

Thermodynamic properties of small particles in external magnetic field

Prof. Sergei I. Mukhin

*Moscow State Institute for Steel and Alloys,
Moscow, Russia, and
Leiden Institute of Physics (LION), Leiden
University, Leiden, The Netherlands*

Jos de Jongh (Netherlands)

Fabian Mettes

Yakov Volokitin

Marco Evangelisti (Italy)

Lecture I

**Nanoclusters vs bulk materials: important differences.
Random Hamiltonian matrix and theory of its eigenvalue
statistics**

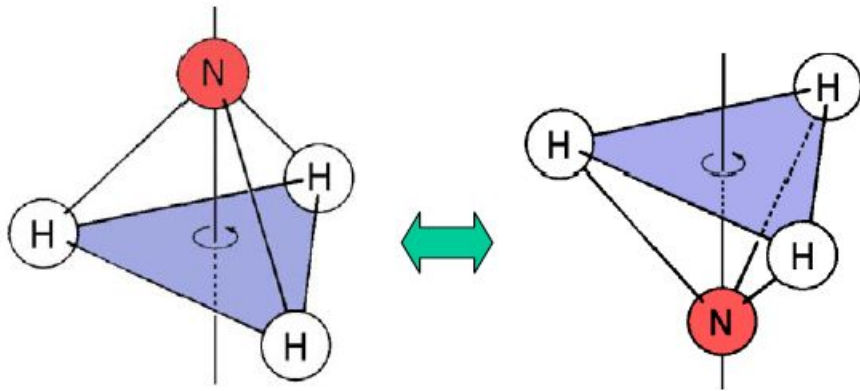


Lecture II

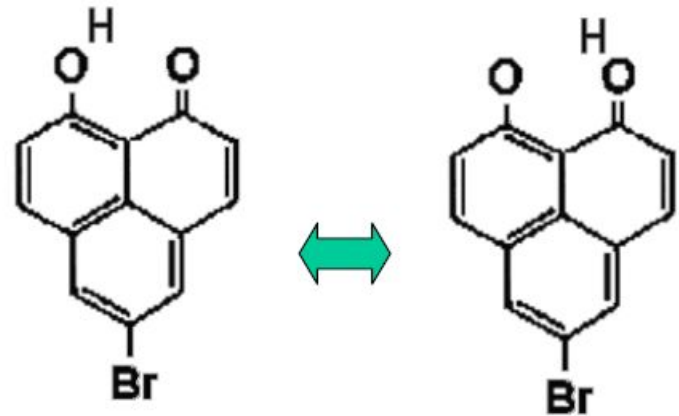
**Applications of the random matrix theory to
thermodynamics of nanoclusters**

QUANTUM EFFECTS

common phenomenon at the atomic scale

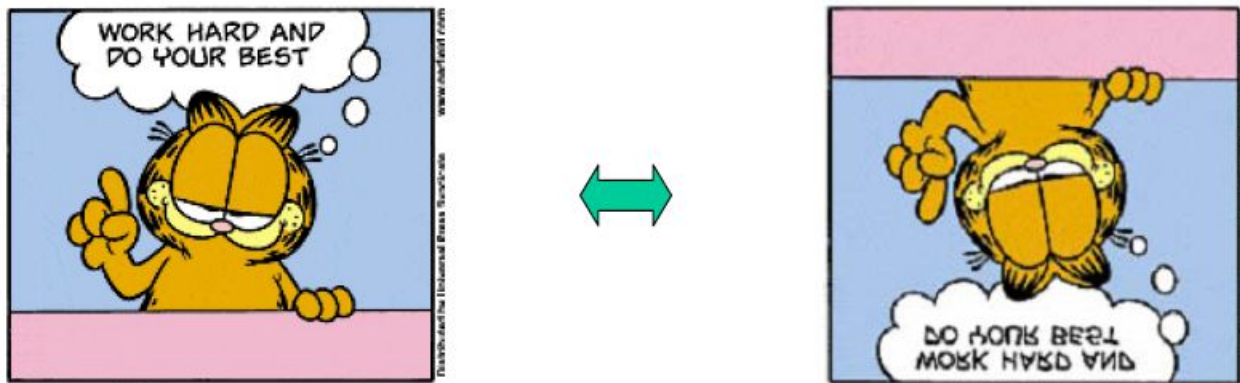


- Ammonium molecule



- Protons in hydrogen bonds

but hard to conciliate with our macroscopic intuition



Possible technological applications: quantum computing

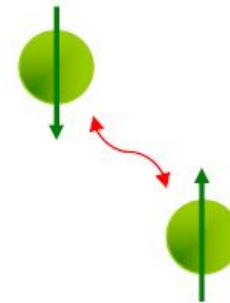
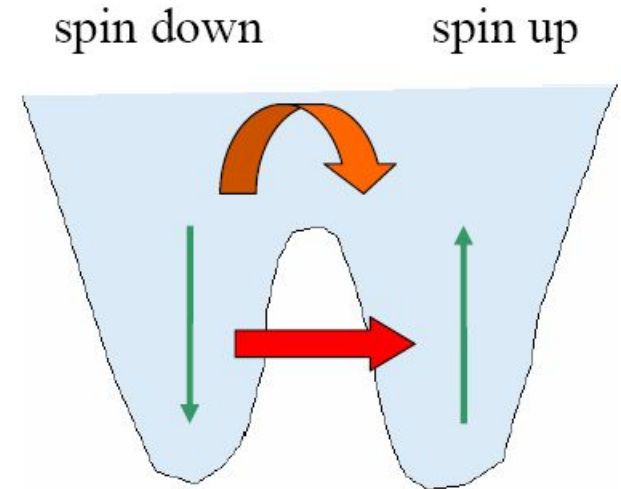
MAGNETIC NANOPARTICLES

Neel ('49) → **Superparamagnetism**

classical relaxation:

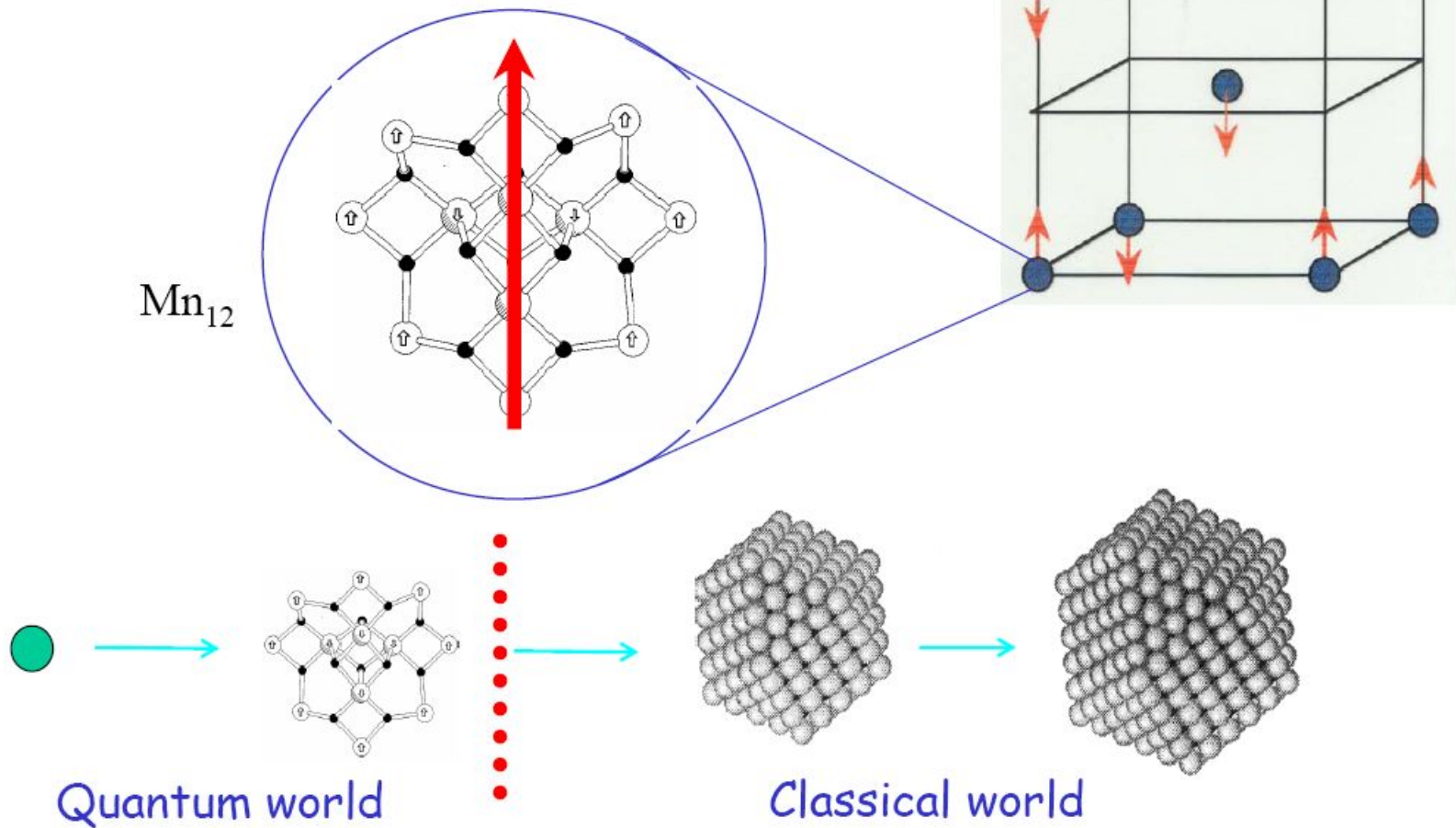
$$M(t) = M(0) \exp(-t/\tau)$$

Single-domain magnetic particles, interacting particles, anisotropy, surface properties, reduced size: coercivity
→ applications



