

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 03.03.03 – «Радиофизика»

Профиль: «Физика магнитных явлений»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
«ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРБИТАЛЬНЫХ ДУБЛЕТОВ ЧЕРЕЗ ПОЛЕ
ДЕФОРМАЦИЙ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ С МАЛОЙ
АНИЗОТРОПИЕЙ»

Студент 4 курса

Группы 06-522

«__» _____ 2019 г.

_____ (Васин К.В.)

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

«__» _____ 2019 г.

_____ (М.В. Еремин)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

«__» _____ 2019 г.

_____ (М.С. Тагиров)

Казань-2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Оператор взаимодействия с полем деформации	5
1.1 Связь с нормальными координатами лигандов	7
1.2 Разложение оператора кристаллического поля	9
1.3 Оценки величин для FeO_4	11
Глава 2. Вывод оператора взаимодействия через поле деформаций	12
2.1 Расчет компонент тензора деформации	15
2.2 Интегрирование путем разложения по сферическим функциям	18
Глава 3. Анализ частных случаев расположения взаимодействующих пар	23
Глава 4. Кооперативное орбитальное упорядочение в $FeCr_2O_4$	27
4.1 Метод среднего поля	30
4.2 Определение критической температуры фазового перехода	33
4.3 Замечания к модели	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	37

ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания взаимодействия орбитально-вырожденных состояний ионов в кристаллах является актуальной. Кристаллы, содержащие так называемые ян-теллеровские центры, обладают множеством структурных и магнитных фазовых переходов [1]. Это связано с тем, что в таких кристаллах, как правило, имеется ряд взаимодействий примерно одного порядка величины: орбитально зависимые обменные, квадруполь-квадрупольное, локальное ян-теллеровское [6] и взаимодействие через поле фононов [7, 8, 9].

Повышенное внимание в последние годы привлекают кристаллы со структурой шпинели $FeCr_2S_4$, $FeCr_2O_4$, FeV_2O_4 . Двукратно вырожденные ионы Fe^{2+} находятся в позициях с тетраэдрической координацией. Обнаружилось, что эти соединения являются мультиферроиками [3, 4, 5]. Они сулят хорошие перспективы в практических применениях. Также замечено, что магнитоэлектрические свойства их проявляются только в орбитально упорядоченных фазах.

Взаимодействия примесных центров произвольной природы, а также сферически симметричных частиц в кубической среде через колебания решетки с учетом анизотропии были описаны в работах [10, 11, 12, 13], в приближении теории упругости. Такой подход к описанию согласуется с предельным случаем квантовой теории [7], [8]. Обмен акустическими фононами на уровне операторов оказывается эквивалентным взаимодействию через упругие деформации среды. В [10] получены точные выражения для случая, когда взаимодействующие центры с двукратным вырождением расположены вдоль осей четвертого порядка.

Ранее исследовались случаи простых кубических решеток, и, как правило, учитывалось взаимодействие только с ближайшим окружением. Известны также выражения для парных взаимодействий в приближении изотропной среды [15], [17]. Несмотря на то, что существует много кубических кристаллов с малой анизотропией, однако полное пренебрежение может приводить к некорректным результатам. Как это было выяснено еще в работах Эшелби [14], взаимодействие сферически симметричных частиц в изотропной среде вовсе отсутствует. Взаимодействие через поле деформаций довольно далекодействующее [17], оно обратно пропорционально

кубу расстояния между частицами. В этой связи вышеперечисленных приближений при анализе взаимодействия орбитальных состояний в реальных сложных соединениях, например в шпинелях, оказывается недостаточно.

Итак, в рамках данной работы **поставлены следующие цели:**

- а) получить формулы для расчета энергии взаимодействия двух центров с двукратным вырождением при произвольном расположении в кубической среде с малой анизотропией;
- б) применить их в качестве приложения к объяснению кооперативного орбитального упорядочения состояний Fe^{2+} в кристалле $FeCr_2O_4$.

Глава 1. Оператор взаимодействия с полем деформации

Взаимодействие локализованных электронов через акустические колебания решетки, как известно из [7], [10], можно рассчитать, используя теорию упругости. В упомянутых работах результаты точного квантового расчета и полуклассического приводят к идентичным результатам в случае изотропных сред. Обобщение на анизотропные кубические представляет собой большой интерес, в связи с начавшимися исследованиями систем с многократным вырождением.

Для общности изложения, мы начнем с описания взаимодействия i – частицы со средой, которая будет характеризоваться полем $e_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ – тензор малых деформаций. Интерпретацию его диагональных компонент можно увидеть на рисунке 1.1 (а).

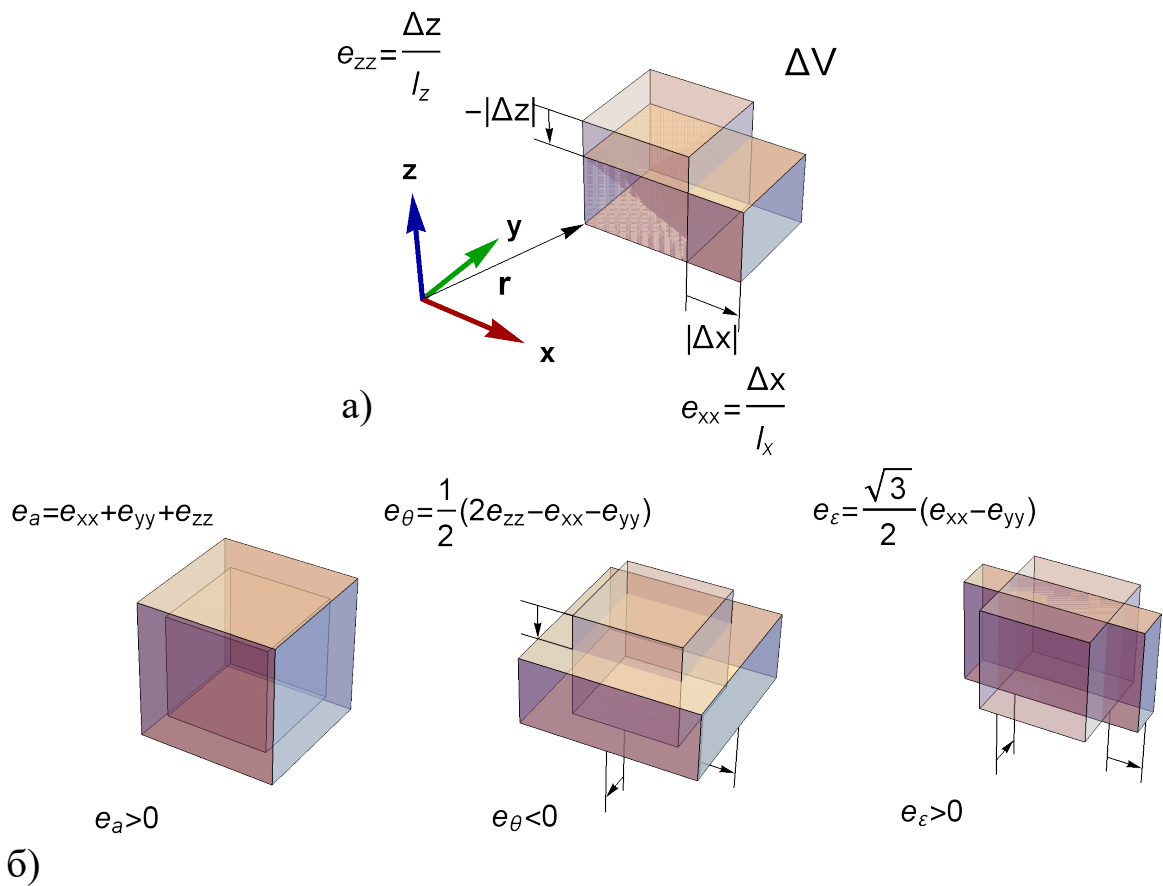


Рис. 1.1 – Физический смысл диагональных компонент тензора малых деформаций e . В сплошной среде выделяется некий малый объем $V = l_x l_y l_z$. Стрелками показаны возможные искажения его формы, характеризуемые смещениями Δx , Δy , Δz .

Относительное удлинение или укорочение граней объема V определяется компонентами $e_{xx}(\mathbf{r})$, $e_{yy}(\mathbf{r})$, $e_{zz}(\mathbf{r})$. Действие недиагональных элементов уже будет приводить к скосу его граней. Если деформаций неоднородная, то тензор e будет изменять от точки к точке.

Непосредственно источником деформирующего поля e могут являться другие частицы или, к примеру, случайные застывшие деформации в кристалле. Энергия взаимодействия произвольной помещенной частицы с полем в линейном приближении записывается как [17]

$$H^i = \sigma_{\alpha\beta}^i e_{\alpha\beta}, \quad (1.1)$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ - постоянные, имеющие размерность энергии. Их вид зависит от конкретной задачи. Для центров в состоянии орбитального дублета энергию взаимодействия (1.1) записывают согласно представлению $E + A_1$ [10], [6]

$$\hat{H}^i = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_{\theta}^i (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{\sigma}_{\varepsilon}^i (e_{xx} - e_{yy}) + \hat{\sigma}_a^i (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}). \quad (1.2)$$

Приведенные комбинации компонент e проиллюстрированы на рисунке 1.1 (б). По принципу соответствия здесь $\sigma_{\alpha\beta}$ заменяются соответствующими операторами $\hat{\sigma}_{\theta}$, $\hat{\sigma}_{\varepsilon}$, $\hat{\sigma}_a$, вид которых будет определен в следующем разделе.

1.1 Связь с нормальными координатами лигандов

В соединении $FeCr_2O_4$ имеются два типа центров Fe , тетраэдрически координированных ионами кислорода. Фрагменты $Fe1$ и $Fe2$ развернуты относительно друг друга на 90° вокруг оси c кристалла, как это поясняется на рисунке 1.2.

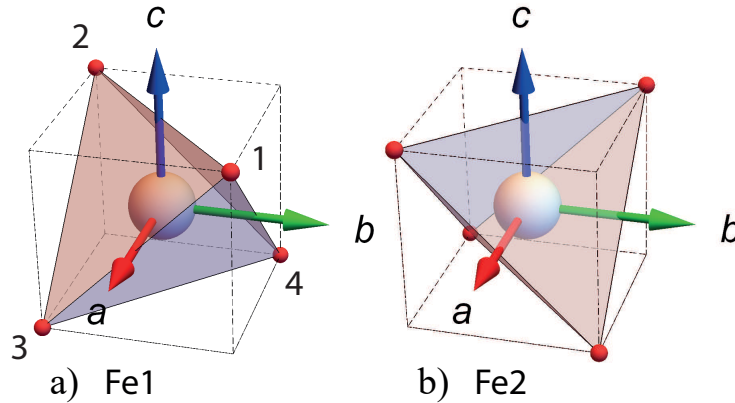


Рис. 1.2 – Два типа тетраэдрически координированных позиций - $Fe1$ и $Fe2$ в шпинели $FeCr_2O_4$. В вершинах тетраэдра находятся ионы кислорода. Вектора a , b , c направлены вдоль кристаллографических осей.

