

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Prírodovedecká fakulta

MODELY ISINGOVHO
ANTIFEROMAGNETU A
SPINOVÉHO ĽADU NA
NANOKLASTRI TVARU
DÁVIDOVEJ HVIEZDY

ŠVOČ PRÁCA

Študijný program: Fyzika
Študijný odbor: Fyzika
Školiace pracovisko: Ústav fyzikálnych vied
Vedúci záverečnej práce: doc. RNDr. Milan Žukovič, PhD.

Abstrakt

Cieľom tejto práce je preskúmanie termodynamických a magnetokalorických vlastností geometricky frustrovaného spinového systému definovaného na mriežke v tvare Dávidovej hviezdy. Takýto nanoklaster modelujeme modelom Isingovho antiferomagnetu a modelom feromagnetického spinového řadu, použitím exaktnej enumerácie. Zamerali sme sa na závislosť entropie a magnetizácie od aplikovaného vonkajšieho poľa a vplyvu interakcií druhých susedov ako v základnom stave, tak aj pri konečných teplotách. V základnom stave obe veličiny vykazujú skokový charakter s viacerými plató. Zatiaľ čo výška magnetizačného plató má vždy rastúci charakter, hustota entropie, kontraintuitívne, nie je nutne nerastúcou funkciou poľa. Pri konečných teplotách sme sa zamerali hlavne na skúmanie magnetokalorických vlastností v priestore parametrov skúmaním izotermálnych zmien entropie a adiabatických zmien teploty, ako ukazovateľov miery magnetokalorického javu. U obidvoch systémov bolo zistené, že tieto parametre vykazujú významné hodnoty hlavne v oblasti nízkych polí a nízkych teplôt, čo má potenciál pre využitie pre magnetické chladenie do extrémne nízkych teplôt.

Abstract

In this thesis is presented study of thermodynamic and magnetocaloric properties of geometrically frustrated spin system defined on a lattice shaped as the star of David. Mentioned nanocluster is modeled by antiferromagnetic Ising model and ferromagnetic Spin Ice model using exact enumeration. Focus of this study is behaviour of the entropy and the magnetization in both the ground state and at finite temperatures. The presence of further-neighbor interactions and an applied external field was taken into consideration. In ground state both quantities show step-wise variations with multiple plateaux. While the character of the magnetization plateau heights is always increasing, the density of entropy is not necessarily decreasing function of the field, as one would expect. The isothermal changes of entropy and the adiabatic changes of temperature were observed at finite temperatures, in order to analyze magnetocaloric properties in the parameter space. Both systems showed interesting values at region of low temperatures and low fields, suggesting its use as magnetic refrigerants.

Obsah

1	Úvod	4
2	Modely	6
2.1	Isingov model	6
2.2	Spinový řad	8
3	Jav geometrickej frustrácie	10
4	Metóda exaktného výpočtu	11
4.1	Základný stav	12
4.2	Konečné teploty	12
5	Magnetokalorický jav	14
6	Výsledky	16
6.1	Isingov antiferomagnet	16
6.1.1	Základný stav	16
6.1.2	Konečné teploty	17
6.2	Spinový řad	22
6.2.1	Základný stav	22
6.2.2	Konečné teploty	23
	Záver	29
	Zoznam skratiek	30

Úvod

Geometricky frustrované spinové systémy sú predmetom záujmu teoretických aj experimentálnych fyzikov, o čom svedčí množstvo publikovaných prác na túto tému. Napriek tomu, že bol tento pojem prvýkrát použitý v roku 1977,^[1] frustrácia bola skúmaná už predtým.^[2] Frustrované systémy sú zaujímavé hlavne kvôli možnosti ich použitia na chladenie pomocou magnetokalorického javu. Dokonca sa ukazuje, že pri použití takýchto materiálov je adiabatická zmena teploty spôsobená zmenou magnetického poľa oveľa väčšia oproti nefrustrovaným systémom.^[3] Isingov model na dvojrozmernej kagome mriežke s antiferomagnetickými interakciami je dobrým príkladom frustrovaného systému s dlhou históriou skúmania.^[4,5] Kagome je japonské slovo popisujúce pletené bambusové košíky, ktorých výplet pozostával z mriežky, ktorej základná bunka je Dávidova hviezda. Použitie slova navrhol japonský fyzik Kôdi Husimi a prvýkrát sa objavilo v článku jeho asistenta Ichirô Shôji.^[6] V roku 1951 I. Syôzi aplikovaním transformácie trojuholník-hviezda odvodil partičnú funkciu z honeycomb mriežky.^[7] Týmto spôsobom bolo možné odhadnúť vlastnosti kagome mriežky. O tomto vysoko degenerovanom systéme je známe, že si zachováva vysokú hodnotu hustoty entropie 0,502 aj pri nízkych teplotách a je považovaný za najviac geometricky frustrovaný dvojrozmerný systém.^[8]

Mnoho rokov sa verilo, že geometrická frustrácia je limitovaná iba na antiferomagnety, no objav kubických pyrochlórových oxidov z rodiny $A_2B_2O_7$, napr. $Ho_2Ti_2O_7$ ^[9–12], je dôkaz, že to tak nie je. V systéme založenom na pyrochlórovej mriežke, ktorý našli Harris a jeho spolupracovníci, je mnoho degenerovaných základných stavov. Tie sú dôsledkom isingovskej anizotropie a feromagnetických interakcií medzi najbližšími susedmi. V $Ho_2Ti_2O_7$ to vedie k neexistencii ďaleko-dosahového usporiadania potvrdeného až po teploty okolo 0,05 K.^[9] Spomínané objavy kladú do pozornosti vedcov model spinového ľadu, ktorým možno popísať správanie systémov so spomínanou isingovskou anizotropiou. Podobne ako pri antiferomagnete na Isingovej kagome mriežke, má aj tento model v základnom stave veľké množstvo degenerovaných stavov. Ná-

zov modelu súvisí s degeneráciou, ktorá je podobná tej vo vodnom ľade.^[13] Model zostáva degenerovaný dokonca aj pri teplote $T = 0$. Napriek unikátnym vlastnostiam pyrochlórového spinového ľadu, stále toho vieme málo o dvojrozmerných ľadových modeloch, resp. o frustrovaných 2D feromagnetoch vo všeobecnosti.

Nedávne výskumy naznačujú, že systémy pozostávajúce z malého množstva spinov by mohli napriek svojej jednoduchosti prejavovať zaujímavé magnetické vlastnosti.^[14–17] Degenerácia základného stavu v nulovom poli je v prípade konečných spinových systémov definovaných na rôznych mriežkach výrazne závislá na veľkosti a okrajových podmienkach systému.^[18,19] Spinové systémy, v ktorých si konkurovali vplyvy spinovej frustrácie, antiferomagnetkej interakcie a magnetického poľa boli skúmané Viitalom a jeho spolupracovníkmi pre rôzne spinové klastre.^[20,21] Exaktnou metódou boli skúmané magnetické a magnetokalorické vlastnosti rôznych klastrov zložených z trojuholníkov.^[22,23] Taktiež boli študované niektoré pravidelné mnohosteny.^[24] Navyše pre takéto systémy možno využiť metódu exaktného výpočtu a overiť takýmto spôsobom fyzikálnu teóriu bez vplyvov rôznych aproximácií. V termodynamickej limite možno získať entropiu základného stavu zväčšovaním veľkosti klastra len v prípade, že uvažované okrajové podmienky určujú najväčšiu možnú degeneráciu, inak entropia vymizne.^[19,25,26]

V tejto práci sme sa zamerali na štúdium vlastností magnetického nanoklastra v tvare Dávidovej hviezdy, ktorá je jednotkovou bunkou kagome mriežky. Skúmame model Isingovho antiferomagnetu a model spinového ľadu, pričom sa zameriavame na ich magnetické a magnetokalorické vlastnosti pri aplikovaní vonkajšieho poľa a za prítomnosti interakcií s druhými susedmi. Uvažujeme základný stav ako aj vplyv konečných teplôt. Systémy skúmame metódami exaktného výpočtu, vďaka čomu sa v záveroch neprejaví dodatočná chyba metódy, ktorou by boli zaťažené výsledky rôznych približných metód.

Modely

2.1 Isingov model

Isingov model (IM), pomenovaný na počesť fyzika Ernesta Isinga, je matematický model využívaný v štatistickej mechanike pri štúdiu feromagnetizmu. Umožňuje skúmanie fázových prechodov, pri ktorých malá zmena parametra, ako napríklad tlak alebo teplota, vyvolá kvalitatívnu, makroskopickú zmenu systému. S fázovými prechodmi sa môžeme stretnúť aj v každodennom živote, napríklad v podobe zmeny skupenstva rôznych látok, súvisiace s dodaním, či odobratím tepla. Pre nás sú však zaujímavejšie prípady magnetických systémov. Aj napriek usilovnému štúdiu, nie je fyzika fázových prechodov úplne pochopená. IM je vhodným nástrojom v snahe vysvetliť ďaleko-dosahové správanie a potenciál fázových prechodov pomocou interakcií krátkeho dosahu. Aplikácie IM možno nájsť aj mimo fyziku, napríklad v biológii, či chémii, kde možno aplikovať princíp veľkého množstva navzájom interagujúcich členov systému.

Pri definovaní IM si musíme zvoliť mriežku. Daný uzol mriežky označme indexom i . Ďalej uvažujme, že v uzloch sa nachádzajú atómy so spinom σ_i . Rozmery častíc, ktoré sú nositeľmi spinu, budeme zanedbávať vzhľadom voči ostatným vzdialenostiam. Model so spinom s pozostáva z diskretných premenných σ_i , ktoré môžu nadobúdať $2s + 1$ rôznych hodnôt $\{-s, -s + 1, \dots, s\}$.

Konfiguráciu takého spinového systému potom možno jednoznačne určiť vektorom

$$\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N), \quad (2.1)$$

kde N je počet uzlov mriežky. Z toho môžeme triviálne konštatovať, že systém nadobúda $(2s + 1)^N$ rôznych konfigurácií.

Hamiltonián, ktorý je základnou funkciou IM, má v prípade uvažovania interakcií medzi najbližšími a druhými najbližšími susedmi na mriežke tvar

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (2.2)$$

kde $\langle i,j \rangle$ predstavuje sumáciu cez najbližších susedov a $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ zodpovedá sumácii cez druhých najbližších susedov. Parametre J_1 a J_2 sú koeficienty párovej výmennej interakcie medzi spinmi σ_i a σ_j .