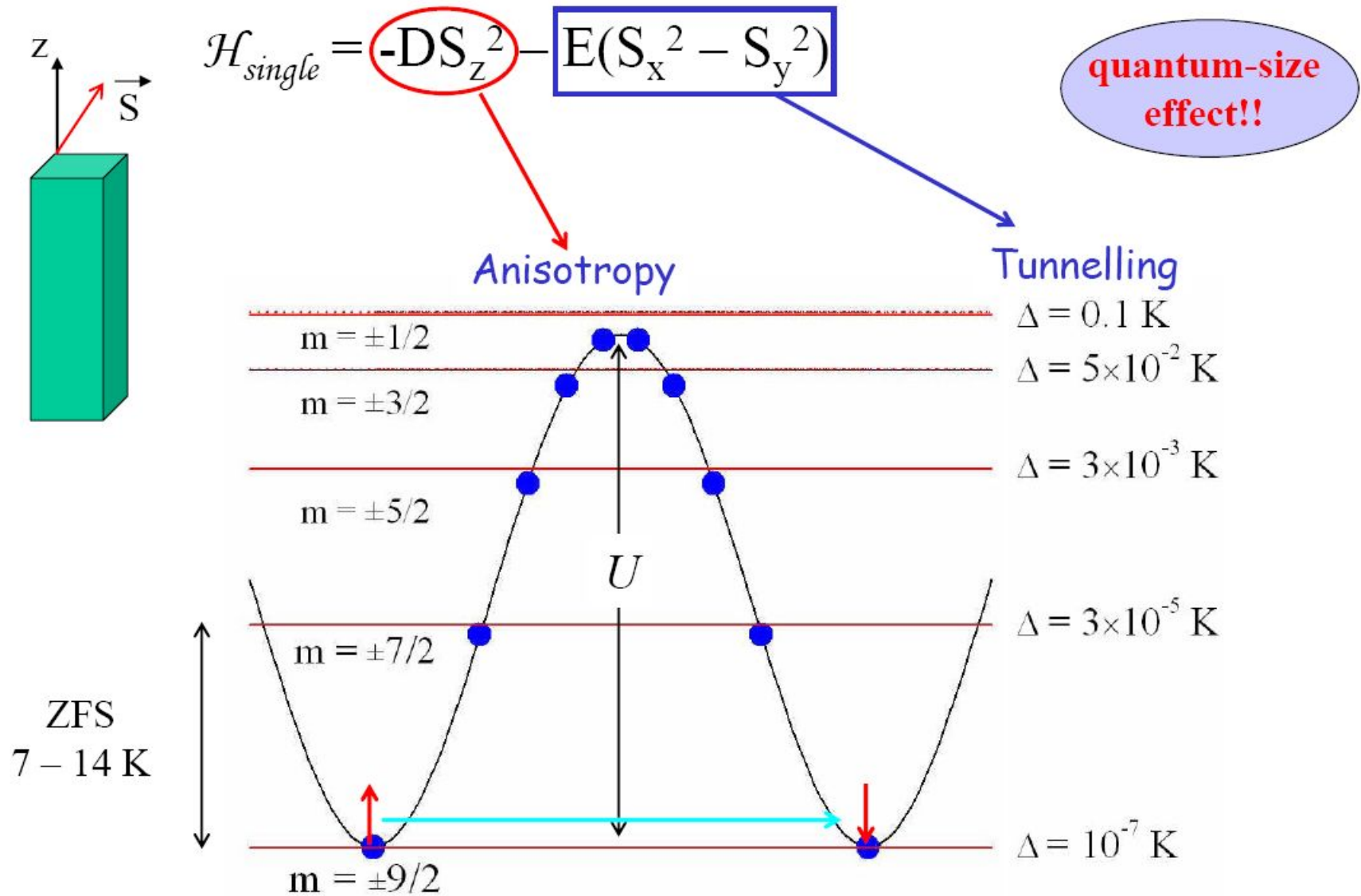
Single-molecule magnets

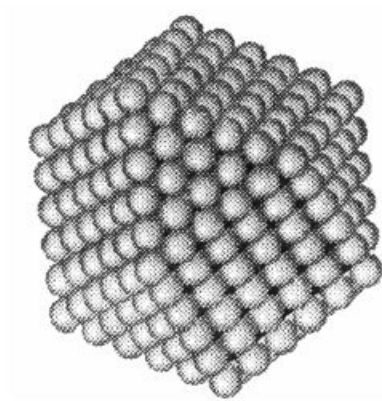
D. Gatteschi et al., Science **265**, 1054 (1994)



- Large intramolecular exchange interactions \longrightarrow Net spin S
- Intermediate situation between paramagnetic atoms and magnetic nanoparticles

Giant spin model: anisotropy and quantum tunnelling

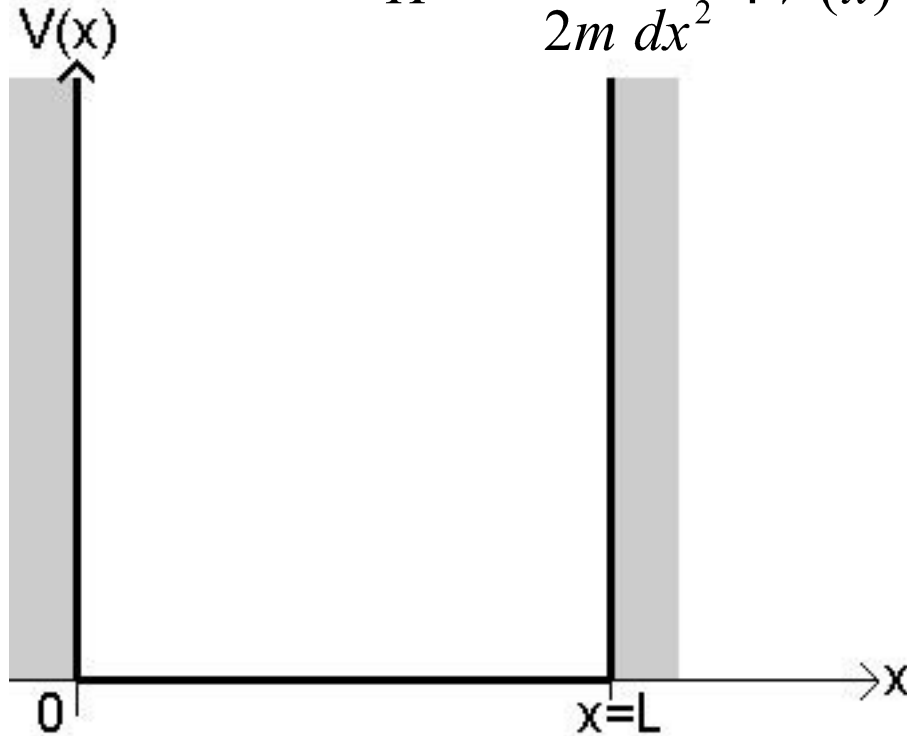




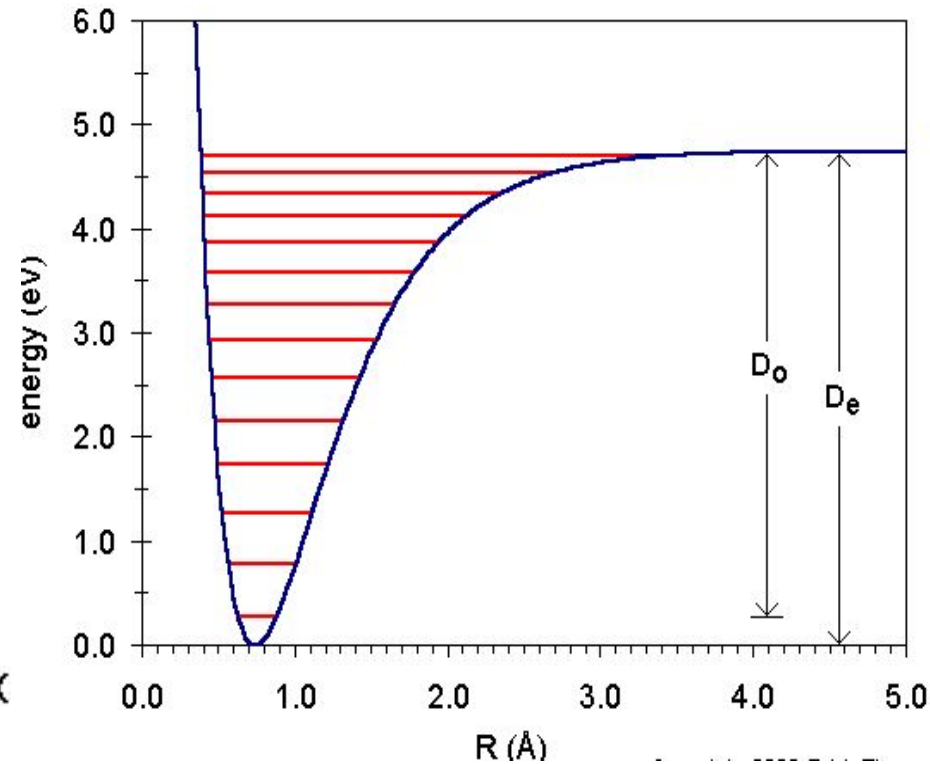
Metallic clusters
and
quantum size-effects

The Hamiltonian of a quantum particle in an external potential $V(x)$ in 1D

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$



One-dimensional infinite potential well



A more realistic potential well

The wave-function of the quantum particles is a standing wave, and the energy levels are quantized:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right); E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

Статистика энергетических уровней тяжелых ядер
Вигнер, Дайсон, Мета, Година (Gaudin) (1960-65)
и изолированных металлических гранул
(Горьков, Элиашберг (1965))

- **Ансамбль случайных гамильтоновых матриц: гипотеза о геометрических корреляциях, теорема Портера**
- **Переходы между ансамблями разной симметрии в магнитном поле**
- **«Броуновское движение» энергетических уровней**
- **Универсальность корреляций в ансамблях случайных матриц и универсальность флуктуаций проводимости в неупорядоченных проводниках (Альтшулер, Шкловский, Имри (1986г))**
- **Квантовые точки (Альтшулер, Ли, Вебб, Бейнаккер, ван Хутен (1991))**

Вигнер и Дайсон исследовали ансамбль из случайных эрмитовых матриц H размерности $N \times N$ распределенных по закону:

$$P(H) = c \exp[-\beta \text{Tr} V(H)]$$

где c – нормировочная константа. Если $V(H) = H^2$,

то ансамбль называется гауссовым.

