

538.1

**ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА И МАГНЕТИЗМ: СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****К. И. Кугель, Д. И. Хомский**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	621
2. Ян-теллеровские ионы в кристаллах	622
3. Эффект Яна — Теллера для изолированных центров и кооперативный эффект Яна — Теллера	626
а) Эффект Яна — Теллера для изолированного центра (626). б) Взаимодействие ян-теллеровских ионов в концентрированных системах (630).	
4. Обменное взаимодействие в ян-теллеровских системах	663
а) Суперобмен и модель Хаббарда (633). б) Суперобмен при орбитальном вырождении (635). в) Суперобменное упорядочение орбиталей в конкретных веществах (636)	
5. Ионы с трехкратным орбитальным вырождением (t_{2g} -ионы)	638
6. Структурные фазовые переходы в веществах с орбитальным вырождением	644
а) Ферродисторсионное упорядочение (кристаллы со структурой шпинели) (644). б) Антиферродисторсионное упорядочение (кристаллы со структурой перовскита) (645). в) Фазы с утроением периода и несоизмеримые структуры (646).	
7. Температурная зависимость магнитных свойств ян-теллеровских систем	648
а) Изменение орбитальной структуры и обменное взаимодействие (648). б) Подавление обменного взаимодействия за счет эффекта Яна — Теллера (649).	
8. Влияние магнитного поля на ян-теллеровские системы	652
9. Методы исследования орбитального упорядочения	656
10. Некоторые дополнительные теоретические вопросы	658
11. Заключение	661
Цитированная литература	662

1. ВВЕДЕНИЕ

На первый взгляд между явлениями, фигурирующими в заглавии обзора, не так уж много общего. Под эффектом Яна — Теллера (ЭЯТ) понимают круг явлений, связанных с особенностями систем с вырожденным электронным состоянием: вследствие такого вырождения симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой, возникает специфическое сильное электрон-колебательное (вибронное) взаимодействие, в ряде случаев происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии кристалла и т. д. Магнетизм же имеет дело в основном со свойствами, обусловленными спинами электронов, и решетка, хотя в ряде эффектов и важна, не вносит чаще всего определяющего вклада.

Тем не менее оказывается, что существует большой специфический класс магнитных веществ, в которых эффект Яна — Теллера играет весьма существенную роль, во многом определяя не только структурные, но и магнитные свойства. В свою очередь, обменное взаимодействие, столь важное для магнетизма, может в этих системах существенно повлиять на

решетку, индуцируя структурные переходы. Тесная взаимосвязь структурных и магнитных свойств определяет специфику данного класса веществ; именно она привлекает к ним особое внимание. Этому кругу вопросов и посвящен настоящий обзор.

Конкретно в обзоре речь пойдет о веществах, в которых в симметричной конфигурации основное состояние магнитных ионов, помимо крамерсовского (спинового) вырождения, обладает также добавочным орбитальным вырождением. Это отнюдь не является экзотической ситуацией: простой анализ показывает, что среди магнитных диэлектриков веществ этого класса, может быть, не меньше, чем обычных «классических» магнетиков.

В основном в обзоре обсуждаются свойства соединений переходных металлов. Во многих редкоземельных соединениях также наблюдаются подобные эффекты. Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия однако, они там проявляются иначе; свойства редкоземельных соединений с ЭЯТ подробно обсуждаются в обзоре¹.

Соединения, содержащие ионы с орбитальным вырождением (так называемые ян-теллеровские (ЯТ) ионы), встречаются среди магнитных диэлектриков практически всех классов. При этом их свойства заметно отличаются от свойств соответствующих веществ с «обычными» ионами: кристаллическая структура оказывается искаженной, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной оказывается обычно и магнитная структура, во многих случаях они обладают аномально сильной магнитной анизотропией и магнитострикцией. Для иллюстрации в таблице приведен ряд примеров подобных соединений, причем их свойства сопоставляются со свойствами обычных магнетиков.

Как видно, прежде всего для веществ с ЯТ ионами характерна более низкая симметрия и наличие структурных переходов. Такие явления, происходящие в концентрированных ЯТ системах, связаны с взаимодействием ЯТ ионов и носят название кооперативного эффекта Яна — Теллера (КЭЯТ). Переходы за счет КЭЯТ являются уникальными среди большого числа различных структурных переходов в твердом теле: по-видимому, это практически единственный случай, когда точно известна микроскопическая природа перехода (может быть, другой подобный пример — это переходы с образованием волн зарядовой плотности). В случае КЭЯТ, зная только химический состав кристалла, т. е. вид входящих в него ионов, можно однозначно предсказать наличие в кристалле структурного перехода с понижением симметрии; для большинства других типов переходов, например для сегнетоэлектрических, этого сделать пока не удастся.

Из таблицы (в которой приведен далеко не полный список ян-теллеровских магнетиков) ясно также, что почти всегда, наряду с более низкой кристаллической симметрией, ян-теллеровские системы обладают и своеобразными магнитными свойствами. Видимо, наиболее яркий пример — это соединение KCuF_3 , которое при сохранении почти кубической кристаллической решетки обладает ярко выраженным квазиодномерным характером магнитных свойств. Интересно также и более частое появление ферромагнитного упорядочения в соединениях с ЯТ ионами (ср., например, K_2CuF_4 и K_2NiF_4). Объяснение этих и других особенностей и представляет цель настоящего обзора.

2. ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ИОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

Состояние электрона на d -уровне ($l = 2$) в ионе переходного металла характеризуется, помимо спинового, также орбитальным квантовым числом $l^z = -2, -1, \dots, +2$. В твердом теле 5-кратный d -уровень расщепляется кристаллическим полем, однако при достаточно высокой сим-

Т а б л и ц а

Некоторые примеры обычных и ян-теллеровских магнетиков *)

	Кристаллическая структура	Магнитная структура
Перовскиты		
Обычные: KNiF_3	Кубическая (магнитные ионы образуют простую кубическую решетку)	Двухподрешеточный антиферромагнетик с антипараллельными спинами ближайших соседей (тип G) ²
ЯТ: KCuF_3	С тетрагональными искажениями ($c/a < 1$), удвоение периода в базисной плоскости	Ферромагнитные плоскости, связанные антиферромагнитно (тип A) ²
KCrF_3	С орторомбическими искажениями	KCuF_3 — пример квазиодномерного антиферромагнетика (обменный интеграл вдоль оси с значительно больше, чем в базисной плоскости)
LaMnO_3	То же (переход в кубическую фазу при $T_c = 900 \text{ K}$)	
Слоистые соединения с квадратной решеткой переходных ионов («двумерные перовскиты»)		
Обычные: K_2NiF_4	Двумерный перовскит (перовскитоподобная квадратная решетка в слое)	Квазидвумерный антиферромагнетик
ЯТ: K_2CuF_4 Rb_2CrCl_4 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	Искаженные двумерные перовскиты с удвоением периода в слое	Квазидвумерные ферромагнетики (слабое ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие между слоями)
Шпинели		
Обычные: NiFe_2O_4	Кубическая	Неелевская спиновая конфигурация
ЯТ: CuFe_2O_4	Тетрагональная $c/a = 1,06$; переход в кубическую фазу при $T_c = 633 \text{ K}$	То же
Mn_3O_4	Тетрагональная, $c/a = 1,16$; $T_c = 1143 \text{ K}$	Яфет-киттелевская спиновая конфигурация (возможна более сложная спиновая структура). Магнитные структуры связаны в значительной степени с обменом между ионами в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) узлах и для шпинелей с e_g -ионами особой спецификой не обладают
Рутилы		
Обычные: NiF_2	Тетрагональная (магнитные ионы образуют объемно-центрированную решетку)	Двухподрешеточный антиферромагнетик с антипараллельными спинами ближайших соседей
ЯТ: CrF_2	С моноклинными искажениями	То же
CrCl_2	С орторомбическими искажениями	Антиферромагнетик с чередующимися ферромагнитными плоскостями (110)
CuF_2	С моноклинными искажениями	Магнитная решетка удвоена по сравнению с кристаллографической

	Кристаллическая структура	Магнитная структура
Гранаты		
Обычные: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Кубическая (ионы Fe^{3+} в октаэдрическом окружении образуют о.ц.к.-решетку)	Двухподрешеточный антиферромагнетик с антипараллельными спинами ближайших соседей
ЯТ: $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ЯТ-ион Mn^{3+})	С тетрагональными искажениями, $c/a = 1,003$; переход в кубическую фазу при $T_c \approx 400 \text{ K}$ ⁸⁵	Сложная неколлинеарная структура с моментами, лежащими на конусе с осью вдоль оси c ⁸⁶
*) Экспериментальные данные взяты в основном из 2-4.		

метрии орбитальное вырождение снимается не полностью. Так, в поле кубической симметрии (например, в октаэдрическом окружении, рис. 1, а) одноэлектронный d-уровень расщепляется на трехкратно вырожденный

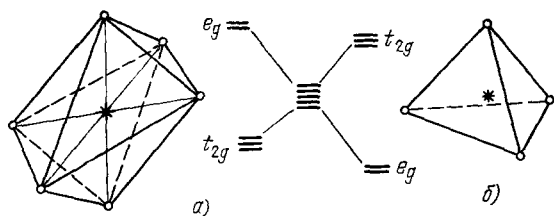


Рис. 1. Расщепление d-уровня иона в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении.

уровень t_{2g} и двукратный e_g (в тетраэдрическом окружении, рис. 1, б, происходит инверсия термов, и уровни e_g лежат ниже, чем t_{2g}). В многоэлектронном ионе эти уровни последовательно заполняются электронами с параллельными спинами в соответствии с правилом Хунда; очевидно, однако, что орбитальное вырождение может при этом сохраниться *). Так, в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием невырожденным состоянием обладали бы в октаэдре только ионы с конфигурациями d^3 , d^5 , d^8 ; все остальные ионы характеризовались бы орбитальным вырождением (двукратным, если есть один электрон или дырка на e_g -уровне, и трехкратным, если имеется один или два электрона либо дырки на t_{2g} -уровне). Как известно (см., например, ⁵), для e_g -уровней орбитальный момент полностью заморожен: e_g -состояния характеризуются действительными волновыми функциями $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (далее будем обозначать ее d_{22}) и $d_{x^2-y^2}$, которые соответствуют состояниям $|l^z = 0\rangle$ и $(1/\sqrt{2})(|l^z = +2\rangle + |l^z = -2\rangle)$, и для них спин-орбитальное взаимодействие несущественно. Соответствующие ионы с конфигурациями (в октаэдрическом окружении) d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) и d^9 (Cu^{2+} , Ag^{2+}) или в тетраэдрическом окружении d^1 (Ti^{3+} , V^{4+}), d^6 (Fe^{2+} , Ni^{3+}) называют обычно ян-теллеровскими ионами (в узком смысле). В соединениях на их основе и проявляются многие аномальные свойства: структурные фазовые переходы и понижение симметрии решетки, нетривиальные магнитные структуры, аномальная температурная зависимость обмена и т. д. (см. таблицу). Для ионов же,

*) В обзоре мы везде применяем одноэлектронную схему, не переходя к используемой обычно полной систематике многоэлектронных термов. Такой подход не всегда является вполне строгим, но зато он позволяет дать ясную качественную интерпретацию рассматриваемых явлений и при изучении ЯТ очень удобен: одно только знание числа d-электронов на ионе часто позволяет не только проанализировать, устойчива ли исходная симметричная конфигурация, но и в ряде случаев предсказать тип искажения.

