УДК 534.8,535.8
Б-82, Э-21, Б-82, К-45, Л-48

ТОКОВЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ НА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ЦЕНТРАХ В ОРБИТАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА

Борлаков Х.Ш., Эдиев Д.М., Борлакова А.Х., Китова К.С., Лепшокова С.А.
(г. Черкесск)

Взаимосвязь между эффектом Яна-Теллера (ЯТ) и магнетизмом является одной из актуальных и активно обсуждаемых проблем огромного числа научных публикаций вплоть до последнего времени, а некоторые работы так и называются «Эффект Яна-Теллера и магнетизм» [1,2]. По иронии судьбы, при ближайшем рассмотрении, кооперативный эффект Яна-Теллера оказывается магнитным фазовым переходом и сопровождается понижением симметрии не только кристаллической решетки, но и магнитной. В орбитально упорядоченной фазе на триплетных ЯТ-центрах возникает магнитный момент, а на дублетных более сложная магнитная конфигурация, соответствующая локальному антиферромагнетизму. Целью данной работы является обоснование высказанных утверждений. Обнаружение магнитной природы ЯТ-перехода оказалось возможным благодаря введению в аппарат термодинамической теории фазовых переходов Ландау логически безупречного способа описании квантомеханических степеней свободы [3]. В работах [4,5] эти же авторы вывели и частично проанализировали выражения для плотности тока и заряда, возникающих на ЯТ-центре в орбитально упорядоченной фазе, а также высказали мысль о том, что «фазовый переход в системах с t_{2g}-уровнями должен сопровождаться магнитным упорядочением» ([5], с. 148). Но авторы нашли затруднительным обнаружение эффектов появления среднего тока и магнитного момента на триплетном ЯТ-ионе.

В связи с этим, мы используем результаты работ [3-5] для дальнейшего обоснования магнитной природы кооперативного эффекта ЯТ и приведем экспериментальные данные, свидетельствующие о проявлении магнетизма ян-теллеровского происхождения в орбитально упорядоченной фазе.

Рассмотрим в начале e_g - задачу. В соответствии со схемой, предложенной в [3], каждому ЯТ-иону приписывается матрица плотности $\hat{\rho}$. В орбитально упорядоченной фазе матрицу плотности можно представить в виде:

$$\rho_{ik} = \rho_{ik}^0 + \Delta\rho_{ik}, S\rho\Delta\,\hat{\rho} = 0 \quad (1)$$

Первое слагаемое отвечает орбитально неупорядоченному состоянию, в котором все состояния основного уровня равновероятны, с вероятностями$w_i = {}^1\!/_n$ и, поэтому$n\rho_{ik}^0 = \delta_{ik}$, где n – кратность вырождения уровня выше точки перехода. Второе слагаемое$\Delta\,\hat{\rho}$ возникает ниже точки перехода в орбитально упорядоченную фазу и приводит к изменению заселенностей состояний. Вариация матрицы плотности$\Delta\,\hat{\rho}$ – бесследная эрмитова матрица и может быть разложена по некоторому базисному набору бесследных эрмитовых матриц. Для орбитального дублета e_gтаким набором служат три матрицы Паулиσ^α, и разложение по базису имеет вид:

$$\Delta\,\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{3}\eta_\alpha\,\hat{\sigma}^\alpha = \vec{\eta}\vec{\sigma}, \text{ где } \vec{\sigma} = \vec{\imath}\sigma^x + \vec{\jmath}\sigma^y + \vec{k}\sigma^z \quad (2)$$

Таким образом, параметр порядка η оказывается трехкомпонентной величиной и, как мы увидим ниже, разлагается на два неприводимых ПП – двумерный и одномерный. Основными физическими явлениями, характеризующими орбитальное упорядочение, являются изменение электронной плотности на ЯТ-узле (зарядовое упорядочение) и появление узельного орбитального тока (тока Ампера). Изменению электронной плотности в орбитально упорядоченной фазе соответствует отличное от нуля среднее значение оператора плотности заряда $\hat{d}$, с матричными элементами:

$$d_{ik} = \langle \varphi_i | \hat{d} | \varphi_k \rangle = \varphi_i \varphi_k, \quad (3)$$