Следствие 1: $\text{Tr}\{H^2\} = \text{Tr} H H^\dagger = \sum_{ij} |H_{ij}|^2$

то есть матричные элементы H_{ij} распределены независимо!

Следствие 2: в пределе $N \rightarrow \infty$ распределение уровней энергии E_i

не зависит от вида функции $V(H)$ – это называется универсальностью спектральных корреляций (соблюдается вдали от границ спектра

E_{\min}, E_{\max}) . Уровни энергии E_i – это собственные значения

матрицы H : $H \vec{A}_i = E_i \vec{A}_i$ и находятся из уравнения $\det\{H - E1\} = 0$

Важный вопрос: возможно ли отделить распределение **N** уровней энергии E_i от распределения остальных $(N \times N - N)$ случайных величин, характеризующих матричные элементы гамильтоновой матрицы H размерности $N \times N$?

Ответ (теорема Портера, 1960): Возможно!

Начнем объяснение поэтапно:

1. Существует унитарное преобразование с матрицей $U = (A_1 A_2 \dots A_N)$ из N собственных векторов матрицы H : $HA_n = E_n A_n$, диагонализующее гамильтонову матрицу системы H :

$$H = U \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & E_N \end{pmatrix} U^{-1} \equiv \tilde{U} H U^{-1}$$

2. Преход к новому базису не влияет на функцию распределения, однако, указывает, что вероятность случайной матрицы H зависит лишь от ее спектра, а остальные $(N \times N - N)$ случайных величин распределены однородно:

$$P(H) = c \exp\{-\beta \text{Tr} V(H)\} \equiv P(\tilde{H}) = c \exp\left\{-\beta \sum_n V(E_n)\right\}$$

Следовательно, для перехода к распределению по энергетическим уровням от распределения по матричным элементам необходим якобиан перехода J , который связывает объемы в пространстве матричных элементов dH_{ij} с объемами в пространстве собственных векторов dU_n , впервые найденный Портером (теорема Портера, 1960):

$$\prod dH_{ij} = J \prod_n dU_n \prod_i E_i; \quad J = \prod_{i < j} |E_i - E_j|^\beta$$

и, следовательно, распределение по энергиям имеет вид:

$$P(\{E_n\}) = c \prod_{i < j} |E_i - E_j|^\beta \prod_k \exp[-\beta V(E_k)] \equiv c \exp \left[-\beta \left(\sum_{i < j} u(E_i - E_j) + \sum_k V(E_k) \right) \right]$$

Видно, что распределение по уровням энергии можно интерпретировать как распределение Гиббса, где параметр β играет роль обратной температуры $\sim 1/k_B T$, а $u(E_i - E_j)$ – «потенциал взаимодействия частиц» с «координатами» E_i, E_j , наконец $V(E_k)$ – «потенциал» действующий на каждую «частицу». При этом, из теоремы Портера следует что $u(E_i - E_j) = \log|E_i - E_j|$, т.е. имеет вид **кулоновского отталкивания** между N «заряженными стержнями» на линии вдоль оси E , расположенных в точках с координатами E_i, E_j . Такие корреляции между случайными уровнями энергии E_i называются **геометрическими**.

The Wigner's Ansatz for the Gaussian ensemble of random NxN Hermitian matrices H :

$$P(H) = c \exp[-\beta \text{Tr} H^2]$$

In the limit $N \rightarrow \infty$ the spectral correlations become *universal* with β the symmetry index

β counts number of degrees of freedom of the Hamiltonian matrix element, the possible values are: 1, 2 and 4.

So far, **gaussian** $P(H)$ gives distribution of the matrix elements as the independent random variables. The transition from $P(H)$ to eigenvalues distribution $P(E_n)$ is due to Porter (1960):

Step 1 $H = U \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_N) U^+$ eigenvectors U

Step 2 $d\mu(H) = J d\mu(U) \prod_i dE_i$ matrix space "volume"

Step 3 $J(\{E_n\}) = \prod_{i < j} |E_i - E_j|^\beta$ the Porter's theorem

Step 4 $Tr H^2 = \sum_n E_n^2$

Step 5 $P(H) d\mu(H) = c \exp\left[-\beta \sum_n E_n^2\right] \prod_{i < j} |E_i - E_j|^\beta \prod_i dE_i d\mu(U)$

Equivalent form for the distribution function:

$$P(H) d\mu(H) = \tilde{P}(\{E_n\}) \prod_n dE_n d\mu(U)$$

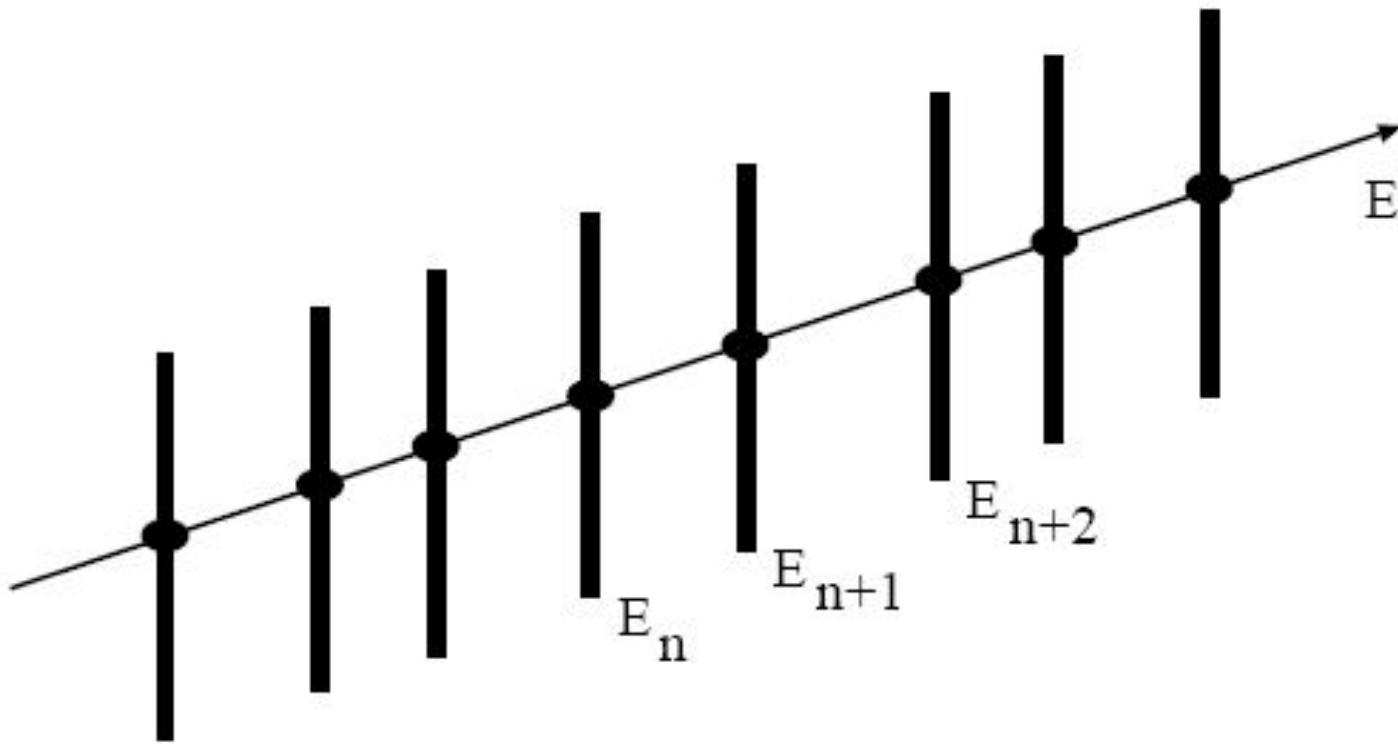
where levels distribution function is:

$$\tilde{P}(\{E_n\}) = c \prod_{i < j} |E_i - E_j|^\beta \exp\left[-\beta \sum_n E_n^2\right]$$

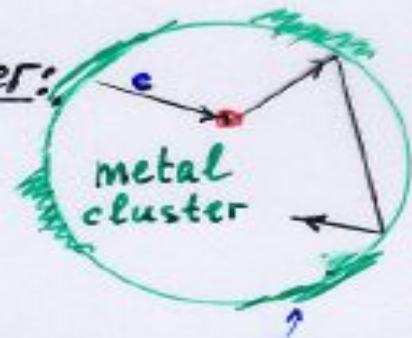
Conclusion: Wigner-Dyson's Gaussian ensemble has only geometrical spectral correlations due to $J(\{E\})$

Mapping onto a system of repelling charges in a parabolic potential well at the “temperature” $1/\beta$

$$P(\{E_n\}) \equiv c \exp \left[-\beta \left(-\sum_{i < j} L n |E_i - E_j| + \sum_i E_i^2 \right) \right]$$



Hamiltonian of a metal cluster:
random matrix?



random perturbation
("ligands")

1. Single particle in a magnetic field

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e \vec{A})^2 + V(\vec{r})$$

$$c=1$$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{B} \times \vec{r}] - \text{vector potential} \quad \textcircled{v}$$

$$\underline{H \equiv H_1 + i H_2 ;}$$

$$H_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2$$

$$i H_2 = -\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} \equiv \underline{-\frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \vec{L}} \quad \textcircled{v}$$

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] - \text{angular momentum}$$

2. Time inversion (a) symmetry:

$$H_1(t) = H_1(-t) ; \quad H_2(t) = -H_2(-t)$$

Quantum mechanical Hamiltonian matrix symmetries:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}^\dagger - \text{hermitian matrix} \\ \hat{H}^\dagger \equiv (\hat{H}^T)^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \hat{H}_1^T &= \hat{H}_1 \leftarrow \text{real symmetric} \\ \hat{H}_2^T &= -\hat{H}_2 \leftarrow \text{real anti-symmetric} \end{aligned}$$

3.

Symmetry	Hamiltonian matrix
$(\vec{B} \neq 0)$ No time inversion symm.	Hermitian
$\vec{B} = 0$ <ul style="list-style-type: none"> Time inversion symmetry, integral spin (space rotation symmetry) Time inversion symmetry, half-integral spin (<u>no</u> space rotation symmetry) 	Real, symmetric Quaternion-real

energy levels
distribution

V.S.

dimensionality
of matrix-elements
space

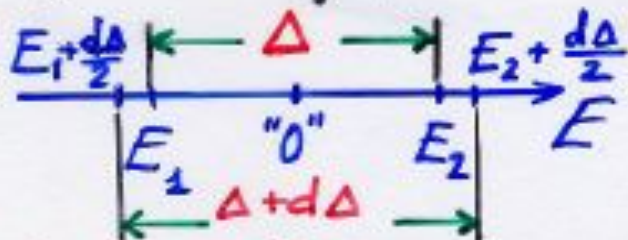
Examples (J. Perenboom et al)

I) \hat{H} real symmetric

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} x & y \\ y & -x \end{pmatrix}; \quad \det(\hat{H} - E\hat{I}) = 0$$

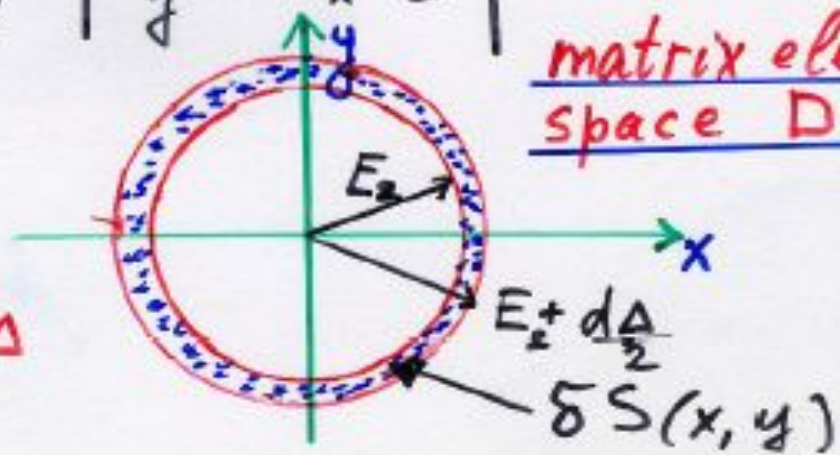
$$\Rightarrow E_1 = -\sqrt{x^2 + y^2}; \quad E_2 = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$\begin{vmatrix} x-E & y \\ y & -x-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$