Uvažujme spiny σ_i a σ_j . Nech interakcia medzi nimi je popísaná parametrom J_1 (analogicky pre J_2). Pre $J_1 > 0$ je prvý člen výrazu (2.2) minimálny, ak $\sigma_i = \sigma_j = s$. Inak povedané, spiny sú orientované súhlasne. Takýto typ interakcie nazývame *feromagnetickou*. Na druhú stranu pre $J_1 < 0$ spiny sa usporiadajú antiparalelne a výraz je minimálny, ak sa $\sigma_i = -\sigma_j = s$. Tento typ interakcie sa nazývame *antiferomagnetickou* interakciou. V poslednom prípade je $J_1 = 0$ a spiny v jednotlivých uzloch mriežky spolu neinteragujú. Pre niektoré mriežky existuje viac konfigurácií, ktoré majú zhodnú hodnotu energie. Tieto stavy nazývame *degenerované stavy*.

Člen $-h \sum_i \sigma_i$, tzv. *Zeemanov člen*, predstavuje príspevok k energii systému v dôsledku pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa popísaného parametrom h . V magnetickom poli sa snažia spiny natočiť do smeru poľa, čo vidno zo samotného výrazu (2.2). Pre $h < 0$ je Zeemanov člen minimálny, ak všetky spiny majú hodnotu $\sigma_i = -s$ pre $i = 1, 2, \dots, N$. Pre $h > 0$ je energeticky výhodné, ak majú spiny opačné znamienko ($\sigma_i = s$). Pre $h = 0$, samozrejme, Zeemanov člen vymizne. Celkovú magnetizáciu definujeme nasledujúcim vzťahom:

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.3)$$

Pravdepodobnosť toho, že systém sa nachádza v konfigurácii popísanej vektorom $\vec{\sigma}$ je daná Boltzmanovou distribúciou s inverznou teplotou $\beta \geq 0$ popísanou výrazom:

$$P_\beta(\vec{\sigma}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{\sigma})}}{Z_\beta}, \quad (2.4)$$

kde $\beta = (k_B T)^{-1}$, kde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmanova konštanta. Partičnú funkciu Z_β vypočítame podľa vzťahu:

$$Z_\beta = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{\sigma})}, \quad (2.5)$$

kde sumácia (ozn. $\{\sigma\}$) prebieha cez všetky možné konfigurácie. Keď poznáme partičnú funkciu, vieme pomocou nej vypočítať stredné hodnoty rôznych termodynamických veličín. Stredná hodnota veličiny A je potom:

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\sum_{\{\sigma\}} A(\vec{\sigma}) e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{\sigma})}}{Z_\beta}, \quad (2.6)$$

kde $A(\vec{\sigma})$ je hodnota veličiny A a $\mathcal{H}(\vec{\sigma})$ je hamiltonián systému v konfigurácii $\vec{\sigma}$.

Zjednodušenie výpočtov možno dosiahnuť exaktným určením hustoty stavov $g(M, E_1, E_2)$, ako funkcie celkovej magnetizácie $M = \sum_i \sigma_i$ a celkovej výmennej energie prislúchajúcej interakciám medzi prvými najbližšími susedmi ($E_1 = \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$) a druhými najbližšími susedmi ($E_2 = \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j$), kde $\langle i,j \rangle$ predstavuje sumáciu cez najbližších susedov a $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ zodpovedá sumácii cez druhých najbližších susedov. Potom je možné vzťah pre strednú hodnotu prepísať nasledovne:

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\sum_{M, E_1, E_2} A(M, E_1, E_2) g(M, E_1, E_2) e^{-\beta \mathcal{H}(M, E_1, E_2)}}{Z_\beta}, \quad (2.7)$$

pričom sčítame cez všetky možné hodnoty M , E_1 a E_2 a vzťah pre partičnú funkciu

$$Z_\beta = \sum_{M, E_1, E_2} e^{-\beta \mathcal{H}(M, E_1, E_2)}, \quad (2.8)$$

kde sumujeme rovnako ako pri vzťahu (2.7).

2.2 Spinový řad

V roku 1935, L. Pauling poukázal na to, že vodný řad zostane aj pri schladení na teplotu absolútnej nuly neusporiadaný a bude vykazovať zostatkovú (tiež nazývanú reziduálna) entropiu.^[27] J. D. Bernal a R. H. Fowler, ktorý tiež skúmali vodný řad, navrhli jednoduché "*řadové pravidlá*" popisujúce vnútornú štruktúru^[28]. Podobne sa správajú aj niektoré magnetické materiály, pozostávajúce zo štvorstenov, či trojuholníkov. Na podobnosť medzi vodným řadom a pyrochlórovou mriežkou upozornil P. Anderson^[13] už v roku 1956, no skutočné materiály vykazujúce takéto správanie boli nájdené len nedávno.^[9] V takýchto materiáloch potom môžeme definovať analogické "*řadové pravidlá*" obmedzujúce orientáciu spinov v základnom stave (GS). Pre 2D kagome mriežku, ktorú modelujeme modelom pozostávajúcim z feromagneticky interagujúcich Isingových spinov smerujúcich do stredu jednotlivých buniek v tvare

trojuholníka, je pravidlo nasledujúce: dva spiny smerujú dnu a jeden von z trojuholníka alebo naopak dva spiny smerujú von a jeden dnu. Takéto pravidlo nám ponecháva šesť rôznych základných stavov pre každý trojuholník (Obr. 2.1).



Obr. 2.1: Šesť možných degenerovaných základných stavov pre jeden trojuholník na kagome mriežke s Isingovými spinmi smerujúcimi do stredu trojuholníka.

Usporiadaním takýchto elementárnych trojuholníkov do tvaru Dávidovej hviezdy vzniká vysokofrustrovaný systém, ktorého hamiltonián má tvar:

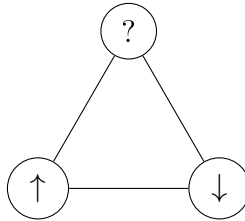
$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - h \sum_i \vec{e}_h \cdot \vec{s}_i, \quad (2.9)$$

kde sumácie a parametre J_1 a J_2 majú rovnaký význam ako pri Isingovom modeli a \vec{e}_h je jednotkový vektor v smere poľa. Rozdiel je v tom, že spiny $\vec{s}_i = \sigma_i \vec{e}_i$ sú v tomto prípade považované za vektorové veličiny umiestnené vo vrcholoch trojuholníkov. Uvažovaná anizotropia spôsobuje, že jednotkový vektor \vec{e}_i môže smerovať len pozdĺž spojnice vrcholu a stredu trojuholníka.

Dá sa ukázať, že problém spinového ľadu s feromagnetickými výmennými interakciami $J_1 > 0$ možno bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa premapovať na Isingov antiferomagnet^[29] v tvare

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \frac{J_1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{J_2}{2} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_j. \quad (2.10)$$

Preto bez vplyvu vonkajšieho magnetického poľa očakávame rovnaké vlastnosti.



Obr. 2.2: Efekt geometrickej frustrácie.

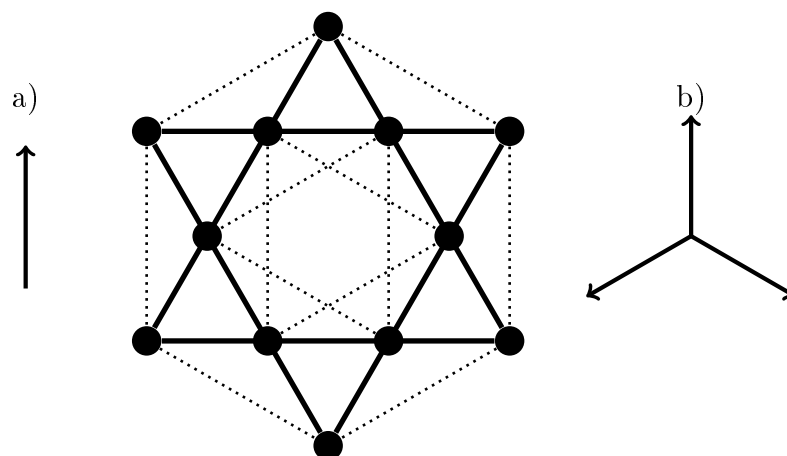
Jav geometrickej frustrácie

Pojem frustrácia popisuje neschopnosť systému minimalizovať celkovú energiu minimalizovaním energie interakcií medzi jednotlivými interagujúcimi pármami. To často vedie k veľkému množstvu degenerovaných základných stavov a tak k veľkej zostatkovej entropie, ktorá môže byť považovaná za mieru frustrácie systému. Frustrácia zvykne byť spájaná s magnetickými systémami, ktoré sú dobre známym príkladom frustrácie, no existujú rôzne príklady nemagnetických systémov, napr.: tekutiny, či molekulárne kryštály (pr. pevný N_2). Frustrácia sa následne zvykne deliť na náhodnú a geometrickú. Pre potreby tejto práce sa obmedzíme len na geometrickú frustráciu. Uvažujme častice umiestnené vo vrchoch pravidelnej mriežky, ktoré spolu interagujú. Frustrácia tu vzniká vplyvom geometrie mriežky. Keďže každý pár interagujúcich častíc preferuje iné usporiadanie spinov, nie je možné uspokojiť všetky lokálne interakcie.

Zrejme najznámejším príkladom geometrickej frustrácie je Isingov antiferomagnet na trojuhlníkovej mriežke, Obr. 2.2. Všetky interakcie sú antiferomagnetické a izotropné, pričom koeficienty párovej interakcie $J_{12} = J_{23} = J_{13} = J < 0$. Po určení smeru prvého, fixného spinu, zvolíme druhý spin, tak aby uspokojil antiferomagnetickú interakciu, čiže antiparalelne ku prvému. Bez ohľadu na to ako zvolíme smer posledného spinu, nebudú uspokojené všetky interakcie a dochádza ku geometrickej frustrácii. V prípade Isingovho antiferomagnetu boli spiny usporiadané kolineárne, ale efekt geometrickej frustrácie možno pozorovať aj pre prípad nekolineárne usporiadaných spinov. Dôkazom tohoto tvrdenia je spinový řad s feromagnetickými väzbami.