а появлению стационарного орбитального тока на ЯТ-узле соответствует отличное от нуля среднее значение оператора тока $\hat{\mathbf{j}}$ с матричными элементами

$$2J_{ik} = 2\langle \varphi_i | \hat{\mathbf{j}} | \varphi_k \rangle = \varphi_i \nabla \varphi_k^* - \varphi_k \nabla \varphi_i^* \quad (4)$$

Средние значения оператора электронной плотности $\hat{d}$ вычисляется по формуле $\langle \hat{d} \rangle = Sp\hat{\rho}\hat{d}$ и аналогично для оператора тока $\hat{\mathbf{j}}$. Для базисных функций дублета, выбранных в наиболее употребительном в литературе виде:

$$2r^2\varphi_1 = \sqrt{3}(2z^2 - x^2 - y^2), r^2\varphi_2 = x^2 - y^2 \quad (5)$$

средний узельный ток определяется выражением:

$$\langle \hat{\mathbf{j}} \rangle = J = \eta_y(\varphi_2 \nabla \varphi_1 - \varphi_1 \nabla \varphi_2) \quad (6)$$

а изменение электронной плотности таково:

$$2\langle \hat{d} \rangle = 2d = (1 + \eta_z)|\varphi_1|^2 + (1 - \eta_z)|\varphi_2|^2 + 2\eta_x \varphi_1 \varphi_2, \quad (7)$$

Подставив базисные функции (5) в формулу для плотности тока (6) и переходя в полученных формулах к сферическим координатам, придем к следующим выражениям для компонент плотности тока

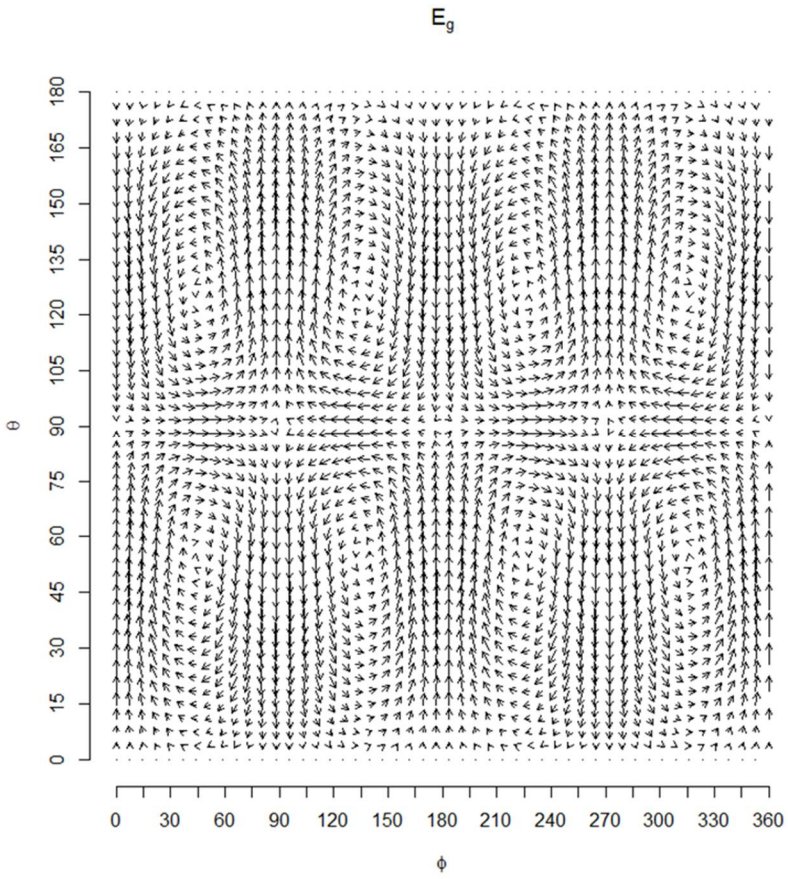
$$j_r = 0,\ j_\theta = -2\sqrt{3}\eta_y \sin 2\theta \cos 2\varphi,\ j_\varphi = 2\sqrt{3}\eta_y(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta \sin 2\varphi \quad (8)$$

Вычисляя дивергенцию от вектора в виде (8), видим, что ток удовлетворяет условию стационарности $divJ = 0$. Из (8) мы видим, что радиального тока нет, а есть только токи на поверхности концентрических сфер, с центром в ядре ЯТ-иона.