Согласно теореме Яна-Теллера, нелинейная конфигурация атомов, имеющая вырожденные электронные состояния, стремится понизить свою симметрию. Состояния Fe^{2+} двукратно вырождены и образуют орбитальный дублет 5E . Вводятся следующие нормальные координаты смещения ионов O для фрагмента $Fe1O_4$, отвечающие тому же представлению $A_1 + E$ [21], [25]. Физический смысл приведен на рисунке 1.3

$$\begin{aligned}
 Q_a &= \frac{x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + z_1 + z_2 - z_3 - z_4}{2\sqrt{3}}, \\
 Q_\theta &= \frac{-x_1 + x_2 - x_3 + x_4 - y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + 2z_1 + 2z_2 - 2z_3 - 2z_4}{2\sqrt{6}}, \quad (1.3) \\
 Q_\varepsilon &= \frac{x_1 - x_2 + x_3 - x_4 - y_1 + y_2 + y_3 - y_4}{2\sqrt{2}}.
 \end{aligned}$$

Положим, что размеры рассматриваемого центра достаточно малы, по сравнению с расстоянием до источника деформаций, чтобы считать величину $e(\mathbf{r})$ постоянной во всем объеме центра $Fe1$. Последнее обстоятельство позволяет нам разложить нормальные координаты как $Q_\gamma = C_{\alpha\beta}^\gamma R e_{\alpha\beta}$, где R - расстояние от центрального иона до лигандов, C - коэффициенты разложения.

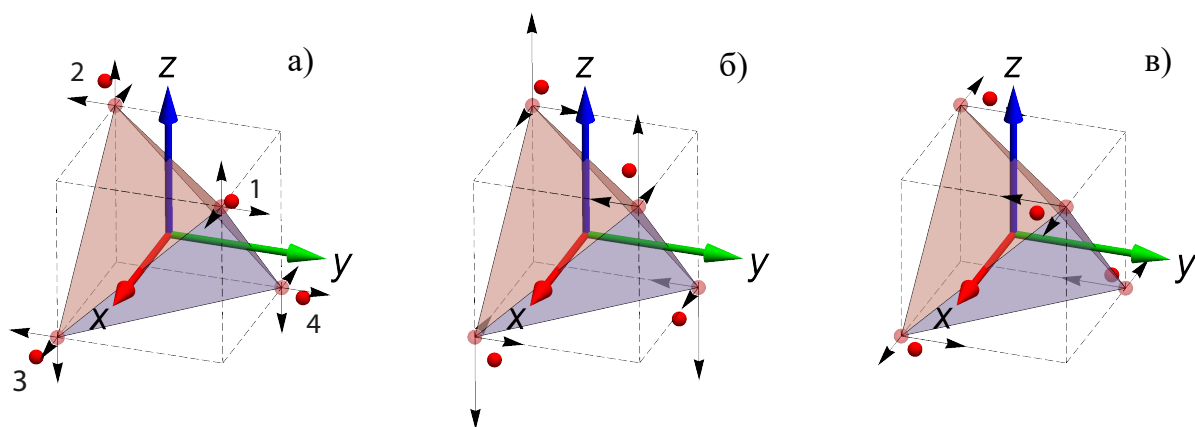


Рис. 1.3 – Нормальные смещения лигандов в тетраэдре. Малыми стрелками отмечены направления смещения: а) - Q_α , б) - Q_θ , в) - Q_ϵ .

Полученные формулы ниже согласуются с приведенными в [6]

$$Q_\alpha = \frac{2}{3}Re_\alpha, \quad Q_\theta = \frac{2\sqrt{2}}{3}Re_\theta, \quad Q_\epsilon = \frac{2\sqrt{2}}{3}Re_\epsilon \quad (1.4)$$

В (1.2) считается, что локальные оси координат сонаправлены с кристаллографическими, как для $Fe1$. В случае малых деформаций при тетраэдрическом окружении¹ для операторов $\hat{\sigma}_\alpha, \hat{\sigma}_\theta, \hat{\sigma}_\epsilon$ справедливы соотношения

$$\hat{\sigma}_\alpha = \frac{2}{3}RV_\alpha U_\alpha, \quad \hat{\sigma}_\theta = \frac{2\sqrt{2}}{3}RVU_\theta, \quad \hat{\sigma}_\epsilon = \frac{2\sqrt{2}}{3}RVU_\epsilon, \quad (1.5)$$

где были введены эффективные операторы, подобные тем, которые записывают для спина $1/2$, $U_\alpha = |\theta\rangle\langle\theta| + |\epsilon\rangle\langle\epsilon|$, $U_\theta = |\epsilon\rangle\langle\epsilon| - |\theta\rangle\langle\theta|$, $U_\epsilon = |\theta\rangle\langle\epsilon| + |\epsilon\rangle\langle\theta|$ [6] в пространстве орбитального дублета $|\theta\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$ и $|\epsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. V_α, V есть условно введенные постоянные электрон-деформационного взаимодействия для нахождения которых, мы будем использовать теорию кристаллического поля. Они характеризуют величину энергии QV , которую приобретает электронное состояние при том или ином смещении ионов.

¹Формулы для октаэдрического окружения приведены в [6].

1.2 Разложение оператора кристаллического поля

Под кристаллическим полем подразумевается поле, действующее на пробную частицу внутри вещества. Последней, в нашем случае является ион в состоянии двукратного орбитального вырождения. Оператор энергии обычно записывают в виде [20]

$$\hat{H}_{cr} = B_q^k C_q^k, \quad B_q^k = - \sum_i (-1)^q a_k(R_i) C_{-q}^k(\theta_i, \phi_i), \quad (1.6)$$

где $C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}$ - сферические тензоры [28], а суммирование обычно ведется по позициям ближайших окружающих ионов. a_k - параметры кристаллического, речь о которых будет позже. В тетраэдрическом окружении с тетрагональными искажениями типа Q_θ , Q_ε ненулевыми матричными элементами будут только слагаемые с $k = 2, 4$. В декартовой системе координат в угловую часть B_k^q будут входить слагаемые вида

$$\begin{aligned} C_0^2 &= \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{2R_i^2}, & C_0^4 &= \frac{3}{8} - \frac{30z_i^2}{8R_i^2} + \frac{35z_i^4}{8R_i^4}, \\ C_2^2 + C_{-2}^2 &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{(x_i^2 - y_i^2)}{R_i^2}, & C_2^4 + C_{-2}^4 &= \sqrt{\frac{5}{2}} \frac{(x_i^2 - y_i^2)(7z_i^2 - R_i^2)}{R_i^4} \end{aligned} \quad (1.7)$$

где i - индекс лиганда. Координаты каждого иона нам известны - рисунок 1.2. Добавляя к каждой тройке из четырех координат нормальные смещения Q_θ , Q_ε , как это проиллюстрировано на 1.3 (а,б,в), в линейном приближении можно получить

$$C_0^2 \approx \frac{Q_\theta}{R\sqrt{2}}, \quad C_0^4 \approx -\frac{5Q_\theta}{9\sqrt{2}R}, \quad C_2^2 + C_{-2}^2 \approx \frac{Q_\varepsilon}{R}, \quad C_2^4 + C_{-2}^4 \approx \frac{2}{3}\sqrt{\frac{5}{3}} \frac{Q_\varepsilon}{R}. \quad (1.8)$$

Заметим, что (1.8) одинаково для всех четырех лигандов фрагмента $Fe1O_4$. Матричные элементы от сферических тензоров на состояниях $|3d^6, {}^5E, \theta\rangle$, $|3d^6, {}^5E, \varepsilon\rangle$ легко определяются по теореме Вигнера-Экарта и соответственно равны $\langle \theta | C_0^2 | \theta \rangle = 2/7$, $\langle \theta | C_0^4 | \theta \rangle = 2/7$, $\langle \theta | C_2^2 | \varepsilon \rangle = -\sqrt{2}/7$, $\langle \theta | C_2^4 | \varepsilon \rangle = (\sqrt{5/6})/7$. Таким образом, оператор кристаллического поля может быть запи-

сан в следующем виде

$$\hat{H}_{cr} = E_0 + V \left[\hat{U}_\theta Q_\theta + \hat{U}_\varepsilon Q_\varepsilon \right] + V_\alpha Q_\alpha, \quad (1.9)$$

где обозначены искомые постоянные электрон-деформационного взаимодействия

$$V_\alpha = \frac{2}{9} \frac{\partial a^{(4)}}{\partial R}, \quad V = \frac{4\sqrt{2}}{63} \frac{1}{R} \left(5a^{(4)} - 9a^{(2)} \right). \quad (1.10)$$

Формулы для V полностью соответствуют аналогичной постоянной a_ε^e , найденной в работе [25].

Первое слагаемое в (1.9) E_0 отвечает адиабатическому потенциалу неискаженного тетраэдра, следующие слагаемые являются поправками к энергиям состояний при нормальных смещениях лигандов. Следовательно, выражения (1.9), (1.4) связывают состояние среды с локализованными электронными состояниями двукратно вырожденного центра.

1.3 Оценки величин для FeO_4

Как известно, наряду с электростатическим взаимодействием парамагнитного иона с лигандами, существенный вклад в энергию вносит химическая связь. В модели обменных зарядов [19] учитываются оба, тогда величины $a^{(2)}$, $a^{(4)}$ оцениваются по формулам

$$a^{(2)} = \frac{\langle r^2 \rangle e^2 |Z|}{R^3} + \frac{e^2 G}{R} (S_s^2 + S_\sigma^2 + S_\pi^2), \quad (1.11)$$

$$a^{(4)} = \frac{\langle r^4 \rangle e^2 |Z|}{R^5} + \frac{9e^2 G}{5R} \left(S_s^2 + S_\sigma^2 - \frac{4}{3} S_\pi^2 \right). \quad (1.12)$$

Эффективный заряд Z иона кислорода полагается равным -2 . Первые слагаемые соответствуют кулоновскому взаимодействию, вторые - обменному. S_π , S_σ , S_s - интегралы перекрывания $3d-$ состояний с $2p-$ и $2s-$ оболочками кислорода, определенные в локальной системе координат с осью z вдоль пары $Fe - O$. Параметр G имеет смысл полусуммы эффективных зарядов остовов ионов Fe и O [20].

Оператор (1.2) для центра типа $Fe2$ записывается так же, как для $Fe1$. Изменения в операторе кристаллического поля и нормальных координатах ионов кислорода при переходе к $Fe2$ взаимно компенсируются. Тензор e не может быть изменен и является общим для обоих центров, так как представляет характеристику среды.

Средние значения $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ и интегралы перекрывания рассчитывались на хартри-фоковских функциях для Fe^{2+} и O^{2-} , приведенных в работах [22], [23], а параметр $G \simeq 4.3$ уточнялся по величине расщепления основного терма иона Fe^{2+} в неискаженном тетраэдре $\Delta = \frac{20}{27} a^{(4)}$, которая по оценке [24] составляет $\sim 4000 cm^{-1}$. В результате мы получили $a^{(2)} \simeq 1500 cm^{-1}$, $a^{(4)} \simeq 5500 cm^{-1}$ и $V \simeq -5000 cm^{-1} / \text{\AA}$.

Можно заметить в (1.10), что параметр электрон-решетчатой связи V определяется разностью больших величин. В той связи была проведена дополнительная оценка с привлечением полуэмпирических данных о параметрах ян-теллеровской связи для тетраэдрических комплексов [25] $[MnO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{3-}$. Согласно [25] для оксидов отношение $a^{(4)}/a^{(2)} \simeq 1.4$, что при $\Delta \simeq 4000 cm^{-1}$ приводит к значению $V \simeq -3500 cm^{-1} / \text{\AA}$.

Глава 2. Вывод оператора взаимодействия через поле деформаций

В предыдущем разделе были получены общие формулы, связывающие состояние среды и локальные электронные состояния. Для вывода оператора взаимодействия пар (1.1) необходимо найти поле e , индуцируемое другой частицей. Как известно [17], тензор деформаций связан с вектором смещения среды $\mathbf{u}(\mathbf{r})$

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right], \quad u_\alpha = -\sigma_{\beta\gamma}^j \frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma}. \quad (2.1)$$

Физический смысл очевиден из иллюстрации для двумерного случая .