в которых частично заполнена t_{2g} -оболочка (ее волновые функции есть d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , или их можно характеризовать эффективным моментом $l_{\text{eff}} = 1$ с собственными функциями $|l^z = 0\rangle = d_{xy}$, $|l^z = \pm 1\rangle = (\mp 1/\sqrt{2}) \times (d_{xz} \pm id_{yz})$), спин-орбитальное взаимодействие может снять вырождение. Однако и эти ионы, и соответствующие магнитные вещества сохраняют многие аномальные свойства, в конечном итоге объясняемые именно частичному заполнению исходных t_{2g} -состояний. Прежде всего, в ряде

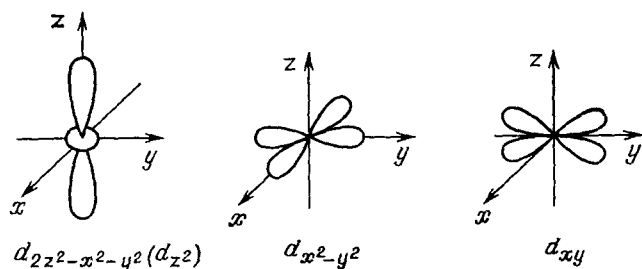


Рис. 2. Распределение электронной плотности для e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) и t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})-орбиталей.

Вид y_z - и d_{xz} -орбиталей аналогичен виду d_{xy} -орбитали с соответствующей заменой осей.

магнитных соединений такого типа также происходят структурные переходы чисто ян-теллеровской природы, в результате чего спин-орбитальное взаимодействие вновь становится неэффективным. Но даже если спин-орбитальное взаимодействие доминирует, эти вещества проявляют ряд особенностей: магнитное упорядочение в них часто сопровождается заметным искажением решетки, в них наблюдается гигантская (на порядок-два более сильная, чем обычно) магнитострикция, весьма сильной оказывается магнитная анизотропия и т. д. К веществам этого типа относятся соединения таких важных ионов, как Fe^{2+} и Co^{2+} (и много других). В дальнейшем мы будем в основном говорить о ЯТ системах с двукратным вырождением; рассмотрение систем с t_{2g} -электронами, в силу их упомянутой специфики, выделено отдельно в гл. 5 (отдельные аспекты свойств t_{2g} -систем кратко обсуждаются также в последующих главах).

Разная роль спин-орбитального взаимодействия, ответственная за различие свойств t_{2g} - и e_g -ионов, отличает также переходные и редкоземельные соединения. В редкоземельных соединениях из-за чрезвычайно сильной LS-связи орбитальные и спиновые состояния иона всегда являются взаимозависимыми, и истинным хорошим квантовым числом является полный момент J . Соответственно искажение решетки в них, как правило, происходит одновременно с магнитным упорядочением (хотя имеются и исключения), или же магнитное и орбитальное (ЯТ) упорядочения оказываются взаимоисключающими⁶. В соединениях же переходных металлов, особенно с двукратным (e_g) вырождением, эти переходы происходят при разных температурах, и связь между магнитным и орбитальным упорядочением более сложная.

Конкретный вид волновых функций e_g - и t_{2g} -электронов, приведенный выше, может помочь понять и сам характер расщепления уровней кристаллическим полем. Распределение электронной плотности в них показано на рис. 2: из простых электростатических соображений очевидно, что отталкивание электронного облака от отрицательно заряженных ионов — лигандов в октаэдрическом окружении сильнее для e_g -орбиталей (направленных прямо на эти ионы), что и объясняет большую энергию e_g -уровней сравнительно с t_{2g} в этом случае; в тетраэдрическом

окружении ситуация обратная. Очевидно также, что при сохранении идеальной кубической симметрии (в отсутствие искажений октаэдра) сами e_g -уровни, а также t_{2g} -уровни имеют одинаковую энергию. Эта качественная картина пригодится нам в дальнейшем.

3. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА ДЛЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ И КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

Исследованию различных аспектов взаимодействия электронов с решеткой при наличии вырождения уровней посвящена довольно обширная литература (см., например, ^{1,5,7-10}). История вопроса начинается, по сути дела, с работ ¹¹. В этих работах было доказана теорема, согласно которой любая конфигурация атомов или ионов (за исключением линейной цепочки), в которой реализуется вырожденное основное состояние электронов, неустойчива относительно деформаций, понижающих ее симметрию (при этом имеется в виду вырождение, отличное от крамеровского). Уже из самой формулировки теоремы ясно, что в ЯТ системах взаимодействие электронов с колебаниями ионов должно иметь определенную специфику. Всю совокупность явлений, обусловленных вырождением основного терма, принято называть эффектом Яна — Теллера. В этом разделе мы дадим только упрощенное качественное описание ЭЯТ, подробности можно найти в цитированной литературе.

а) Эффект Яна — Теллера для изолированного центра

Рассмотрим вначале ЭЯТ для изолированного центра, например для ЯТ примеси в кристалле. Пусть в симметричной фазе основное состояние двукратно вырождено. Понижение симметрии, характеризуемое деформацией δ , вызывает расщепление электронных уровней, линейное по δ , проигрыш же в упругой энергии $\sim \delta^2$. В результате симметричная конфигурация всегда оказывается неустойчивой и происходит снятие вырождения с понижением симметрии. Физически оно обусловлено, как видно из сказанного, взаимодействием между электронами вырожденного уровня и деформацией окружения, или, что то же самое, взаимодействием с колебаниями окружающих данный ион лигандов. В простейшем случае энергию системы можно записать в виде

$$E(\delta) = \frac{C}{2} \delta^2 \pm g\delta, \quad (1)$$

где δ — параметр, характеризующий деформацию, C — модуль упругости, g — константа взаимодействия электронной подсистемы с деформацией δ ; второй член в (1) описывает изменение энергии электронных уровней. Равновесная конфигурация определяется минимизацией (1) и соответствует $\delta_{\pm} = \pm g/C$.