Zaujímavou vlastnosťou magnetických geometricky frustrovaných systémov je, že úroveň entropie možno ovplyvniť aplikovaním vonkajšieho magnetického poľa. Práve táto vlastnosť je kľúčová pre využitie v magnetokalorickom efekte. Ďalším relevantným zdrojom frustrácie v systéme je konkurencia interakcií medzi najbližšími a druhými najbližšími susedmi. Nami skúmaný systém, vykreslený na Obr. 4.3, patrí medzi vysoko frustrované systémy.

Metóda exaktného výpočtu



Obr. 4.3: Kagome mriežka s prvými (plná čiara) a druhými (prerušovaná čiara) najbližšími susedmi. Osi lokálnej anizotropie a) v smere osi z pre Isingov model a b) v smere osí trojuholníka pre spinový řad.

Pri určovaní termodynamických vlastností systémov máme k dispozícii rôzne metódy. Pre systémy pozostávajúce z malého počtu spinov môžeme využiť metódu exaktného výpočtu. S rastúcou veľkosťou systému sa však jej použitie stáva takmer nemožným, z dôvodu nárastu výpočtovej ale aj pamäťovej náročnosti na využitý hardvér.

Hlavnou myšlienkou je postupné prechádzanie cez všetky možné stavy systému $\vec{\sigma}$ a výpočet požadovaných termodynamických veličín podľa vzťahov (2.7) a (2.8). Najdôležitejší je výpočet partičnej funkcie (2.8), ktorú následne využívame pri výpočte stredných hodnôt veličín podľa vzťahu (2.7). Výpočty sme vykonali pre model Isingovho antiferomagnetu aj model spinového řadu s hodnotou spinu $s = 1/2$. Výpočty možno rozdeliť na prípad základného stavu ($T = 0$) a prípad konečných teplôt ($T > 0$).

4.1 Základný stav

V prvom prípade sme skúmali závislosť entropie S_{GS} a magnetizácie m_{GS} od vonkajšieho magnetického poľa pri fixnej hodnote parametra J_2 . Pole sme menili v rozsahu $h \in \langle 0, h_{max} \rangle$, kde h_{max} predstavuje nami zvolenú maximálnu hodnotu poľa, pre ktoré sme počítali energiu podľa (2.2). Následne sme hľadali stavy s minimálnou energiou. Zaznamenávali sme ich hodnotu a ich počet $W(h)$ v závislosti od aplikovaného poľa. Z týchto hodnôt sme vypočítali entropiu pripadajúcu na jeden spin podľa vzťahu:

$$\frac{S_{GS}(h)}{N} = k_B \frac{\ln W(h)}{N}, \quad (4.1)$$

kde Boltzmanovú konštantu k_B pre jednoduchosť položíme rovnú jednej. Taktiež sme vypočítali magnetizáciu v základnom stave pripadajúcu na jeden spin:

$$m_{GS}(h) = \frac{1}{NW(h)} \sum_{W(h)} \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (4.2)$$

kde označenie sumácie $W(h)$ predstavuje sumu cez všetky stavy s minimálnou hodnotou energie.

Výpočtom entropie a magnetizácie základných stavov pre rôzne hodnoty parametra $J_2 \in \langle -J_1, J_1 \rangle$ sme vlastne rozšírili parametrický priestor o ďalší rozmer, čiže výpočty prebiehali v priestore $(h, J_2) = \langle 0, h_{max} \rangle \times \langle -J_1, J_1 \rangle$. Výsledky sme zaznamenali do fázoového diagramu. To nám umožnilo skúmanie vplyvu interakcií s druhými najbližšími susedmi.

4.2 Konečné teploty

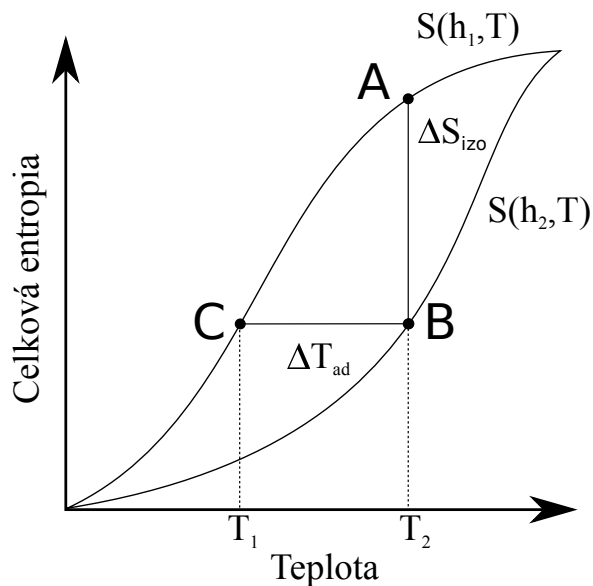
Ďalším parametrom, ktorý sme pridali je teplota T . Jej hodnotu sme menili v rozsahu $T \in \langle T_{min}, T_{max} \rangle$, kde T_{min} a T_{max} sú nami volené hodnoty. Výpočty s rôznymi hodnotami fixného J_2 sme vykonali v parametrickom priestore $(h, T) = \langle 0, h_{max} \rangle \times \langle T_{min}, T_{max} \rangle$. Závislosť termodynamických veličín od teploty sme realizovali výpočtom stredných hodnôt podľa vzťahov (2.8) a (2.7). Najzaujímavejšie veličiny z nášho pohľadu boli magnetizácia pripadajúca na spin $\langle m \rangle / N$ a hustota entropie S definovaná nasledovne

$$\frac{S(h, T)}{N} = \frac{U(h, T) - F(h, T)}{NT}, \quad (4.3)$$

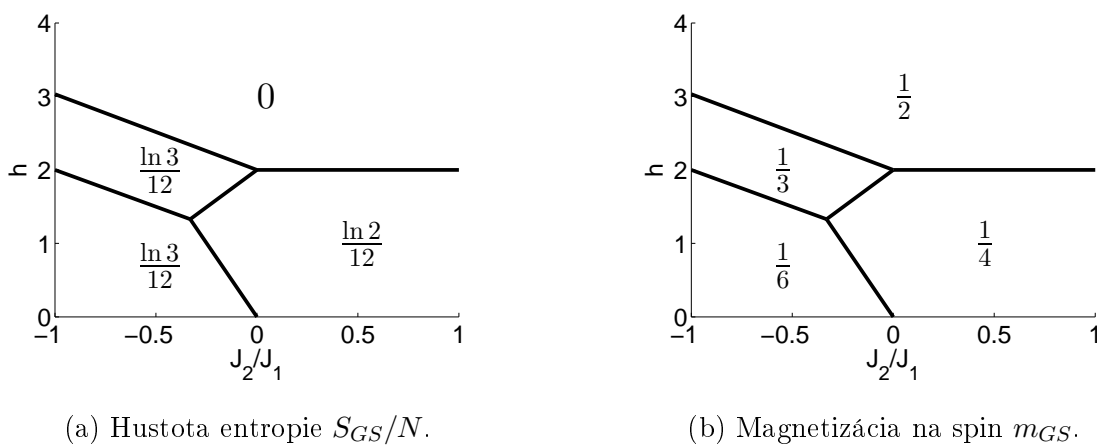
kde $U(h, T) = \langle E(h, T) - hM(h, T) \rangle$ je vnútorná energia a $F(h, T) = -T \ln Z(h, T)$ je voľná energia.

Z hľadiska magnetokalorického efektu je zaujímavá aj izotermálna zmena entropie normovaná na jeden spin, ktorú sme definovali nasledovne:

$$\frac{\Delta S}{N} = \frac{S(h, T)}{N} - \frac{S(0, T)}{N}. \quad (4.4)$$



Obr. 4.4: Schématické znázornenie princípu magnetokalorického javu.



(a) Hustota entropie S_{GS}/N .

(b) Magnetizácia na spin m_{GS} .

Obr. 4.5: Fázové diagramy pre Isingov model v základnom stave.

Magnetokalorický jav

Magnetokalorický jav (MCE, z anglického "*magnetocaloric effect*") je pomenovanie fenoménu, pri ktorom sa v dôsledku zmeny magnetického poľa vo vhodných materiáloch prejaví teplotná zmena. Táto zaujímavá vlastnosť bola experimentálne objavená v roku 1917 P. Weissom a A. Piccardom^[31], a prejavuje sa vo všetkých magnetických materiáloch, hoci intenzita efektu závisí na vlastnostiach daného materiálu. Perspektívnym využitím MCE je energeticky efektívna a enviromentálne prijateľná alternatíva ku klasickým chladiacim systémom využívajúcim kompresorové chladenie, ktoré je dnes bežne používané.^[32-35]

MCE môžeme charakterizovať teplotnou zmenou v adiabatickom procese (ΔT_{ad}) a izotermickou zmenou entropie (ΔS_{izo}), obe pri zmene magnetického poľa. Vzťah medzi uvedenými veličinami môžeme názorne ilustrovať jednoduchým schematickým diagramom (Obr. 4.4). Magnetokalorický potenciál ΔS_{izo} je určený ako rozdiel medzi entropiou v konečnom a počiatočnom stave ľubovoľného izotermálneho procesu. Ako príklad si zoberme proces popísaný krivkou AB na Obr. 4.4, ktorý je izotermálny. Keďže $S_A > S_B$, dostávame $\Delta S_{izo} = S_B - S_A < 0$. Na druhú stranu, ak izotermálne znižujeme vonkajšie pole (krivka BA), tak bude mať rozdiel entropií opačné znamienko. Záver, ktorý môžeme vyvodiť z obrázka, je, že izotermálna zmena entropie pri zmene poľa z h_1 na h_2 je daná rovnicou

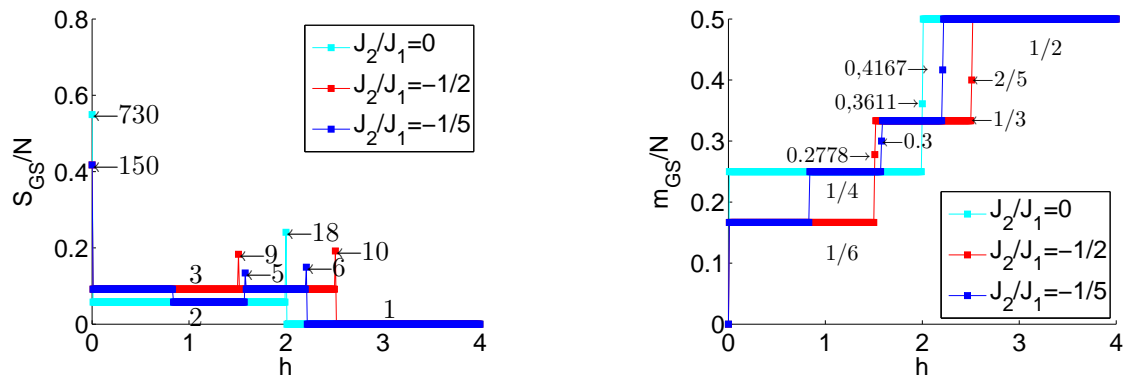
$$\Delta S_{izo}(h_2 - h_1, T) = S(h_2, T) - S(h_1, T). \quad (5.1)$$