$$P(\Delta)d\Delta \sim \delta S(x,y) \sim \Delta d\Delta$$

$$\beta=1 (!)$$



matrix elements
space $D=2$

II) \hat{H} hermitian

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} x & y' + iy'' \\ y' - iy'' & -x \end{pmatrix}; \quad E_{2,\pm} = \pm \sqrt{x^2 + (y')^2 + (y'')^2}$$

matrix elements
space $D=3$

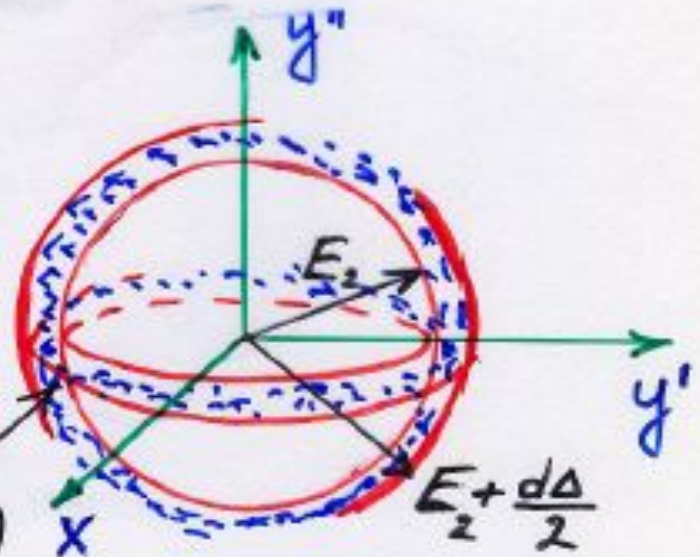
$$P(\Delta)d\Delta \sim \delta V(x,y) \sim \Delta^2 d\Delta$$

$\beta=2$ (!)

$$E_2 \in \left[\frac{\Delta}{2}; \frac{\Delta}{2} + \frac{d\Delta}{2} \right] \quad \delta V(x,y)$$

$$E_1 \in \left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{d\Delta}{2}; -\frac{\Delta}{2} \right]$$

$$|E_2 - E_1| \in [\Delta; \Delta + d\Delta]$$



II) \hat{H} - quaternion-real

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} x & 0 & y & iz \\ 0 & x & iz^* & y^* \\ y^* & -iz & -x & 0 \\ -iz^* & y & 0 & -x \end{pmatrix}$$

(two Kramers doublets)

$$y \equiv y' + iy''$$

$$z \equiv z' + iz''$$

$$E_{2,1} = \pm \sqrt{x^2 + |z|^2 + |y|^2} \equiv \pm \sqrt{x^2 + (z')^2 + (z'')^2 + (y')^2 + (y'')^2}$$

matrix elements
space $D=5$

$$P(\Delta) d\Delta \sim \delta V_{(x,y,z)}^{(5)} - \Delta^4 d\Delta$$

$\beta=4$ (!)

Thus, $P(\Delta) \Big|_{\Delta \rightarrow 0} \rightarrow \Delta^n \rightarrow 0 \Rightarrow$ "level repulsion"

"Real life" Hamiltonian matrix:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & H_{NN} \end{pmatrix} \left. \vphantom{\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & H_{NN} \end{pmatrix}} \right\} N^2 \text{ number of particles in the cluster}$$

N

C. E. Porter and N. Rosenzweig (60)

$$P(E_1, E_2, \dots, E_N) = C \left[\prod_{\mu < \nu} |E_\mu - E_\nu|^n \right] \exp\left(-\frac{1}{46^2} \sum_1^N E_\lambda^2\right)$$

$n =$	{	1 (I)	Gaussian orthogonal	ensembles
		2 (II)	" <u>(GUE)</u> " unitary	
		4 (III)	" <u>(GSE)</u> " symplectic	

E.P. Wigner (51, 56-58)

"Wigner's surmise": $P_W(\Delta) \approx P_{N=2}(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)$

$$\text{I) } P_W(x) = \frac{\pi x}{2} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{4}\right)$$

$$\text{II) } P_W(x) = \frac{32}{\pi^2} x^2 \exp\left(-\frac{4x^2}{\pi}\right)$$

$$\text{III) } P_W(x) = \frac{2^{18}}{3^6 \pi^3} x^4 \exp\left(-\frac{64}{9\pi} x^2\right)$$

The problem: how the GOE to GUE crossover looks like when an external magnetic field is switched on ?

1. Does the symmetry index β change abruptly from $\beta = 1$ @GOE to $\beta = 2$ @GUE ?
2. How the change of the index β is reflected in the thermodynamic properties of the nanoclusters?
3. What are predictions for temperature/field dependences change of the specific heat and magnetic susceptibility?

Pandey and Mehta (1983,1991) Hamiltonian for GOE to GUE transition in external magnetic field

A real $N \times N$ antisymmetric matrix A is independently distributed from real symmetric matrix H_0 . Both matrices are distributed with the same Gaussian distribution, so that the distribution of the complete Hamiltonian H is :

$$P(H) \propto \exp \left(- \sum_{i,j} \left[\frac{(\operatorname{Re} H_{ij})^2}{4v^2 (1 + \alpha^2)^{-1}} + \frac{(\operatorname{Im} H_{ij})^2}{4v^2 (1 + \alpha^2)^{-1} \alpha^2} \right] \right)$$

The variance v^2 determines the mean level spacing δ : $\delta = \frac{\pi v}{\sqrt{N}}$

The distribution $P(H)$ interpolates between GOE for $\alpha=0$ and GUE for $\alpha=1$

Двухуровневая корреляционная функция во внешнем магнитном поле: аналитическое решение Pandey&Mehta (1991)

$$R_2^{(N)}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} P_N^{(n)}(x)$$

$$R_2^{(N)}(x) \rightarrow \begin{cases} P_N^0(x), & x \rightarrow 0 \\ 1, & x \rightarrow \infty \end{cases}$$

$$R_2(x) = 1 - \left(\frac{\sin(\pi x)}{\pi x} \right)^2 + \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} y \sin(yx) \exp(2y^2 \rho^2) dy \int_{\pi}^{\infty} \frac{\sin(zx)}{z} \exp(-2z^2 \rho^2) dz$$

$$\rho = \frac{\alpha \sqrt{N}}{\pi}; \alpha = \frac{\pi}{\sqrt{N}} \frac{\Phi}{\Phi_0} \sqrt{\frac{\hbar v_f}{R\delta}} \begin{cases} 4/3 & \text{disk} \\ 8\pi/45 & \text{sphere} \end{cases} ; \quad \Phi_0 = \frac{h}{e}$$

баллистическое движение

$$\alpha = \frac{\pi}{\sqrt{N}} \frac{\Phi}{\Phi_0} \sqrt{\frac{\hbar v_f l}{R^2 \delta}} \begin{cases} \pi / 4 & \text{disk} \\ 2\pi / 15 & \text{sphere} \end{cases}$$

диффузия $R \gg l$
 l – длина своб. пробега

R -размер образца; v_f -скорость Ферми; δ – среднее межузровневое расстояние

Fram&Pichard (1995); Bohigas et al. (1995)

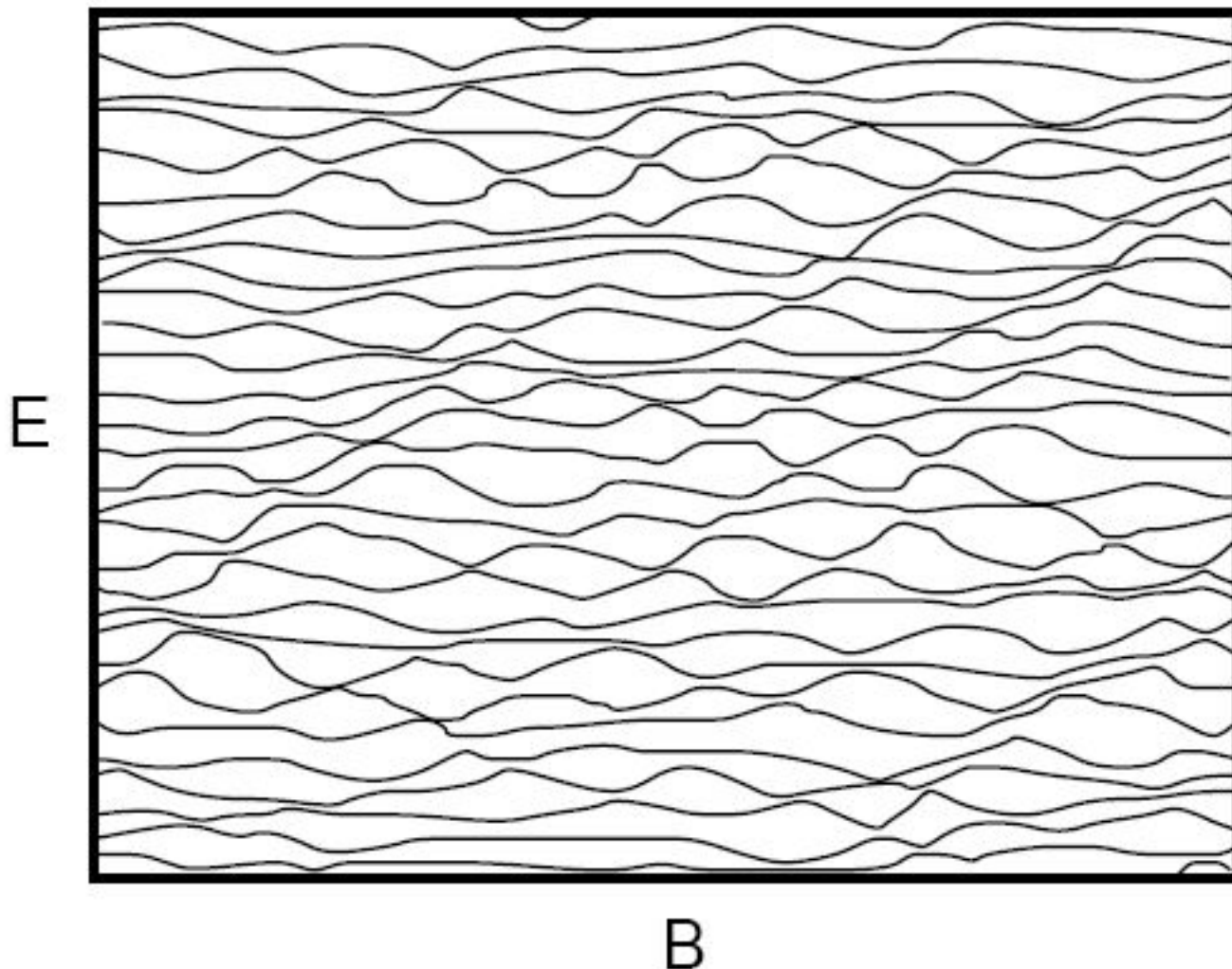
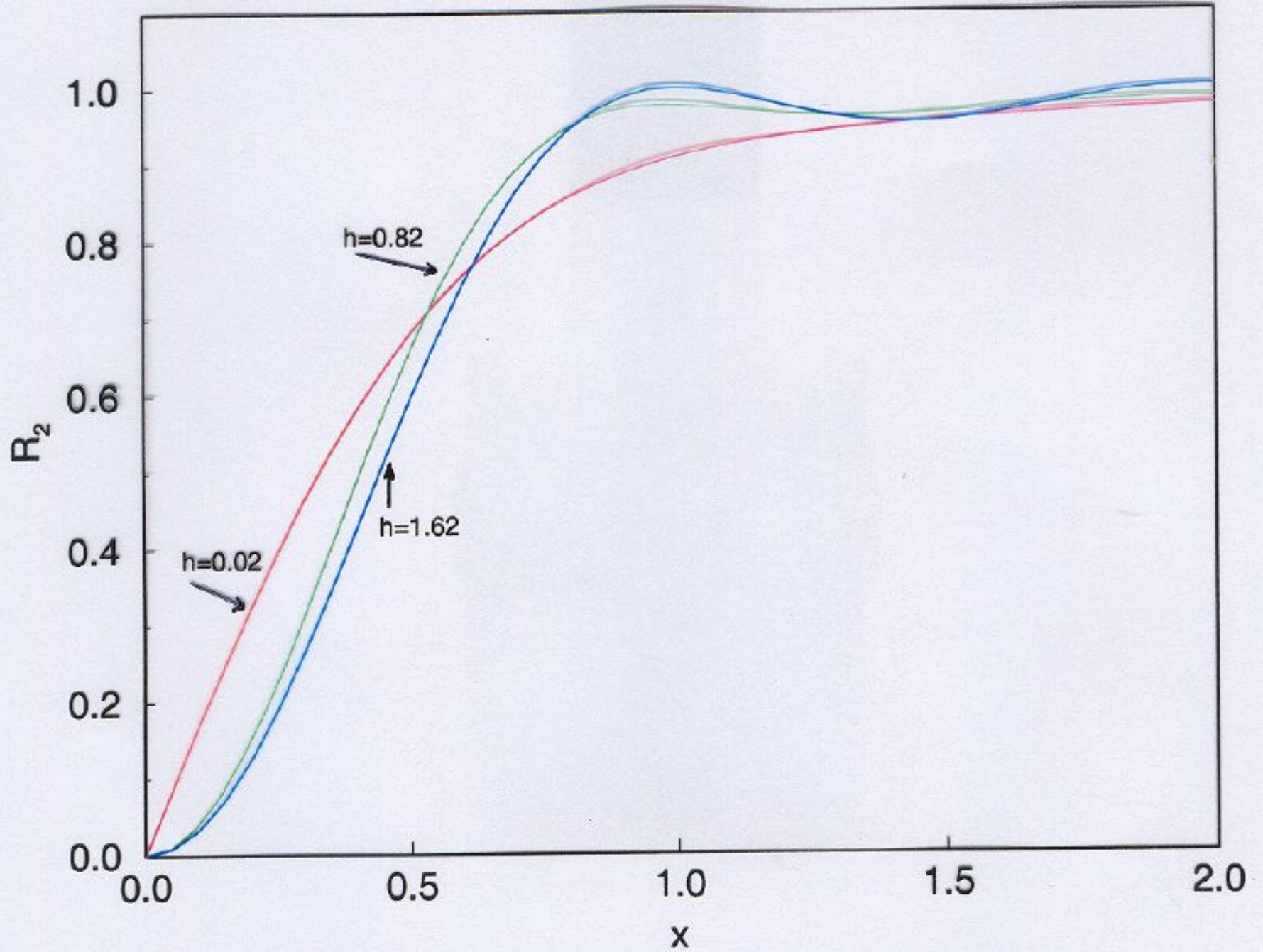
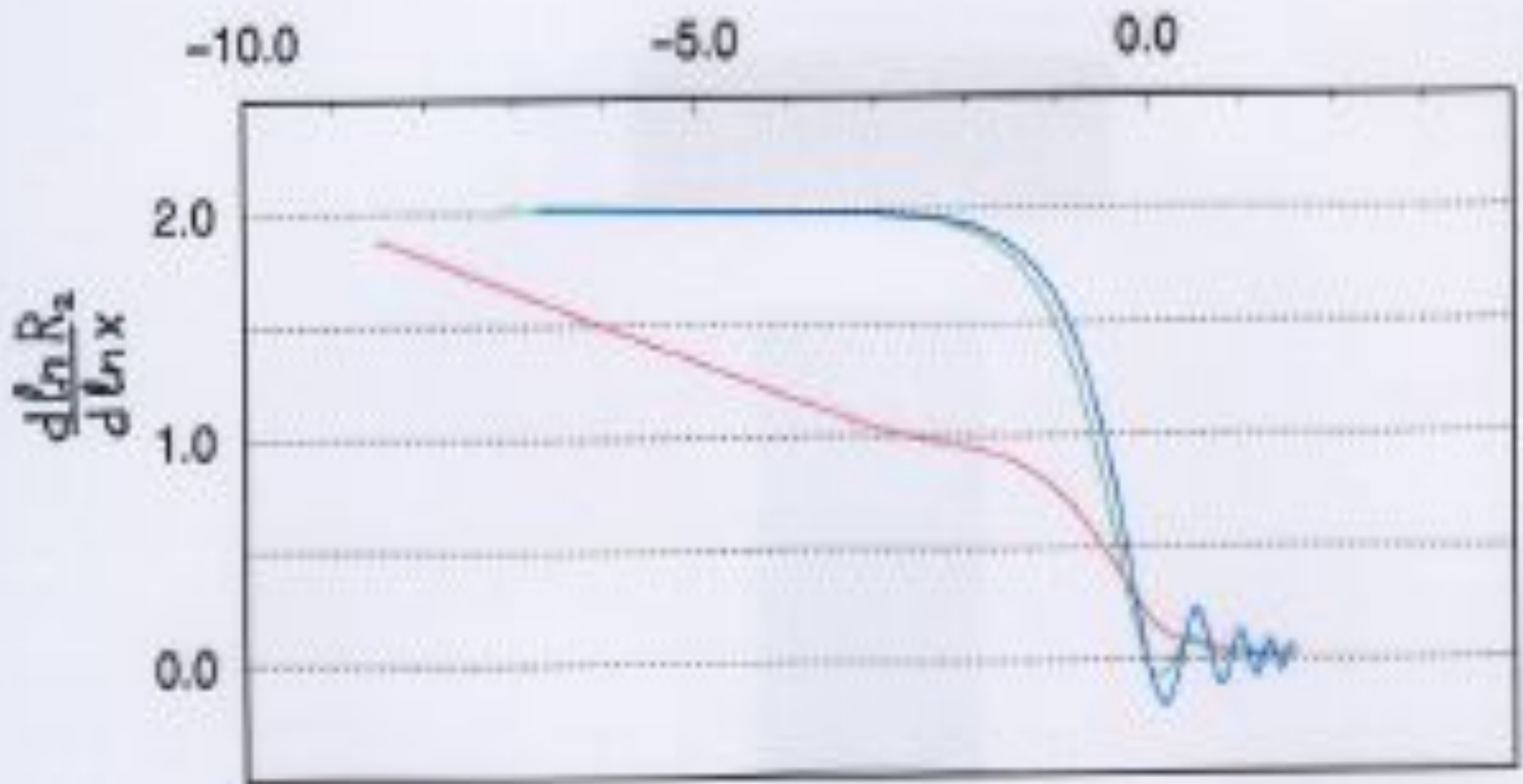


FIG. 2. Illustration of the magnetic-field dependence of energy levels in a chaotic system (magnetic field B and energy E in arbitrary units). This plot is based on a calculation of the spectrum of the hydrogen atom in a strong magnetic field by Goldberg *et al.* (1991). **Beenakker, Rev.Mod.Phys. (1997)**





red line: $h=0.02$; blue line: $h=1.62$; green line: $h=0.82$

$$R_2 \approx Cx^\beta; x \ll 1$$

$$\frac{d \ln R_2}{d \ln x} \approx \beta$$

Ограничения теории случайных матриц Вигнера-Дайсона

$$|E - E'| \leq E_c = \propto \left(\frac{D}{L^2} \right)$$

где E_c – энергия Таулеса, обратно пропорциональная времени диффузии электрона через частицу размера L , где D – коэффициент диффузии электрона

Подтверждение распределения случайных энергетических уровней по Вигнеру -Дайсону микроскопической теорией :
**Efetov (1982,83); Altshuler & Shklovskii (1986);
Jalabert, Pichard, Beenakker (1993)**