Рассмотрим теперь, как будет выглядеть волновая функция системы. Если искажения отсутствуют, то волновая функция в адиабатическом приближении представляется в виде произведения электронной (являющейся суперпозицией двух вырожденных состояний) $\psi_{1,2}(\mathbf{r})$ и ядерной $\phi(\mathbf{R})$, $\Phi_{1,2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R}) \psi_{1,2}(\mathbf{r})$. При этом ядерная волновая функция описывает состояние окружающих ионов с равновесным положением, отвечающим симметричной конфигурации ($\delta = 0$), с малыми колебаниями около этого положения равновесия.

Благодаря электрон-решеточному взаимодействию вырождение снимается, и новому положению равновесия будет отвечать деформация

$\delta_{\pm} = \pm g/C$; при этом в положении δ_+ , скажем, нижним является уровень 1, а в положении δ_- — уровень 2. Разным электронным волновым функциям ψ_1, ψ_2 будут отвечать и разные ядерные φ_1, φ_2 с положениями равновесия δ_{\pm} :

$$\Phi_1(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{R}) \psi_1(\mathbf{r}), \quad \Phi_2(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_2(\mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}); \quad (2)$$

Φ_1, Φ_2 — это волновые функции двух эквивалентных основных состояний системы; соответствующая им энергия равна

$$E_{ЯТ} = \frac{C}{2} (\delta_{\pm})^2 \mp g\delta_{\pm} = -\frac{g^2}{2C}. \quad (3)$$

Волновые функции Φ_1, Φ_2 принято называть вибронными функциями. На рис. 3 изображена зависимость энергии от δ для двух указанных типов

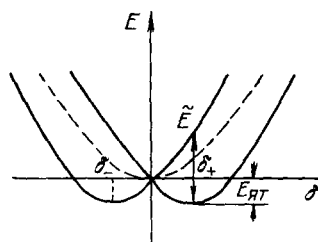


Рис. 3. Схематический вид зависимости энергии от деформации при двукратном вырождении.

$E_{ЯТ}$ — понижение энергии за счет эффекта Яна — Теллера.

деформации, минимумы энергии соответствуют функциям Φ_1 и Φ_2 , а возбужденным состояниям $\varphi_2\psi_1$ и $\varphi_1\psi_2$ отвечает показанная на рисунке энергия \tilde{E}^*).

В качестве конкретного примера рассмотрим случай ионов с одним электроном на e_g -уровне, находящихся в октаэдрическом окружении.

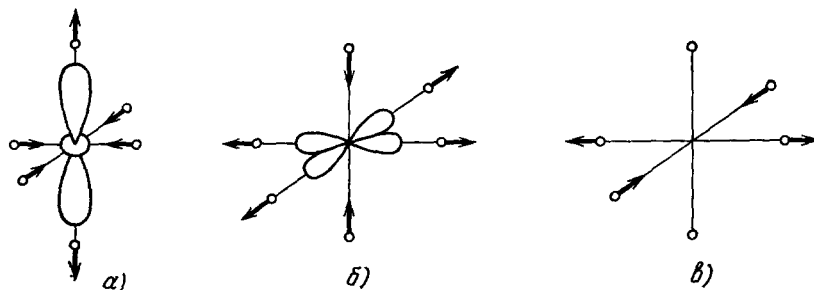


Рис. 4. Смещения анионов, отвечающие занятым d_{z^2} (а)- и $d_{x^2-y^2}$ (б)-орбиталям (мода колебаний Q_3) (в) мода колебаний Q_2 (стабилизирует определенную суперпозицию орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$).

Распределение заряда, отвечающее вырожденным орбиталям $d_{z^2-x^2-y^2}$ (d_{z^2}) и $d_{x^2-y^2}$, схематически изображено на рис. 4, кружками показаны отрицательно заряженные лиганды (например, ионы O^{2-} или F^-). Рис. 4 дает возможность понять природу ЯТ искажений; если занята орбиталь d_{z^2} ,

*) Строго говоря, для изолированного центра ЭЯТ не означает снятия вырождения, а скорей соответствует только неустойчивости симметричного состояния. Как ясно из формулы (3) и рис. 3, деформации δ_{\pm} оказываются эквивалентными, и двукратное вырождение сохраняется, но не для чисто электронных, а для новых электрон-колебательных (вибронных) состояний. Между состояниями Φ_1 и Φ_2 возможны термические и квантовые переходы; это составляет суть так называемого динамического ЭЯТ (см. ниже).

то благодаря кулоновскому отталкиванию становится выгодным растяжение октаэдра по оси z (показано стрелками на рис. 4); наоборот, орбитали $d_{x^2-y^2}$ соответствует деформация, приводящая к сплюсненному октаэдру. В гармоническом приближении эти две возможности эквивалентны, что и получилось выше; при учете ангармонизма решетки один из вариантов может оказаться предпочтительным. Какой именно — зависит от параметров; эксперимент показывает, что в большинстве случаев (конкретно для ионов Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+}) выгоднее деформация растяжения, $c/a > 1$.

В реальном кубическом кристалле есть еще одна степень произвола: даже если известно, что октаэдр будет растянутым, то ось растяжения может быть направлена по любой из трех осей кристалла x , y или z . На эксперименте для примесей такая хаотическая ориентация и наблюдается;

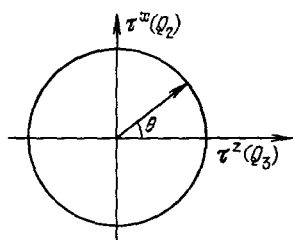


Рис. 5. Описание ян-теллеровского искажения и орбитального упорядочения в плоскости переменных τ^x , τ^z или Q_2 , Q_3 .