Magnetokalorický potenciál ΔT_{ad} je daný ako rozdiel koncovej a počiatočnej teploty pri ľubovoľnom adiabatickom procese. V prípade na Obr. 4.4 je magnetické pole adiabaticky aplikované (krivka CB), pričom sa teplota zmení z T_1 na T_2 . Keďže je $T_1 < T_2$, zmena teploty bude mať kladné znamienko. To znamená, že materiál sa zohreje. V prípade adiabetickej demagnetizácie (krivka BC) bude znamienko záporné a materiál sa ochladí. V súlade s Obr. 4.4 môžeme pre adiabatickú teplotnú zmenu

písať definičnú rovnicu

$$\Delta T_{ad}(h_2 - h_1, T) = T_2(h_2) - T_1(h_1), \quad (5.2)$$

ktorá vyhovuje adiabatickej podmienke $\Delta S = 0$.



Obr. 5.6: Hustota entropie S_{GS}/N a magnetizácia m_{GS} v základom stave pre $J_2/J_1 = -1/2; -1/5; 0$. Vynesené číselné hodnoty v grafe hustoty entropie zodpovedajú degenerácii a v grafe magnetizácie príslušnej hodnote magnetizácie.

Výsledky

Získané výsledky sme rozdelili na dve časti: výsledky modelu Isingovho antiferomagnetu a výsledky pre model spinového řadu na spinovom klastri tvaru Dávidovej hviezdy. V oboch prípadoch sme rozobrali základný stav a vply konečných tepôt samostatne. Keďže sme uvažovali $|J_1| = 1$ a $k_B = 1$, tak je výhodné zaviesť značenie $h/|J_1| = h$ a $k_B T/|J_1| = T$.

6.1 Isingov antiferomagnet

6.1.1 Základný stav

Výpočtom sme určili hustotu entropie S_{GS}/N a magnetizáciu na spin m_{GS} v základnom stave ako funkciu vonkajšieho poľa h a interakcie J_2 . Hodnoty sme vyniesli do grafu (Obr. 4.5). Obidve veličiny vykazujú skokový priebeh, ktorý je pre geometricky frustrované systémy typický. Bez prítomnosti vplyvu druhých susedov, vznikajú v rozsahu polí $h \in \langle 0; 4 \rangle$ dve diskrétné magnetizačné plató, ktoré sú na úrovni $m_i = (i/2)m_{sat}$, $i = 1, 2$, kde $m_{sat} = 1/2$ je saturovaná hodnota magnetizácie, pri ktorej sa všetky spiny natočia do smeru vonkajšieho poľa. Navyše pozorujeme dve izolované hodnoty magnetizácie, ktoré pozorujeme pri hodnotách poľa, pri ktorých dochádza k prechodu medzi spomínanými magnetizačnými schodíkmi. Izolované hodnoty vidíme pri nulovom poli a pre $h_{sat} = 2$, nad ktorými dochádza k saturácii magnetizácie, s príslušnými hodnotami $m = 0$ a $m = 0,3611$. Entropia je vo všeobecnosti nerastúca funkcia poľa, keďže usporiadanie spinov znižuje jej hodnotu. No v prírode možno nájsť aj opačné príklady. V izolovaných bodoch, v ktorých dochádza k zmene úrovne magnetizácie je entropia navýšená. Deje sa to v dôsledku koexistencie stavov, ktoré prislúchajú susediacim plató.

Bez vonkajšieho poľa môžeme pre $J_2/J_1 = 0$ pozorovať 730 rôznych degenerovaných základných stavov, čomu zodpovedá hustota entropie $S_{GS}/N = 0,5494$. Táto hodnota

je väčšia ako tá pre nekonečnú kagome mriežku, ktorej hodnota je $S_{GS}/N = 0,502$.^[8] To naznačuje možnosť lepších magnetokalorických vlastností klastra v porovnaní s termodynamickou limitou.

Keď vezmeme v úvahu aj vplyv druhých susedov, situácia sa značne zmení. Fázový diagram magnetizácie na spin a hustoty entropie možno vidieť na Obr. 4.5. Je zjavné, že aj prítomnosť relatívne malých príspevkov interakcií druhých susedov môže výrazne zmeniť správanie systému. Práve malé hodnoty J_2/J_1 sú zaujímavé z hľadiska fyzikálnej reality, keďže je bežné, že príspevky interakcií klesajú s rastúcou vzdialenosťou interagujúcich spinov. Je výhodné rozdeliť výsledky na prípad feromagnetických ($J_2/J_1 > 0$) a antiferomagnetických ($J_2/J_1 < 0$) interakcií. Vo feromagnetickom prípade počet degenerovaných stavov bez magnetického poľa poklesne na 6 stavov s prislúchajúcou hodnotou hustoty entropie $S_{GS}/N = 0,1493$. Počet magnetizačných schodíkov, ani ich magnetizácia sa pre žiadnu hodnotu feromagnetického J_2 nemení. Oveľa zaujímavejší je prípad ($J_2/J_1 < 0$). Pre všetky $J_2/J_1 \in (-1; 0)$ máme bez vonkajšieho poľa 150 degenerovaných stavov, výnimkou je $J_2/J_1 = -1$, pre ktoré je tento počet 186. Pre $J_2/J_1 \in (-0,33; 0)$ sa v magnetizácii vytvoria štyri schodíky, ktoré sa nachádzajú na úrovni $m_1 = m_{sat}/3$, $m_2 = m_{sat}/2$, $m_3 = 2m_{sat}/3$ a $m_4 = m_{sat}$, saturovaná hodnota $m_{sat} = 1/2$ sa nemení. Pri prechodoch medzi jednotlivými schodmi znova pozorujeme izolované body, ktorých hodnota aj poloha sa mení v závislosti od J_2/J_1 . Zaujímavé je aj správanie hustoty entropie, ktorá po aplikovaní poľa poklesne na hodnotu $S_{GS}/N = 0,0916$, potom znova poklesne na $S_{GS}/N = 0,0578$. Pri ďalšom zvyšovaní poľa sa jej hodnota zvýši naspäť na $S_{GS}/N = 0,0916$. Nakoniec sa však po dosiahnutí saturovanej hodnoty magnetizácie zníži na nulovú hodnotu. Pre $J_2/J_1 < -0,33$ sa počet magnetizačných schodov znova zmení na tri, ktoré sú na úrovniach $m_i = (i/3)m_{sat}$, $i = 1, 2, 3$. Hustota entropie zodpovedajúca prvému a druhému schodu je rovnaká $S_{GS}/N = 0,0916$. Spomenuté stavy sú oddelené jednou izolovanou hodnotou. Pre všetky záporné hodnoty parametra J_2/J_1 hodnota poľa h_{sat} , pri ktorom je dosiahnutá saturácia magnetizácie, rastie.

6.1.2 Konečné teploty

Použitím vzťahu (2.7) sme získali možnosť skúmať vplyv konečných teplôt. Vypočítali sme stredné hodnoty magnetizácie, entropie a zmeny entropie v závislosti od aplikovaného magnetického poľa h a konečnej termodynamickej teploty T . Výpočty sme

vykonali pre fixnú hodnotu parametra J_2 v parametrickom priestore

$$\{(h, T) : 0 \leq h \leq 4; 0,05 \leq T \leq 0,5\}. \quad (6.1)$$

Magnetizácia vykazuje pre všetky hodnoty J_2 podobné správanie. Pre nízke teploty sa správanie podobá základnému stavu. Môžeme pozorovať niekoľko magnetizačných platô, no vplyvom tepelných fluktuácií sa s rastúcou teplotou stráca takmer skokovitý charakter a závislosť sa stáva hladšou (Obr. 6.7a, 6.8a a 6.9a).

Správanie entropie normovanej na spin by sa pri nízkych teplotách taktiež malo podobáť tomu v základnom stave, očakávame teda takmer skokový priebeh s niekoľkými približne konštantnými platô, ktoré sú oddelené lokálnymi maximami. S rastúcou teplotou sa tento charakter mení (Obr. 6.7b, 6.8b a 6.9b). Takmer skoková závislosť sa vplyvom tepelných fluktuácií stáva hladšou. Dokonca platí nasledujúca nerovnosť

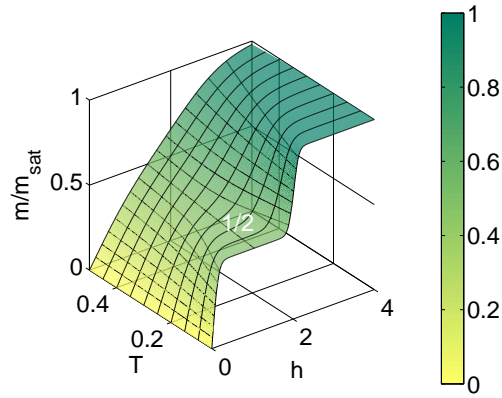
$$S(h, T) < S(0, T). \quad (6.2)$$

Dôsledkom je, že pri ľubovoľnej teplote má entropia maximum pri vypnutom poli. Z hľadiska MCE je však zmena entropie na spin $\Delta S/N$ v závislosti od použitého poľa oveľa dôležitejšia ako samotná hodnota entropie. Preto sme vypočítali jej hodnotu podľa vzťahu

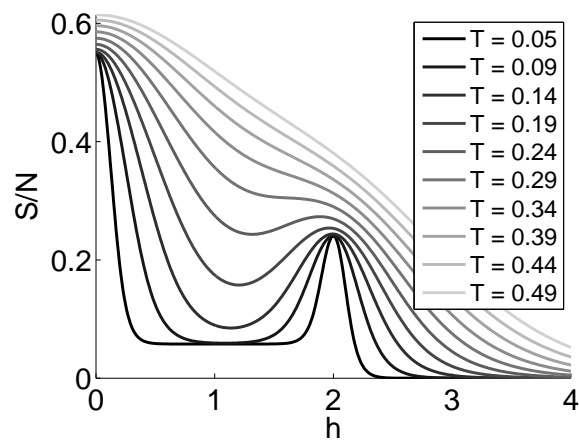
$$\Delta S(h, T)/N = \frac{1}{N}(S(h, T) - S(0, T)). \quad (6.3)$$

Na grafy 6.7b, 6.8b a 6.9b možno alternatívne nazerať aj ako na závislosť entropie od izotermicky aplikovaného poľa.