Представляет интерес выяснить топологию векторного поля тока на сферической поверхности. Дифференциальное уравнение векторных линий для поля Jтаково $dr \times J = 0$ и, с учетом отсутствия радиального тока, принимает вид:

$$j_\varphi d\theta = j_\theta sin\theta d\varphi \quad (9)$$

Подставляя в (9) выражения для проекций плотности тока (8), получим обыкновенное дифференциальное уравнение, которое легко интегрируется и приводит к неявной зависимости $\theta = \theta(\varphi)$. Однако анализ и выяснение хода линий тока по этой зависимости оказывается весьма трудоемкой задачей. Между тем, программная реализация построения картины векторных полей на компьютере непосредственно по формулам (8) сразу приводит к цели.



На рис. 1. приведена картина линий тока, рассчитанная непосредственно по формулам (8). По оси абсцисс отложен уголφ, а по оси ординат – θизмеренные в градусной мере. Из этого рис. легко заметить, что вся прямоугольная область изменения углов естественным образом разбивается на квадраты размером$90^{\circ} \times 90^{\circ}$. Каждый из этих квадратов соответствует одному из восьми октантов на поверхности сферы, образованных при сечении сферы тремя координатными плоскостями. Каждый из сферических октантов – это правильный сферический треугольник, с прямыми углами при вершинах. Отрезок прямой$0 < \varphi < 360°$, $\theta = 90°$, соответствует линии экватора, отрезок прямой $\theta = 0$соответствует «северному полюсу», отрезок прямой $\theta = 180°$соответствует «южному полюсу». Внутри каждого из восьми квадратов мы наблюдаем наличие вихря определенного направления. Пользуясь наглядной геофизической (синоптической) терминологией и рис.2, можно сказать, что в первом октанте существует «антициклон». Вихрь «антициклон» вращается по часовой стрелке в северном полушарии и против часовой стрелки в южном, а «циклон» - наоборот. Таким образом, в северном полушарии (область на рис. 2 выше линии экватора) чередуются два циклона и два антициклона. Аналогичным образом, в южном полушарии имеем два циклона и антициклона, чередующихся между собой. Антициклон первого октанта на поверхности сферы вращается вокруг оси $\sqrt{3}\vec{n}_1 = \vec{\imath} + \vec{\jmath} + \vec{k}$ или, на языке кристаллографии, вокруг направления [111].

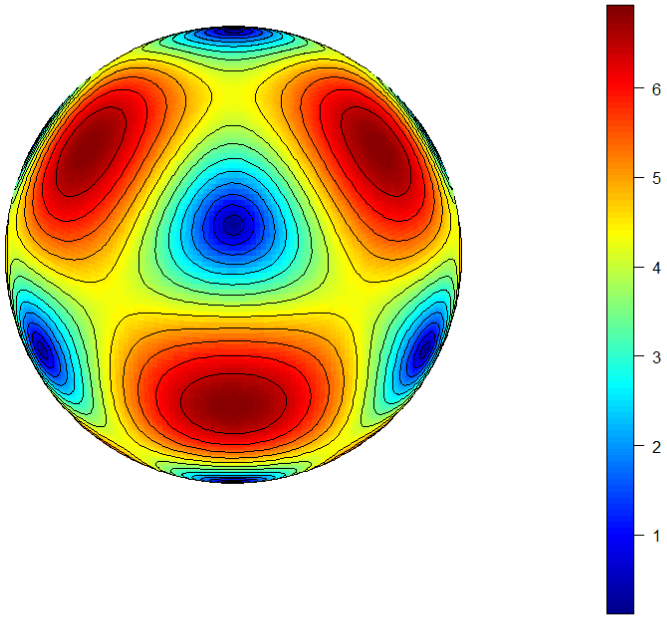


Рисунок 2–Картина интенсивности тока. Красные области соответствуют наличию тока и увеличению его интенсивности, по мере увеличения интенсивности окрашивания. Синие области соответствую убыванию тока. Наиболее интенсивно окрашенным областям синего соответствуют минимальные значения тока.