Произвольная линейная суперпозиция e_g -орбиталей характеризуется углом θ . Орбиталям d_{z^2} , d_{x^2} , d_{y^2} и соответственно октаэдрам, вытянутым по оси z , x или y , отвечают углы $\theta = 0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$;

орбиталям $d_{x^2-y^2}$, $d_{y^2-z^2}$, $d_{x^2-z^2}$ и соответственно сжатым октаэдрам — углы $\pi, -\pi/3, +\pi/3$. Для случая дырочной орбитали (например, у иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении) знаки деформаций противоположны электронной, т. е. угол θ в плоскости Q_2 , Q_3 заменяется на $\pi - \theta$.

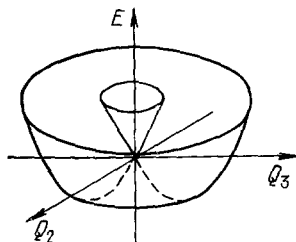


Рис. 6. Вид энергетической поверхности для e_g -термов, взаимодействующих с двукратно вырожденными E_g -колебаниями.

Учет эффектов ангармонизма приводит к «гофрировке» (появлению трех минимумов) на дне желоба.

она в основном определяется для каждой примеси локальными напряжениями, всегда существующими в реальных кристаллах *). Оси деформированных октаэдров можно ориентировать одноосным внешним давлением.

При математическом описании e_g -уровней двум волновым функциям d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ можно сопоставить значения некоторого фиктивного спина, или псевдospина $\tau = 1/2$, так, чтобы волновой функции d_{z^2} соответствовало значение $\tau^z = 1/2$, а $d_{x^2-y^2} - \tau^z = -1/2$. Произвольная суперпозиция волновых функций тогда характеризуется углом θ в плоскости (τ^x, τ^z) (рис. 5). При этом гамильтониан взаимодействия электронов с колебаниями можно записать в виде ¹³

$$H_{\text{int}} = -g (Q_3 \tau^z + Q_2 \tau^x). \quad (4)$$

Здесь Q_3 — координата нормальной моды колебаний, показанной стрелками на рис. 4, а, б, а Q_2 соответствует другой колебательной моде, которая также может снять вырождение; она показана на рис. 4, в. Коле-

*) При достаточной концентрации примесей возможно даже состояние типа «ян-теллеровского стекла», где (по аналогии со спиновыми стеклами) оси октаэдров ориентированы хаотично, но переориентация каждого из октаэдров приводит к изменениям во всей системе в целом ¹².

бания ионов в моде Q_3 имеют вид $2z^2 - x^2 - y^2$, а в моде $Q_2 - x^2 - y^2$. Полный гамильтониан для e_g -центра, взаимодействующего с колебаниями, имеет вид

$$H = \frac{C}{2} (Q_3^2 + Q_2^2) - g (Q_3 \tau^z + Q_2 \tau^x) + H_{\text{ангарм.}} \quad (5)$$

Без учета ангармонических членов основное состояние оказывается вырожденным по углу θ , и энергетическая поверхность, в отличие от рис. 3, имеет осесимметричный вид, показанный на рис. 6 (так называемая «мексиканская шляпа», или «сомбреро»). При учете ангармонизма (который дает в гамильтониане (5) члены $\sim \cos 3\theta$) выгодными становятся, например, три состояния d_{z^2} , d_{x^2} , d_{y^2} , соответствующие углам $0, \pm 2\pi/3$ ¹³. При этом возможны туннельные и термические переходы из одного минимума в другой (переориентация длинных осей октаэдра). Если такие переходы идут с большой вероятностью, то говорят о динамическом эффекте Яна — Теллера; если же они идут медленно, т. е. система «заморожена» в одном состоянии, то имеет место статический эффект Яна — Теллера *). В статическом случае можно наблюдать деформацию решетки возле центра; в динамическом случае деформации усредняются и картина остается сферически симметричной. Однако и в этом последнем случае волновая функция системы имеет вибранный характер, что приводит к ряду важных следствий. Наиболее существенное из них — уменьшение многих матричных элементов (появление так называемых факторов подавления Хэма — см. ⁹).

Так, если у какого-либо оператора (например, у оператора момента \hat{L}) имеются отличные от нуля недиагональные матричные элементы, которые в отсутствие ЭЯТ имели бы вид $\langle \Phi_i | \hat{L} | \Phi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{L} | \psi_j \rangle \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = \langle \psi_i | \hat{L} | \psi_j \rangle$, то теперь в соответствии с (2) разным электронным функциям ψ_i соответствуют разные ядерные φ_i (разные положения равновесия), т. е.

$$\langle \Phi_i | \hat{L} | \Phi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{L} | \psi_j \rangle u, \quad (6)$$

где (при $i \neq j$)

$$u = \langle \varphi_i(\mathbf{R}) | \varphi_j(\mathbf{R}) \rangle = e^{-3E_{\text{ЯТ}}/2\hbar\omega} < 1,$$

$E_{\text{ЯТ}}$ — понижение энергии за счет эффекта Яна — Теллера. Появление факторов подавления u приводит, в частности, к уменьшению мультиплетного расщепления термов, вызванного спин-орбитальным взаимодействием: $LS \rightarrow u LS$.

Помимо ослабления спин-орбитального взаимодействия, ЭЯТ приводит и к другим изменениям в магнитных свойствах ионов: например, в результате него может возникнуть существенная анизотропия g -факторов (так, для Cu^{2+} обычно $g_{\parallel} \approx 2,4$, $g_{\perp} \approx 2,08$).

Следует подчеркнуть, что для изолированных центров отличие статического от динамического ЭЯТ не носит принципиального характера: одна и та же система с характерным временем перехода $\tau \sim \hbar/\omega$ может в некоторых экспериментах, где проводится усреднение по большим промежуткам времени (например, в ЯМР) проявлять характеристики динамического ЭЯТ, а в других, характеризуемых малым собственным временем (например, при оптическом поглощении) — статического. В дальнейшем, переходя к концентрированным системам, мы будем иметь дело в основном со статическим случаем.

*) Терминология здесь, вообще говоря, еще не устоялась, и иногда под этими терминами понимают несколько другие ситуации.