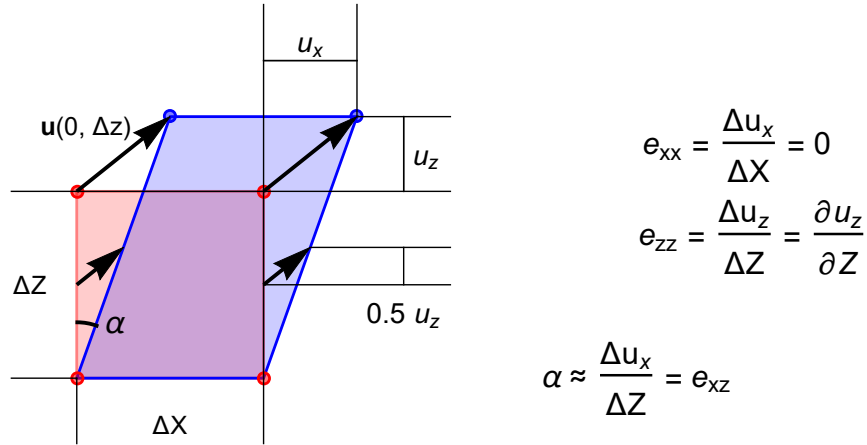


Рис. 2.1 – Двумерная деформация типа снос и растяжение вдоль оси z . Изображена связь тензора деформаций и вектора смещения (2.1).

Полагая частицы точечными, в сравнении с расстоянием между ними, вектор \mathbf{u} выразится через тензор Грина $G_{\alpha\beta}$ и компоненты $\sigma_{\alpha\beta}^j$ как (2.1) [17]. Элементы $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ представляют собой отклик среды в направлении x_α на точечное воздействие в x_β , подобно импульсной характеристике линейной цепи в радиоэлектронике. Для нахождения тензора Грина требуется решить основное уравнение теории упругости

$$\frac{\partial^2 G_{mn}(\mathbf{r})}{\partial X_j \partial X_l} \lambda_{ijml} + \delta_{in} \delta(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.2)$$

с упругими постоянными вида

$$\lambda_{ijkl} = a\delta_{ij}\delta_{kl} + b(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + d\delta_{ijkl}. \quad (2.3)$$

Отклик изотропной среды в виде смещений \mathbf{u} на дилатацию - сферически симметричное включение можно увидеть на рисунке 2.2.

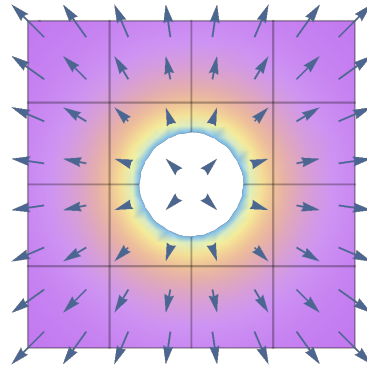


Рис. 2.2 – Действие сферически симметричного включения на изотропную среду. Стрелками показаны $\mathbf{u}(\mathbf{r})$.

Подстановкой формул (2.1) в выражение для энергии (1.1) мы получаем классическую запись энергии взаимодействия двух частиц произвольной природы [17]

$$H^{ij} = \sigma_{\alpha\beta}^i \sigma_{\gamma\eta}^j \nabla_{\beta}^i \nabla_{\eta}^j G_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2.4)$$

Если деформации малы, то работает принцип суперпозиции, что позволяет нам брать в расчет только парные взаимодействия - рисунок 2.3.

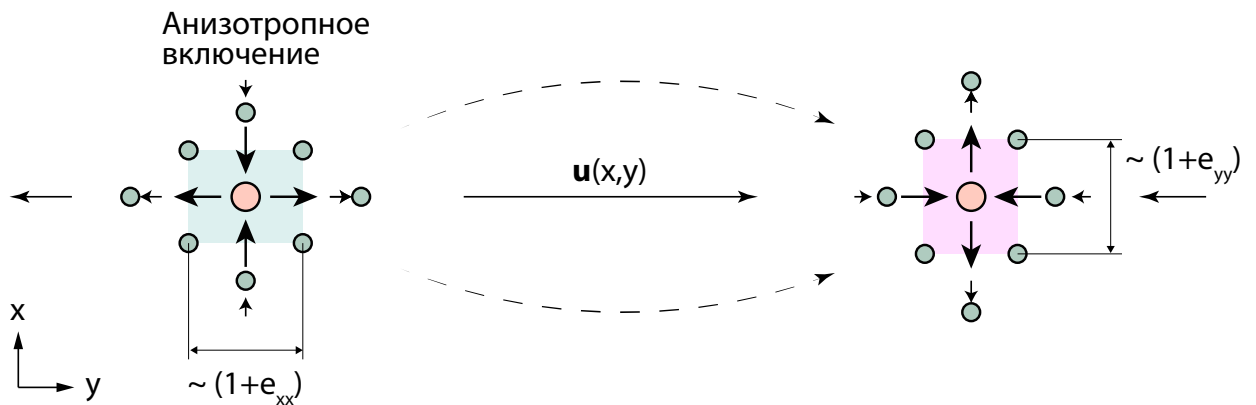


Рис. 2.3

Решение системы уравнений (2.2) может быть получено только приближенно. В методе, первоначально рассмотренным Лифшицем и Розенцвейгом [18] упругая постоянная d , характеризующая анизотропию кристалла, полагается малой, по сравнению с a , b , тогда систему (2.2) удастся решить.

Проявление анизотропии можно хорошо увидеть на контурной диаграмме модуля Юнга E в плоскости C_4 - рисунок 2.4.

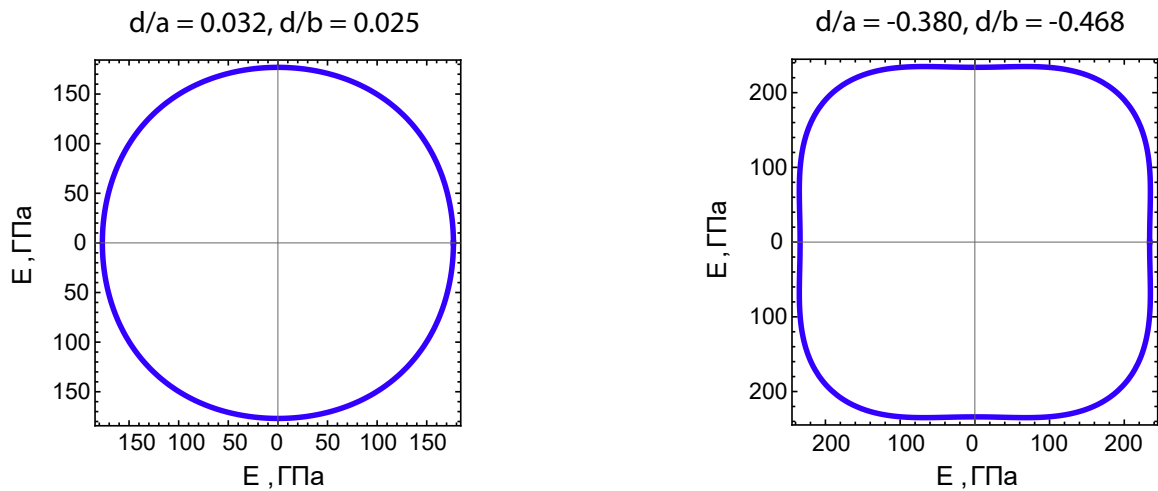


Рис. 2.4 – Контурная диаграмма модуля Юнга E в плоскости C_4 кристаллов CaO [26] и $FeCr_2O_4$ [29] с различной относительной величиной параметра анизотропии d .

Связь E с упругими постоянными выражается через направляющие косинусы l_1, l_2, l_3 в кристаллографической системе координат [27]

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{2b + d} \left(1 - \frac{a}{3a + 2b + d} - \frac{d(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2)}{b} \right) \quad (2.5)$$

Случай сферически симметричных частиц был рассмотрен в [13], [11]. В данной работе будет получено аналитическое выражение для оператора взаимодействия ионов с двукратно вырожденными орбитальными состояниями. Т.е. учитывается как анизотропия кубической среды, так и анизотропия взаимодействия двукратно вырожденного центра со средой.

2.1 Расчет компонент тензора деформации

Аналитические выражения для $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ как функций декартовых координат для кубических сред со слабой анизотропией известны [11], [12], [13]. Перепишем компоненты $e_{\alpha\beta}$ из (2.1) в неприводимом представлении $A_1 + \Gamma_3$, также как это было сделано в (1.2)

$$\begin{aligned}
e_a &= \left[\frac{1}{2} \sigma_\theta^j (-\nabla_{x,x} G_{xx} - 2\nabla_{x,y} G_{xy} + \nabla_{x,z} G_{xz} - \nabla_{y,y} G_{yy} + \nabla_{y,z} G_{yz} + 2\nabla_{z,z} G_{zz}) \right. \\
&\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_\varepsilon^j (\nabla_{x,x} G_{xx} + \nabla_{x,z} G_{xz} - \nabla_{y,y} G_{yy} - \nabla_{y,z} G_{yz}) \\
&\quad \left. + \sigma_a^j (\nabla_{x,x} G_{xx} + 2\nabla_{x,y} G_{xy} + 2\nabla_{x,z} G_{xz} + \nabla_{y,y} G_{yy} + 2\nabla_{y,z} G_{yz} + \nabla_{z,z} G_{zz}) \right], \\
e_\theta &= \left[\frac{1}{4} \sigma_\theta^j (4\nabla_{z,z} G_{zz} - 4\nabla_{y,z} G_{yz} + \nabla_{y,y} G_{yy} - 4\nabla_{x,z} G_{xz} + 2\nabla_{x,y} G_{xy} + \nabla_{x,x} G_{xx}) \right. \\
&\quad + \frac{\sqrt{3}}{4} \sigma_\varepsilon^j (-2\nabla_{y,z} G_{yz} + \nabla_{y,y} G_{yy} + 2\nabla_{x,z} G_{xz} - \nabla_{x,x} G_{xx}) \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \sigma_a^j (2\nabla_{z,z} G_{zz} + \nabla_{y,z} G_{yz} - \nabla_{y,y} G_{yy} + \nabla_{x,z} G_{xz} - 2\nabla_{x,y} G_{xy} - \nabla_{x,x} G_{xx}) \right], \\
e_\varepsilon &= \left[\frac{\sqrt{3}}{4} \sigma_\theta^j (\nabla_{x,x} G_{xx} - 2\nabla_{x,z} G_{xz} - \nabla_{y,y} G_{yy} + 2\nabla_{y,z} G_{yz}) \right. \\
&\quad + \frac{3}{4} \sigma_\varepsilon^j (2\nabla_{x,y} G_{xy} - \nabla_{y,y} G_{yy} - \nabla_{x,x} G_{xx}) \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_a^j (\nabla_{y,y} G_{yy} + \nabla_{y,z} G_{yz} - \nabla_{x,x} G_{xx} - \nabla_{x,z} G_{xz}) \right]. \tag{2.6}
\end{aligned}$$

Последнее также может быть переписано в более короткой форме

$$\begin{aligned}
e_a &= \sigma_\theta^j K_{\theta a} + \sigma_\varepsilon^j K_{\varepsilon a} + \sigma_a^j K_{a a}, & e_\theta &= \sigma_\theta^j K_{\theta\theta} + \sigma_\varepsilon^j K_{\theta\varepsilon} + \sigma_a^j K_{\theta a}, \\
e_\varepsilon &= \sigma_\theta^j K_{\theta\varepsilon} + \sigma_\varepsilon^j K_{\varepsilon\varepsilon} + \sigma_a^j K_{\varepsilon a}. \tag{2.7}
\end{aligned}$$

Прямое вычисление $K_{\alpha\beta}$ по формуле (2.6) приводит к довольно громоздким выражениям. Более эффективным оказывается метод расчета с использованием фурье-преобразования в пространство импульсов.

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int G_{ij}(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} dp^3. \tag{2.8}$$

В выражениях выше встречаются комбинации вида $\nabla_{\alpha,\beta}G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. В процессе расчета операции дифференцирования по координатам частиц будут выполняться под знаком интеграла (2.8). Тогда эти комбинации перейдут в $-p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta}(\mathbf{p})$. Фурье образ функций $G(\mathbf{p})$ приводится в работах [18], [10]

$$\begin{aligned} G_{xx}(\mathbf{p}) &= [b^2 p^4 + b(a+b+d)(p_y^2 + p_z^2)p^2 + d(2a+2b+d)p_y^2 p_z^2]/\Delta, \\ G_{xy}(\mathbf{p}) &= G_{yx}(\mathbf{p}) = -(a+b)p_x p_y [dp_z^2 + bp^2]/\Delta, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \Delta &= \xi_1 p^6 + \xi_2 (p_x^2 p_y^2 + p_x^2 p_z^2 + p_y^2 p_z^2) p^2 + \xi_3 p_x^2 p_y^2 p_z^2, \\ \xi_1 &= b^2(a+2b+d), \quad \xi_2 = bd(2a+2b+d), \quad \xi_3 = d^2(3a+3b+d). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Далее, следуя методу Лифшица, Розенцвейга [18] мы будем искать решение в линейном приближении по параметру анизотропии d .

Прежде всего, отметим, какой подход к вычислению тензора K следует далее. Все слагаемые, входящие в (2.6) имеют форму $p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta}$. Давайте воспользуемся вспомогательной функцией $p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta} \Delta$ при разложении в степенной ряд по d

$$\begin{aligned} p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta} \Delta &= \left[p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta} \Delta \right]_{d \rightarrow 0} + \left[p_\alpha p_\beta \frac{\partial G_{\alpha\beta} \Delta}{\partial d} \right]_{d \rightarrow 0} d + O[d^2] \\ &= A_{\alpha\beta} + B_{\alpha\beta} d + O[d^2]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Величину $1/\Delta$ необходимо также разложить

$$\frac{1}{\Delta} = \left[\frac{1}{\Delta} \right]_{d \rightarrow 0} + \left[\frac{\partial}{\partial d} \frac{1}{\Delta} \right]_{d \rightarrow 0} d + O[d^2] = C + D d + O[d^2] \quad (2.12)$$

Наконец, выражения $p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta}$ могут быть записаны в виде

$$p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} C + d \left(A_{\alpha\beta} D + B_{\alpha\beta} C \right) + O[d^2] \quad (2.13)$$

Этот ход с дифференцированием вспомогательных функций $p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta} \Delta$ и $1/\Delta$ осуществляется на практике несколько проще и надежнее, нежели взятие

производной от $p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta}$. Явный вид функций A, B, C, D приводится ниже

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= bp^4(a+2b)p_i^2\delta_{ij} - bp^2(a+b)p_i^2p_j^2, \\
B_{ij} &= p_i^2\delta_{ij} \left[\frac{3}{2}(a+b) \left((p^2 - p_i^2)^2 - (-p_i^4 + p_x^4 + p_y^4 + p_z^4) \right) + bp^2(p^2 - p_i^2) \right] \\
&\quad - (a+b)p_x^2p_y^2p_z^2, \\
C &= \frac{1}{b^2p^6(a+2b)}, \quad D = -\frac{2b(a+b)(p_x^2p_y^2 + p_x^2p_z^2 + p_y^2p_z^2) + b^2p^4}{b^2p^4(a+2b)}C.
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Ниже приведены в явном виде основные необходимые выражения из (2.11)

$$\begin{aligned}
p_x p_x G_{xx} &= \frac{(a+2b)p_x^2(p_y^2 + p_z^2) + bp_x^4}{bp^4(a+2b)} - \frac{dp_x^4[(2a^2 + 6ab + 5b^2)(p_y^4 + p_z^4) + b^2p_x^4]}{b^2p^8(a+2b)^2} \\
&\quad - \frac{2dp_x^4[(a+2b)p_y^2p_z^2 + b(p_x^2p_y^2 + p_x^2p_z^2)]}{b^2p^8(a+2b)} + O[d^2], \\
p_x p_y G_{xy} &= -\frac{(a+b)p_x^2p_y^2}{bp^4(a+2b)} + \frac{d(a+b)p_x^2p_y^2[b(p_x^4 + p_y^4) - (a+b)p_z^4]}{b^2p^8(a+2b)^2} \\
&\quad + \frac{d(a+b)p_x^2p_y^2(2p_x^2p_y^2 + p_x^2p_z^2 + p_y^2p_z^2)}{b^2p^8(a+2b)} + O[d^2].
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Все остальные произведения $p_x p_z G_{xz}$ и д.р. в силу кубической симметрии могут быть получены циклической перестановкой индексов x, y, z .

2.2 Интегрирование путем разложения по сферическим функциям

Основной целью раздела 2 является вывод компонент тензора K (2.6), определяющего поле деформаций от двукратно вырожденного центра (или частицы симметрии Γ_3, A_1), в координатном представлении. Все элементы представляют собой линейные комбинации (2.15), однако последние записаны в импульсном представлении. Чтобы совершить переход к координатному требуется выполнить фурье-преобразование

$$\nabla_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int p_\alpha p_\beta G_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} dp^3. \quad (2.16)$$

Прямое взятие интеграла - очень нетривиальная задача. Мы предлагаем иной способ, где (2.15) раскладываются по сферическим функциям, а интегрирующий множитель $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$ представляется в виде [28]

$$e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(pr) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_r, \phi_r), \quad (2.17)$$

где $j_l(pr)$ - сферические функции Бесселя. Тогда, свойство ортогональности сферических функций снимет интегрирование по угловым переменным.

Комбинируя найденные формулы в элементы $K_{aa}, K_{\theta a}, K_{\varepsilon a}, K_{\theta\theta}, K_{\theta\varepsilon}, K_{\varepsilon\varepsilon}$, согласно записи (2.6), имеем

$$\begin{aligned} K_{aa} &= \int_0^\infty \left\{ \frac{(\beta - 1)^2 d (7P_{4,0} + \sqrt{70}P_{4,4}) j_4(pr)}{35b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2}, \\ K_{\theta a} &= \int_0^\infty \left\{ \frac{(1 - \beta) P_{2,0} (7b + (5\beta - 6)d) j_2(pr)}{14b^2} \right. \\ &\quad - \frac{(\beta - 1)\beta d (7P_{6,0} + \sqrt{14}P_{6,4}) j_6(pr)}{77b^2} + \\ &\quad \left. + \frac{(\beta - 1)(8\beta - 11)d (5P_{4,0} - \sqrt{70}P_{4,4}) j_4(pr)}{770b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned}
K_{\varepsilon a} &= \int_0^\infty \left\{ \frac{(1-\beta)P_{2,2}(7b+(5\beta-6)d)j_2(pr)}{7\sqrt{2}b^2} + \right. \\
&\quad - \frac{(\beta-1)d(\sqrt{30}(8\beta-11)P_{4,2}j_4(pr))}{385b^2} \\
&\quad \left. - \frac{(\beta-1)d(5\sqrt{7}\beta(\sqrt{5}P_{6,2}+\sqrt{11}P_{6,6})j_6(pr))}{385b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2}, \\
K_{\theta\varepsilon} &= \int_0^\infty \left\{ \frac{P_{2,2}(11b(4\beta-7)+4\beta(9\beta-22)d+66d)j_2(pr)}{154\sqrt{2}b^2} + \right. \\
&\quad + \frac{\sqrt{\frac{3}{10}}(P_{4,2}(429b\beta+(\beta(323\beta-676)+143)d)j_4(pr))}{1001b^2} + \\
&\quad + \frac{\beta(4\beta-5)d(\sqrt{5}P_{6,2}+\sqrt{11}P_{6,6})j_6(pr)}{110\sqrt{7}b^2} \\
&\quad \left. + \frac{\beta^2 d(15\sqrt{105}P_{8,2}+7\sqrt{143}P_{8,6})j_8(pr)}{5005b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2}, \\
K_{\theta\theta} &= \int_0^\infty \left\{ -\frac{P_{2,0}(11b(4\beta-7)+4\beta(9\beta-22)d+66d)j_2(pr)}{308b^2} + \right. \\
&\quad + \frac{j_4(pr)P_{4,0}(5148b\beta+(8\beta(565\beta-1196)+2717)d)}{20020b^2} + \\
&\quad + \frac{j_4(pr)P_{4,4}\sqrt{70}(4\beta(23\beta-52)+143)d}{20020b^2} + \\
&\quad + \frac{\beta d((25-18\beta)P_{6,0}+\sqrt{14}(2\beta-5)P_{6,4})j_6(pr)}{385b^2} \\
&\quad \left. + \frac{2\beta^2 d(98P_{8,0}+3\sqrt{154}P_{8,4})j_8(pr)}{5005b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2}, \\
K_{\varepsilon\varepsilon} &= \int_0^\infty \left\{ \frac{P_{2,0}(11b(4\beta-7)+4\beta(9\beta-22)d+66d)j_2(pr)}{308b^2} + \right. \\
&\quad + \frac{3j_4(pr)P_{4,0}(286b\beta+(430\beta^2-936\beta+429)d)}{20020b^2} + \\
&\quad + \frac{3j_4(pr)\sqrt{70}P_{4,4}(286b\beta+(246\beta^2-520\beta+143)d)}{20020b^2} + \\
&\quad - \frac{2\beta d(\sqrt{14}(5-3\beta)P_{6,4}-5(\beta-1)P_{6,0})j_6(pr)}{385b^2} + \\
&\quad \left. + \frac{\beta^2 d(35P_{8,0}+8\sqrt{154}P_{8,4}+7\sqrt{1430}P_{8,8})j_8(pr)}{5005b^2} \right\} \frac{p^2 dp}{2\pi^2},
\end{aligned} \tag{2.19}$$

где использованы обозначения $P_{l,m} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}[Y_{l,m} + Y_{l,m}^*]$ и $\beta = (a+b)/(a+2b)$.