Сопряженный ему антициклон из октанта №7 южного полушария тоже вращается вокруг той же оси и в ту же сторону, составляя с первым единую токовую конфигурацию с осевой симметрией C_{3h}. Магнитный момент $\vec{m}_1$направлен антипараллельно вектору $\vec{n}_1$по правилу «правой руки» $m_1 = -\mu n_1$. Аналогичным образом, два циклона из октанта №2 и сопряженного ему октанта №8 приводят к появлению магнитного момента вдоль оси вращения $\sqrt{3}n_2 = -i + j + k$, т.е. $m_2 = \mu n_2$. Для сопряженной пары областей №3 и №5 имеем $m_3 = -\mu n_3$, где $\sqrt{3}n_3 = -i - j + k$. Наконец, для сопряженной пары №4 и №6,$m_4 = \mu n_4$, где $\sqrt{3}n_4 = i - j + k$. Легко видеть, что сумма магнитных моментов равна нулю, т. е., в случае дублета, мы действительно имеем дело с орбитальным антиферромагнетизмом, как это и утверждалось в [5]. Этот антиферромагнетизм является существенно трехмерным, но имеет весьма простую структуру. Четыре равных по величине магнитных момента лежат на диагоналях куба, в который вписан шар, причем, на каждую из координатных осей два момента имеют положительную проекцию, а два других – отрицательную.

Скажем несколько слов о топологии векторных линий тока на сферической поверхности. Рассмотрим один из сферических треугольников (октантов). Точка на поверхности сферы, через которую проходит ось вращения вихря тока является особой точкой векторного поля типа «центр» с индексом $i = 1$ [6-7]. Три вершины сферического треугольника (октанта) также являются особыми точками векторного поля типа «седло», с идексом$i = -1$. На сфере мы имеем восемь «центров» и шесть «седел». Других особых точек у векторного поля тока на сфере нет. Сумма индексов равна эйлеровой характеристике сферы$8 - 6 = 2 = \chi(P_{\mathrm{g}})$, в полном соответствии с теоремой Пуанкаре [7].

Опишем теперь магнитную симметрию токового распределения орбитально упорядоченного e_g-центра. Если пренебречь направлением токовых линий, то симметрия распределения токов в точности совпадает с симметрией октаэдра, т.е. группой симметрии будет точечная группа$O_h = m\bar{3}m$. Учет направления тока приводит к тому, что исчезают оси 4-го порядка и соответствующие им элементы, а также инверсия относительно начала координат. Однако если ввести операцию обращения времени $R: t \to -t$ и соответствующий ей элемент$1'$, изменяющий направление тока на противоположное, то появятся комбинированные (штрихованные) элементы симметрии, например, $g = 4_z 1' = 4'_z$, где 4_z- операция поворота на четверть полного оборота вокруг оси O_z. Итак, мы видим, что группа O_hтеряет часть элементов из-за того, что ток имеет направление, но полное число элементов (48) сохраняется. Часть элементов группы остается нештрихованной и эти элементы образуют ее подгруппу. Оставшаяся часть – это штрихованные элементы. В соответствии с теоремой Ниггли-Инденбома [8,9], все черно-белые магнитные группы, происходящие от заданной точечной или пространственной группы, порождаются ее подгруппами индекса 2. Подгруппы индекса 2 имеют ровно вдвое меньше элементов, чем порождающая их группа. Для точечной группы O_h возможны три подгруппы индекса 2:$O, T_h T_d$ Но, как мы указали выше, среди нештрихованных элементов не может присутствовать поворот 4-го порядка и инверсия пространства. По этой причине подгруппы O_h и T_nотпадают и остается только подгруппаT_d. Таким образом, магнитная точечная группа симметрии токового распределения в обозначениях Шенфлиса имеет вид $O_h(T_d)$. В обозначениях Германа-Могена (интернациональных) эта же группа записывается так $O_h(T_d) = m'\bar{3}m$. Итак, мы видим, что токовое распределение орбитально упорядоченного e_g-центра обладает нетривиальной магнитной симметрией, характеризуемой черно-белой точечной магнитной группой $m'\bar{3}m$. Очевидно, что той же самой симметрией обладает антиферромагнитная структура, порожденная этими токами.