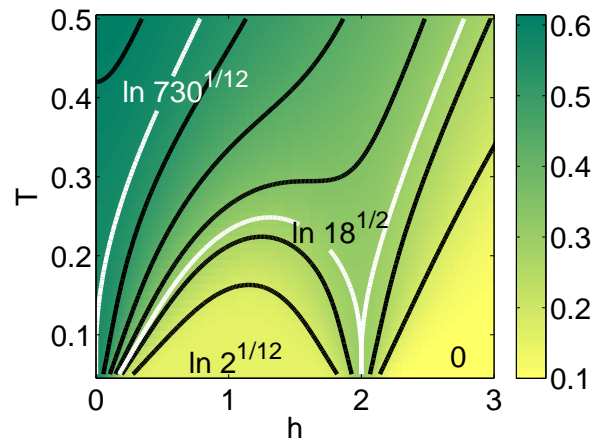
Z nerovnosti (6.2) a (6.3) je zjavné, že táto zmena entropie bude záporná veličina, čo odpovedá priamemu MCE. Taktiež sme vykreslili v grafoch entropie na spin izentropické čiary (Obr. 6.7c, 6.8c a 6.9c). Na týchto čiarach je splnená adiabatická podmienka, takže na ne možno nazerať ako na vhodný nástroj skúmania adiabatických teplotných zmien. Vidíme, že pri adiabetickej demagnetizácii v oblasti nízkych teplôt a nízkych polí nastane vždy pokles teploty bez ohľadu na hodnotu J_2 . Vo všeobecnosti však môže dôjsť aj k znižovaniu aj zvyšovaniu teplôt. Môžeme teda pozorovať priamy aj inverzný magnetokalorický efekt.



(a)

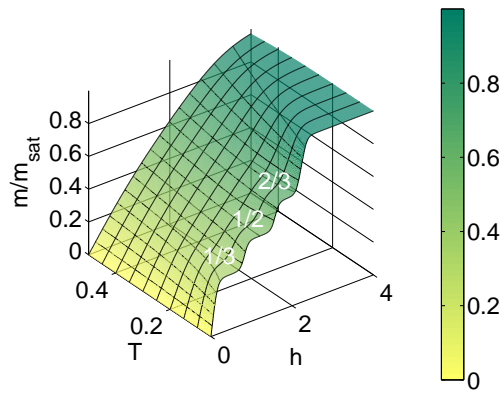


(b)

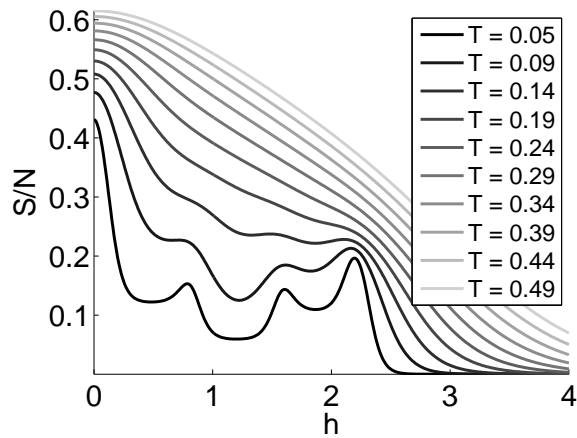


(c)

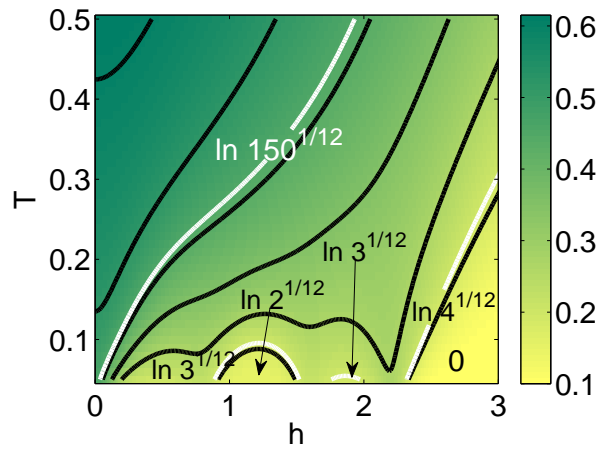
Obr. 6.7: Isingov model - Teplotné závislosti termodynamických veličín pre $J_2 = 0$.
 a) Magnetizácia m/m_{sat} . b) Entropie normovaná na spin S/N pre rôzne konštantné hodnoty teploty. c) Entropia normovaná na spin S/N s vykreslenými izentropickými čiarami. Číselné hodnoty dole predstavujú hodnoty entropie v základnom stave pre dané hodnoty poľa.



(a)

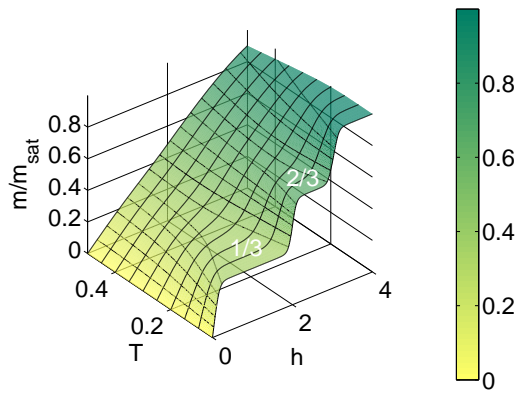


(b)

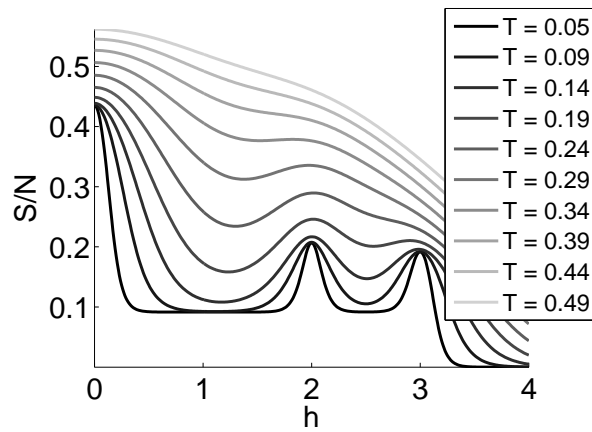


(c)

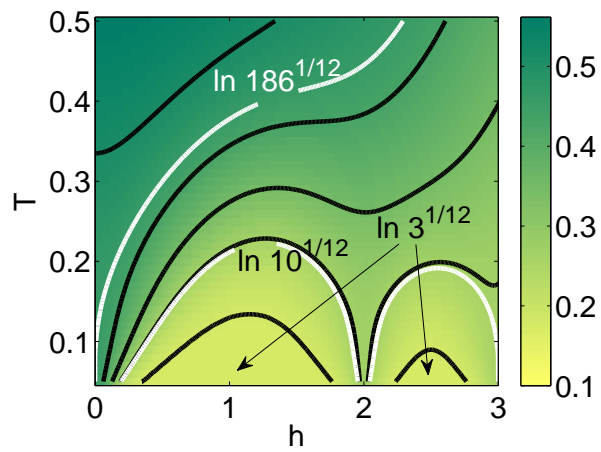
Obr. 6.8: Isingov model - Rovnaké termodynamické veličiny ako Obr. 6.7 pre $J_2 = -0,2$.



(a)



(b)



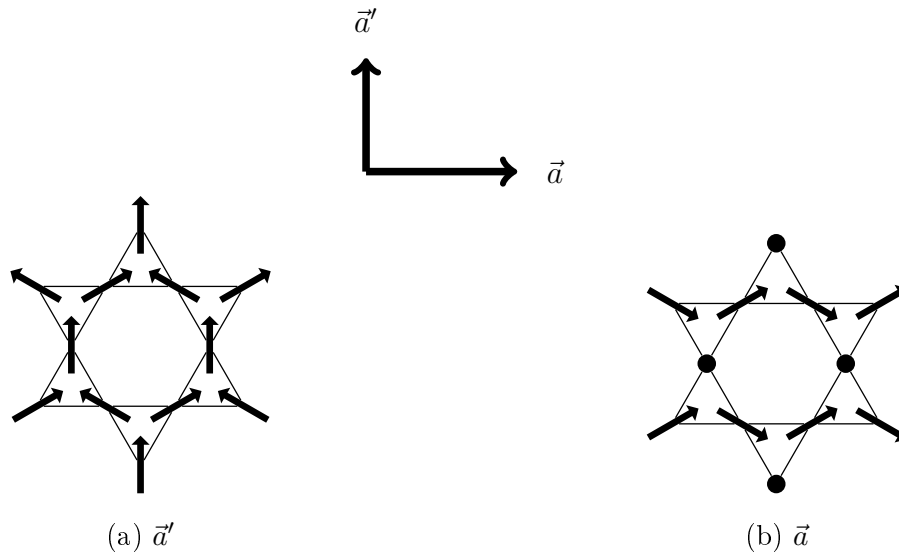
(c)

Obr. 6.9: Isingov model - Rovnaké termodynamické veličiny ako Obr. 6.7 pre $J_2 = -1$.

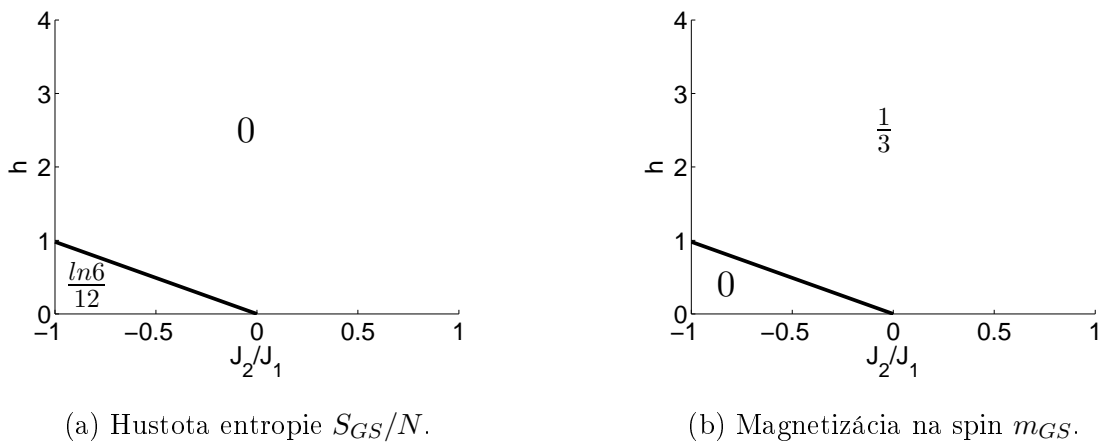
6.2 Spinový řad

6.2.1 Základný stav

Vďaka známemu vzťahu medzi Isingovým antiferomagnetom a spinovým řadom sme mohli očakávať, že bez prítomnosti vonkajšieho poľa sa budú oba systémy správať rovnako. Výpočet potvrdil tento predpoklad, pre $J_2 = 0$ sme pozorovali 730 degenerovaných stavov s hustotou entropie $S_{GS}/N = 0,5494$.



Obr. 6.10: Dve možné orientácie vonkajšieho magnetického poľa a usporiadania spinov pre saturovanú hodnotu magnetizácie. Čierne body symbolizujú spiny, ktoré nie sú ovplyvnené poľom v smere \vec{a} .



Obr. 6.11: Fázové diagramy pre spinový řad v základnom stave s magnetickým poľom h v smere \vec{a}' .

Narozdiel od Isingovho modelu, kde bolo vonkajšie pole aplikované len pozdĺž osi z , pri spinovom ľade sme skúmali efekt aplikácie poľa v dvoch vybraných smeroch v rovine mriežky. Správanie sa systému závisí od zvoleného smeru. Pri našich výpočtoch sme zvolili dva na seba kolmé smery, charakteristické pre kagome mriežku, ktoré sú na Obr. 6.10 označené vektormi \vec{a} a \vec{a}' . V oboch prípadoch degenerácia zásadne klesne po aplikovaní poľa h , pričom v smere \vec{a}' pozorujeme len jeden stav, v ktorom sú všetky spiny nekolineárne usporiadané do smeru poľa (Obr. 6.10a). Na pole v smere \vec{a} v druhom prípade nereagujú štyri spiny, ktorých priemety do smeru poľa sú nulové (Obr. 6.10b). Keďže každý z nich môže smerovať dvoma smermi, vedie to k 16 degenerovaným stavom. Zvyšné spiny sú, samozrejme, nekolineárne nasmerované do smeru poľa. V oboch prípadoch je zmena entropie veľká, pri aplikovaní poľa v smere \vec{a}' dokonca väčšia ako v prípade Isingovho modelu.

Naše úvahy sme znova rozšírili aj o interakcie s druhými susedmi v rozsahu parametra $J_2/J_1 \in \langle -1, 1 \rangle$. Zaznamenaný fázový diagram je kvalitatívne veľmi podobný pre oba smery poľa (Obr. 6.11 a 6.12), pre $J_2/J_1 < 0$ pozorujeme vznik dvoch oblastí, plató s nulovou magnetizáciou a plató so saturovanou hodnotou magnetizácie $m_{sat} = \sqrt{3}/6$ v smere \vec{a} . V smere \vec{a}' taktiež pozorujeme oblasť s nulovou magnetizáciou a oblasť so saturovanou magnetizáciou na spin $m_{sat} = 1/3$.

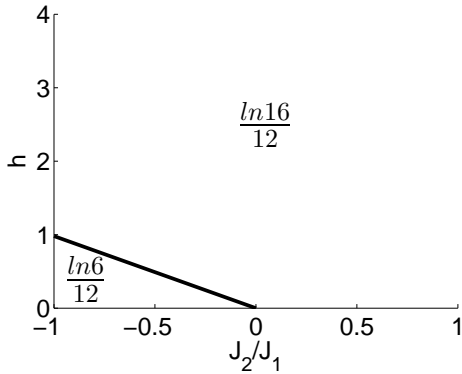
6.2.2 Konečné teploty

Podobne ako pri Isingovom modeli sa magnetizácia vplyvom teploty vyhladzuje (Obr. 6.13a, 6.14a, 6.15a a 6.16a). Z izolovaného vysokofrustrovaného stavu pri nízkych teplotách systém takmer skokovo prechádza do saturovanej hodnoty, pričom kvalitatívne obdobné správanie pozorujeme, bez ohľadu na smer aplikovaného poľa, pre všetky uvažované $J_2/J_1 \leq 0$. V prípade $J_2/J_1 > 0$ vidíme pre nízke teploty plató prislúchajúce oblasti s nulovou magnetizáciou, ktoré takmer skokovo prechádza do oblasti so saturovanou hodnotou. Pre vyššie teploty sa prechody stávajú pozvoľnejšími a plató v oblasti $J_2/J_1 > 0$ sa postupne stráca. Ani v tejto oblasti nezáleží ako sme aplikovali pole.

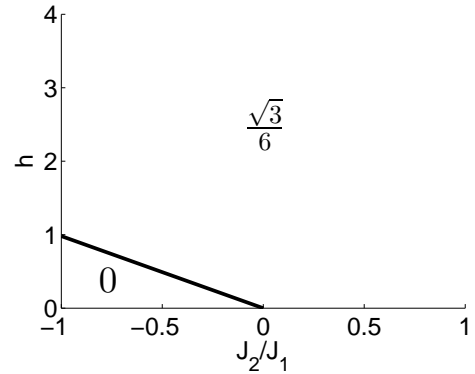
Ak zapínáme pole izotermicky, tak normovaná entropia v oblasti $J_2/J_1 \leq 0$ monotónne klesá pre všetky skúmané teploty (Obr. 6.13b a 6.15b). Narozdiel od Isingovho antiferomagnetu sa správanie entropie výrazne nemení v rámci skúmaných teplôt. V

oblasti $J_2/J_1 > 0$ (Obr. 6.14b a 6.16b) pozorujeme pre nízke teploty lokálne maximum pre rovnakú hodnotu poľa, v ktorej sa nachádzal izolovaný bod oddeľujúci dve konštantné plató. S rastúcou teplotou sú tepelné fluktuácie výraznejšie, vyhladzujú závislosť. Od istej hodnoty teploty maximum zaniká a normovaná entropia monotónne klesá. Z toho vyplýva, že pre antiferomagnetické interakcie druhých susedov vo všeobecnosti neplatí nerovnosť (6.2).

Analogicky ako pri Isingom antiferomagnete sme skúmali adiabatické zmeny teploty (Obr. 6.13c, 6.15c, 6.14c a 6.16c). Správanie sa systému kvalitatívne nezáviselo od smeru aplikovaného poľa. Na rozdiel od Isingovho modelu, pri spinovom ťade je charakter závislý na hodnote parametra J_2/J_1 . Pre feromagnetické interakcie druhých susedov je správanie veľmi podobné ako pri absencii týchto interakcií. V prípade adiabetickej demagnetizácie dochádza k zníženiu teploty v celom spektre skúmaných hodnôt poľa, čiže pozorujeme priamy magnetokalorický efekt. Antiferomagnetický prípad je trochu rozdielny. Už v základnom stave máme dve plató, ktoré sú oddelené vyššou izolovanou hodnotou entropie. V prípade adiabetickej demagnetizácie sa teplota znižuje, až kým pole nedosiahne približnú hodnotu výskytu spomínaného izolovaného bodu (priamy MCE). Ďalšou demagnetizáciou sa teplota bude zvyšovať (inverzný MCE).

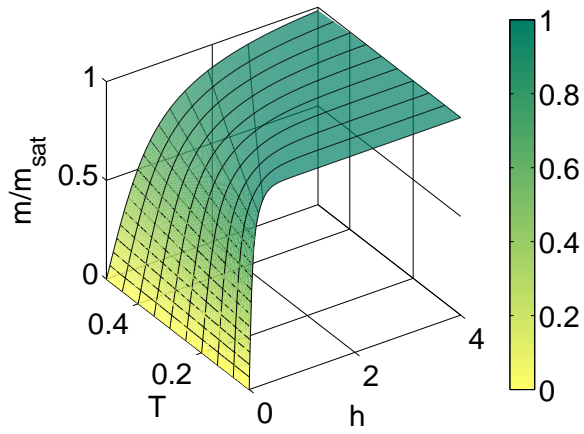


(a) Hustota entropie S_{GS}/N .

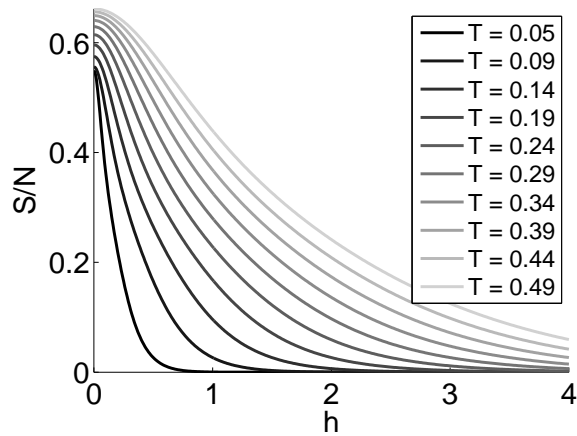


(b) Magnetizácia na spin m_{GS} .

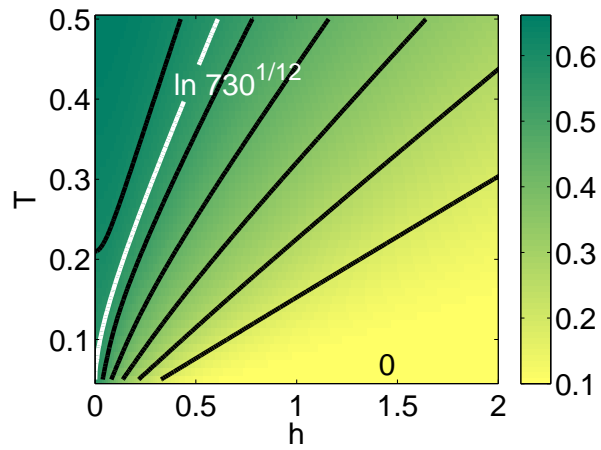
Obr. 6.12: Fázové diagramy pre spinový ťad v základnom stave s magnetickým poľom h v smere \vec{a} .



(a)

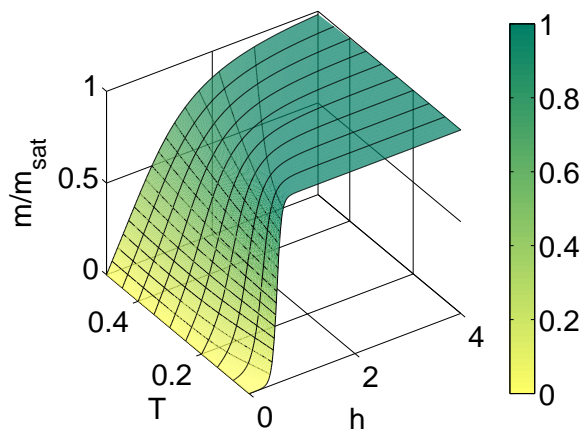


(b)

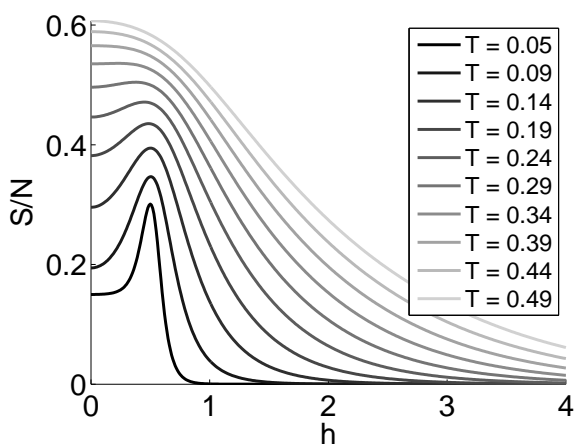


(c)

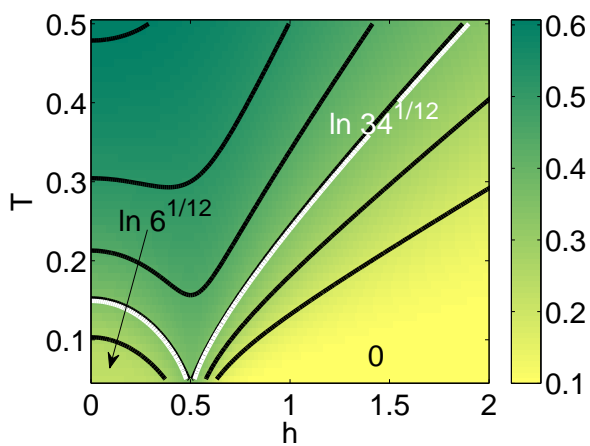
Obr. 6.13: Spinový řad - Teplotné závislosti termodynamických veličín pri magneticom poli v smere \vec{a}' pre $J_2 = 0$. a) Magnetizácia m/m_{sat} . b) Entropia normovaná na spin S/N pre rôzne konštantné hodnoty teploty. c) Entropia normovaná na spin S/N s vykreslenými izočiarami.



(a)

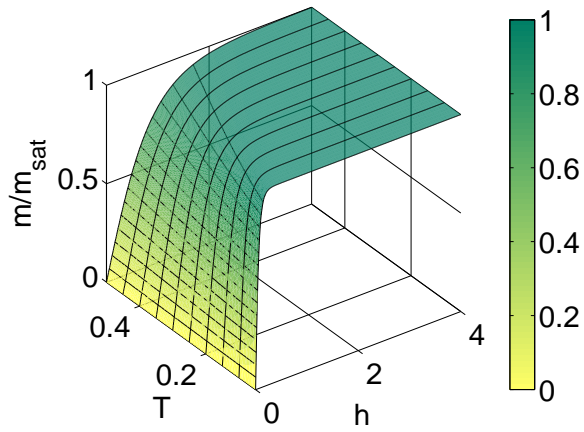


(b)

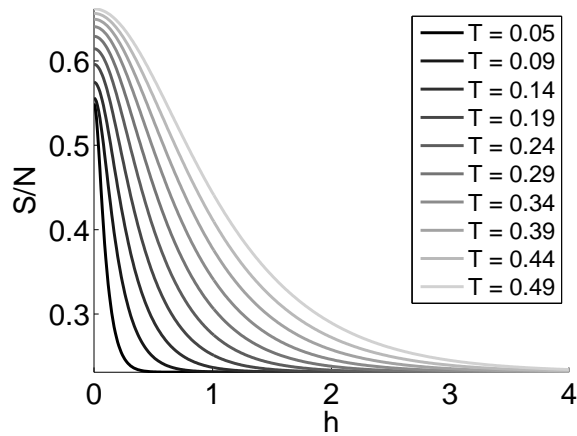


(c)

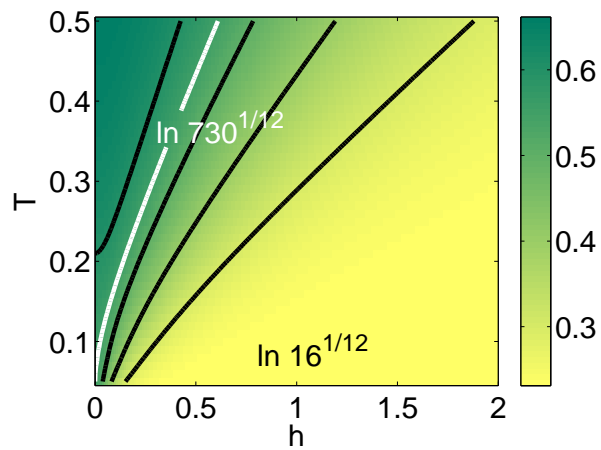
Obr. 6.14: Spinový řad - Rovnaké teplotné závislosti termodynamických veličín pri magnetickom poli v smere \vec{a}' ako Obr. 6.13 pre $J_2 = -1$.



(a)

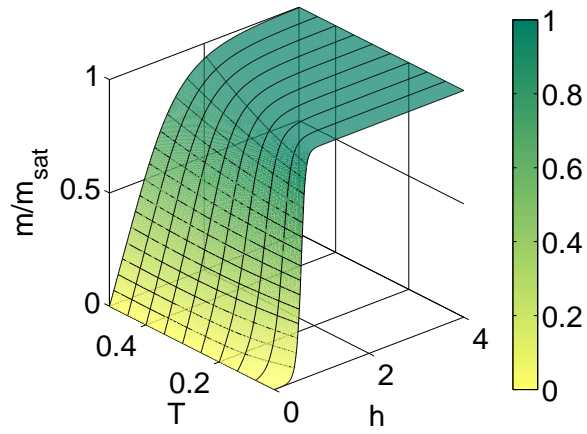


(b)

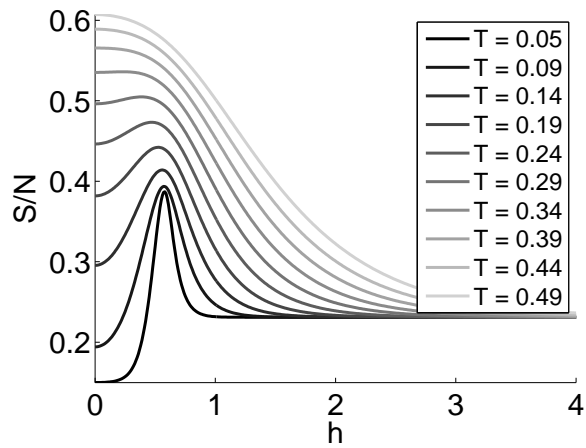


(c)

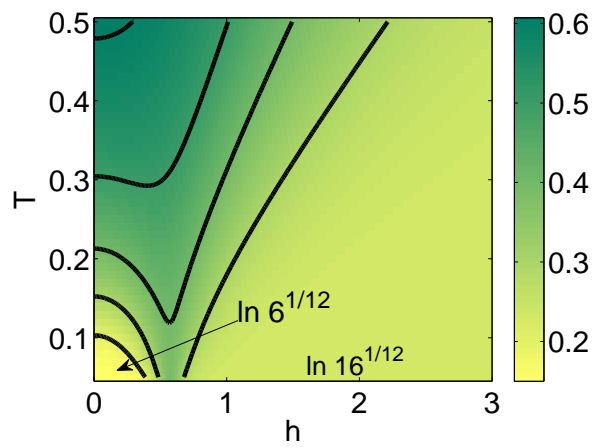
Obr. 6.15: Spinový řad - Rovnaké teplotné závislosti termodynamických veličín pri magnetickom poli v smere \vec{a} ako Obr. 6.13 pre $J_2 = 0$.



(a)



(b)



(c)

Obr. 6.16: Spinový řad - Rovnaké teplotné závislosti termodynamických veličín pri magnetickom poli v smere \vec{a} ako Obr. 6.13 pre $J_2 = -1$.

Záver

Táto práca si kládla za cieľ vyšetriť termodynamické a magnetokalorické vlastnosti geometricky frustrovaného magnetického nanoklastra tvaru Dávidovej hviezdy. Pre skúmanie sme zvolili Isingov model s antiferomagnetickými interakciami a model spinového řadu s feromagnetickými interakciami. Tento systém je zaujímavý hlavne kóli objaveniu magnetických materiálov podobnej konfigurácie, hlavne pyrochlórových oxidov z rodiny $A_2B_2O_7$. Ďalšou motiváciou sú práce v tejto oblasti poukazujú na to, že frustrované systémy^[3] na konečných klastroch^[20,21] by mohli mať zaujímavé vlastnosti z hľadiska praktických aplikácií.

Zamerali sme sa na závislosť magnetizácie a proces zmeny hustoty entropie v závislosti od aplikovaného magnetického poľa a vplyvu interakcií druhých susedov ako v základnom stave, tak aj pri konečných teplotách. Systém vykazoval pre oba modely zaujímavú hodnotu zostatkovej entropie v nulovom poli a základnom stave, bez interakcií s druhými susedmi, ktorá bola rovná $S_{GS}/N = 0,5494$. Takáto hodnota bola väčšia ako pre nekonečnú kagome mriežku ($S_{GS}/N = 0,502$). Aplikovanie vonkajšieho poľa výrazne sňalo degeneráciu systému. Správanie modelov pri aplikovaní vonkajšieho poľa je, podľa očakávaní, značne rozdielne. Zatiaľ čo v prípade Isingovho antiferomagnetu pozorujeme v závislosti od magnetického poľa niekoľko skokových zmien hustoty entropie, pri spinovom řade pre parameter $J_2 \geq 0$, prislúchajúci interakciám druhých susedov, aplikácia ľubovoľne veľkého poľa okamžite zníži degeneráciu na hodnotu, ktorá ostáva rovnaká pre všetky skúmané nenulové hodnoty poľa. Pre $J_2 < 0$ môžeme v správaní spinového řadu pozorovať aj ďalšie plató oddelené jedným izolovaným bodom. Zmena hustoty entropie bola v prípade spinového řadu závislá od smeru aplikovaného poľa. Ak bolo pole použité v smere osi trojuholníka, tak sme dostali väčšiu zmenu entropie ako pre Isingov antiferomagnet. Zaujímavé a neočakávané je, že pre isté hodnoty parametra J_2 hustota entropie v základnom stave na Isingovom antiferomagnete s rastúcim poľom poklesne a následne znova vzrastie. Zistili sme, že pre niektoré hodnoty J_2 sa mení počet magnetizačných plató pre oba modely. Pre

Isingov antiferomagnet aj malé príspevky od druhých susedov môžu výrazne zmeniť správanie systému. Rozdiely možno vidieť v počte magnetizačných platô. Pre všetky hodnoty parametra J_2 bol počet magnetizačných platô pre spinový model menší ako pre Isingov antiferomagnet.

Pri konečných teplotách sme sa sústredili hlavne na skúmanie magnetokalorických vlastností v priestore parametrov skúmaním izotermálnych zmien entropie a adiabatických zmien teploty, ako ukazovateľov miery magnetokalorického javu. Pri nízkych teplotách sa entropia normovaná na spin správa podobne ako v základnom stave, no s rastúcou teplotou sa takmer skokový charakter vyhladzuje. Pre oba modely sa správanie líši v závislosti podľa toho, či sú interakcie druhých susedov feromagnetické alebo antiferomagnetické. U oboch systémov boli pozorované významné hodnoty hlavne v oblasti nízkych teplôt a nízkych polí, čo má potenciál pre využitie pre magnetické chladenie do extrémne nízkych teplôt.

Zoznam skratiek

IM	Isingov model
GS	Základný stav, z anglického <i>Ground state</i>
MCE	Magnetokalorický jav, z anglického <i>Magnetocaloric effect</i>

Literatúra

- [1] VANNIMENUS J. - TOULOUSE G. Theory of the frustration effect: 11. Ising spins on a square lattice. In *J. Phys. C: Solid State Phys.* [online], 1977, vol. 10, pp. 537-542. Dostupné na internete: <<http://iopscience.iop.org/0022-3719/10/18/008>>
- [2] WANNIER, G. H. Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net. In *Phys. Rev.* [online], 1950, vol. 79, pp. 357-364. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.79.357>>
- [3] ZHITOMIRSKY, M. E. Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets. In *Physical Review B* [online], 2003, vol. 67, pp. 104421. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.67.104421>>
- [4] NIKOLIĆ, P. - SENTHIL, T. Theory of the kagome lattice Ising antiferromagnet in weak transverse fields. In *Physical Review B* [online], 2005, vol. 71, pp. 024401. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.71.024401>>
- [5] NIKOLIĆ, P. Disordered, spin liquid, and valence-bond ordered phases of kagome lattice quantum Ising models with transverse field and XXZ dynamics In *Physical Review B* [online], 2008, vol. 72, pp. 064423. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.72.064423>>
- [6] MEKATA, M. Kagome: The story of the basketweave lattice. In *Physics Today* [online], 2003, vol. 56, pp. 12. Dostupné na internete: <<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/56/2/10.1063/1.1564329>>
- [7] SYÔZI, I. Statistics of Kagomé Lattice. In *Progress of Theoretical Physics* [online], 1951, vol. 6, pp. 306-308. Dostupné na internete: <<http://ptp.oxfordjournals.org/content/6/3/306.abstract>>

- [8] KANÔ, K. - NAYA, S. Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net. In *Progress of Theoretical Physics* [online], 1953, vol. 10, pp. 158-172. Dostupné na internete: <<http://ptp.oxfordjournals.org/content/10/2/158>>
- [9] HARRIS, M. J. et al. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$. In *Physical Review Letters* [online], 1997, vol. 79, pp. 2554-2557. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.79.2554>>
- [10] HARRIS, M.J., et al. Magnetic structures of highly frustrated pyrochlores. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online], 1998, vol. 177, pp. 757-762. Dostupné na internete: <[https://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00796-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00796-8)>
- [11] BRAMWELL, S.T. - GINGRAS, M.J.P. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. In *Science* [online], 2001, vol. 294, pp. 1495-1501. Dostupné na internete: <<http://science.sciencemag.org/content/294/5546/1495>>
- [12] RAMIREZ, A.P. et al. Zero-point entropy in 'spin ice'. In *Nature* [online], 1999, vol. 399, pp. 333-335. Dostupné na internete: <<http://www.nature.com/nature/journal/v399/n6734/abs/399333a0.html>>
- [13] ANDERSON, P. W. Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. In *Physical Review* [online], 1956, vol. 102, pp. 1008. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.102.1008>>
- [14] SCHMIDT, R. - RICHTER, J. - SCHNACK, J. Frustration effects in magnetic molecules. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online], 2005, vol. 295, pp. 164-167. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.009>>
- [15] SCHNACK, J. Frustration effects in magnetic molecules. In *Journal of Low Temperature Physics* [online], 2006, vol 142, pp 279-284. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02679508>>
- [16] SCHNACK, J. - SCHNALLE, R. Frustration effects in antiferromagnetic molecules: the cuboctahedron. In *Polyhedron* [online], 2009, vol. 28, pp. 1620-1623. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.017>>

- [17] KONSTANTINIDIS, N. P. Antiferromagnetic Heisenberg model on clusters with icosahedral symmetry. In *Physical Review B* [online], 2005, vol. 72, pp. 064453-064462. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.72.064453>>
- [18] GRIFFITHS, R.B. Microcanonical Ensemble in Quantum Statistical Mechanics. In *Journal of Mathematical Physics* [online], 1965, vol. 6, pp. 1447-1461. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1704681>>.
- [19] AIZENMAN, M. - LIEB, E.H. The third law of thermodynamics and the degeneracy of the ground state for lattice systems. In *Journal of Statistical Physics* [online], 1981, vol. 24, pp. 279-297. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01007649>>
- [20] VIITALA, E. et al. Antiferromagnetic order and frustration in small clusters. In *Physical Review B* [online], 1997, vol. 55, pp. 11541. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.11541>>
- [21] PARKINSON, J. B. et al. Quantum to classical transition for small magnetic clusters in a field. In *Journal of Physics: Condensed Matter* [online], 1997, vol. 14, pp. 45. Dostupné na internete: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/1/305/pdf>>
- [22] ŽUKOVIČ, M. - BOBÁK, A. Mixed spin-1/2 and spin-1 Ising ferromagnets on a triangular lattice. In *Physica A* [online], 2014, vol. 436, pp. 509-518. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437115004926?np=y>>
- [23] ŽUKOVIČ, M. Thermodynamic and magnetocaloric properties of geometrically frustrated Ising nanoclusters. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online], 2015, vol. 374, pp. 22-35. Dostupné online: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007057?np=y>>
- [24] STREČKA, J. - KARLOVÁ, K. - MADARAS, T. Giant magnetocaloric effect, magnetization plateaux and jumps of the regular Ising polyhedra. In *Physica B* [online], 2015, vol. 466-467, pp. 76-85. Dostupné online: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615300028>>

- [25] SIMON, B. *The Statistical Mechanics of Lattice Gases*. Princeton: Princeton University Press, 1993, Kapitola 2, ISBN 978-0691087795.
- [26] MILLANE, R.P. - ABHISHEK, G. - PENNEY, R.C. Ground states of the antiferromagnetic Ising model on finite triangular lattices of simple shape. In *Physics Letters A* [online], 2013, vol. 311, pp.347–352. Dostupné na internete: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601\(03\)00512-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601(03)00512-7)>.
- [27] PAULING, L. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. In *The Journal of The American Chemical Society* [online], 1935, vol. 57, pp. 2680–2684. Dostupné na internete: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01315a102>>
- [28] BERNAL, J. D. - FOWLER, R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions In *The Journal of Chemical Physics* [online], 1933, vol. 1, pp. 515-548. Dostupné na internete: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/1/8/10.1063/1.1749327>>
- [29] CHERN, G. - TCHERNYSHYOV, O. Magnetic charge and ordering in kagome spin ice. In *Philosophical Transactions of The Royal Society A* [online], 2012, vol. 370, pp. 5718-5737. Dostupné na internete: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/370/1981/5718>>
- [30] WILLS, A. S. - BALLOU, R. - LACROIX, C. Model of localized highly frustrated ferromagnetism: The kagomé spin ice. In *The Physical Review B* [online], 2002, vol. 66, pp. 144407. Dostupné na internete: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.66.144407>>
- [31] SMITH, A. Who discovered the magnetocaloric effect? - Warburg, Weiss, and the connection between magnetism and heat. In *The European Physical Journal H* [online], 2013, vol. 38, pp. 507-517. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9>>
- [32] GSCHNEIDNER, K. A. - PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric Materials. In *Annual Review of Materials Science* [online], 2000, vol.30, pp. 387-429. Dostupné na internete: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>>

- [33] EVANGELISTI, M. - BRECHIN, E. K. Recipes for enhanced molecular cooling. In *Dalton Transactions* [online], 2010, vol. 39, pp. 4672-4676. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1039/B926030G>>
- [34] GÓMEZ, J.R. et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 2013, vol. 17, pp. 74-82. Dostupné na internete: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.027>>
- [35] TAMURA, R. - OHNO, T. - KITAZAWA, H. A generalized magnetic refrigeration scheme. In *Applied Physics Letters* [online], 2014, vol. 104, pp. 052415-052415. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4864161>>
- [36] TOULOUSE, G. Theory on the frustration effect in spin glasses: I. In *Communications of Physics*, 1977, vol. 2, p. 115.