Оставшийся интеграл по радиальной части \mathbf{p} берется по известной формуле

$$\int_0^\infty p^2 j_l(pr) dp = \frac{\pi}{r^3 2^{l/2}} \frac{(l+1)!!}{\left(\frac{l}{2} - 1\right)!}. \quad (2.20)$$

На последнем шаге мы подставим (2.7) в (1.2). Тогда формулу энергии взаимодействия двух центров через поле деформаций можно будет представить в известной форме [7], [10]. В системе координат с осями x, y, z , ориентированными вдоль осей четвертого порядка кубической среды, оно принимает вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{df}^{ij} = \frac{3}{16\pi r^3} & \left[\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_\theta^j \Phi_{\theta\theta}(\hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j + \hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_\theta^j) \Phi_{\theta\varepsilon}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j \Phi_{\varepsilon\varepsilon}(\hat{\mathbf{r}}) \right. \\ & \left. + (\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_a^j + \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_\theta^j) \Phi_{\theta a}(\hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_a^j + \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j) \Phi_{\varepsilon a}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_a^j \Phi_{aa}(\hat{\mathbf{r}}) \right], \end{aligned} \quad (2.21)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Главным результатом данной работы являются аналитические формулы для функций Φ , применимые для любого произвольного расположения взаимодействующих дублетов

$$\begin{aligned} \Phi_{\theta\theta} = & \frac{A_2 P_{2,0}}{77} + \frac{(12A_1 + 7B_1)P_{4,0} + \sqrt{70}B_1 P_{4,4}}{2002} + \\ & + \frac{((C_3 + 6C_2)P_{6,0} - \sqrt{14}(2C_1 + C_2)P_{6,4})}{22} + \frac{3C_1}{286} \left(98P_{8,0} + 3\sqrt{154}P_{8,4} \right), \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\theta\varepsilon} = & -\frac{\sqrt{2}A_2 P_{2,2}}{77} + \frac{\sqrt{30}A_1 P_{4,2}}{1001} - \frac{\sqrt{7}C_2}{44} \left(\sqrt{5}P_{6,2} + \sqrt{11}P_{6,6} \right) + \\ & + \frac{3C_1 (15\sqrt{105}P_{8,2} + 7\sqrt{143}P_{8,6})}{572}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\varepsilon\varepsilon} = & -\frac{A_2 P_{2,0}}{77} + \frac{(2A_1 + 7B_1)P_{4,0} + \sqrt{70}(2A_1 + B_1)P_{4,4}}{2002} \\ & - \frac{1}{11} \left((C_1 - C_3) P_{6,0} + \sqrt{14} (C_1 + C_2) P_{6,4} \right) \\ & + \frac{3C_1}{572} \left(35P_{8,0} + 8\sqrt{154}P_{8,4} + 7\sqrt{1430}P_{8,8} \right), \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\theta a} = & -\frac{2(5A_1 - 65A_2 - 5B_1 + 236C_1 + 39C_2)P_{2,0}}{5005} + \frac{(5B_1 - 96C_1 - 39C_2)}{1001(P_{4,0})^{-1}} \\ & + \sqrt{\frac{2}{35}} \frac{(-5B_1 + 96C_1 + 39C_2)P_{4,4}}{143} + \frac{1}{22}(-C_1 + C_2)(7P_{6,0} + \sqrt{14}P_{6,4}),\end{aligned}\quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\varepsilon a} = & -\frac{2\sqrt{2}(5A_1 - 65A_2 - 5B_1 + 157C_2 + 118C_3)P_{2,2}}{5005} \\ & - \sqrt{\frac{6}{5}} \frac{2(5B_1 - 87C_2 - 48C_3)P_{4,2}}{1001} + \frac{\sqrt{7}(-C_1 + C_2)}{22}(\sqrt{5}P_{6,2} + \sqrt{11}P_{6,6}), \\ \Phi_{aa} = & \frac{2}{3}\sqrt{\frac{10}{7}}B_7\left(P_{4,4} + \sqrt{\frac{7}{10}}P_{4,0}\right),\end{aligned}\quad (2.26)$$

где $P_{l,m} = (C_m^l + C_m^{l*})$ - комбинация сферических тензорных компонент $C_m^l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_{lm}$ [28], зависящих от углов, которые определяют ориентацию пары частиц относительно кристаллографической системы координат.

Связь функций Φ с тензором K очевидна из сопоставления с (2.7) и (1.2). Для компактной записи были также введены обозначения

$$A_1 = \frac{3a^2(143b - 70d) + 9ab(143b - 90d) + b^2(858b - 457d)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.27)$$

$$A_2 = \frac{a^2(33b - 14d) + 8ab(22b - 9d) + 4b^2(55b - 31d)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.28)$$

$$B_1 = \frac{d(27a^2 + 132ab + 248b^2)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.29)$$

$$B_2 = \frac{a^2(48b - 33d) + 2ab(56b - 75d) + b^2(32b - 77d)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.30)$$

$$B_3 = -\frac{8(4a^2(3b - 2d) + 2ab(16b - 11d) + b^2(16b - 5d))}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.31)$$

$$B_4 = \frac{a^2(8d - 9b) + ab(28d - 27b) + 2b^2(7d - 9b)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.32)$$

$$B_5 = \frac{18a^2 + 60ab - 9ad + 48b^2 - 6bd}{b(a + 2b)^2}, \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

$$B_6 = \frac{6(a^2d + 2ab(d - 2b) + b^2(7d - 8b))}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.35)$$

$$B_7 = \frac{3d}{(a + 2b)^2}, \quad B_8 = \frac{3(a(4b + 3d) + b(8b + d))}{b(a + 2b)^2}, \quad (2.36)$$

$$B_9 = \frac{3(16ab - 3ad + 32b^2 - 31bd)}{b(a + 2b)^2}, \quad C_1 = \frac{d(a + b)^2}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (2.37)$$

$$C_2 = \frac{d(a + 6b)(a + b)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad C_3 = \frac{d(a + b)(a - 4b)}{b^2(a + 2b)^2}. \quad (2.38)$$

В частных случаях, когда ось пары совпадает с одной из кристаллографических осей, формулы (2.22)-(2.26) совпадают с теми, которые получаются из общих выражений в работе [10].

Оператор взаимодействия орбитальных дублетов, полученный в [16], содержит только одно слагаемое. Для пар, расположенных по оси четвертого порядка оно пропорционально произведению операторов $U_\theta \times U_\theta$. В нашей формуле (2.21) он соответствует первому слагаемому. Коэффициент $\Phi_{\theta\theta}$ в [16] положителен, это приводит к тому, что взаимодействие через поле деформаций способствует упорядочению орбиталей типа антиферро (антиферродисторсия). В нашем случае в общей формуле результат зависит, как от соотношения между упругими постоянными среды, так и от знака параметра анизотропии d .

Сравнивая (2.21) с формулами, приведенными в [16] можно сказать, что в физическом смысле они отличаются примерно так же, как оператор модели Изинга отличается от спинового оператора модели Гейзенберга. Основное состояние пары спинов в модели Гейзенберга, в отличие от первой, содержит перепутанные состояния, что, как известно, важно для реализации состояния спиновой жидкости. В этом контексте ясно, что общее выражение для оператора (2.21) может быть основой для рассмотрения реальных фазовых переходов с орбитальным упорядочением, включая состояния орбитальной жидкости.

Глава 3. Анализ частных случаев расположения взаимодействующих пар

Использовать в общем виде формулу (2.21) крайне неудобно, в этой связи есть необходимость рассмотреть несколько наиболее распространенных вариантов расположения взаимодействующих пар в кристалле.

Центры вдоль C_4

Формула (2.21) принимает вид ниже

$$\hat{H}_z^{ij} = \frac{B_5 \hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_\theta^j}{16\pi r^3} + \frac{B_6 \hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j}{64\pi r^3} + \frac{B_7 \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_a^j}{4\pi r^3} + \frac{B_8 (\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_a^j + \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_\theta^j)}{16\pi r^3}. \quad (3.1)$$

Для пары двукратно вырожденных центров удобнее использовать базис $|\theta\theta\rangle$, $|\varepsilon\varepsilon\rangle$, $|\theta\varepsilon\rangle$, $|\varepsilon\theta\rangle$, в котором оператор (3.1) легко диагонализуется. При $|V/V_a| > \Lambda$, где

$$\Lambda = \left| \frac{d(57a^3 + 226a^2b + 281ab^2 + 104b^3)}{4\sqrt{2}[(3a+4b)(3a+5b)]^{3/2}(a+2b)} + \frac{8b}{4\sqrt{2}\sqrt{(3a+4b)(3a+5b)}} \right|, \quad (3.2)$$

и при выполнении любого из условий

$$a \leq b, \quad b < a \leq (1 + \sqrt{2})b, \quad d(a^2 + 2ab + 7b^2) < 4b^2(a + 2b), \quad (3.3)$$

волновая функция основного состояния принимает вид $\Psi = |\theta\varepsilon\rangle + |\varepsilon\theta\rangle$, в случае полного невыполнения (3.3) - $\Psi = |\theta\varepsilon\rangle - |\varepsilon\theta\rangle$. Во обоих вариантах реализуется притяжение частиц.

Когда $|V/V_a| < \Lambda$, нижнее состояние определяется знаком произведения $V_a V$: если оно положительное, то $\Psi \simeq |\theta\theta\rangle$, иначе $\Psi \simeq |\varepsilon\varepsilon\rangle$.

В общем случае выражение (3.1) должно рассматриваться с учетом локального эффекта Яна-Теллера на обоих центрах. В этом случае основное состояние пары логично определять используя вариационных метод в базисе произведения волновых функций $\Psi = |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle$, где $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$ - волновые функции отдельных частиц в пространстве орбитального дублета. Такой подход для определения основного состояния является приближенным, одна-

ко позволяет иметь наглядное представление о состояниях каждой частицы. Волновые функции частиц записываются в виде линейных комбинаций

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= \cos(\phi_1/2) |\theta_1\rangle + \sin(\phi_1/2) |\varepsilon_1\rangle, \\ |\phi_2\rangle &= \cos(\phi_2/2) |\theta_2\rangle + \sin(\phi_2/2) |\varepsilon_2\rangle, \end{aligned} \quad (3.4)$$

а углы ϕ_1, ϕ_2 находятся из условия минимума энергии (3.1). Результаты нашего расчета приведены на рисунок 3.1.

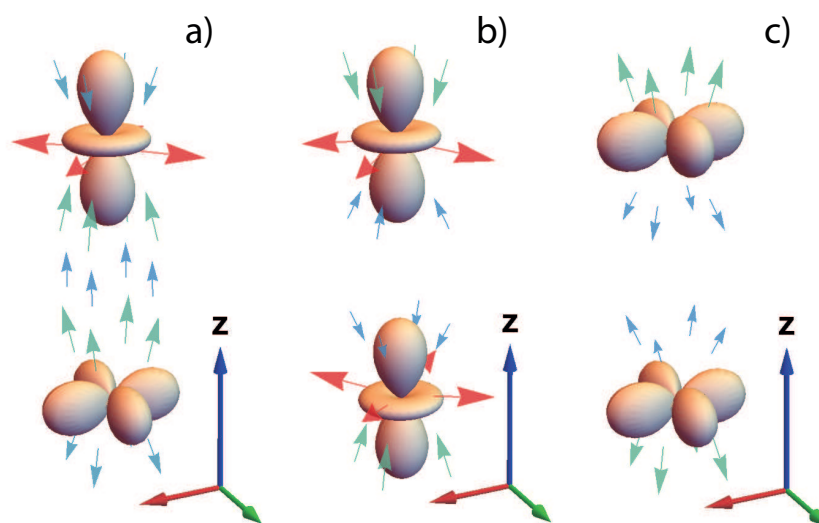


Рис. 3.1 – Варианты распределения электронных облаков пары двукратно вырожденных ионов. а) - случай, когда $|V/V_a| > \Lambda$; в остальных $|V/V_a| < \Lambda$, где б) $VV_a > 0$ и в) $VV_a < 0$. Стрелками отмечены направления сил, действующих на пробную сферически симметричную частицу.

Центры вдоль C_3

В этом случае формула (2.21) сводится к виду

$$\hat{H}_{C_3}^{ij} = \frac{B_4}{24\pi r^3} \left(\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_\theta^j + \hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j \right) - \frac{B_7}{6\pi r^3} \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_a^j, \quad (3.5)$$

Диагонализация оператора (3.5) дает функцию основного состояния вида $\Psi = |\theta\theta\rangle + |\varepsilon\varepsilon\rangle$. При выполнении любого из условий $|V/V_a| < \Omega$, $d \geq 0$ будет наблюдаться притяжение частиц, где

$$\Omega = \left| \frac{(-d)^{3/2} (4a^2 + 14ab + 7b^2)}{9\sqrt{3}\sqrt{b}[(a+b)(a+2b)]^{3/2}} - \frac{\sqrt{-bd}}{\sqrt{3}\sqrt{(a+b)(a+2b)}} \right|. \quad (3.6)$$

В противном случае - отталкивание.