Мы рассмотрели токовые, магнитные и зарядовые состояния только для орбитально вырожденных e_g-ионов. В случае t_{2g}–ионов картина токовых линий выглядит проще – обладает аксиальной симметрией и приводит к появлению ненулевого магнитного момента в орбитально упорядоченной фазе. Этот факт был установлен уже в [5] и повторно воспроизведен в [10]. Но, вот какой вывод следует из этих результатов. Как впервые было указано в книге [11], а позже в [9], возникновение стационарных атомных токов нарушает симметрию кристалла относительно инверсии времени $t \to -t$. Это эквивалентно возникновению ниже точки перехода магнитной структуры. А именно это и происходит при кооперативном эффекте Яна-Теллера. Тот факт, что параметр порядка, описывающий орбитальное упорядочение является магнитным, нами был использован в работе [12]. Таким образом, для описания эффектов орбитального упорядочения следует с самого начала использовать неприводимые представления шубниковских групп, а не пространственных, как это обычно делается. Если кооперативный эффект Яна-Теллера происходит выше температуры Кюри-Нееля, то возникает магнитоупорядоченная фаза, со слабо выраженным орбитальным магнетизмом. Фазовый переход, индуцированный обменным взаимодействием и происходящий при более низкой температуре, чем температура ян-теллеровского перехода, есть переход из магнитоупорядоченной фазы в магнитоупорядоченную. Для орбитального перехода, происходящего ниже точки

спинового упорядочения, нами была представлена соответствующая теория и приведенных экспериментальные свидетельства в пользу этой теории [13].

Список литературы

1. Ham F. Jahn-Teller effects and magnetism[Текст]/F.Ham// Journal de Physique Colloques. – 1971. – Vol. 32 (C1).-P.C1-952-C1-957.

2.КугельК.И., Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов[Текст] /КугельК.И., ХомскийД.И. // Успехи физических наук. -1982. -Т.136.- №4. - С.621-664.

3. Гурин О.В., Термодинамическое описание фазовых переходов в кристаллах с вырожденными локализованными уровнями [Текст] / О. В. Гурин, Г. Л. Будрина, В.Н.Сыромятников // Журн. эксперим. итеоретич. физики. – 1989.-Т. 95, № 4.-С. 770-775.

4. Budrina G.L., Gurin O.V., Syromyatnikov V.N., BombikA. Phase transition in multilevel systems. 1. Theorderparameterdetermination. // Krakow.- Preprint.- INT 235/PS.- 1989.- 17 p.

5. Сыромятников В. Н. Симметрия нормальных мод и их использование в теории фазовых переходов в кристаллах: дисс. д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Сыромятников Владимир Николаевич. –Екатеринбург, 1994. 272 с.

6. Покровский А.В. Устранимые особенности решений эллиптических уравнений: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.01.01 / Покровский Андрей Владимирович. - М., 2008. - 178с.

7. Дубровин, Б. А., Современная геометрия. Методы и приложения /Б. А. Дубровин, С. П. Новиков, А.Т. Фоменко. - М.: Наука,1986. -760 с.).

8. Болтянский, В. Г. Наглядная топология /В.Г. Болтянский, В.А. Ефремович. - М.: Наука, 1982. -160 с.).

9. Изюмов, Ю. А., Нейтронография магнетиков /Ю. А.Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров.- М.: Атомиздат, 1981. - 312 с.).

10. Ландау, Л. Д.Электродинамика сплошных сред. /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1982. — 622 с.).

11. Jirak, Z. Group-theoretical approach to orbital ordering in crystals with Eg and T2g ions/ Z. Jirak // Phys. Rev., B.-1992.-V.46, No14.-P. 8725-8732.

12. Ландау, Л. Д. Статистическая физика /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.-Л: ГИТТЛ, 1951. — 480 с.).

13. Теория спин-орбитального фазового перехода в ферромагнитных кристаллах, содержащих T2g –ионы[Текст] / Х.Ш. Борлаков, А.Х. Борлакова, А.А. Биджиев, К.С. Китова//Фундаментальные исследования. - 2015. - № 7._Вып. 4. С. 664-668.

Борлаков Х. Ш. – д.ф.-м.н., профессор, borlakov@mail.ru (Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия)

Эдиев Д.М. – д.ф.-м.н., доцент, проректор по научной работе, информатизации и международному сотрудничеству (Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия)

Борлакова А. Х. – ст. преподаватель (Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия)

Китова К.С. – аспирантка 3-го курса (Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия)

Лепшокова С.А.- студентка 3-го курса, ПИЭ-141 (Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия)