowej  $0 < S_B < 2s'$  drugie sprzężenie „włącza” oddziaływania antyferromagnetyczne w drugiej podstawie, ale stan oznaczany trójką  $(2s+S_B, 2s, S_B)$  nie ulega zmianie. Jest to analogiczne zachowanie jak w ciemnoszarym obszarze, ale GS nie jest ferromagnetyczny.

### 4.2.2 Atygraniastosłup o kwadratowych podstawach

Większe układy typu  $X_n Y_n$  ( $n$  parzyste) okazały się niespodziewanie trudnym obiektem badań. W miarę pełna analiza została przeprowadzona dla jednego przypadku, w którym mamy te same liczby spinowe ( $s = 1, s' = 3/2$ ) oraz takie same sprzężenie między spinami z różnych podstaw ( $\varepsilon = -1$ ). Zachowanie w praktycznie całych ćwiartkach II–IV (czyli, gdy co najmniej jedna całka jest ferromagnetyczna) można uznać za standardowe. Dla  $\alpha < 0$  wartością krytyczną (niezależną od  $\alpha$ ) jest  $\beta_c = s'/(2s) = 1/3$ , a dla  $\beta < 0$  mamy  $\alpha_c = s/(2s') = 3/4$  (por. Rys. 4.5 oraz 4.6). Po przekroczeniu wartości krytycznych występują stany o malejących liczbach spinowych (i naprzemiennej symetrii) aż do wartości  $S = 4s$  dla  $\beta > 0$  oraz  $S = 4s'$  dla  $\alpha > 0$ . Kolejne linie krytyczna są krzywymi — wartości krytyczne stosunkowo wolno rosną, gdy całka sprzężenia ferromagnetycznego w drugiej podstawie wzrasta. Obserwujemy także natychmiastowe przejście od stanu w pełni ferromagnetycznego ( $S = 10$ ) do całkowicie antyferromagnetycznego uporządkowania obu podstaw ( $S = 0$ ), tak jak to było w poprzedniej części oraz w przypadku modelu Isinga (por. § 3.2).

Natomiast w pobliżu osi współrzędnych w płaszyźnie  $\alpha\beta$ , zaczynając od wartości zbliżonych do wartości krytycznych (czyli dla  $\alpha > 0,7$  w pobliżu  $\beta = 0,0$  oraz dla  $\beta > 0,3$  przy  $\alpha \approx 0,0$ ) zachowanie się układu jest „niestandardowe”. Przede wszystkim po raz pierwszy występuje układ, w którym całkowicie antyferromagnetyczny stan, zazwyczaj osiągnąć wyłącznie dla odpowiednio dużych  $\alpha, \beta > 0$ , pojawia się już dla pewnych wartości  $\alpha < 0$  (przy  $\beta > 0$ ) i analogicznie dla  $\beta < 0$  (przy  $\alpha > 0$ ). Przeprowadzone obliczenia dla dużych wartości  $\beta$  (odpowiednio, dla dużych wartości  $\alpha$ ) wyraźnie sugerują, że granica pomiędzy obszarami  $S = 4s$  ( $S = 4s'$ ) a obszarem  $S = 0$  dąży asymptotycznie do odpowiedniej osi, nigdy jej nie przekraczając. Z drugiej strony, stan ze spinem całkowitym  $S = 9 = 4(s + s') - 1$  bardzo szybko zanika „zdominowany” przez kolejny stan, w którym  $S = 8 = 4(s + s') - 2$  (por. powiększenia na Rys. 4.6). W przypadku omawianym powyżej modelu molekuły  $X_2 Y_2$  stany ze spinem całkowitym  $S = 4 = 2(s + s') - 1$  były stanem podstawowym także dla dużych wartości całek wymiany (np. aż  $\alpha = 1/3$ ; por. Rys. 4.5).



Rysunek 4.6: Diagram fazowy dla molekuly  $X_4Y_4$ , gdzie  $s_X = s = 1$ ,  $s_Y = s' = 3/2$ ,  $\varepsilon = -1$ . W ciemnoszarym regionie stanem podstawowym jest w pełni ferromagnetyczna konfiguracja ( $S = 4(1 + 3/2) = 10$ ), pomimo obecności oddziaływań konkurujących.

Najbardziej zaskakujące było jednak wystąpienie małego obszaru ze spinem  $S = 4$  w okolicy  $\alpha = 1,2$ ,  $\beta = 0,02$  oraz relatywnie dużego obszaru ze spinem  $S = 2$  dla  $0 < \alpha < 0,35$  i  $0,5 < \beta < 0,7$  (por. Rys. 4.6). W tym drugim przypadku występują także obszary ze spinem  $S = 1, 3, 4$ . Jedną z możliwości jest potraktowanie tego wyniku jako „artefaktu” wynikającego ze złożonych obliczeń numerycznych wykonywanych ze skończoną precyzją. Jednak ten sam program był stosowany w przypadku bardziej złożonych i wymagających znacznie dłuższych obliczeń układów i takie przypadki nie były zauważone. Poza tym wyniki uzyskane dla innych wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  wskazują, że wprowadzane dane były poprawne, a uzyskane wyniki odpowiadają rezultatom dla molekuly  $X_2Y_2$  oraz dla modelu Isinga. Należy zatem przyjąć, że otrzymane wyniki są poprawne i przeprowadzić dokładniejszą analizę w tych obszarach. Jest to dość ważny problem, gdyż wskazuje na bardzo dużą niestabilność układu w pobliżu tych wartości całek wymiany, zatem niewielka różnica w ich oszacowaniu będzie miała istotny wpływ na interpretację wyników eksperymentalnych.

### 4.3 Podsumowanie

Zgodnie z przewidywaniami analizowane układy wykazują w ściśle określonym zakresie parametrów „trzeci typ frustracji”, to znaczy, że pomimo obecności oddziaływań konkurencyjnych spin całkowity i symetria, są identyczne z tymi, gdy takie oddziaływania nie występują. Podobnie jak we wcześniej badanych układach obserwowujemy

(przynajmniej w pewnym zakresie parametrów) dobrze określoną sekwencję stanów stanów podstawowych o alternującej symetrii. Oczywiście w przypadku  $\alpha = \beta$  odzwierciane są znane właściwości układów jednorodnych.

W przypadku centrownych wielokątów widać także, że jeżeli liczba wierzchołków jest podzielna przez cztery, to granica obszaru z trzecim typem frustracji jest określona przez odcinki i półproste. W przeciwnym przypadku, podobnie jak w układach klasycznych i izingowskich, ta granica jest krzywą  $\beta(\alpha)$ . Co więcej, w sekwencji stanów podstawowych występują stany związane z dwuwymiarowymi reprezentacjami grupy  $D_n$ , a zatem dwukrotnie zdegenerowane. Niespodziewanym efektem było zachowanie pewnych granic pomiędzy sąsiednimi obszarami różniącymi się spinem całkowitym oraz symetrią. Analiza układów izingowskich oraz klasycznych wskazywała, że ze wzrostem sumy  $\alpha + \beta$  układ będzie przechodził do całkowicie antyferromagnetycznej konfiguracji spinów w wierzchołkach wielokąta. Okazało się, że dla  $\alpha, \beta > 0$  granica obszarów traktowana jako funkcja  $\beta_c(\alpha)$  jest (w pobliżu osi układu  $\alpha\beta$ ) funkcją rosnącą. Oznacza to, że zwiększenie wartości jednego z paramaterów (silniejsze sprzężenie AFM wybranych par) wymaga także wzmocnienia sprzężenia AFM pozostałych par, aby wszystkie spiny obwodowe osiągnęły całkowicie antyferromagnetyczną konfigurację. Należy przypuszczać, że jest to wynikiem sprzężenia ze spinem centralnym, które preferuje równoległą orientację spinów zewnętrznych. Jednakże taka interpretacja musi być zweryfikowana przez dokładną analizę stanu podstawowego w tych obszarach (np. średnich magnetyzacji lokalnych).

W większości badanych układów (także klasycznych) granice pierwszej ćwiartki układu współrzędnych, czyli półproste  $\alpha = 0$  oraz  $\beta = 0$ , były także granicami obszaru o całkowicie antyferromagnetycznym uprządkowaniu spinów. Badany układ koncentrycznych wielokątów (naprzemiennych sprzężeń drugich sąsiadów) łamie tę zasadę: stan podstawowy, w którym każdy podukład jest uporządkowany antyferromagnetycznie, a zatem spin całkowity ma także wartość  $S = 0$ , pojawia się również dla  $\alpha > 0$  i niewielkich ujemnych wartości drugiej całki wymiany. Oczywiście ten sam efekt obserwujemy w pobliżu drugiej osi ( $\beta > 0$ , niewielkie  $\alpha < 0$ ). Diagram fazowy jest bardzo złożony, szczególnie w pobliżu wspomnianych obszarów, i przez to wymaga bardzo dokładnej analizy. Obliczenia były prowadzone z wysoką precyzją, ale i tak nie można wykluczyć pominięcia pewnych niewielkich obszarów.

# Rozdział 5

## Granica klasyczna

### 5.1 Metody

W tym rozdziale zostaną krótko omówione podstawowe metody badania układów klasycznych wspomniane w § 2.3, a ich wykorzystanie będzie zilustrowane na najprostych nietrywialnych przykładach. Obie stosowane metody, IM oraz LVA, bazują na obserwacji, że dla ustalonej orientacji spinów  $\vec{s}_i$ ,  $i \neq j$ , lokalna energia  $E_j$  wybranego spinu  $\vec{s}_j$ ,  $1 \leq i, j \leq N$ , osiąga minimum, gdy spełniony jest warunek [por. (2.7)]

$$\sum_{i=1}^N J_{ij} \vec{s}_i + \kappa_j \vec{s}_j = \mathbf{0}, \quad \text{dla } \mathbb{R} \ni \kappa_j > 0; \quad (5.1)$$

z powodów szerzej omówionych przez H.-J. Schmidta [50] równanie to można nazwać równaniem stanu stacjonarnego (ang. *stationary state equation*, SSE).

W obu przypadkach pracujemy z wektorami unormowanymi, czyli  $\vec{s}_j \cdot \vec{s}_j = 1$  dla  $1 \leq j \leq N$ . Porównanie otrzymanych wyników z rezultatami uzyskanymi dla modelu Isinga lub układu kwantowego będzie możliwe, gdy wprowadzone zostaną odpowiednie długości wektorów (liczby spinowe). Ponieważ w badanych układach występują co najwyżej dwie różne liczby kwantowe  $s$  oraz  $s'$ , to w funkcji energii mogą wystąpić trzy typy sprzężeń

$$a_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j, \quad b_{ij} \vec{s}'_i \cdot \vec{s}'_j, \quad c_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}'_j,$$

gdzie unormowane wektory  $\vec{s}$  oraz  $\vec{s}'$  odpowiadają spinom o liczbach spinowych  $s$  oraz  $s'$  w odpowiednim modelu kwantowym. Mnożąc badaną funkcję energii przez  $s$   $s'$  te wyrażenia będą miały postać

$$a'_{ij} (s \vec{s}_i) \cdot (s \vec{s}_j), \quad b'_{ij} (s' \vec{s}'_i) \cdot (s' \vec{s}'_j), \quad c'_{ij} (s \vec{s}_i) \cdot (s' \vec{s}'_j), \quad (5.2)$$

gdzie wektory w nawiasach mają żądane długości, a całki wymiany spełniają relacje

$$a'_{ij} = a_{ij} \frac{s'}{s}, \quad b'_{ij} = b_{ij} \frac{s}{s'}, \quad c'_{ij} = c_{ij}. \quad (5.3)$$

W badanych układach zawsze mamy, że różne spiny są sprzężone całką  $\varepsilon$ , zatem zachowanie wartości współczynnika  $c_{ij}$  jest w tych przypadkach odpowiednie. Inne układy mogą wymagać odmiennego, jednak analogicznego, podejścia. Trzeba podkreślić, że porównanie niektórych wyników otrzymanych dla modelu klasycznego (na przykład składowych całkowitej magnetyzacji) z wynikami dla modelu kwantowego jest łatwiejsze i bardziej oczywiste, gdy przyjmujemy, że dla danej liczby spinowej  $s$  klasyczny wektor spinu ma długość  $|\vec{s}| = s$ , a nie jej kwantowy odpowiednik  $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}$  (por. [40]).

### 5.1.1 Minimalizacja iteracyjna

Początek metody iteracyjnej to ustalenie losowej orientacji każdego spinu i obliczenie energii takiej startowej konfiguracji. W każdym kolejnym kroku modyfikowane są wszystkie spiny, ale jest to realizowane w losowej kolejności przez, na przykład, wygenerowanie losowej permutacji  $\boldsymbol{\pi} = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_N)$  wszystkich indeksów  $1 \leq j \leq N$ . Dla każdego  $\pi_j$  nowy wektor spinu jest wyznaczany jako

$$\vec{\sigma} = - \sum_{\pi_j \neq i=1}^N J_{i\pi_j} \vec{s}_i,$$

a następnie normowany do wektora jednostkowego:  $\vec{s}_{\pi_j} = \vec{\sigma}/|\vec{\sigma}|$ . Każdy krok zakończony jest wyliczeniem energii dla nowej konfiguracji. Jeżeli zmiana energii jest mniejsza niż ustalona dokładność, to proces jest przerywany. W większości rozpatrywanych przypadków założona dokładność była uzyskiwana w kilkuset krokach. Jednak w pobliżu linii krytycznych można zaobserwować tzw. spowolnienie krytyczne, charakterystyczne dla metod typu Monte Carlo. Metoda IM jest bardzo przydatna do wyznaczania z dużą dokładnością najniższej energii dla danych wartości parametrów funkcji energii. Jednak otrzymywane w kolejnych przebiegach konfiguracje mogą się znacznie różnić, gdyż wartość energii zależy od kosinusów kątów pomiędzy wektorami, a same kąty już nie są jednoznacznie wyznaczone (por. § 1.3). Pewnym obejściem jest ustalenie, że jeden z wektorów jest stały, na przykład  $\vec{s}_1 = [1, 0, 0]$ . Wtedy dla konfiguracji kolinearnej wszystkie pozostałe wektory także będą miały postać  $[\pm 1, 0, 0]$ . Pojawienie się konfiguracji planarnej albo przestrzennej jest sygnalizowane wystąpieniem niezerowych współrzędnych  $y$  i/lub  $z$  dla pozostałych wektorów. Ponieważ prowadzone są obliczenia zmiennoprzecinkowe, zatem określenie krytycznej wartości parametrów jest możliwe tylko z pewną dokładnością.

### 5.1.2 Wykorzystanie różności Lagrange'a

Można powiedzieć, że metoda LVA rozwinięta przez H.-J. Schmidta pozwala na wyznaczenie liczb  $\kappa_j$ , a konfiguracja o najniższej energii jest określona przez rozwiązanie

układu równań (5.1) (por. [40, 50]).<sup>1</sup> W tym podejściu równania te wynikają z procedury wyznaczania ekstremum warunkowego, gdzie dodatkowe warunki to unormowanie wektorów spinowych:

$$|\vec{s}_j| = \sqrt{\vec{s}_j \cdot \vec{s}_j} = 1, \quad \text{dla } 1 \leq j \leq N. \quad (5.4)$$

Liczby  $\kappa_j$  pełnią zatem rolę mnożników Lagrange'a [50, 80]. Niech

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{N} = \sum_{j=1}^N \kappa_j \quad (5.5)$$

oznacza średnią wartość współczynników  $\kappa_j$ . Wtedy odchylenia od wartości średniej

$$\lambda_j = \kappa_j - \bar{\kappa}, \quad \text{dla } 1 \leq j \leq N, \quad (5.6)$$

spełniają oczywisty warunek

$$\sum_{j=1}^N \lambda_j = 0. \quad (5.7)$$

Jeżeli zbiór całek wymiany  $J_{ij}$ ,  $i \neq j$ , uzupełnimy o całki  $\mathbb{R} \ni J_{jj} = \lambda_j$ , to nowa funkcja energii będzie spełniała zależność

$$\bar{E}(\hat{\mathbf{s}}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = E(\hat{\mathbf{s}}) + \sum_{j=1}^N J_{jj} = E(\hat{\mathbf{s}}), \quad (5.8)$$

gdzie wykorzystano warunki (5.4) oraz (5.7), a  $\hat{\mathbf{s}}$  oznacza macierz  $N \times 3$  zbudowaną z  $N$  wektorów  $[s_{j,x}, s_{j,y}, s_{j,z}]$ ,  $1 \leq j \leq N$ . Oznacza to, że bezśladowa macierz  $N \times N$

$$\hat{\mathbb{J}}(\boldsymbol{\lambda})_{ij} = \begin{cases} J_{ij}, & \text{dla } i \neq j, \\ \lambda_j, & \text{dla } i = j, \end{cases} \quad (5.9)$$

określa takie same energie, jak wyjściowa macierz  $\hat{\mathbb{J}}(\mathbf{0})$ . Z tego powodu wektor

$$\boldsymbol{\lambda} = [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N], \quad \lambda_j \in \mathbb{R}, \quad \text{dla } 1 \leq j \leq N, \quad (5.10)$$

spełniający warunek (5.7) nazywany jest wektorem cechowania.

Wartości własne macierzy  $\hat{\mathbb{J}}(\boldsymbol{\lambda})$  są funkcjami wektora cechowania  $\boldsymbol{\lambda}$ . W szczególności jest nią funkcja  $j_{\min}(\boldsymbol{\lambda})$  określająca najmniejszą wartość własną. Ta wartość jest ograniczona z góry przez  $E_{\text{LEC}}$ , a bardziej precyzyjnie [50]

$$j_{\min}(\boldsymbol{\lambda}) \leq \frac{2}{N} E_{\text{LEC}} = -\bar{\kappa}, \quad (5.11)$$

gdzie  $E_{\text{LEC}}$  jest najniższą energią dla danej funkcji  $E(\hat{\mathbf{s}})$  [por. (5.9)]. Wystarczy zatem wykazać, że funkcja  $j_{\min}$  osiąga to maksimum dla co najmniej jednego wektora

<sup>1</sup>Bardziej zaawansowana metoda oparta na analizie macierzy Grama [50, 79] nie jest wykorzystywana w tej rozprawie.

cechowania  $\bar{\lambda}$  — ta wartość, czyli  $j_{\min}(\bar{\lambda})$ , oznaczana będzie jako  $\bar{j}$ . Jej stopień degeneracji  $\deg \bar{j}$  określa charakter LEC: jest ona kolinearna, planarna oraz przestrzenna dla, odpowiednio,  $\deg \bar{j} = 1, 2, 3$ . Co prawda H.-J. Schmidt wykazał, że możliwe są niefizyczne rozwiązania, dla których  $\deg \bar{j} > 3$ , ale należy się spodziewać, że są to bardzo rzadko spotykane układy (por. Sec. V w [50]). Po wyznaczeniu wartości  $\bar{j}$  oraz wektora  $\bar{\lambda}$  możemy wyznaczyć mnożniki Lagrange’a korzystając ze związku (5.11), a następnie z definicji (5.6) dla  $\lambda = \bar{\lambda}$ :

$$\kappa_j = \bar{\lambda}_j - \bar{j}. \quad (5.12)$$

Rozwiązując równania (5.1) określimy LEC (por. [40, 50]).

W przedstawionej metodzie, ze względu na warunek (5.7), wartości funkcji  $j_{\min}(\lambda)$  zależą od  $N - 1$  zmiennych. Dla większych układów może to znacznie ograniczyć efektywność takiego podejścia. Sytuacja jest znacznie korzystniejsza, gdy rozpatrywane są układy o dość wysokiej symetrii. Jeżeli pewna permutacja  $\pi = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_N)$  jest elementem symetrii badanego układu, to musi ona komutować z macierzą  $\hat{\mathbb{J}}(\lambda)$ ,  $\pi \hat{\mathbb{J}}(\lambda) = \hat{\mathbb{J}}(\lambda) \pi$ , co oznacza, że musi zachodzić równość  $\lambda_j = \lambda_{\pi_j}$ . Zmniejsza to liczbę niezależnych zmiennych  $\lambda_j$  i umożliwia skuteczną analizę (por. [40, 50]).

## 5.2 Centrowane wielokąty

Zodnie z Rys. 2.1 funkcja energii odpowiadająca kwantowemu hamiltonianowi (2.3) dla centrowanego prostokata ma postać (podstawiamy  $n = 2$ )

$$E_{\text{Rec}}(\hat{\mathbf{s}}) = \varepsilon \vec{s}_0 \cdot \sum_{j=1}^4 \vec{s}_j + \alpha (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + \vec{s}_3 \cdot \vec{s}_4) + \beta (\vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3 + \vec{s}_4 \cdot \vec{s}_1). \quad (5.13)$$

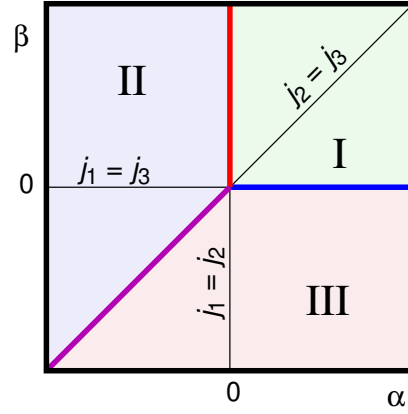
Ze względu na symetrię musi zachodzić  $\lambda_j = \lambda$  dla  $1 \leq j \leq 4$ , a warunek (5.7) wymaga  $\lambda_0 = -4\lambda$ . Musimy zatem wyznaczyć najmniejszą wartość własną macierzy

$$\hat{\mathbb{J}}_{\text{Rec}}(\lambda) = \left( \begin{array}{c|cccc} -4\lambda & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ \hline \varepsilon & \lambda & \alpha & 0 & \beta \\ \varepsilon & \alpha & \lambda & \beta & 0 \\ \varepsilon & 0 & \beta & \lambda & \alpha \\ \varepsilon & \beta & 0 & \alpha & \lambda \end{array} \right), \quad (5.14)$$

czyli funkcję  $j_{\min}(\lambda)$  jednej zmiennej  $\lambda$ . Można wykorzystać pewne argumenty algebraiczne [40, 70, 74, 76, 81, 82], ale w tak prostym przypadku nie są one niezbędne.



Rysunek 5.1: Obszary płaszczyzny  $\alpha\beta$ , w których odpowiednia funkcja  $j_k(\lambda)$ ,  $k = 1, 2, 3$ , [por. (5.15)] ma najmniejszą wartość. I:  $k = 1$ ; II:  $k = 2$ ; III:  $k = 3$ .



Otrzymujemy pięć wartości własnych:

$$j_1(\lambda) = \lambda - 2\mu, \quad (5.15a)$$

$$j_2(\lambda) = \lambda + 2\delta, \quad (5.15b)$$

$$j_3(\lambda) = \lambda - 2\delta, \quad (5.15c)$$

$$j_4(\lambda) = \mu - \frac{1}{2} \left( 3\lambda + \sqrt{\Delta} \right), \quad (5.15d)$$

$$j_5(\lambda) = \mu - \frac{1}{2} \left( 3\lambda - \sqrt{\Delta} \right), \quad (5.15e)$$

gdzie<sup>2</sup>

$$\mu = \frac{\alpha + \beta}{2}, \quad \delta = \frac{\alpha - \beta}{2}, \quad \Delta = 16 + (2\mu + 5\lambda)^2. \quad (5.16)$$

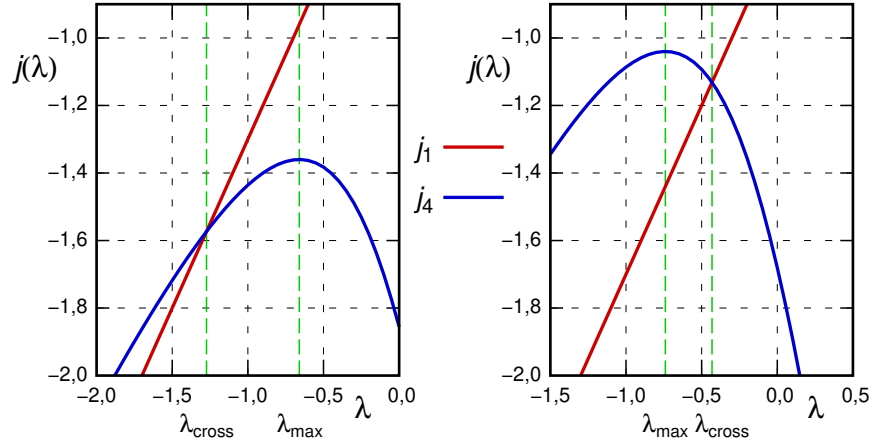
Ponieważ zawsze będzie  $j_5(\lambda) > j_4(\lambda)$ , zatem tę pierwszą funkcję możemy w rozważaniach pominąć. Każda z trzech liniowych funkcji (5.15a), (5.15b) i (5.15c) ma najmniejszy wyraz wolny w innym obszarze płaszczyzny  $\alpha\beta$  (por. Rys. 5.1):

- $j_1(\lambda)$  dla  $\alpha, \beta > 0$ ,
- $j_2(\lambda)$  dla  $\alpha < 0, \alpha < \beta$  ( $\delta < 0$ ),
- $j_3(\lambda)$  dla  $\beta < 0, \alpha > \beta$  ( $\delta > 0$ ).

Ponieważ można zamienić rolami całki  $\alpha$  i  $\beta$ , zatem wystarczy przebadać pierwsze dwa obszary. Wartość  $\bar{\lambda}$ , czyli położenie maksimum funkcji  $j_{\min}(\lambda)$ , zależy od relacji pomiędzy odciętą  $\lambda_{\max}$  maksimum funkcji  $j_4(\lambda)$ , a odciętą  $\lambda_{\text{cross},k}$  punktu przecięcia tej krzywej z prostą  $j_k(\lambda)$ ,  $k = 1, 2$  (por. [40] oraz Rys. 5.2):

$$\bar{\lambda} = \begin{cases} \lambda_{\max}, & \text{dla } \lambda_{\text{cross},k} \leq \lambda_{\max}, \\ \lambda_{\text{cross},k}, & \text{dla } \lambda_{\text{cross},k} \geq \lambda_{\max}. \end{cases} \quad (5.17)$$

<sup>2</sup>Poniziej pary parametrów  $(\alpha, \beta)$  oraz  $(\mu, \delta)$  są używane wymiennie w celu poprawienia czytelności niektórych wyrażeń.



Rysunek 5.2: Relacja pomiędzy  $\lambda_{\text{cross}}$  i  $\lambda_{\text{max}}$  na przykładzie funkcji  $j_1(\lambda)$ . Po lewej  $\alpha = 0,1$ ,  $\beta = 0,2$  ( $\alpha + \beta < 1/2$  zatem  $-1,27 \approx \lambda_{\text{cross}} < \lambda_{\text{max}} \approx -0,66$ ); po prawej  $\alpha = 0,5$ ,  $\beta = 0,2$  ( $\alpha + \beta > 1/2$  zatem  $-0,43 \approx \lambda_{\text{cross}} > \lambda_{\text{max}} \approx -0,74$ ). W pierwszym przypadku  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{max}}$ , a w drugim  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{cross}}$  i wartość  $\bar{j}$  jest dwukrotnie zdegenerowana.

Proste obliczenia dają

$$\lambda_{\text{max}} = -\frac{3 + 2\mu}{5}, \quad \lambda_{\text{cross},1} = \frac{2\mu^2 - 1}{5\mu}, \quad \lambda_{\text{cross},2} = \frac{\beta^2 - \alpha\beta - 2}{5\beta}. \quad (5.18)$$

Zmiana charakteru rozwiązania następuje zatem, gdy

- $\alpha + \beta = 2\mu = 1/2$  dla  $\alpha, \beta > 0$  (obszar I),
- $\beta_c = 1/2$  dla  $\alpha < 0$ ,  $\beta > \alpha$  (obszar II).

Gdy  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{max}}$ , to  $\bar{j} = 8(\mu - 1)/5$  oraz na podstawie (5.11)  $E_{\text{LEC}} = 4(\mu - 1)$ . Można rozwiązać równania (5.1), ale oczywistym jest, że taką energię ma wyłącznie konfiguracja kolinerana

$$\vec{s}_j = -\varepsilon \vec{s}_0, \quad 1 \leq j \leq 4. \quad (5.19)$$

Dla  $\alpha + \beta = 2\mu \geq 1/2$ , przy  $\alpha, \beta > 0$ , mamy

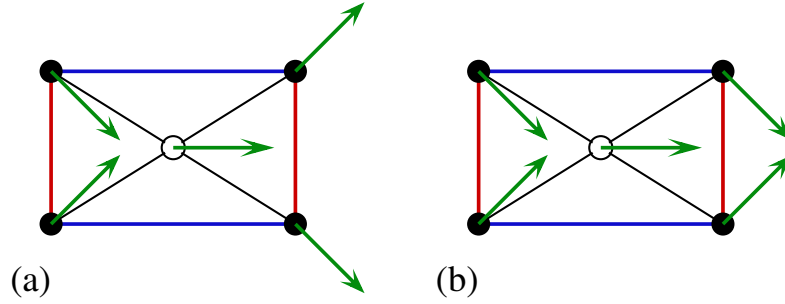
$$\bar{\lambda} = \frac{2\mu^2 - 1}{5\mu} = \frac{2}{5}\mu - \frac{1}{5\mu}, \quad \bar{j} = -\frac{8\mu^2 + 1}{5\mu} = -\frac{8}{5}\mu - \frac{1}{5\mu},$$

czyli

$$E_{\text{LEC}} = -\frac{8\mu^2 + 1}{2\mu} = -4\mu - \frac{1}{2\mu}. \quad (5.20)$$

Na podstawie (5.12) wyznaczamy mnożniki Lagrange'a

$$\kappa_0 = 1/\mu = 2/(\alpha + \beta), \quad \kappa_j = 2\mu = \alpha + \beta, \quad 1 \leq j \leq 4. \quad (5.21)$$



Rysunek 5.3: Konfiguracje o najniższej energii dla centrowanego prostokąta ( $\varepsilon = -1$ ). (a)  $\alpha, \beta > 0$ ,  $\alpha + \beta = \sqrt{2}/2$ ; (b)  $\alpha < 0$ ,  $\beta = \sqrt{2}/2$ .

Po rozwiązaniu równań (5.1), przyjmując  $\vec{s}_0 = [1, 0]$ , otrzymujemy następujące rozwiązanie (por. Rys. 5.3)

$$\vec{s}_1 = \vec{s}_3 = [\cos \varphi, \sin \varphi], \quad \vec{s}_2 = \vec{s}_4 = [\cos \varphi, -\sin \varphi], \quad (5.22)$$

gdzie

$$\cos \varphi = -\frac{\varepsilon}{4\mu}, \quad \text{dla } \mu \geq \frac{1}{4}. \quad (5.23)$$

W przeciwieństwie do poprzednio rozpatrywanego modelu Isinga nie jest to konfiguracja w pełni antyferromagnetyczna, jednak dąży do takiej w sposób *ciągły*, gdy  $\mu = (\alpha + \beta)/2 \rightarrow \infty$ ; takie zachowanie (pod)układu będzie oznaczone symbolem **af**, zatem w omawianym regionie obserwujemy konfigurację **af:af**.

Dla  $\alpha < 0$  oraz  $\beta \geq \beta_c = 1/2$

$$\bar{\lambda} = \frac{\beta^2 - \alpha\beta - 2}{5\beta}, \quad \bar{j} = -\frac{4\beta^2 - 4\alpha\beta + 2}{5\beta},$$

czyli

$$E_{\text{LEC}} = \frac{2\alpha\beta - 2\beta^2 - 1}{\beta} = 2\alpha - 2\beta - \frac{1}{\beta}. \quad (5.24)$$

Na podstawie (5.12) wyznaczamy mnożniki Lagrange'a

$$\kappa_0 = 2/\beta, \quad \kappa_j = -\alpha + \beta, \quad 1 \leq j \leq 4, \quad (5.25)$$

i wstawiamy do równań (5.1) otrzymując dla  $\vec{s}_0 = [1, 0]$  (por. Rys. 5.3):

$$\vec{s}_1 = \vec{s}_2 = [\cos \varphi, \sin \varphi], \quad \vec{s}_3 = \vec{s}_4 = [\cos \varphi, -\sin \varphi], \quad (5.26)$$

gdzie

$$\cos \varphi = -\frac{\varepsilon}{2\beta}, \quad \text{dla } \beta \geq \frac{1}{2}. \quad (5.27)$$

Pomimo zmiany orientacji względem spinu centralnego wektory sprzężone ferromagnetycznie ( $\alpha < 0$ ) pozostają równoległe, a pary sprzężone antyferromagnetycznie

( $\beta > 0$ ) dążą do ustawienia antyrównoległego, zatem taką konfigurację możemy oznaczyć symbolem F:af. Po przeciwnej stronie prostej  $\beta = \alpha$ , dla  $\alpha > 1/2$  i  $\beta < 0$ , będzie zatem występowała analogiczna konfiguracja af:F.

W przypadku większych wielokątów zachowanie układu dla  $\alpha, \beta > 0$  (obszar I na Rys. 5.1) jest identyczne, czyli powyżej (odcinka) prostej  $\alpha + \beta = 1/2$  przeważa tendencja do antyferromagnetycznej konfiguracji spinów w wierzchołkach wielokąta. Jest to proste uogólnienie wyniku przedstawionego w pracy [40]. Końce tego odcinka to punkty  $(0, \beta_c)$  oraz  $(\alpha_c, 0)$  dla  $\alpha_c = \beta_c = 1/2$ . Po uwzględnieniu zależności (5.3) otrzymamy, że dla dowolnych długości wektorów te krytyczne wartości będą dwukrotnie mniejsze niż w modelu Isinga [por. (3.7) i Rys. 3.1]:

$$\alpha'_c = \beta'_c = \frac{s_0}{2s}. \quad (5.28)$$

Jeżeli liczba  $n$  jest parzysta, czyli liczba wierzchołków jest podzielna przez cztery, to wyniki otrzymane powyżej dla prostokąta obowiązują także w pozostałych obszarach i granicami różnych konfiguracji o najniższych energiach są półproste  $\beta = 1/2$  dla  $\alpha < 0$  oraz  $\alpha = 1/2$  dla  $\beta < 0$ . Dla nieparzystych liczb  $n$  niemożliwe jest uzyskanie planarnej konfiguracji, w której wszystkie pary  $(2i - 1, 2i)$ ,  $1 \leq i \leq n$ , są uporządkowane ferromagnetycznie ( $\alpha < 0$ ) i jednocześnie zachodzi [por. (5.26)]

$$\vec{s}_{2i} = [\cos \varphi, \sin \varphi], \quad \vec{s}_{2i+1} = [\cos \varphi, -\sin \varphi]$$

dla wszystkich par  $(2i, 2i + 1)$ . W przypadku modelu Isinga skutkuje to wzrostem degeneracji i pojawianiem się nowej linii krytycznej. W układach klasycznych rozwiązaniem jest występowanie konfiguracji przestrzennej, czyli  $s_{j,z} \neq 0$ , powyżej krzywej granicznej  $\beta_c(\alpha)$ . Dla  $n = 3$  linia ta jest wyznaczona przez porównanie wartości własnych [por. (5.15b) i (5.15d)]

$$j_2(\lambda) = \lambda - \sqrt{\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2},$$

oraz

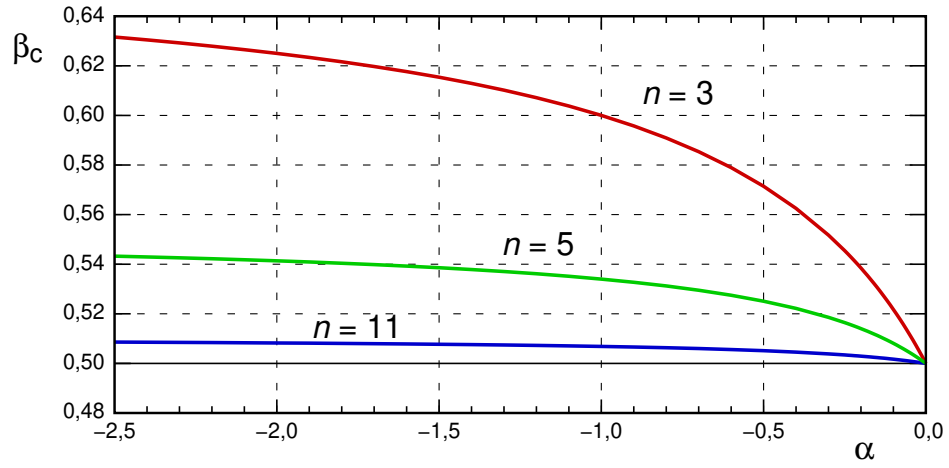
$$j_4(\lambda) = \mu - \frac{1}{2} \left( 5\lambda - \sqrt{24 + (2\mu + 7\lambda)^2} \right)$$

przy czym ta pierwsza jest dwukrotnie zdegenerowana,<sup>3</sup> zatem w punkcie przecięcia odpowiednich linii mamy trójrotną degenerację, co potwierdza występowanie przestrzennej LEC. Rozwiązaniem równania  $j_2(\lambda) = j_4(\lambda)$  jest

$$\beta_c(\alpha) = \frac{2\alpha - 1}{3\alpha - 2}, \quad \beta_c(0) = \frac{1}{2}, \quad \lim_{\alpha \rightarrow -\infty} = \frac{2}{3}. \quad (5.29)$$

Dla większych (nieparzystych) liczb  $n$  odchylenie krzywej  $\beta_c(\alpha)$  od półprostej  $\beta = 1/2$  jest znacznie mniejsze (por. Rys. 5.4).

<sup>3</sup>Albowiem jest związana z dwuwymiarową reprezentacją nieprzywiedlną grupy  $D_3$ .



Rysunek 5.4: Krzywe  $\beta_c(\lambda)$  dla  $n = 3, 5, 11$ . Wyniki dla  $n = 5, 11$  otrzymane z wykorzystaniem metody IM; dla  $n = 5$  wyznaczona numerycznie granica  $\lim_{\alpha \rightarrow -\infty} \approx 0,553$ .

## 5.3 Antygraniastosłupy

### 5.3.1 Przypadek specjalny: czworościan

Podobnie jak w przypadku układów kwantowych zaczniemy od wyznaczenia diagramu fazowego dla układu, który można przedstawić jako (nieforemny) czworościan albo romb z przekątnymi (por. § 4.2.1). Funkcja energii będzie miała ztem postać

$$E_{\text{Tet}}(\hat{\mathbf{s}}) = \varepsilon(\vec{\mathbf{s}}_1 + \vec{\mathbf{s}}_3) \cdot (\vec{\mathbf{s}}_2 + \vec{\mathbf{s}}_4) + 2\alpha \vec{\mathbf{s}}_1 \cdot \vec{\mathbf{s}}_3 + 2\beta \vec{\mathbf{s}}_2 \cdot \vec{\mathbf{s}}_4. \quad (5.30)$$

Ze względu na symetrię grupy dwuosiennej  $D_2$  oraz warunek (5.7) musi zachodzić

$$\lambda_1 = -\lambda_2 = \lambda_3 = -\lambda_4 = \lambda,$$

więc analizowane będą wartości własne macierzy

$$\hat{\mathbb{J}}_{\text{Tet}}(\lambda) = \begin{pmatrix} \lambda & \varepsilon & 2\alpha & \varepsilon \\ \varepsilon & -\lambda & \varepsilon & 2\beta \\ 2\alpha & \varepsilon & \lambda & \varepsilon \\ \varepsilon & 2\beta & \varepsilon & -\lambda \end{pmatrix}. \quad (5.31)$$

Wprowadzając parametry  $\mu = (\alpha + \beta)/2$  oraz  $\delta = (\alpha - \beta)/2$  otrzymamy następujące funkcje

$$j_1(\lambda) = -2\alpha + \lambda, \quad (5.32a)$$

$$j_2(\lambda) = -2\beta - \lambda, \quad (5.32b)$$

$$j_{3,4}(\lambda) = 2\mu \mp \sqrt{\Delta}, \quad (5.32c)$$

gdzie

$$\Delta = 4 + (2\delta + \lambda)^2.$$

Podobnie jak w poprzedniej części ostatnią funkcję  $j_4(\lambda)$  możemy pominąć. Proste  $j_1(\lambda)$  i  $j_2(\lambda)$  przecinają się dla

$$\lambda_0 = \alpha - \beta = 2\delta. \quad (5.33)$$

Natomiast funkcja  $j_3(\lambda)$  osiąga maksimum dla

$$\lambda_{\max} = \beta - \alpha = -2\delta. \quad (5.34)$$

Kolejne dwa punkty, które muszą być wzięte pod uwagę, to przecięcia linii  $j_1(\lambda)$  oraz  $j_2(\lambda)$  z krzywą  $j_3(\lambda)$ :

$$\lambda_{\text{cross},1} = \alpha + \beta - \frac{1}{2\alpha}, \quad \lambda_{\text{cross},2} = -\alpha - \beta + \frac{1}{2\beta}. \quad (5.35)$$

Wzajemne relacje między tymi punktami określają obszary z różnymi konfiguracjami o najniższych energiach.

Proste obliczenia potwierdzają, że dla  $\alpha, \beta < 0$  LEC jest określona przez  $\bar{\lambda} = \lambda_{\max}$ , a wartość energii w tym przypadku to  $E_{\text{LEC}} = 4(\alpha + \beta - 1)$ , która jest realizowana przez kolinearną konfigurację  $\vec{s}_1 = -\varepsilon\vec{s}_2 = \vec{s}_3 = -\varepsilon\vec{s}_4$ .

Jeżeli dla  $\alpha, \beta > 0$  zachodzi  $\bar{\lambda} = \lambda_0$ , to  $\vec{j} = -(\alpha + \beta)$  oraz

$$E_{\text{LEC}} = -2(\alpha + \beta). \quad (5.36)$$

Taką energię uzyskamy dla antyferromagnetycznego uporządkowania obu par:

$$\vec{s}_3 = -\vec{s}_1, \quad \text{oraz} \quad \vec{s}_4 = -\vec{s}_2. \quad (5.37)$$

Należy podkreślić, że wzajemna orientacja par nie ma w tym przypadku znaczenia. Jest to konfiguracja o najniższej energii, gdy

$$\alpha\beta \geq 1/4, \quad \alpha, \beta > 0. \quad (5.38)$$

Gdy punkty  $(\alpha, \beta)$  leżą poniżej określonej powyżej hiperboli, to punkt przecięcia prostych leży powyżej krzywej  $j_3(\lambda)$ , a więc znaczenie ma wzajemne położenie punktów  $\lambda_{\max}$  oraz  $\lambda_{\text{cross},1} < \lambda_{\text{cross},2}$ . Możliwe są zatem trzy sytuacje:

- $\lambda_{\max} < \lambda_{\text{cross},1}$ ,
- $\lambda_{\max} > \lambda_{\text{cross},2}$ ,
- $\lambda_{\text{cross},1} < \lambda_{\max} < \lambda_{\text{cross},2}$ .

Graniczne wartości wyznaczają rozwiązania odpowiednich równań:

$$\lambda_{\max} = \lambda_{\text{cross},1} \quad \text{oraz} \quad \lambda_{\max} = \lambda_{\text{cross},2}.$$

Z pierwszego mamy  $\alpha_c = 1/2$ , a z drugiego  $\beta_c = 1/2$ . Oznacza to, że półproste  $\alpha = 1/2$  dla  $\beta < 1/2$  oraz  $\beta = 1/2$  dla  $\alpha < 1/2$  ograniczają obszar, w którym zachowana jest kolinearna konfiguracja określona powyżej dla  $\alpha, \beta < 0$  (mamy trzeci typ frustracji, gdy  $\alpha > 0$  lub  $\beta > 0$ ); wspólny początek obu półprostych, punkt  $(\alpha_c, \beta_c) = (1/2, 1/2)$  jest wierzchołkiem hiperboli (5.38).

Współrzędne punktów w pozostałym obszarze spełniają jeden z warunków:

- $\alpha > 1/2, \beta < 1/(4\alpha)$ , wtedy  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{cross},1}$ ;
- $\alpha < 1/(4\beta), \beta > 1/2$ , wtedy  $\bar{\lambda} = \lambda_{\text{cross},2}$ .

Ponieważ te zakresy są analogiczne, zatem ograniczymy się do pierwszego z nich. Otrzymujemy następujące zależności

$$\begin{aligned} \bar{j} &= -\alpha + \beta - \frac{1}{2\alpha}, & E_{\text{LEC}} &= -2\alpha + 2\beta - \frac{1}{\alpha}, \\ \kappa_1 = \kappa_3 &= 2\alpha, & \kappa_2 = \kappa_4 &= \frac{1}{\alpha} - 2\beta. \end{aligned}$$

Powyższe warunki spełnia konfiguracja, w której

$$\vec{s}_1 = [\cos \varphi, \sin \varphi], \quad \vec{s}_3 = [\cos \varphi, -\sin \varphi], \quad \vec{s}_2 = \vec{s}_4 = [-\varepsilon, 0], \quad \cos \varphi = \frac{1}{2\alpha}. \quad (5.39)$$

Zauważmy, że spiny  $\vec{s}_2$  i  $\vec{s}_4$  są równoległe także w obszarze  $0 < \beta < 1/2$ , czyli dla tego podukładu obserwujemy trzeci typ frustracji. Ze wzrostem wartości parametru  $\alpha$  wektory  $\vec{s}_1$  oraz  $\vec{s}_3$  dążą do konfiguracji AFM. Jeżeli  $\beta < 0$ , to ten proces nie jest ograniczony i  $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \varphi = \pi/2$ . Jednak dla  $\beta > 0$  granicą badanego obszaru jest hiperbola (5.38). Jeżeli zatem dla ustalonej wartości  $0 < \beta_0 < 1/2$  parameter  $\alpha$  osiągnie wartość  $\alpha_0 = 1/(4\beta_0)$ , czyli  $\cos \varphi = 2\beta_0 < 1$  oraz  $\varphi > 0$ , to dalszy wzrost całki  $\alpha$  spowoduje *skokowe* przejście do konfiguracji antyferromagnetycznej (5.37) w *obu* podukładach.

### 5.3.2 Przypadek ogólny

Wymiar macierzy  $\hat{\mathbb{J}}(\boldsymbol{\lambda})$  to  $2n$ , zatem zwiększenie (parzystej) liczby  $n$  o dwa, powoduje jego wzrost o cztery. Ze względu na symetrię  $D_n$  nowe wartości własne są dwukrotnie zdegenerowane, zatem pojawiają się dwie nowe wartości własne. Jeżeli wartości własne (5.32a) i (5.32b) zastąpimy funkcjami (znaczenie indeksu  $n/2$  będzie wyjaśnione poniżej)

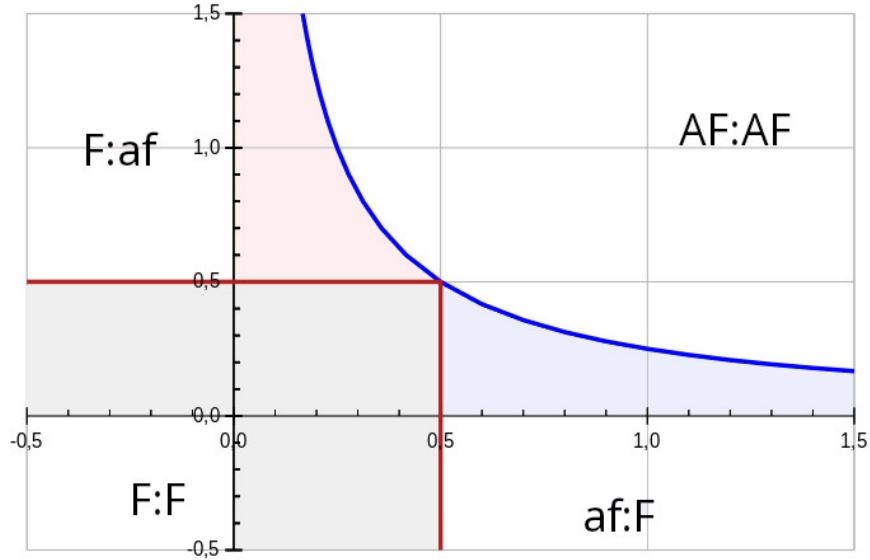
$$j_{n/2,\pm} = -2\mu \pm |\lambda - 2\delta|, \quad (5.40)$$

to można pokazać, że wszystkie  $2n$  wartości własnych można zapisać wzorem ogólnym

$$j_{q,\pm} = 2\mu \cos(q\psi_n) \pm \sqrt{\Delta_q}, \quad \psi_n = 2\pi/n, \quad 0 \leq q \leq n/2, \quad (5.41)$$

gdzie

$$\Delta_q = (2\delta \cos(q\psi_n) + \lambda)^2 + 2(1 + \cos(q\psi_n)). \quad (5.42)$$



Rysunek 5.5: Diagram fazowy dla wektorów spinowych umieszczonych w wierzchołkach czworościanu nieforemnego. W obszarach af:F oraz F:af odpowiednia para spinów dąży do ustawienia antyrównoległego, ale jest ono możliwe dopiero w granicy  $\alpha \rightarrow \infty$  (odpowiednio  $\beta \rightarrow \infty$ ). W szarym obszarze konfiguracja jest całkowicie ferromagnetyczna dla  $\alpha > 0$  lub  $\beta > 0$ . W obszarach oznaczonych kolorami trzeci typ frustracji obejmuje tylko jeden z podukładów. Na granicy wyznaczonej przez hiperbolę następuje skokowa zmiana konfiguracji.

Dla  $n = 2$  i  $q = 0$  wartości własne  $j_{0,\mp}$  odpowiadają wartościom  $j_{3,4}$  określonym wzorem (5.32c). Należy pamiętać, że dla  $q \neq 0, n/2$  wartości własne są dwukrotnie zdegenerowane, a funkcje  $j_{n/2,+}$  i  $j_{n/2,-}$  mają tę samą wartość dla  $\lambda = 2\delta$  (inaczej mówiąc, wartość  $j_{n/2,-}$  jest wtedy dwukrotnie zdegenerowana). Ponieważ poza tym szczególnym przypadkiem zawsze zachodzi  $j_{q,+} > j_{q,-}$ , zatem wyznaczając minimalną wartość własną  $j_{\min}(\lambda)$  można się ograniczyć do funkcji  $j_{q,-}(\lambda)$ .

Wystąpienie dodatkowych funkcji nie zmienia zachowania układu w ćwiartkach II-IV. W ćwiartce III ( $\alpha, \beta < 0$ ) mamy oczywiście kolinearną konfigurację F:F. W ćwiartce II ( $\alpha < 0, \beta > 0$ ) oraz IV ( $\alpha > 0, \beta < 0$ ) mamy zawsze jedną wartość krytyczną  $\beta_c = 1/2$  oraz, odpowiednio,  $\alpha_c = 1/2$ , powyżej których występuje konfiguracja F:af albo, odpowiednio, af:F. Oznacza to, że w tych obszarach jeden z podukładów jest uporządkowany ferromagnetycznie, a drugi dąży, w sposób ciągły, do uporządkowania antyferromagnetycznego. Są to konfiguracje planarne, gdyż ich wystąpienie jest zawsze związane z przecięciem krzywej  $j_{0,-}(\lambda)$  z funkcją  $j_{n/2,-}(\lambda)$ .

Jeżeli  $\alpha = 0$  (albo  $\beta = 0$ ), to wszystkie funkcje przecinają się dla  $\lambda = 1/(2\beta) - \beta$  (odpowiednio,  $\lambda = 1/(2\alpha) - \alpha$ ) i dla  $\beta > 1/2$  ( $\alpha > 1/2$ ) to przecięcie występuje przed maksimum funkcji  $j_{0,-}(\lambda)$  [por. (5.34)]. Na półprostej  $\alpha = 0, \beta \geq 1/2$  (oraz, odpowiednio  $\beta = 0, \alpha \geq 1/2$ ) wszystkie rozpatrywane funkcje mają tę samą wartość  $\bar{j}$ . Oznacza to bardzo wysoką degenerację i współistnienie wielu konfiguracji. Jest to o tyle ciekawe, że nawet minimalne odchylenie od wartości  $\alpha = 0$  skutkuje wys-



tąpieniem dobrze określonej konfiguracji: ta dla  $\alpha < 0$  była omówiona powyżej, a przypadek  $\alpha > 0$  (I ćwiartka) jest dyskutowany poniżej.

Rozpatrzmy najpierw szczególny przypadek  $\alpha = \beta$  ( $\mu = \alpha$ ,  $\delta = 0$ ). Wszystkie funkcje mają maksimum dla  $\lambda = 0$  i wraz ze wzrostem całki wymiany  $\alpha$  maksima kolejnych funkcji  $j_{q,-}(\lambda)$ ,  $0 \leq q \leq n/2$ , określają wartość  $\bar{j}$ . Mamy zatem serię  $n/2$  wartości krytycznych  $\alpha_c^{(k)}$ ,  $1 \leq k \leq n/2$ , gdy

$$j_{k,-}(0) = j_{k-1,-}(0).$$

Poniżej pierwszej wartości krytycznej

$$\alpha_c^{(1)} = \frac{1}{4 \sin^2\left(\frac{(n-1)\pi}{2n}\right)} \quad (5.43)$$

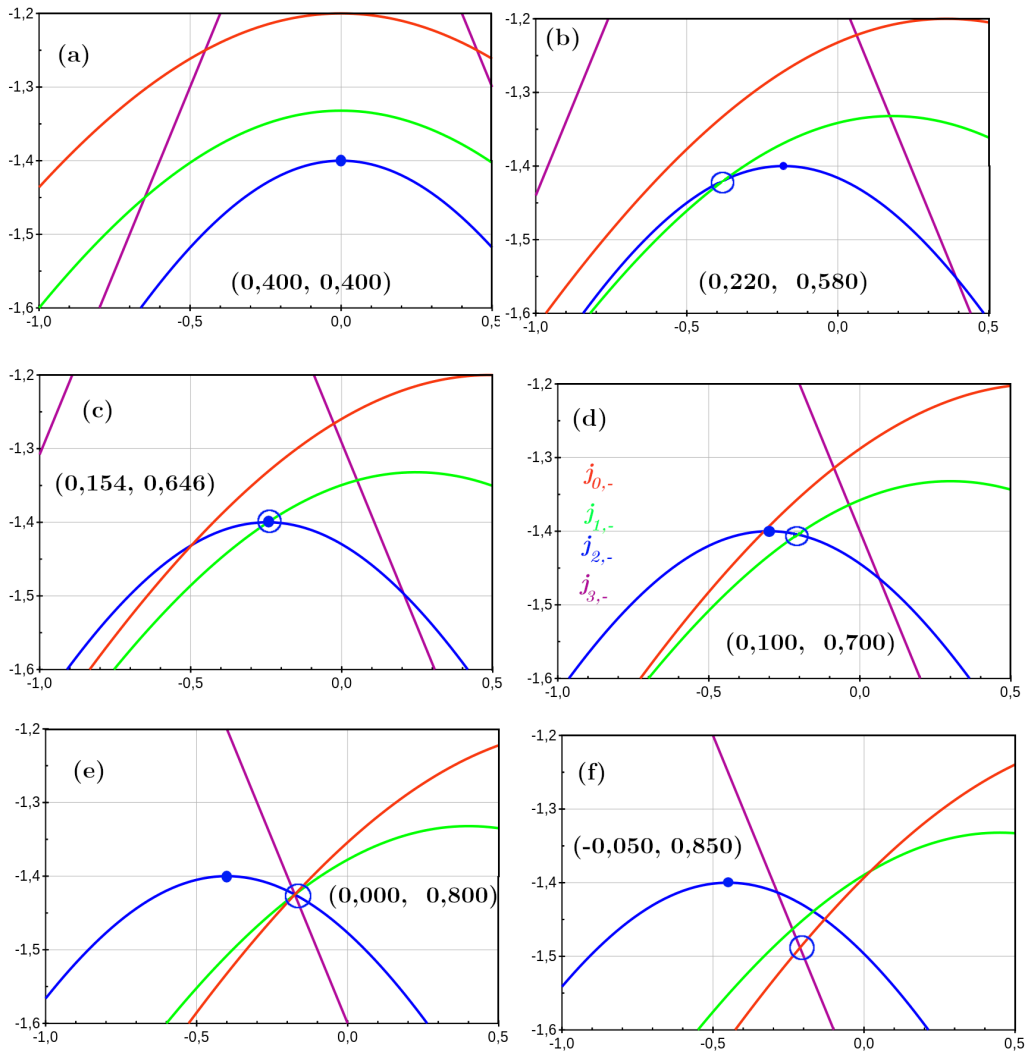
realizowana jest kolinearna konfiguracja F:F, czyli w zakresie  $0 \leq \alpha \leq \alpha_c^{(1)}$  występuje trzeci typ frustracji. Zauważmy, że  $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_c^{(1)} = 1/4$ , czyli wartość znana z badania sfrustrowanych układów jednowymiarowych (por. [83] i cytowana tam literatura). Powyżej ostatniej wartości krytycznej

$$\alpha_c^{(n/2)} = \frac{1}{2 \cos\left(\frac{(n-2)\pi}{2n}\right)} \quad (5.44)$$

dochodzimy do konfiguracji AF:AF; zauważmy, że tym razem  $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_c^{(n/2)} = \infty$ .

W pozostałych  $n/2$  przedziałach realizowane są symetryczne konfiguracje, dla których w obrębie każdej z podstaw antygraniastosłupa kąty między kolejnymi wektorami mają miarę  $k\psi_n$ ,  $0 < k < n/2$ , a w punktach krytycznych  $\alpha_c^{(k)}$  następuje skokowa zmiana tego kąta.

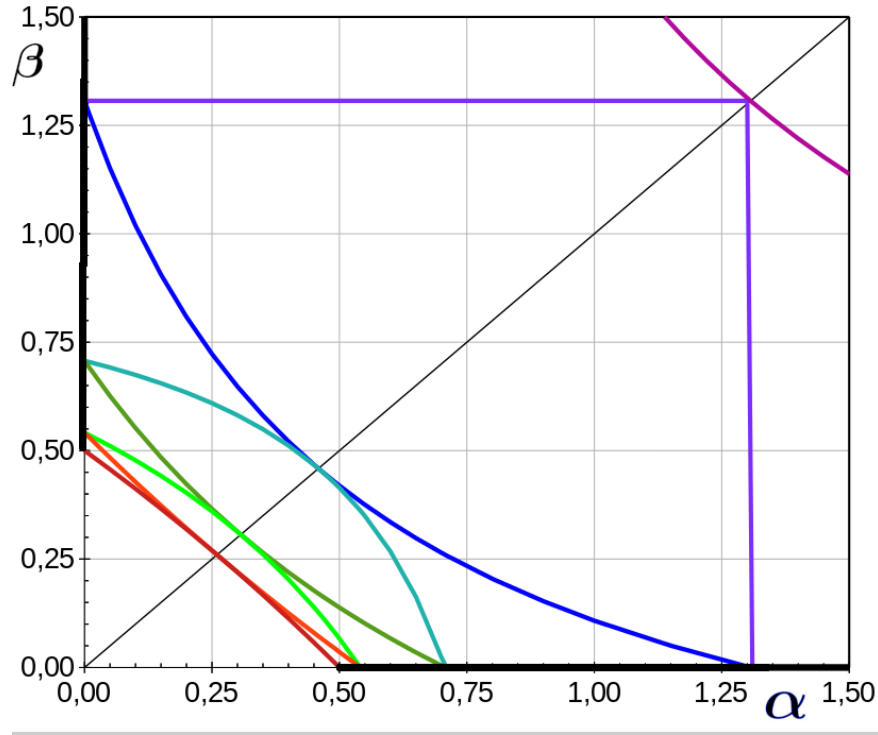
Zobaczmy, na przykładzie antygraniastosłupa o podstawie sześciokąta foremnego, jak zmienia się LEC, gdy odsuwamy się od prostej  $\beta = \alpha$ . Zaczynamy od punktu  $(\alpha, \beta) = (0.4, 0.4)$  leżącego powyżej  $\alpha_c^{(2)} = (\sqrt{3} - 1)/2 \approx 0.366$  (por. Rys. 5.6). Wyraźnie widać, że zgodnie z przedstawioną powyżej analizą wartości  $\bar{\lambda}$  oraz  $\bar{j}$  związane są z maksimum funkcji  $j_{2,-}(\lambda)$ . Nie zmieniając wartości średniej parametrów ( $\mu = 0.4$ ) zmniejszamy odchylenie  $\delta$  do wartości ujemnych, czyli posuwamy się prostopadle do linii  $\beta = \alpha$ . W punkcie  $\alpha = 0.22$ ,  $\beta = 0.58$  wciąż mamy niezmienną konfiguracją o najniższej energii [por. Rys. 5.6(b)]. Wartości krytyczne parametrów to  $\alpha_c \approx 0.154$  oraz  $\beta_c \approx 0.646$ . Dla tych wartości maksimum krzywej  $j_{2,-}(\lambda)$  pokrywa się jej punktem przecięcia z krzywą  $j_{1,-}(\lambda)$  [por. Rys. 5.6(c)]. Od tego momentu maksimum funkcji  $j_{\min}(\lambda)$  znajduje się w punkcie tego przecięcia [por. Rys. 5.6(d)]. Ta sytuacja ulega zmianie *dokładnie* dla wartości  $\alpha = 0$  (czyli  $\beta = 0.8 > 1/2$ ): w tym momencie mamy do czynienia z omówionym powyżej przecięciem *wszystkich* funkcji  $j_{k,-}(\lambda)$  [por. Rys. 5.6(e)]. Nawet minimalna zmiana wartości parametru  $\alpha$  w kierunku liczb ujemnych powoduje, że wracamy do wcześniej analizowanej sytuacji, gdy *planarna* LEC jest określona przez przecięcie funkcji  $j_{0,-}(\lambda)$  oraz  $j_{3,-}(\lambda)$  [por. Rys. 5.6(f)]. Należy podkreślić, że pomiędzy punktami  $(\alpha, \beta) = (0.0, 0.8)$  oraz



Rysunek 5.6: Funkcje  $j_{k,-}(\lambda)$ ,  $k = 0, 1, 2, 3$  dla antygraniastoslupa o podstawie sześciokąta foremnego dla punktów  $(\alpha, \beta)$  leżących na prostej  $\alpha + \beta = 0.8$ . Na kolejnych rysunkach (a)–(f) zmniejszana jest wartość parametru  $\alpha$  ( $\delta \leq 0$ ). Kółko oznacza maksimum funkcji  $j_{2,-}(\lambda)$ , natomiast okrąg otacza istotne dla aktualnych wartości parametrów (podane w nawiasach) przecięcie funkcji.

$(\alpha_c, \beta_c) \approx (0.154, 0.646)$  maksimum funkcji  $j_{\min}(\lambda)$  jest określone przez przecięcie dwukrotnie zdegenerowanych funkcji, a zatem mamy do czynienia z czterokrotną degeneracją. Niestety nie przeprowadzone zostały obliczenia, które jednoznacznie by rozstrzygnęły czy mamy wtedy współistnienie dwóch konfiguracji planarnych, czy też konfiguracją o najniższej energii jest niefizyczna, ale matematycznie poprawana, konfiguracja czterowymiarowa.

Diagram fazowy klasycznego antygraniastoslupa w pierwszej ćwiartce płaszczyzny  $\alpha\beta$  jest przedstawiony na Rys. 5.7 dla  $n = 8$ . W prawym górnym rogu znajduje się os-



Rysunek 5.7: Diagram fazowy dla wektorów spinowych umieszczonych w wierzchołkach antygraniastosłupa o podstawie ośmiokąta foremnego oraz  $\alpha, \beta > 0$ . Poniżej pierwszej granicy LEC jest kolinearna w obecności oddziaływań konkurujących. Powyżej ostatniej granicy (hiperboli  $\alpha\beta = (2 - \sqrt{2})^{-1}$ ) obie podstawy są uporządkowane antyferromagnetycznie.

tatnia linia krytyczna, czyli hiperbola  $\alpha\beta = \left(\alpha_c^{(n/2)}\right)^2$  [dla  $n = 8$   $\alpha_c^{(4)} = (2 - \sqrt{2})^{-1/2}$ ; por. (5.44)]. Kolejna linia krytyczna jest zawsze zbudowana z dwóch odcinków, które są fragmentami prostych  $\alpha = \alpha_c^{(n/2)}$  oraz  $\beta = \alpha_c^{(n/2)}$ . Kolejne linie graniczne to  $n/2 - 1$  par wypukłych i wklęsłych krzywych. Mają one wspólny początek i koniec (na osiach  $\alpha$  oraz  $\beta$ ) z leżącymi powyżej krzywymi; oczywiście pierwsza z tych krzywych łączy się poprzednio omówionymi odcinkami w punktach  $(0, \alpha_c^{(n/2)})$  oraz  $(\alpha_c^{(n/2)}, 0)$ . Dwie kolejne krzywe są styczne w punktach krytycznych  $\alpha_c^{(k)}$ ,  $1 \leq k < n/2$  leżących na prostej  $\beta = \alpha$ . W obszarach wypukłych (zawierających odcinki prostej  $\beta = \alpha$ ) LEC jest określona przez maksimum odpowiedniej funkcji  $j_k(\lambda)$ , zatem jest to planarna konfiguracja o ściśle określonych kątach pomiędzy wektorami spinowymi, a wzajemna orientacja wektorów w różnych podstawach zależy od znaku parametru  $\varepsilon$ . Ostatni z tych obszarów, to kolinearna konfiguracja, która występuje w obecności oddziaływań konkurujących, zatem jest tam realizowany III typ frustracji. W pozostałych obszarach maksimum funkcji  $j_{\min}(\lambda)$  jest związane z przecięciem kolejnych funkcji  $j_{k,-}(\lambda)$ , zatem wartości własne są tam czterokrotnie zdegenerowane. Nie dotyczy to par funkcji  $j_{0,-}(\lambda)$  i  $j_{1,-}(\lambda)$  oraz  $j_{n/2-1,-}(\lambda)$  i  $j_{n/2,-}(\lambda)$ , gdyż w każdej z tych par jedna funkcja (wartość własna macierzy  $\hat{\mathbb{J}}(\boldsymbol{\lambda})$ ) nie jest zdegenerowana. Dwa pogrubione (czarne) odcinki na Rys. 5.7 to początki półprostych  $\alpha = 0$  (dla  $\beta > 1/2$ ) oraz

$\beta = 0$  (dla  $\alpha > 1/2$ ), gdzie wszystkie konfiguracje mają tę samą energię. Jest to ciekawe zachowanie, gdyż, na przykład, dla  $\alpha = 0$  oraz  $\beta$  niewiele większego od  $1/2$  współistnieją *wszystkie* konfiguracje, a dla nieskończenie małej dodatniej wartości parametru  $\alpha$  tę samą energię mają jedynie funkcje  $j_{0,-}(\lambda)$  i  $j_{1,-}(\lambda)$  [por. Rys. 5.6].

## 5.4 Podsumowanie

Analizowane układy przejawiają istotnie odmienne zachowania. Wyniki dla pierwszego z nich, czyli dla centrowanych wielokątów foremnych, są w zasadzie uogólnieniem wcześniej badanych całkowicie symetrycznych układów z identycznymi całkami wymiany  $\alpha = \beta$  (por. [40]). Zmiany konfiguracji (kątów pomiędzy wektorami spinyowymi) następują w sposób ciągły, a w pełni antyferromagnetyczna konfiguracja jest osiągnięta dopiero w granicy  $\alpha, \beta \rightarrow \infty$ . Wartości krytyczne dla układów klasycznych są dwukrotnie mniejsze od tychże dla modelu Isinga, co było obserwowane wcześniej dla różnych układów (por. [30, 31, 40, 48, 53]). Jedyną osobliwością jest zależność wartości krytycznej  $\beta_c$  od parametru  $\alpha < 0$  i występowanie dla tych wartości całek wymiany konfiguracji przestrzennych, gdy liczba  $n$  nie jest podzielna przez cztery.

W przypadku układów typu  $X_n Y_n$  (antygraniastosłupów, koncentrycznych wielokątów foremnych, alternujących wartości sprzężeń z drugimi sąsiadami) otrzymujemy niespotykany wcześniej diagram fazowy, gdy  $\alpha, \beta > 0$ . Przede wszystkim obserwujemy skokowe zmiany konfiguracji na liniach oraz w punktach krytycznych. Poza tym w pełni antyferromagnetyczna konfiguracja AF:AF jest osiągnięta dla punktów  $(\alpha, \beta)$  leżących powyżej ściśle wyznaczonej hiperboli. Mamy także obszary, w których trzeci typ frustracji (zachowanie konfiguracji kolinearnej przy występowaniu oddziaływań konkurujących) jest obserwowany tylko w jednym z podukładów. Są także obszary, w których maksimum minimalnej wartości własnej  $\bar{j} = j_{\min}(\bar{\lambda})$  występuje na przecięciu dwóch dwukrotnie zdegenerowanych funkcji  $j_{k,-}(\lambda)$ . Ze względu na ograniczony zakres badań nie zostało rozstrzygnięte, czy mamy wtedy do czynienia z dwiema współistniejącymi konfiguracjami planarnymi, czy poprawnym matematycznie rozwiązaniem jest niefizyczna konfiguracja czterowymiarowa. Istotnym wynikiem jest także stwierdzenie, że LEC jest bardzo niestabilna w przypadkach, gdy jedna z całek przekracza wartość krytyczną  $1/2$ , a druga ma wartość zero. Nawet nieskończenie małe odchylenie od wartości  $\alpha = 0$  (czy  $\beta = 0$ ) powoduje radykalną zmianę konfiguracji o najniższej energii.

# Podsumowanie i wnioski końcowe

W rozprawie przedstawiona została analiza dwóch układów, w których dwa niezależne parametry powodują wystąpienie oddziaływań konkurujących, gdy co najmniej jeden z nich jest dodatni, czyli pojawiają się dodatkowe sprzężenia antyferromagnetyczne. Oba układy były badane w ramach modelu Isinga (dla dowolnych rzutów spinów na oś  $s$ ), izotropowego kwantowego modelu Heisenberga oraz w jego granicy klasycznej. Głównym celem rozprawy było wykazanie istnienia obszarów, w których występuje tzw. „trzeci typ frustracji”, czyli taka sytuacja, gdy wystąpienie (stosunkowo słabych) oddziaływań konkurujących nie wywołuje istotnych w stanie podstawowym (konfiguracji o najniższej energii). Oznacza to, że w przypadku modelu Isinga stan podstawowy jest niezdegenerowany, konfiguracja o najniższej energii w modelu klasycznym jest nadal kolinearna, a stan podstawowy modelu Heisenberga zachowuje spin całkowity oraz symetrię. W tym zakresie cel rozprawy został w pełni zrealizowany, chociaż dla kwantowego układu z naprzemiennymi sprzężeniami drugich sąsiadów analizowane były tylko dwa konkretne układy, zatem nie wszystkie obserwacje mogą być uznane za całkowicie potwierdzone.

Pierwszym z badanych układów były centrowane wielokąty o alternujących sprzężeniach najbliższych sąsiadów, czyli uproszczony model molekuł typu  $XY_{2n}$ . Uzyskane wyniki wskazują na zachowanie, które można uznać za standardowe i przewidywalne. W przypadku modelu Isinga występują pojedyncze linie krytyczne, na których stan podstawowy ma bardzo wysoką degenerację. Po przekroczeniu tej granicy degeneracja jest znacznie mniejsza, ale mamy do czynienia z frustracją w wąskim tego słowa znaczeniu: oddziaływania konkurujące wywołują wystąpienie nietrywialnej degeneracji stanu podstawowego. W układach kwantowych i klasycznych mamy te same wartości krytyczne (dla układów kwantowych jest to pierwsza ze skończonej sekwencji wartości krytycznych), które są dwukrotnie mniejsze niż w modelu Isinga. Warto nadmienić, że w przypadku szeroko badanych układów typu *defect bond* [27,30] klasyczna wartość krytyczna była tylko dolnym ograniczeniem kwantowych wartości krytycznych. Po przekroczeniu linii granicznych układy zachowują się tak, jak było to obserwowane, na przykład, we wcześniej badanych układach z jednym wiązaniem odmiennym [30,31]. W układzie kwantowym występuje sekwencja stanów podstawowych o ściśle określonych właściwościach (spin całkowity i symetria), a zmiany następują na dobrze określonych liniach granicznych, natomiast w układzie klasycznym obserwujemy ciągłą zmianę kątów pomiędzy wektorami spinowymi, które dążą

do całkowicie antyferromagnetycznego ustawienia w granicy  $\alpha, \beta \rightarrow \infty$ . Jedynym nowym efektem jest fakt, że w pewnym zakresie parametrów zwiększenie jednej z antyferromagnetycznych całek wymiany wymaga jednocześnie zwiększenia drugiej całki wymiany, aby nastąpiło przejście do kolejnego w sekwencji stanu podstawowego. Przeczy to intuicyjnemu oczekiwaniu, że wystarczy zwiększyć wartość sumy  $\alpha + \beta$ , a nie każdy ze składników. Głębsza analiza układu wskazuje, że jest to całkowicie uzasadnione zachowanie, jednak pełne potwierdzenie powinna przynieść pełniejsza analiza stanów podstawowych.

Układ odpowiadający uproszczonemu modelowi molekuł typu  $X_n Y_n$  ( $n$  parzyste) okazał się trudnym i bardzo ciekawym obiektem badań. Pewne zachowania są zgodne z oczekiwaniami i nie odbiegają od obserwowanych w przypadku poprzedniego układu. Dotyczy to przede wszystkim sytuacji, gdy tylko jedno ze sprzężeń jest antyferromagnetyczne. Mamy więc wartości krytyczne w układach klasycznych i kwantowych dwukrotnie mniejsze niż w modelu Isinga, wysoką degenerację (model Isinga), dobrze określoną sekwencję stanów podstawowych (model kwantowy) oraz ciągłą zmianę kątów i dążenie do antyrównoległego ustawienia spinów (granica klasyczna). Natomiast dla  $\alpha, \beta > 0$  (oraz w pobliżu tych wartości dla układów kwantowych) nie ma już tak pełnej zgody pomiędzy wynikami dla różnych modeli. O ile diagram fazowy dla najprostszego układu kwantowego (ze ścisłym rozwiązaniem) przypomina ten otrzymany w przypadku modelu Isinga (por. Rys. 3.2 i Rys. 4.5), to dla większych rozmiarów pojawiają się istotne rozbieżności. Jednak w obu przypadkach występuje linia graniczna (krytyczna) pomiędzy całkowicie ferromagnetycznym a w pełni antyferromagnetycznym uporządkowaniem obu podstaw antygraniastosłupa. W przeciwieństwie do modelu Isinga, w układzie kwantowym obserwujemy „przenikanie” tego ostatniego uporządkowania do obszaru, gdy jedna z całek wymiany ma charakter ferromagnetyczny. Z drugiej strony pojawiają się (stosunkowo małe) obszary ze spinem całkowitym  $S > 0$ , które „wnikają” w obszar ze spinem  $S = 0$  dalej, niż ma to miejsce dla niewiele różniących się wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ . Wyjaśnienie tego efektu wymaga pogłębionej analizy.

Na tle tej, w prawdzie niedoskonałej, zgodności wyników dla układów kwantowych i tychże dla modelu Isinga, rezultaty analizy w granicy klasycznej są wyraźnie odmienne. Być może dla większych liczb spinowych zgodność byłaby znacznie lepsza, ale pewnych rozbieżności nie można wiązać z wartościami liczb spinowych. Przed wszystkim w układzie klasycznym konfiguracja z antyrównoległymi spinami w obu podstawach pojawia się dopiero powyżej ściśle określonej hiperboli. Co więcej, ze wzrostem rozmiaru układu wierzchołek tej krzywej ma coraz większe współrzędne, czyli można powiedzieć, że oddala się od półprostych  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$ , które powyżej były liniami granicznymi (przynajmniej w przybliżeniu). Nie ma zatem bezpośredniego przejścia z ferromagnetycznej konfiguracji kolinearnej do kolinearnej konfiguracji antyferromagnetycznej, jak miało to miejsce, *mutatis mutandis*, w przypadku modelu Isinga oraz dla układu kwantowego.



# Bibliografia

- [1] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Physical studies of heterometallic rings: An ideal system for studying magnetically-coupled systems*, Chem. Soc. Rev. **42** (2013) 1796–1806. [doi:10.1039/C2CS35232J](https://doi.org/10.1039/C2CS35232J).
- [2] A. Furrer, O. Waldmann, *Magnetic cluster excitations*, Rev. Mod. Phys. **85** (2013) 367–420. [doi:10.1103/RevModPhys.85.367](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.367).
- [3] E. J. L. McInnes, G. A. Timco, G. F. S. Whitehead, R. E. P. Winpenny, *Heterometallic rings: Their physics and use as supramolecular building blocks*, Angew. Chem. Int. Ed. **54** (2015) 14244. [doi:10.1002/anie.201502730](https://doi.org/10.1002/anie.201502730).
- [4] M. L. Baker, T. Lancaster, A. Chiesa, G. Amoretti, P. J. Baker, C. Barker, S. J. Blundell, S. Carretta, D. Collison, H. U. Güdel, T. Guidi, E. J. L. McInnes, J. S. Möller, H. Mutka, J. Ollivier, F. L. Pratt, P. Santini, F. Tuna, P. L. W. Tregenna-Piggott, I. J. Vitorica-Yrezabal, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Studies of a large odd-numbered odd-electron metal ring: Inelastic neutron scattering and muon spin relaxation spectroscopy of Cr<sub>8</sub>Mn*, Chem. Eur. J. **22** (2016) 1779–88. [doi:10.1002/chem.201503431](https://doi.org/10.1002/chem.201503431).
- [5] M. Antkowiak, G. Kamieniarz, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Transferability of the anisotropic spin model coupling parameters in a family of doped chromium-based molecular rings*, J. Mag. Mag. Mater. **479** (2019) 166–169. [doi:10.1016/j.jmmm.2019.01.106](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.106).
- [6] J. Schnack, *Large magnetic molecules and what we learn from them*, Contemporary Physics **60** (2019) 127–144. [doi:10.1080/00107514.2019.1615716](https://doi.org/10.1080/00107514.2019.1615716).
- [7] J. Kobylarczyk, E. Kuzniak, M. Liberka, S. Chorazy, B. Sieklucka, R. Podgajny, *Modular approach towards functional multimetallic coordination clusters*, Coordination Chemistry Reviews **419** (2020) 213394. [doi:10.1016/j.ccr.2020.213394](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213394).
- [8] B. Tsukerblat, A. Palii, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Modelling the properties of magnetic clusters with complex structures: how symmetry can help us*, International Reviews in Physical Chemistry **39** (2020) 217–265. [doi:10.1080/0144235X.2020.1764778](https://doi.org/10.1080/0144235X.2020.1764778).

- [9] G. Rajaraman (red.), *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets*, Springer, 2023.
- [10] E. Garlatti, S. Carretta, J. Schnack, G. Amoretti, P. Santini, *Theoretical design of molecular nanomagnets for magnetic refrigeration*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 202410. [doi:10.1063/1.4830002](https://doi.org/10.1063/1.4830002).
- [11] J. W. Sharples, D. Collison, E. J. L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios, M. Evangelisti, *Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements*, Nat. Commun. **5** (2014) 5321. [doi:10.1038/ncomms6321](https://doi.org/10.1038/ncomms6321).
- [12] F. E. Kakaroni, A. Collet, E. Sakellari, D. I. Tzimopoulos, M. Siczek, T. Lis, M. Murrie, C. J. Milios, *Constructing Cr<sup>III</sup>-centered heterometallic complexes: [Ni<sub>6</sub><sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>] and [Co<sub>6</sub><sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>] wheels*, Dalton Trans. **47** (2018) 58–61. [doi:10.1039/C7DT04043A](https://doi.org/10.1039/C7DT04043A).
- [13] A. Baniodeh, N. Magnani, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, J. Richter, M. Afronete, J. Schnack, A. K. Powell, *High spin cycles: Topping the spin record for a single molecule verging on quantum criticality*, npj Quant. Mater. **3** (2018) 10. [doi:10.1038/s41535-018-0082-7](https://doi.org/10.1038/s41535-018-0082-7).
- [14] K. Kaczmarek, T. Hornowski, I. Antal, M. Timko, A. Józefczak, *Magneto-ultrasonic heating with nanoparticles*, J. Mag. Mag. Mater. **474** (2019) 400–405. [doi:10.1016/j.jmmm.2018.11.062](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.062).
- [15] S. Haldar, S. Ramasesha, *Magnetocaloric effect in molecular spin clusters and their assemblies: Exact and Monte Carlo studies using exact cluster eigenstates*, J. Mag. Mag. Mater. **500** (2020) 166424. [doi:10.1016/j.jmmm.2020.166424](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166424).
- [16] A. Rajan, N. K. Sahu, *Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy*, J. Nanopart. Res. **22** (2020) 319. [doi:10.1007/s11051-020-05045-9](https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9).
- [17] M. Chizzini, L. Crippa, A. Chiesa, F. Tacchino, F. Petiziol, I. Tavernelli, P. Santini, S. Carretta, *Molecular nanomagnets with competing interactions as optimal units for qudit-based quantum computation*, Phys. Rev. Res. **4** (2022) 043135. [doi:10.1103/PhysRevResearch.4.043135](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.043135).
- [18] L. Marcano, I. Orue, D. Gandia, L. Gandarias, M. Weigand, R. M. Abrudan, A. García-Prieto, A. García-Arribas, A. Muela, M. L. Fdez-Gubieda, S. Valencia, *Magnetic anisotropy of individual nanomagnets embedded in biological systems determined by axi-asymmetric X-ray transmission microscopy*, ACS Nano **16** (2022) 7398–7408. [doi:10.1021/acsnano.1c09559](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09559).
- [19] D. S. Parimi, Y. Gupta, S. Marpu, C. S. Bhatt, T. K. Bollu, A. K. Suresh, *Nanomagnet-facilitated pharmaco-compatibility for cancer diagnostics: Underlying risks and the emergence of ultrasmall nanomagnets*, Journal of Pharm. Anal. **12** (2022) 365–379. [doi:10.1016/j.jpha.2021.11.002](https://doi.org/10.1016/j.jpha.2021.11.002).



- [20] A. Chiesa, S. Roca, S. Chicco, M. de Ory, A. Gómez-León, A. Gomez, D. Zueco, F. Luis, S. Carretta, *Blueprint for a molecular-spin quantum processor*, Phys. Rev. Appl. **19** (2023) 064060. [doi:10.1103/PhysRevApplied.19.064060](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.064060).
- [21] F. Pointillart, K. Bernot, B. Le Guennic, O. Cador, *Isotopic enrichment in lanthanide coordination complexes: contribution to single-molecule magnets and spin qubit insights*, Chem. Commun. **59** (2023) 8520–8531. [doi:10.1039/D3CC01722B](https://doi.org/10.1039/D3CC01722B).
- [22] T. G. Tziotzi, D. Gracia, S. J. Dalgarno, J. Schnack, M. Evangelisti, E. K. Brechin, C. J. Milios, *A Gd<sub>12</sub>Na<sub>6</sub> molecular quadruple-wheel with a record magnetocaloric effect at low magnetic fields and temperatures*, J. Am. Chem. Soc. **145** (2023) 7743–7747. [doi:10.1021/jacs.3c01610](https://doi.org/10.1021/jacs.3c01610).
- [23] T. Treu, M. Klinger, N. Oefele, P. Telang, A. Jesche, P. Gegenwart, *Utilizing frustration in Gd- and Yb-based oxides for milli-Kelvin adiabatic demagnetization refrigeration*, J. Physics: Cond. Matt. (accepted manuscript). [doi:10.1088/1361-648X/ad7dc5](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad7dc5).
- [24] A. Chiesa, P. Santini, E. Garlatti, F. Luis, S. Carretta, *Molecular nanomagnets: a viable path toward quantum information processing?*, Rep. Prog. Phys. **87** (2024) 034501. [doi:10.1088/1361-6633/ad1f81](https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad1f81).
- [25] P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates: Aesthetics and properties in harmony*, Dalton Trans. **39** (2010) 21–36. [doi:10.1039/b910716a](https://doi.org/10.1039/b910716a).
- [26] J. Schnack, *Effects of frustration on magnetic molecules: A survey from Olivier Kahn until today*, Dalton Trans. **39** (2010) 4677–4686. [doi:10.1039/B925358K](https://doi.org/10.1039/B925358K).
- [27] M. L. Baker, G. A. Timco, S. Piligkos, J. S. Mathiesone, H. Mutka, F. Tuna, P. Kozłowski, M. Antkowiak, T. Guidi, T. Gupta, H. Rath, R. J. Woolfson, G. Kamieniarz, R. G. Pritchard, H. Weihe, L. Cronin, G. Rajaraman, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *A classification of spin frustration in molecular magnets from a physical study of large odd-numbered-metal, odd electron rings*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **109** (2012) 19113–19118. [doi:10.1073/pnas.1213127109](https://doi.org/10.1073/pnas.1213127109).
- [28] M. Antkowiak, P. Kozłowski, G. Kamieniarz, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Detection of ground states in frustrated molecular rings by in-field local magnetization profiles*, Phys. Rev. B **87** (2013) 184430. [doi:10.1103/PhysRevB.87.184430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184430).
- [29] M. Antkowiak, Ł. Kucharski, G. Kamieniarz, *Non-uniform coupling model of the frustrated chromium-based ring Cr<sub>8</sub>Ni*, EPJ Web of Conferences **75** (2014) 05007. [doi:10.1051/epjconf/20147505007](https://doi.org/10.1051/epjconf/20147505007).

- [30] G. Kamieniarz, W. Florek, M. Antkowiak, *Universal sequence of ground states validating the classification of frustration in antiferromagnetic rings with a single bond defect*, Phys. Rev. B **92** (2015) 140411(R). [doi:10.1103/PhysRevB.92.140411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.140411).
- [31] W. Florek, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, *Sequences of ground states and classification of frustration in odd-numbered antiferromagnetic rings*, Phys. Rev. B **94** (2016) 224421. [doi:10.1103/PhysRevB.94.224421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224421).
- [32] E. Garlatti, S. Bordignon, S. Carretta, G. Allodi, G. Amoretti, R. De Renzi, A. Lascialfari, Y. Furukawa, G. A. Timco, R. Woolfson, R. E. P. Winpenny, P. Santini, *Relaxation dynamics in the frustrated Cr<sub>9</sub> antiferromagnetic ring probed by NMR*, Phys. Rev. B **93** (2016) 024424. [doi:10.1103/PhysRevB.93.024424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024424).
- [33] W. Florek, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, *The Kahn degenerate frustration points and the Lieb-Mattis level order in heterometallic wheel molecules with competing interactions*, J. Mag. Mag. Mater. **487** (2019) 165326. [doi:10.1016/j.jmmm.2019.165326](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165326).
- [34] R. J. Woolfson, G. A. Timco, A. Chiesa, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, T. Guidi, E. Pavarini, P. Santini, S. Carretta, R. E. P. Winpenny, *[CrF(O<sub>2</sub>CtBu)<sub>2</sub>]<sub>9</sub>: Synthesis and characterization of a regular homometallic ring with an odd number of metal centers and electrons*, Angew. Chem. Int. Ed. **55** (2016) 8856. [doi:10.1002/anie.201601734](https://doi.org/10.1002/anie.201601734).
- [35] B. Sriram Shastry, B. Sutherland, *Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet*, Physica B+C **108** (1981) 1069–1070. [doi:10.1016/0378-4363\(81\)90838-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90838-X).
- [36] H. T. Diep, H. Giacomini, *Frustration—Exactly solved frustrated models*, w: H. T. Diep (red.), Frustrated Spin Systems, World Scientific, Singapore, 2013, rozdz. 1, ss. 1–58. [doi:10.1142/97898144440745\\_0001](https://doi.org/10.1142/97898144440745_0001).
- [37] G. Toulouse, *Theory of the frustration effect in spin glasses: I*, Communications de Physique **2** (1977) 115–119, przedruk w Mézard i in. (red.) [45], ss. 99–103. [doi:10.1142/9789812799371\\_0009](https://doi.org/10.1142/9789812799371_0009).
- [38] S. Kirkpatrick, *Frustration and ground-state degeneracy in spin glasses*, Phys. Rev. B **16** (1977) 4630–4641. [doi:10.1103/PhysRevB.16.4630](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4630).
- [39] P. Anderson, *The concept of frustration in spin glasses*, Journal of the Less Common Metals **62** (1978) 291–294. [doi:10.1016/0022-5088\(78\)90040-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90040-1).
- [40] W. Florek, G. Kamieniarz, A. Marlewski, *Universal lowest energy configurations in a classical Heisenberg model describing frustrated systems with wheel geometry*, Phys. Rev. B **100** (2019) 054434. [doi:10.1103/PhysRevB.100.054434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.054434).

- [41] H. W. L. Fraser, G. S. Nichol, D. Uhrín, U. G. Nielsen, M. Evangelisti, J. Schnack, E. K. Brechin, *Order in disorder: solution and solid-state studies of [MIII<sub>2</sub>MII<sub>5</sub>] wheels (MIII = Cr, Al; MII = Ni, Zn)*, Dalton Trans. **47** (2018) 11834–11842. [doi:10.1039/C8DT00685G](https://doi.org/10.1039/C8DT00685G).
- [42] D. Schray, Dirk nd Westerbeck, J. Braun, Y. Lan, S. Gómez-Coca, W. Wernsdorfer, E. Ruiz, C. E. Anson, J. Schnack, A. K. Powell, *Fe–Gd ferromagnetic cyclic coordination cluster [FeIII<sub>4</sub>GdIII<sub>4</sub>(teaH)<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)] with magnetic anisotropy—theory and experiment*, Inorg. Chem. **62** (2023) 6642–6648. [doi:10.1021/acs.inorgchem.3c00042](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00042).
- [43] S. K. Langley, A. Swain, Y. Whyatt, D. Wielechowski, S. L. Benjamin, K. S. Murray, G. Rajaraman, S. Muthu, *Enhancing blocking temperatures in Cr III 2 Dy III 2 butterfly SMMs: Deciphering the role of exchange interactions and developing magneto-structural maps*, Inorg. Chem. Front. (2024) (accepted manuscript). [doi:10.1039/D4QI01484G](https://doi.org/10.1039/D4QI01484G).
- [44] J. Vannimenus, G. Toulouse, *Theory of the frustration effect. II. Ising spins on a square lattice*, J. Phys. C: Solid State Phys. **10** (1977) L537. [doi:10.1088/0022-3719/10/18/008](https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/18/008).
- [45] M. Mézard, G. Parisi, M. A. Virasoro (red.), *Spin Glass Theory and Beyond*, World Scientific, Singapore, 1987. [doi:10.1142/0271](https://doi.org/10.1142/0271).
- [46] H. T. Diep (red.), *Frustrated Spin Systems*, World Scientific, Singapore, 2013. [doi:10.1142/8676](https://doi.org/10.1142/8676).
- [47] S. M. Giampaolo, G. Gualdi, A. Monras, F. Illuminati, *Characterizing and quantifying frustration in quantum many-body systems*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 260602. [doi:10.1103/PhysRevLett.107.260602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.260602).
- [48] W. Florek, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, K. Jaśniewicz-Pacer, *Highly degenerated ground states in some rings modeled by the Ising spins with competing interactions*, Acta Phys. Pol. A **133** (2018) 411–413. [doi:10.12693/APhysPolA.133.411](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.411).
- [49] W. Florek, J. Jaworski, *Ground state degeneration of frustrated anti-ferromagnetic Ising wheels*, Modern Phys. Lett. B **37** (2023) 2350189. [doi:10.1142/S0217984923501890](https://doi.org/10.1142/S0217984923501890).
- [50] H.-J. Schmidt, *Theory of ground states for classical Heisenberg spin systems I*, arXiv:1701.02489 (2017). [doi:10.48550/arXiv.1701.02489](https://doi.org/10.48550/arXiv.1701.02489).
- [51] H.-J. Schmidt, *Theory of ground states for classical Heisenberg spin systems II*, arXiv:1707.02859 (2017). [doi:10.48550/arXiv.1707.02859](https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.02859).
- [52] H.-J. Schmidt, *Theory of ground states for classical Heisenberg spin systems III*, arXiv:1707.06512 (2017). [doi:10.48550/arXiv.1707.06512](https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.06512).

- [53] M. Grajek, T. Kopyciuk, W. Florek, A. Marlewski, *Collinear and non-collinear configurations in classical geometrically frustrated ring-shaped systems*, Acta Phys. Pol. A **133** (2018) 417–419. [doi:10.12693/APhysPolA.133.417](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.417).
- [54] D. V. Dmitriev, V. Y. Krivnov, J. Richter, J. Schnack, *Thermodynamics of a delta chain with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions*, Phys. Rev. B **99** (2019) 094410. [doi:10.1103/PhysRevB.99.094410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094410).
- [55] E. Lieb, D. Mattis, *Ordering energy levels of interacting spin systems*, J. Math. Phys. **3** (1962) 749. [doi:10.1063/1.1724276](https://doi.org/10.1063/1.1724276).
- [56] B. Nachtergaele, W. Spitzer, S. Starr, *Ferromagnetic ordering of energy levels*, J. Stat. Phys. **116** (2004) 719–738. [doi:10.1023/B:JOSS.0000037227.24460.e5](https://doi.org/10.1023/B:JOSS.0000037227.24460.e5).
- [57] R. J. Wilson, *Introduction to Graph Theory*, 4th Edition, Addison Wesley Longman Ltd., London, 1996.
- [58] W. Florek, *The Lieb-Mattis theorem revisited*, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **9** (2018) 196–205. [doi:10.17586/2220-8054-2018-9-2-196-205](https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-196-205).
- [59] M. Antkowiak, W. Florek, G. Kamieniarz, *Universal sequence of the ground states and energy level ordering in frustrated antiferromagnetic rings with a single bond defect*, Acta Phys. Pol. A **131** (2017) 890–892. [doi:10.12693/APhysPolA.131.890](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.890).
- [60] M. Antkowiak, P. Kozłowski, G. Kamieniarz, *Zero temperature magnetic frustration in nona-membered  $s=3/2$  spin rings with bond defect*, Acta. Phys. Pol. A **121** (2012) 1102–1104. [doi:10.12693/APhysPolA.121.1102](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.1102).
- [61] P. Kozłowski, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, *Frustration signatures in the anisotropic model of a nine-spin  $s = 3/2$  ring with bond defect*, J. Nanopart. Res. **13** (2011) 6093–6102. [doi:10.1007/s11051-011-0337-8](https://doi.org/10.1007/s11051-011-0337-8).
- [62] A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klüwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell, *Odd-numbered  $Fe^{III}$  complexes: Synthesis, molecular structure, reactivity, and magnetic properties*, Inorg. Chem. **46** (2007) 756–766. [doi:10.1021/ic061650s](https://doi.org/10.1021/ic061650s).
- [63] M. Antkowiak, W. Florek, Niepublikowane wyniki dla różnych układów typu „defect bond” (2023).
- [64] O. Kahn, *Competing spin interactions and degenerate frustration for discrete molecular species*, Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 109–114. [doi:10.1016/S0009-2614\(96\)01424-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01424-8).
- [65] P. Lacorre, *The constraint functions: an attempt to evaluate the constraint rate inside structures that undergo ordered magnetic frustration*, J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) L775–L781. [doi:10.1088/0022-3719/20/29/004](https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/29/004).

- [66] W. Florek, *A class of generalized Tribonacci sequences applied to counting problems*, Appl. Math. Comput. **338** (2018) 809–821. [doi:10.1016/j.amc.2018.06.014](https://doi.org/10.1016/j.amc.2018.06.014).
- [67] M. Antkowiak, B. Brzostowski, W. Florek, G. Kamieniarz, *Metallic core [Ni<sub>6</sub>IICrIII] as an example of centered heterometallic rings displaying quantum effects*, J. Mag. Mag. Mater. (2021) 168701 [doi:10.1016/j.jmmm.2021.168701](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168701).
- [68] T. Shiga, N. Okawa, H. Oshio, *A triple-triangle cluster derived from a simple tridentate ligand*, Dalton Trans. **48** (2019) 17437–17440. [doi:10.1039/C9DT03232K](https://doi.org/10.1039/C9DT03232K).
- [69] E. M. Reingold, J. Nievergelt, N. Deo, *Algorytmy kombinatoryczne*, PWN, Warszawa, 1985.
- [70] W. Florek, *Operator matrices generation: Combinatorial structures in finite spin models*, Comp. Phys. Commun. **138** (2001) 264–280. [doi:10.1016/S0010-4655\(01\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(01)00240-5).
- [71] H.-J. Schmidt, M. Luban, *Classical ground states of symmetric Heisenberg spin systems*, Journal of Physics A: Math. Gen. **36** (2003) 6351–6378. [doi:10.1088/0305-4470/36/23/306](https://doi.org/10.1088/0305-4470/36/23/306).
- [72] M. L. Baez, *Numerical methods for frustrated magnetism*, Dissertation, Freien Universität Berlin, sec. 5.2.2 (2018). [doi:10.17169/refubium-638](https://doi.org/10.17169/refubium-638).
- [73] W. Florek, H.-J. Schmidt, K. Jaśniewicz-Pacer, *Ground states of classical spin polygons: Rigorous results and examples*, w przygotowaniu.
- [74] W. Florek, S. Bucikiewicz, *Néel probability and spin correlations in some non-magnetic and nondegenerate states of the hexanuclear antiferromagnetic ring Fe<sub>6</sub>: Application of algebraic combinatorics to finite Heisenberg spin systems*, Phys. Rev. B **66** (2002) 024411. [doi:10.1103/PhysRevB.66.024411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.024411).
- [75] M. Antkowiak, Ł. Kucharski, M. Haglauer, *clique: A parallel tool for the molecular nanomagnets simulation and modelling*, w: R. Wyrzykowski, E. Deelman, J. Dongarra, K. Karczewski (red.), Parallel Processing and Applied Mathematics, Springer, Cham, 2020, ss. 312–322. [doi:10.1007/978-3-030-43222-5\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-030-43222-5_27).
- [76] S. Bucikiewicz, L. Dębski, W. Florek, *Application of algebraic combinatorics to finite spin systems with dihedral symmetry*, Acta Phys. Pol. A **100** (2001) 453–475. [doi:10.12693//APhysPolA.100.453](https://doi.org/10.12693//APhysPolA.100.453).
- [77] O. Waldmann, *Spin dynamics of finite antiferromagnetic Heisenberg spin rings*, Phys. Rev. B **65** (2001) 024424. [doi:10.1103/PhysRevB.65.024424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.024424).
- [78] W. Florek, L. Kaliszan, H. Kunert, A. Machatine, *Small antiferromagnetic spin systems—Sublattice Hamiltonians*, Physica B: Condensed Matter **405** (2010) 3811–3817. [doi:10.1016/j.physb.2010.06.007](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.06.007).

- [79] H.-J. Schmidt, *Theory of ground states for classical Heisenberg spin systems IV*, arXiv:1710.00318 (2017). [doi:10.48550/arXiv.1710.00318](https://doi.org/10.48550/arXiv.1710.00318).
- [80] F. Leja, *Rachunek różniczkowy i całkowy*, PWN, Warszawa, 1976.
- [81] W. Florek, *Application of algebraic combinatorics to finite spin systems*, Acta Phys. Pol. A **100** (2001) 3–22. [doi:10.12693/APhysPolA.100.3](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.100.3).
- [82] W. Florek, A. Marlewski, *Spectrum of some arrow-bordered circulant matrix*, arXiv:1905.04807 (2019). [doi:10.48550/arXiv.1905.04807](https://doi.org/10.48550/arXiv.1905.04807).
- [83] R. Szymczak, H. Szymczak, G. Kamieniarz, G. Szukowski, K. Jaśniewicz-Pacer, W. Florek, V. Maltsev, G.-J. Babonas, *Pb[Cu(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>]: A quasi-one-dimensional  $S = 1/2$  magnet with ferromagnetic nearest-neighbor and antiferromagnetic next-nearest-neighbor exchange interactions*, Acta Phys. Pol. A **115** (2009) 925–930. [doi:10.12693/APhysPolA.115.925](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.115.925).