Расчет вариационным методом приводит к условию равенства углов $\phi_1 = \phi_2$, при этом, однако, реализуется довольно много конфигураций с одинаковой энергией. Т.е. основное состояние пары оказывается вырожденным.

Центры вдоль C_2

Случаю расположения пары вдоль направления $[110]$ соответствует оператор

$$\hat{H}_{[110]}^{ij} = \frac{3(B_2 \hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_\theta^j + B_3 \hat{\sigma}_\varepsilon^i \hat{\sigma}_\varepsilon^j)}{512\pi r^3} - \frac{B_7 \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_a^j}{16\pi r^3} - \frac{B_9 (\hat{\sigma}_\theta^i \hat{\sigma}_a^j + \hat{\sigma}_a^i \hat{\sigma}_\theta^j)}{128\pi r^3}. \quad (3.7)$$

Когда выполняется соотношение $|V/V_a| > \Gamma$, где

$$\Gamma = \left| \frac{d(213a^3 + 386a^2b + 301ab^2 + 96b^3)}{4\sqrt{2}(a+2b)[(3a+b)(9a+5b)]^{3/2}} + \frac{16b}{4\sqrt{2}\sqrt{(3a+b)(9a+5b)}} \right|, \quad (3.8)$$

а также, любое из условий

$$\begin{aligned} d(33a^2 + 150ab + 77b^2) &< 16b(3a+b)(a+2b), \\ 15a &> \left(2\sqrt{259} + 19\right)b \end{aligned} \quad (3.9)$$

основное состояние будет невырожденным с волновой функцией вида $\Psi = |\theta\varepsilon\rangle + |\varepsilon\theta\rangle$. Реализуется притяжение частиц. Для рассмотрения других ситуаций требуются численные расчеты с заданными постоянными a, b, d .

Результат нашего расчета вариационным методом приведен на рисунке 3.2.

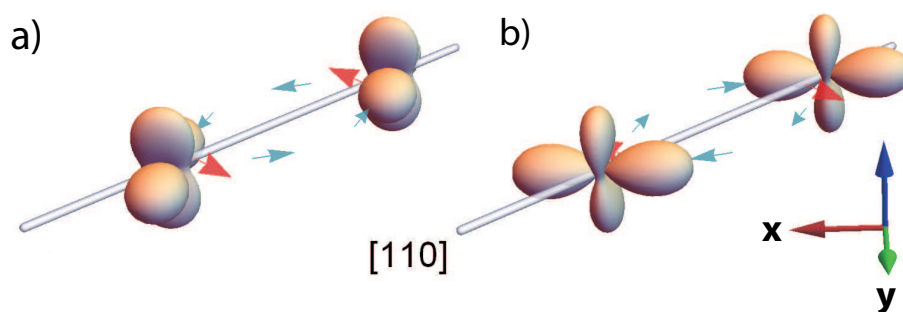


Рис. 3.2 – Варианты распределения электронных облаков пары двукратно вырожденных ионов. а), б) - варианты, когда выполнено условие $|V/V_a| > \Gamma$ и (23). Стрелками отмечены направления сил, действующих на пробную сферически симметричную частицу.

Глава 4. Кооперативное орбитальное упорядочение в $FeCr_2O_4$

В качестве приложения для обсуждаемых ранее формул мы рассмотрим случай кооперативного эффекта Яна-Теллера в поликристалле хромита железа. Структурный фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную наблюдается в интервале температур $135 - 141K$ [30], [31]. При этом дублет Fe^{2+} расщепляется, и в качестве основного для всех ионов оказывается $|^5E, \theta\rangle$ [31]. Каждый фрагмент Fe_1O_4 , Fe_2O_4 претерпевает сжатие вдоль кристаллографической оси c .

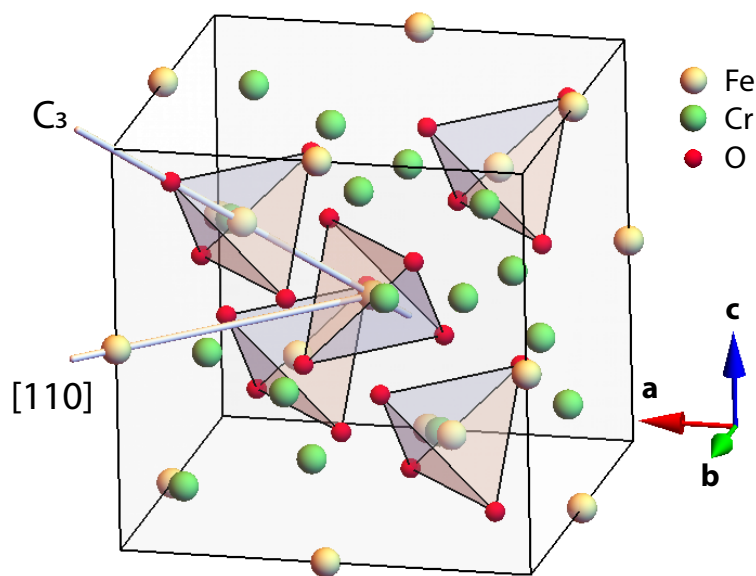


Рис. 4.1 – Расположение тетраэдрически координированных ионов Fe в элементарной ячейке кристалла $FeCr_2O_4$ при $T > 150K$ [29].

Структура ячейки $FeCr_2O_4$ в кубической фазе изображена на рисунке 4.1. Минимальные расстояния между ионами Fe_2 в $FeCr_2O_4$ составляют: по C_4 $r = 8.32\text{\AA}$, по C_3 $r = 3.63\text{\AA}$ и вдоль оси C_2 $r = 5.92\text{\AA}$. Здесь мы не интересуемся позициями Cr^{3+} , так как его орбитальное состояние в октаэдре - синглет [6], а следующее возбужденное состояние слабо заселено при температуре структурного перехода. В качестве предварительного рассмотрения орбитального упорядочения обсудим, что получается при учете взаимодействия только между ближайшими соседями.

Вклад электрического квадруполь-квадрупольного взаимодействия

Между ионами Fe существует квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Оно является сравнительно короткодействующим - энергия обратно пропорциональна расстоянию в пятой степени, поэтому оценка взаимодействия с ближайшим окружением должна быть близка к действительности. Отметим, что в пространстве орбитального дублета оператор имеет ту же форму, что и (12)

$$\hat{H}_{qq}^{ij} = \frac{12 e^2 \langle r_i^2 \rangle \langle r_j^2 \rangle}{49 r^5} \left[\sqrt{\frac{5}{6}} P_{4,2} (U_\theta^i U_\varepsilon^j + U_\varepsilon^i U_\theta^j) + \frac{1}{6} U_\varepsilon^i U_\varepsilon^j (P_{4,0} + \sqrt{70} P_{4,4}) + U_\theta^i U_\theta^j P_{4,0} \right], \quad (4.1)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ - средний квадрат радиуса иона [6], а $P_{l,m}$ - комбинации сферических функций, определяющие ориентацию пары как в (2.21).

Ионы Cr также обладают квадрупольным моментом, однако взаимодействие с железом отсутствует, так как его орбитальный синглет отвечает представлению A_2 . Как известно, ненулевые матричные элементы могут быть только между состояниями из одного представления.

Для оценки можно ограничиться вариационным методом, полагая, что функция состояния всегда сохраняет форму произведения состояний отдельных частиц. Расстояние по оси C_4 достаточно большое и можно предположить, что основной вклад будет от соседей по C_3 и C_2 . Центральный фрагмент $Fe2O_4$ рисунок 4.1 - окружен четырьмя соседними центрами по оси C_3 , суммарная энергия взаимодействия с которыми имеет порядок 20 cm^{-1} в вариационном приближении. Вклад в энергию взаимодействия от более дальних по C_2 уже не превышает 2 cm^{-1} . Следовательно, характерная температура квадруполь-квадрупольного механизма упорядочения соответствует 30 K , что не согласуется по порядку величины с критической температурой, наблюдаемой в эксперименте. В этой связи, есть необходимость учитывать более далекодействующее взаимодействие - деформационное, а также локальное ян-теллеровское.

Оценки взаимодействия через поле деформаций

Фрагмент Fe_2O_4 имеет равное число соседей по направлениям $[110]$, $[101]$, $[011]$ - рисунок 4.1. Мы положим состояния соседей одинаковыми, как в методе среднего поля. Кроме того, с точки зрения операторов взаимодействия центры ничем не отличаются друг от друга. Используя формулу (3.7) для всех трех направлений², несложно показать, что в результате суммирования останется только одно слагаемое

$$18/(512\pi r^3) \times (B_3 + B_2)[\sigma_\varepsilon^i \sigma_\varepsilon^j + \sigma_\theta^i \sigma_\theta^j] \quad (4.2)$$

Как можно заметить, в результате суммирования вклады от членов $\propto V_a$ вовсе отсутствуют, не считая полностью симметричных $\propto V_a^2$, действие которых не влияет на расщепление дублета.

Волновую функция состояния системы можно записать в виде $\psi = |\phi_c\rangle |\phi_n\rangle$, где ϕ_c, ϕ_n - состояния центрального и соседних ионов, соответственно, записанные аналогично (3.4). Считая их на матричном элементе (4.2) для $FeCr_2O_4$, минимум энергии достигается при равенстве $\phi_n = \phi_c$. Это приводит к предположению о том, что подрешетки центров железа $Fe1, Fe2$ должны стремиться быть в одинаковых состояниях. Энергия взаимодействия с ближайшими 12 центрами имеет порядок $15cm^{-1}$.

Другой простой вывод можно сделать по взаимодействию вдоль C_3 (между подрешетками $Fe1, Fe2$). Используя формулу (3.5), легко увидеть, что система также вырождена и минимум достигается при $\phi_n = \phi_c$. Т.е. состояния всех центров синхронизированы, и по C_3 , и по C_2 . Энергия взаимодействия с четырьмя соседями вдоль оси третьего порядка составляет $70cm^{-1}$, чему можно сопоставить характерную температуру $100K$.

²Выражение (3.7) записано для пар, лежащих вдоль $[110]$. В силу кубической симметрии среды, преобразованием системы координат матриц U_θ, U_ε можно получить формулы для всех трех направлений.

4.1 Метод среднего поля

При расчете кооперативного эффекта Яна-Теллера мы будем следовать методу, изложенному в работе [32], в основе которого лежит приближение среднего поля (*MFA*). В рамках нашей модели будут учтены, как взаимодействия между центрами железа, так и локальный эффект Яна-Теллера

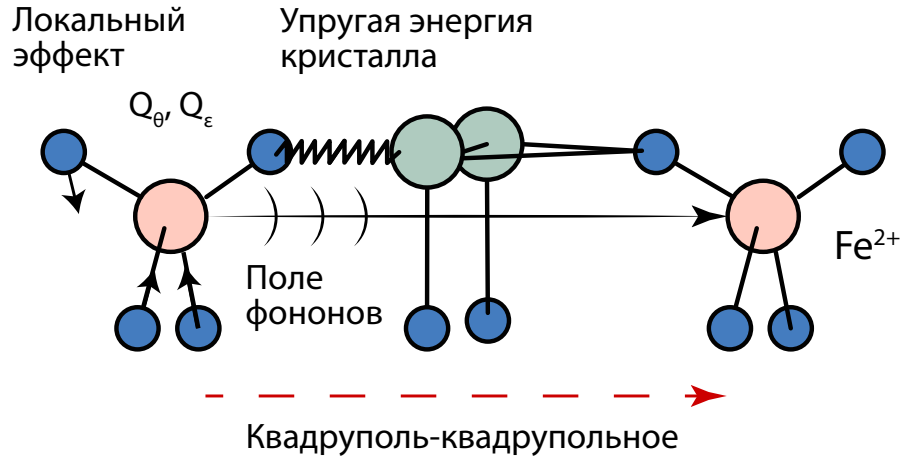


Рис. 4.2 – Модель взаимодействия центров Fe^{2+} в кристалле $FeCr_2O_4$. Пружиной условно обозначено, что учитывается также упругая энергия всего кристалла.

На самом деле есть необходимость также рассматривать сферически симметричные поля от центров Cr , так как в операторе взаимодействия (2.21) есть слагаемые вида $\sigma_a^i \times \sigma_\theta^j$, $\sigma_a^i \times \sigma_\epsilon^j$, воздействующие на состояния орбитального дублета железа. Как покажет дальнейших расчет, из-за симметричного расположения вклад от взаимодействий такого типа $Cr \times Fe$ пренебрежимо мал, по сравнению с взаимодействием $Fe \times Fe$.

Запишем гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = \lambda\nu(e_\theta^2 + e_\epsilon^2) + \sum_L (\hat{\sigma}_\theta^L e_\theta + \hat{\sigma}_\epsilon^L e_\epsilon) + \sum_{i>j} (\hat{H}_{qq}^{ij} + \hat{H}_{df}^{ij}). \quad (4.3)$$

Первое слагаемое определяет энергию деформированного кристалла, где $\lambda = \frac{1}{3}(a + b + d)$ - упругая постоянная, которая получается из общего выражения для энергии деформации [17], ν - объем кристалла. e_θ , e_ϵ - компоненты тензора деформации, фигурирующие в круглых скобках формулы (1.2). Второе слагаемое учитывает локальные ян-теллеровские искажения [6]. Последнее слагаемое в (4.3) определяет энергию взаимодействия центров железа; через поле деформаций и электрическое квадруполь-квадрупольное.

Мы полагаем деформации e_θ, e_ε достаточно малыми, чтобы пренебречь изменением позиций ионов и упругих постоянных в операторах $\hat{H}_{qq}, \hat{H}_{df}$. Таким образом, данная модель может работать только до точки наступления фазового перехода, оценки величин дальнейших искажений могут оказаться сильно заниженными.

Для удобства расчета перепишем сумму операторов (2.21), (4.1) в более компактном виде

$$\begin{aligned}
\sum_{i>j} (\hat{H}_{qq}^{ij} + \hat{H}_{df}^{ij}) &= \sum_{i>j}^{Fe} \left[Q_{\theta\theta}^{ij} U_\theta^i U_\theta^j + Q_{\theta\varepsilon}^{ij} (U_\theta^i U_\varepsilon^j + U_\varepsilon^i U_\theta^j) \right. \\
&\quad + Q_{\varepsilon\varepsilon}^{ij} U_\varepsilon^i U_\varepsilon^j + Q_{\theta a}^{ij} (U_\theta^i U_a^j + U_a^i U_\theta^j) + \\
&\quad \left. + Q_{\varepsilon a}^{ij} (U_\varepsilon^i U_a^j + U_a^i U_\varepsilon^j) \right] + \\
&\quad + \sum_i^{Fe} \sum_j^{Cr} \left[Q_{\theta a}^{ij} U_\theta^i U_a^j + Q_{\varepsilon a}^{ij} U_\varepsilon^i U_a^j \right].
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Явный вид величин $Q_{\theta\theta}^{ij} = Q_{\theta\theta}^{(df)}(ij) + Q_{\theta\theta}^{(qq)}(ij)$ и т.п. очевиден из сопоставления (4.4) с формулами (4.1) и (2.21).

Следуя методу среднего поля, можно разложить операторы U_α^i на сумму $\langle U_\alpha^i \rangle + \delta U_\alpha^i$, где $\langle U_\alpha^i \rangle$ - есть средние величины и $\delta U_\alpha^i = U_\alpha^i - \langle U_\alpha^i \rangle$ - малые флуктуации.

В качестве критерия наиболее выгодного орбитального упорядочения принимается критическая температура фазового перехода. В наших расчетах наиболее высокой оказалась температура, соответствующая ферро упорядочиванию орбиталей. В этом случае промежуточные выражения записываются наиболее просто, а индекс i у операторов U_α^i можно опустить. Пренебрегая квадратом и более высокими степенями флуктуаций δU_α , оператор энергии (4.3) примет вид

$$\hat{H} = \sum_i^{Fe} \left[K_\theta U_\theta + K_\varepsilon U_\varepsilon + W \right], \tag{4.5}$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned}
K_\theta &= VR \frac{\sqrt{2}}{3} e_\theta + \langle U_\theta \rangle \sum_j^{Fe} Q_{\theta\theta}^{ij} + \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{Fe} Q_{\theta\varepsilon}^{ij} + \sum_j^{Fe} Q_{\theta a}^{ij} + \sum_j^{Cr} Q_{\theta a}^{ij}, \\
K_\varepsilon &= VR \frac{\sqrt{2}}{3} e_\varepsilon + \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{Fe} Q_{\varepsilon\varepsilon}^{ij} + \langle U_\theta \rangle \sum_j^{Fe} Q_{\theta\varepsilon}^{ij} + \sum_j^{Fe} Q_{\varepsilon a}^{ij} + \sum_j^{Cr} Q_{\varepsilon a}^{ij}, \\
W &= \frac{1}{8} V_c \lambda (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2) - \frac{1}{2} \langle U_\theta \rangle^2 \sum_j^{Fe} Q_{\theta\theta}^{ij} - \frac{1}{2} \langle U_\varepsilon \rangle^2 \sum_j^{Fe} Q_{\varepsilon\varepsilon}^{ij} - \langle U_\theta \rangle \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{Fe} Q_{\theta\varepsilon}^{ij}.
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Таким образом, задача свелась к рассмотрению ансамбля N невзаимодействующих центров железа.

Обозначенные суммы \sum_j^{Fe} , \sum_j^{Cr} в (4.6) берутся по всем ионам подрешеток Fe^{2+} и Cr^{3+} , кроме позиции i -ого иона железа. В силу регулярности решетки, а также того обстоятельства, что ион-ионное взаимодействие зависит только от разности положений взаимодействующих частиц, можно брать любой ион в качестве начала отсчета. Последнее позволяет опустить индекс i в приведенных суммах и считать их постоянными нашей модели $Q_{\theta\theta}^{(Fe)} = \sum_j^{Fe} Q_{\theta\theta}^{ij}$. На практике при реальных расчетах желательно выбирать i -ый ион Fe симметрично окруженный остальными и суммировать по шару некоторого конечного радиуса. Энергия упругой деформации кристалла в (4.3) пересчитана для одного центра и входит в (4.6) как $1/8 V_c$, где V_c - объем ячейки, а множитель $1/8$ связан с тем, что одной ячейке $FeCr_2O_4$ принадлежат 8 центров Fe^{2+} .

Численные расчеты сумм $Q_{\theta\theta}^{(Fe)} = \sum_j^{Fe} Q_{\theta\theta}^{ij}$ и т.п. мы приводим в таблице 4.1 с вкладами от каждого взаимодействия: через поле деформаций (2.21), квадрупольквадрупольное (4.1) в подрешетке Fe . Расчеты проводились численно по шару радиусом 80\AA (4 тыс. ячеек), благодаря угловой зависимости знаков гамильтонианов (2.21), (4.1), сумма сходится при радиусе 42\AA с точностью до 1cm^{-1} . Расчет проводился в среде *Wolfram Mathematica*.

Отметим, что вклады в энергию молекулярного поля $Q_{\theta a}^{(Fe)}$, $Q_{\theta a}^{(Cr)}$ и д.р., связанные с полносимметричной деформацией от центров Fe и Cr , оказался ничтожно малым, поэтому в таблице 4.1 он не приводится.

Таблица 4.1 – Рассчитанные значения $Q_{\alpha\beta}^{df}$ и $Q_{\alpha\beta}^{qq}$ для подрешетки Fe в $FeCr_2O_4$ в cm^{-1}

Постоянная		Постоянная	
$Q_{\theta\theta}^{(df)}$	-70	$Q_{\theta\theta}^{(qq)}$	-20
$Q_{\theta\varepsilon}^{(df)}$	0	$Q_{\theta\varepsilon}^{(qq)}$	0
$Q_{\varepsilon\varepsilon}^{(df)}$	-70	$Q_{\varepsilon\varepsilon}^{(qq)}$	-20

4.2 Определение критической температуры фазового перехода

С точки зрения термодинамики в операторе полной энергии кристалла (4.5) записана энергия N одинаковых невзаимодействующих между собой частиц. Состояние такого ансамбля удобно описывать, вводя термодинамические потенциалы. В нашей задаче мы введем свободную энергию Гиббса \mathcal{F} , которая также является аддитивной по отношению к числу частиц в системе.

Для одного центра Fe свободная энергия запишется в виде

$$\mathcal{F}_1 = -kT \ln Z_1. \quad (4.7)$$

На самом деле, статистическая сумма системы определяется как $Z = Tr[e^{\hat{H}/kT}]$, где \hat{H} - выражение (4.5). Однако, так как частицы одинаковые, Z выражается из стат. суммы одного центра $Z = Z_1^N$. Последняя легко определяется путем диагонализации матрицы оператора $K_\theta U_\theta + K_\varepsilon U_\varepsilon$. Тогда (4.7) перейдет в

$$\mathcal{F}_1 = W - kT \ln 2h \left(\frac{1}{kT} \sqrt{K_\theta^2 + K_\varepsilon^2} \right). \quad (4.8)$$

Устойчивое состояние отвечает минимуму \mathcal{F}_1 , отсюда можно определить средние $\langle U_\theta \rangle$, $\langle U_\varepsilon \rangle$ и деформацию кристалла e_θ , e_ε , а также температуру перехода T_{cr}

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e_\theta} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e_\varepsilon} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle U_\theta \rangle} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle U_\varepsilon \rangle} = 0, \quad (4.9)$$

При взятии производных в (4.9) от логарифма статистической суммы Z возникает функция вида $\beta = th(E/kT)/E$. Система (4.9) приобретает вид

$$\begin{aligned} e_\theta (2\gamma - \mu^2\beta) - \mu\beta \langle U_\theta \rangle Q_{\theta\theta} &= 0, \\ e_\varepsilon (2\gamma - \mu^2\beta) - \mu\beta \langle U_\varepsilon \rangle Q_{\varepsilon\varepsilon} &= 0, \\ \mu\beta e_\theta + \langle U_\theta \rangle \beta Q_{\theta\theta} + \langle U_\theta \rangle &= 0, \\ \mu\beta e_\varepsilon + \langle U_\varepsilon \rangle \beta Q_{\varepsilon\varepsilon} + \langle U_\varepsilon \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где введены обозначения $\gamma = V_c\lambda/8$, $\mu = (2\sqrt{2}/3)VR$ (1.5). Уравнения (4.10) позволяют получить аналитические выражения для термодинамических средних $\langle U_\theta \rangle$, $\langle U_\varepsilon \rangle$

$$\langle U_\theta \rangle = -\frac{\beta\mu e_\theta}{1 + \beta Q_{\theta\theta}}, \quad \langle U_\varepsilon \rangle = -\frac{\beta\mu e_\varepsilon}{1 + \beta Q_{\varepsilon\varepsilon}}. \quad (4.11)$$

В высокотемпературном приближении функция β раскладывается в ряд и, с точностью до линейного члена, оказывается равной $\beta \simeq 1/kT$. Это позволяет оценить критическую температуру фазового перехода

$$T_{cr} = \frac{\mu^2 - 2\gamma Q_{\theta\theta}}{2k\gamma}. \quad (4.12)$$

Коэффициенты $Q_{\theta\theta} = Q_{\theta\theta}^{(df)} + Q_{\theta\theta}^{(qq)}$ и д.р. приведены в таблице 1. Видно, что взаимодействие через поле деформаций преобладает над квадруполь-квадрупольным.

Используя $V \simeq -3500\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$ (см. главу 1.3) и $a = 1.4370 \cdot 10^{12}\text{dyn}/\text{cm}^2$, $b = 1.1670 \cdot 10^{12}\text{dyn}/\text{cm}^2$, $d = -0.5460 \cdot 10^{12}\text{dyn}/\text{cm}^2$ из работы [33], по формуле (4.12) находим $T_{cr} \simeq 250\text{K}$. Вычисленное значение температуры фазового перехода по порядку величины соответствует экспериментальной [31] ($135 - 141\text{K}$).

4.3 Замечания к модели

Стоит отметить, что система - в целом - вырождена по углу ϕ и выражение (4.12) не является единственным решением системы уравнений (4.10). Это можно показать, подставив выраженные $\langle U_\theta \rangle$, $\langle U_\varepsilon \rangle$ в (4.8)

$$\mathcal{F}_1 = \gamma\rho^2 - kT \log 2 \cosh \left(\frac{\rho (\mu^2 - 2\gamma Q_{\varepsilon\varepsilon})}{\mu kT} \right) - \frac{2\gamma^2 \rho^2 Q_{\varepsilon\varepsilon} \sin^2(\phi)}{\mu^2} - \frac{(4\gamma\rho Q_{\varepsilon\varepsilon} \cos(\phi))^2}{8\mu^2 Q_{\theta\theta}}. \quad (4.13)$$

при $Q_{\theta\theta} \simeq Q_{\varepsilon\varepsilon}$ свободная энергия \mathcal{F}_1 будет определяться только радиусом ρ , т.е. непосредственно величиной самих искажений. Диаграмма свободной энергии для этого случая приведена на рисунке 4.3.

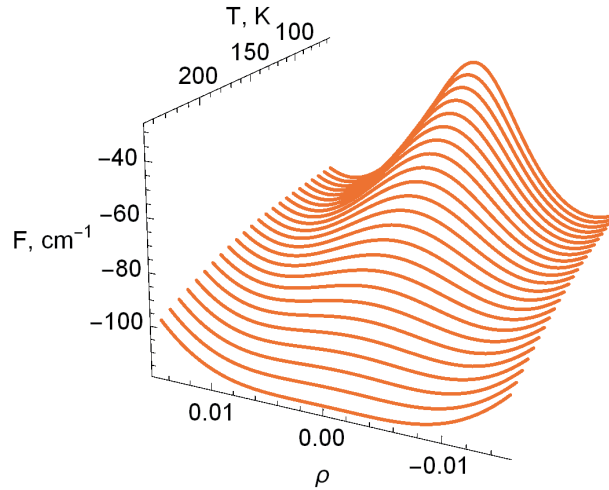


Рис. 4.3 – Модель взаимодействия центров Fe^{2+} в кристалле $FeCr_2O_4$. Пружинной условно обозначено, что учитывается также упругая энергия всего кристалла.

Видно, что при понижении температуры общий минимум разделяется на два симметричных, однако физический смысл во введенных полярных координатах имеет только положительная часть. В координатах e_θ , e_ε диаграмма свободной энергии при низких температурах будет напоминать мексиканскую шляпу сомбреро. Впрочем в англоязычной литературе потенциал такого вида как раз именуют *mexican hat potential*.

Вырождение является недостатком данной модели, так как в эксперименте искажения могут происходить только по трем направлениям $\phi = \pi/3$, $\phi = \pi$, $\phi = 5\pi/3$ [30]. Для его устранения необходимо учитывать также ангармонические члены в разложении упругой энергии кристалла $\propto \cos(3\phi)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе, в рамках теории упругости, выведен оператор взаимодействия двукратно вырожденных центров произвольной природы в кубических кристаллах со слабой анизотропией. Найдены общие аналитические формулы для параметров взаимодействия Φ (2.22)-(2.26) в линейном приближении по d . Они рассчитываются через упругие постоянные среды и также могут быть выражены через скорости продольного и поперечного звука. Используя модель обменных зарядов в теории кристаллического поля, были оценены параметры линейной ян-теллеровской связи V (1.10) состояний орбитального дублета с колебаниями ионов в вершинах тетраэдра. Также проанализированы несколько частных случаев расположения центров, которые могут быть полезны при интерпретации эффективного взаимодействия между ионами в экспериментах, моделируемые двухуровневыми системами.

В качестве конкретного примера рассчитан параметр связи основного дублета $Fe^{2+} (^5E)$ с полем деформаций в $FeCr_2O_4$ и орбитальное упорядочение состояний Fe^{2+} с учетом как взаимодействия через поле деформаций, так и электростатического взаимодействия квадрупольных моментов. Найдено, что взаимодействие через поле упругости превалирует над квадруполь-квадрупольным. Наиболее выгодными оказались орбитальные упорядочения типа ферро. Рассчитанная критическая температура упорядочения в приближении среднего поля по порядку величины соответствует определенной экспериментально.

Стоит отметить, что малая анизотропия среды играет существенную роль при взаимодействии дублетов. Параметр анизотропии влияет на угловую зависимость Φ , при взаимодействии пар в (3.1)-(3.5), волновая функция основного состояния также зависит от величины d .

Полученные аналитические выражения для оператора взаимодействия орбитальных дублетов через поле деформаций применимы для широкого класса соединений. Ориентация пар взаимодействующих центров в кристалле может быть произвольной.

Материалы данной дипломной работы находятся на стадии печати в журнале ЖЭТФ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кугель К. И. Эффект Яна — Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // УФН. – 1982. – Т. 136. – С. 621-664.
2. Khomskii D. I. Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn-Teller systems / D. I. Khomskii, K. I. Kugel // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67.
3. Bertinshaw J. $FeCr_2S_4$ in magnetic fields: possible evidence for a multiferroic ground state / J. Bertinshaw, C. Ulrich, A. Gunther // Nature – 2014. – V. 4. – N. 6079.
4. Kiran S. $FeCr_2O_4$ and $CoCr_2O_4$ spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state? / S. Kiran, M. Antoine, S. Charles, M. Christine // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 99.
5. Zhang Q. Magnetic excitations and anomalous spin wave broadening in multiferroic FeV_2O_4 / Q. Zhang, M. Ramazanoglu, S. Chi et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89.
6. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. – Москва: «Мир» – 1972. – Т. 2.
7. Aminov L. K. SPIN-SPIN INTERACTION VIA A PHONON FIELD IN PARAMAGNETIC CRYSTALS / L. K. Aminov, B. I. Kochelaev // SOVIET PHYSICS JETP. – 1962. – V. 5. – N. 15.
8. Orbach R. Phonon-Induced Ion-Ion Coupling in Paramagnetic Salts / R. Orbach, M. Tachiki // PHYSICAL REVIEW – 1967. – V. 158. – N. 2.
9. Gehring G. A. Co-operative Jahn-Teller effects / G. A. Gehring, K. A. Gehring // Reports on Progress in Physics. – 1975. – V. 38. – N. 1.
10. Eremin M. V. Interaction of impurity centers in anisotropic elastic media / M. V. Eremin, A. Y. Zavidonov, B. I. Kochelaev // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1986. – V. 90. – P. 537-545.
11. Остапчук П. Н. Тензор Грина слабоанизотропного кубического кристалла: эффективность поглощения точечных дефектов сферической порой / П. Н. Остапчук // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – № 92.
12. Кукушкин С. А. Упругое взаимодействие точечных дефектов в кубических

- и гексагональных кристаллах. / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Р.С. Телятник // Физика твердого тела. – 2016. – Т.58. – №.5. – С. 941-949.
13. Еремин М. В. Взаимодействие сферически-симметричных частиц в кубических кристаллах / М. В. Еремин, К. В. Васин // ЖЭТФ – 2018. – Т. 154. – № 6.
 14. Eshelby J. D. The Continuum Theory of Lattice Defects / J. D. Eshelby // Sol. State Phys. – 1956. – V.3. – N. 79.
 15. Mura T. Micromechanics in Defects of Solids / T. Mura // Martinus Nijhoff Publishers. – 1987. – Second Revisited Edition.
 16. Englman R. Cooperative Dynamic Jahn-Teller Effect. I. Molecular Field Treatment of Spinel / R. Englman and B. Halperin // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – N. 1.
 17. Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки / А. М. Косевич. — Москва: «Наука». — 1972.
 18. Лифшиц И. М. О построении тензора Грина для основного уравнения теории упругости в случае неограниченной упруго-анизотропной среды / И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг // ЖЭТФ. — 1947. — Т. 9. — № 183.
 19. Malkin B. Z. Modern Problems in Condensed Matter Sciences / B. Z. Malkin // Elsevier Science Publishers: Amsterdam. – 1987. – V. 21. – Chap. 2. – P. 13-50. – edited by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane.
 20. Eremin. M. V. The superposition model in crystal field theory. / M. V. Eremin, A. A. Kornienko // Phys. Stat. Sol. B. – 1977. – V. 79.
 21. Берсукер И. Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии / И. Б. Берсукер. // «Наука»: Москва. – 1987.
 22. E. Clementi, A. D. McLean // Phys. Rev. A. – 1964. – V. 133. – N. 2. – P. 419-425.
 23. E. Clementi, C. Roetti // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1974. – V. 14. – P. 177-478.
 24. F. Hartmann-Boutron, P. Imbert // Journal of Applied Physics. – 1968. – V. 39. – N. 775.
 25. Wissing K. Calculation of vibronic coupling constants for tetrahedral and octahedral d electron systems via dynamic ligand field theory and application

- to optical spectra / K. Wissing, J. Degen // *Molecular Physics*. — 1998. — V. 95. — N. 1.
26. Maarten de Jong et al. // *Scientific Data*. — 2015. — V. 2. — N. 150009.
27. Hongbo Qin et al. // *Materials*. — 2017. — V. 10. — N. 1419.
28. Варшаович Д.А. Квантовая механика углового момента / Д. А. Варшаович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. — Ленинград: Наука. — 1975.
29. Francombe M. H. Lattice changes in spinel-type iron chromites. / M. H. Francombe // *Physics and Chemistry of Solids*. — 1957. — V. 3. — P. 37-43.
30. Ohtani S. Orbital dilution effect in ferrimagnetic $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$: competition between anharmonic lattice potential and spin-orbit coupling / S. Ohtani et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2010. — V. 22. — N. 176003.
31. Tsuda K. Direct observation of orbital ordering in the spinel oxide FeCr_2O_4 through electrostatic potential using convergent-beam electron diffraction / K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, and T. Arima // *Phys. Rev B*. — 2010. — V. 81.
32. Малкин Б. З. Квантовая теория парамагнетизма / Б. З. Малкин // Конспект лекций. — Казань: Казан. ун-т. — 2015.
33. Haynes W. H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / W. H. Haynes. — CRC Press. — 2011. — 92nd Edition. — P. 12-35.