б) Взаимодействие ян-теллеровских ионов в концентрированных системах

Рассмотрим теперь более подробно ЭЯТ в веществах, имеющих большую концентрацию ЯТ ионов; примеры подобных соединений были приведены во введении. Легко понять, что в этом случае ЯТ искажения и соответствующее заполнение орбиталей разных центров не являются независимыми: между ними возникает взаимодействие, которое делает эти искажения кооперативными, приводя к фазовым переходам. Отметим здесь,



Рис. 7. «Антиферро»-орбитальное упорядочение за счет взаимодействия ян-теллеровских ионов с решеткой.

Смещение катиона (общая вершина двух октаэдров), показанное стрелкой, стабилизирует на соседних центрах, соответственно, орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$.

что кооперативный ЭЯТ можно характеризовать сразу с нескольких сторон: во-первых, для него характерно понижение симметрии и искажение решетки; одновременно происходит упорядочение орбиталей. И, наконец, ЭЯТ и заполнение одной из орбиталей сопровождается изменением распределения плотности заряда, точнее, появлением на центре квадрупольного момента.

Можно выделить три типа взаимодействий между ЯТ ионами; их можно обозначить как электрон-колебательное, квадрупольное и обменное.

Первое из них связано с деформацией окружения данного иона: в кристалле деформации, вызванные разными катионами, взаимодействуют между собой. Так, в простейшем случае, показанном на рис. 7, анион, находящийся посередине между двумя ЯТ ионами, принадлежит одновременно к окружению обоих этих ионов, и сдвиг его за счет ЭЯТ на катионе 1 означает одновременно определенную деформацию окружения катиона 2, приводящую к соответствующему заполнению орбиталей (в случае, показанном на рис. 7, на центре 1 будет занята орбиталь d_{z^2} , а на центре 2 — $d_{x^2-y^2}$). Иными словами, можно сказать, что в кристалле существенные для ЭЯТ колебания из локальных превращаются в фононы, распространяющиеся по всему кристаллу и переносящие взаимодействие между ЯТ ионами.

Описать это взаимодействие удобно на языке псевдоспинового представления, введенного выше при рассмотрении изолированных центров. Вместо (5) получаем в кристалле ¹³

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{2} (p_{\mathbf{k}s}^* p_{\mathbf{k}s} + q_{\mathbf{k}s}^* q_{\mathbf{k}s}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, s, j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} (g_{\mathbf{k}s}^{(z)} q_{\mathbf{k}s} \tau_j^z + g_{\mathbf{k}s}^{(x)} q_{\mathbf{k}s} \tau_j^x) - \sum_j \frac{1}{N} (g_0^{(x)} \tau_j^x \epsilon^x + g_0^{(z)} \tau_j^z \epsilon^z) + \frac{C}{2} [(\epsilon^x)^2 + (\epsilon^z)^2]; \quad (7)$$

здесь $\omega_{\mathbf{k}s}$ — частота фонона с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией s , $q_{\mathbf{k}s}$ и $p_{\mathbf{k}s}$ — соответствующие координата и импульс, τ_j — псевдоспин j -го центра. В (7) выделен еще в явном виде член, соответствующий взаимо-

действию с однородной деформацией ϵ (фононы с $\mathbf{k} = 0$), характеризующийся константой g_0 . В ряде случаев такое выделение оказывается весьма полезным, например, при рассмотрении поведения упругих модулей (см. ниже, гл. 9).

Из гамильтониана (7) можно исключить фононы и получить в результате взаимодействие непосредственно между псевдоспинами (ЯТ состояниями). Мы не будем приводить здесь соответствующий вывод^{13,1}; он достаточно прост, но во многом зависит от конкретных особенностей данной системы (от структуры решетки, характера вырожденных электронных уровней и взаимодействующих с ними фононов). Схематически получающийся гамильтониан имеет вид, сходный с гамильтонианом Гейзенберга (или Изинга) для псевдоспинов:

$$H = \sum_{i,j} (J_{ij}^z \tau_i^z \tau_j^z + J_{ij}^x \tau_i^x \tau_j^x), \quad (8)$$

где «обменные» константы выражаются через параметры гамильтониана (7) следующим образом:

$$J_{ij}^z = -\frac{(g_0^{(z)})^2}{C} - \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{g_{\mathbf{k}s}^{*(z)} g_{\mathbf{k}s}^{(z)}}{\omega_{\mathbf{k}s}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (9)$$

и аналогично для J_{ij}^x *).

В других случаях, когда с ЯТ уровнями связана лишь одна невырожденная мода колебаний, получающийся эффективный гамильтониан может содержать только τ^z -компоненты, т. е. соответствовать изинговскому взаимодействию. Такова, например, ситуация в ортованадатах редкоземельных металлов MeVO_4 ¹.

Другим видом взаимодействия, которое также может привести к орбитальному упорядочению, является прямое квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Мы уже отмечали выше, что ЭЯТ сопровождается появлением квадрупольного момента за счет d -электронов. Взаимодействие квадрупольных моментов записывается стандартным образом:

$$H_{\text{KB}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{D_{\alpha\beta}}{6} \frac{D_{\gamma\delta}}{6} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^i} \frac{\partial^2}{\partial x_\gamma^j \partial x_\delta^j} \left(\frac{1}{R_{ij}} \right). \quad (10)$$

Как известно, квадрупольный момент атома или иона выражается через его орбитальный момент:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{3D}{2L(2L-1)} \left(\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta + \hat{L}_\beta \hat{L}_\alpha - \frac{2}{3} \hat{L}^2 \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (11)$$

В случае e_g -орбиталей (когда матричные элементы орбитального момента равны нулю) оказывается, что квадрупольный момент можно выразить через те же псевдоспины τ ⁵, так что взаимодействие (10) приобретает вид сходный с (8). В случае же t_{2g} -орбиталей в (10) входит эффективный момент $l_{\text{eff}} = 1$ (его в дальнейшем будем обозначать символом l) и взаимодействие (10) выражается через произведение инвариантов вида $(l_z^2 - \frac{2}{3})$, $(l_x^2 - l_y^2)$ и т. д.^{5,14}. Через них же, только с другими константами, выражается для t_{2g} -орбиталей и взаимодействие, индуцированное фононами¹⁵.

Отметим некоторые особенности полученных псевдоспиновых гамильтонианов. Прежде всего, они анизотропны: в общем случае члены $\tau_i^z \tau_j^z$ и $\tau_i^x \tau_j^x$ входят с разными константами, могут также существовать и члены

*) Строго говоря, из-за некоммутируемости операторов τ^x и τ^z переход от гамильтониана (7) к псевдоспиновому гамильтониану (8) не является точным; в этом случае фононы полностью не отделяются, и это приводит к ряду специальных эффектов¹ — см. также ниже, гл. 7.

вида $\tau_i^z \tau_j^x$. Более интересно, однако, другое. В то время как в обычных спиновых системах вид гамильтониана взаимодействия, например $(S_i S_j + \lambda S_i^z S_j^z)$, одинаков для любых соседних пар спинов, в нашем случае сама форма взаимодействия существенно зависит от взаимного расположения центров. Так, если для пары по оси z электрон-решеточное взаимодействие имеет вид $\tau_i^z \tau_j^z$, то для такой же пары, расположенной по оси x , оно принимает вид

$$\left(-\frac{1}{2}\tau_i^z + \frac{\sqrt{3}}{2}\tau_i^x\right)\left(-\frac{1}{2}\tau_j^z + \frac{\sqrt{3}}{2}\tau_j^x\right).$$

Таким образом, взаимодействие между орбиталями анизотропно еще в том смысле, что сам его вид зависит от радиус-вектора, соединяющего данную

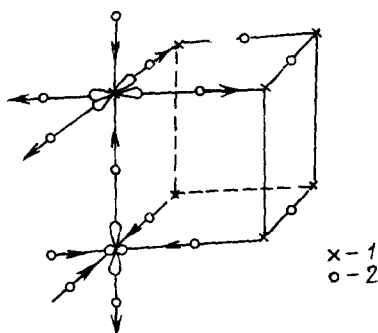


Рис. 8. Структура перовскита, демонстрирующая выгоду деформаций и орбитального упорядочения «антиферро» типа.

1 — ян-теллеровские ионы, 2 — анионы; стрелками показаны возможные смещения анионов при ян-теллеровском упорядочении (ср. рис. 13).

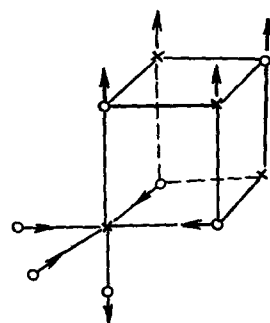


Рис. 9. Структура шпинели, демонстрирующая выгоду деформации «ферро» типа.

Обозначения те же, что и на рис. 8. Изображена часть элементарной ячейки с ЯТ-ионами в октаэдрических (B) узлах.

пару. Причину этого легко понять на качественном уровне. Если, например, для пары по оси z сильно перекрываются и приводят к сильному взаимодействию орбитали d_{z^2} (соответствующие τ^z), то для пары по оси x аналогичную роль играют уже орбитали d_{x^2} , а они характеризуются в плоскости (τ^z , τ^x) углом $\theta = 2\pi/3$, и им соответствует комбинация $(-\tau^z/2 + \sqrt{3}\tau^x/2)$.

Итак, при учете обмена фононами и квадрупольного взаимодействия, мы приходим к описанию системы посредством псевдоспинового гамильтониана типа анизотропного гамильтониана Гейзенберга. При этом взаимодействие может оказаться как ферромагнитным, так и антиферромагнитным. Так, если при взаимодействии, обусловленном колебаниями решетки, основной вклад вносят длинноволновые акустические фононы, или даже просто однородная деформация (задаваемая константой g_0 в (7)), то мы получим «ферромагнитный» гамильтониан; если же более сильным оказывается взаимодействие через оптические моды — «антиферромагнитный». Соответственно и орбитальное (и квадрупольное) упорядочение может оказаться как «ферро», так и «антиферро» типа. Встречаются также, как мы увидим ниже, и более сложные ситуации: типа «скошенного антиферромагнетизма» (KCuF_3 , MnF_3 ^{16,13}), структуры с утроенным периодом (CsCuCl_3 ¹⁷), несоизмеримые структуры ($\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ ¹⁸).

Конкретное выяснение типа упорядочения из первых принципов требует знания фононных характеристик кристалла и представляет значительные трудности. Однако общую тенденцию можно понять и из грубых качественных рассуждений. Так, например, в решетке типа перовскита,

где октаэдры, окружающие ЯТ ионы, имеют общую вершину (рис. 8), естественно ждать упорядочения «антиферро» типа (ср. рис. 7). В решетке же шпинели из чисто геометрических соображений можно ожидать, что, например, растяжение октаэдра вблизи иона А будет сопровождаться аналогичным растяжением и у всех катионов (рис. 9), что приведет к тетрагональному искажению «ферро» типа, причем на каждом узле занятой будет орбиталь d_{z^2} .

До сих пор речь шла о двух типах взаимодействия, имеющих, по существу, общую природу и обязанных прямому кулоновскому взаимодействию (либо непосредственному квадрупольному, либо через анионы). Однако в ЯТ системах имеется также и обменное взаимодействие, которое тоже приводит к упорядочению орбиталей¹⁹; более того, оно может вносить определяющий вклад в энергию упорядочения. В отличие от прямых взаимодействий, которые не зависят от спина и выражались только через псевдоспины (спины могли вступить в игру только за счет спин-орбитальной связи), обменное взаимодействие уже существенно зависит также от спинов, приводя одновременно как к орбитальному, так и к спиновому упорядочению.

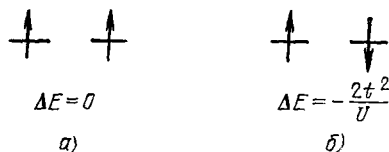


Рис. 10. Схема суперобмена в невырожденном случае.

Показан выигрыш в энергии за счет виртуальных переходов электрона на соседний центр; видно, что антипараллельная ориентация спинов энергетически выгодна.

4. ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ СИСТЕМАХ

а) Суперобмен и модель Хаббарда

Прежде чем описывать обменное взаимодействие в вырожденном случае, мы вкратце изложим некоторые основные представления об обмене в магнитных диэлектриках, которые нам понадобятся в дальнейшем.

Основным механизмом обменного взаимодействия в соединениях переходных металлов, где прямое перекрытие d -орбиталей соседних ионов мало, является косвенный обмен Крамерса — Андерсона (или, как он чаще называется, сверхобмен или суперобмен)²⁰⁻²². Он сводится к тому, что перекрываются уже не атомные d -функции, а их суперпозиции с s - и p -функциями лигандов. Суть суперобмена для случая одного электрона на невырожденном уровне схематично проиллюстрирована на рис. 10. Наиболее существенными оказываются два фактора: выигрыш в энергии за счет виртуальных переходов электронов с центра на центр, определяемый эффективным интегралом перехода t , и кулоновское отталкивание электронов на одном центре U . Обычное соотношение параметров в магнитных диэлектриках $t \ll U$. Видно, что в случае а) перескоки электронов запрещены по принципу Паули, а в случае б) они разрешены, и возникает выигрыш в энергии $-2t^2/U$, соответствующий выгодности антиферромагнитного состояния. Эффективный обменный гамильтониан имеет гейзенберговский вид

$$H_{\text{Гейз}} = \frac{2t^2}{U} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j, \quad (12)$$

($\langle i, j \rangle$ означает суммирование по ближайшим соседям). Реально в окислах $t \sim 0,1 - 0,3$ эВ, а величина U -порядка энергии ионизации, уменьшенной за счет эффектов экранировки (т. е. ~ 5 эВ). Поэтому мы имеем хорошо определенную теорию возмущений по параметру $t/U \ll 0,1$.

Изложенный выше подход к задаче о суперобмене, предложенный Андерсоном, оказывается аналогичным используемому при построении модели Хаббарда²⁴, которая служит для описания поведения веществ с узкими энергетическими зонами и основывается на существовании сильного внутриатомного взаимодействия электронов. В первоначальной формулировке²⁴ рассматривается кристалл с фиксированной решеткой; d-электроны аппроксимируются сильно связанными невырожденными s-состояниями.

В модели Хаббарда из всех типов электрон-электронных взаимодействий учитывается наиболее существенное — кулоновское отталкивание электронов на одном центре. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H_{\text{Хабб}} = H_1 + H_0 = t \sum_{i, j, \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i, \sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}, \quad n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}; \quad (13)$$

здесь $a_{i\sigma}^\dagger$ — оператор рождения электрона со спином σ в состоянии с функцией Ванье, центрированной на i -м атоме. H_1 описывает обычную зонную энергию, H_0 — кулоновское отталкивание электронов.

Рассмотрим свойства модели Хаббарда в случае одного электрона на центр и $U \gg t$. Основным состоянием H_0 является 2^N -кратно вырожденное по спинам состояние с локализованными электронами (по одному на каждый из N центров). Вырождение снимается во втором порядке теории возмущений, соответствующий выигрыш в энергии будет определяться эффективным гамильтонианом

$$H_{\text{эфф}} = H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 = -\frac{t^2}{U} \sum_{\substack{\langle i, j \rangle \\ \sigma, \sigma'}} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} a_{j\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'}, \quad (14)$$

причем качественная картина будет той же самой, что и на рис. 10, и основное состояние оказывается антиферромагнитным. Если электронные операторы выразить через спиновые по стандартным формулам

$$\begin{aligned} a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} &= n_{i\uparrow} = \frac{1}{2} + S_i^z, & a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow} &= S_i^+ = S_i^x + iS_i^y, \\ a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} &= n_{i\downarrow} = \frac{1}{2} - S_i^z, & a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow} &= S_i^- = S_i^x - iS_i^y, \end{aligned} \quad (15)$$

то эффективный гамильтониан (14) примет гейзенберговский вид (12). Таким образом, андерсоновская картина суперобмена полностью описывается моделью Хаббарда в пределе $t \ll U$.

Применительно к реальным веществам надо учитывать наличие других уровней, а также конкретную симметрию соответствующих волновых функций (определяющую величину интеграла перекрытия t в (13), (14)). При этом возможна ситуация, когда для соседних ионов сильно перекрываются однократно занятые орбитали (рис. 11, а), обмен в этом случае оказывается антиферромагнитным и в точности описывается выражением (12). Возможны, однако, случаи, когда перекрытие занятых орбиталей равно нулю (рис. 11, б), а велико перекрытие занятой орбитали на одном центре с пустой на соседнем. Для снятия спинового вырождения в этом случае необходимо учесть внутриатомное обменное взаимодействие $-J_H S_1 S_2$ (1, 2 — номер орбитали на одном ионе, $J_H > 0$), приводящее к правилу Хунда (выгодность конфигурации с параллельными спинами). Спиновое вырождение при этом снимается в следующем порядке теории возмущений и имеет, как видно из рис. 12, в, г, ферромагнитный характер, с обменным интегралом $J \sim (t^2/U) J_H/U$ (реально $J_H \sim 0,5 - 1$ эВ $< U$).

Рассмотренные соображения объясняют установленные ранее эмпирические правила Гуденафа — Канамори — Андерсона². В общих чертах они сводятся к тому, что

1) если на соседних центрах перекрываются наполовину заполненные орбитали, то обмен оказывается антиферромагнитным и сравнительно сильным;

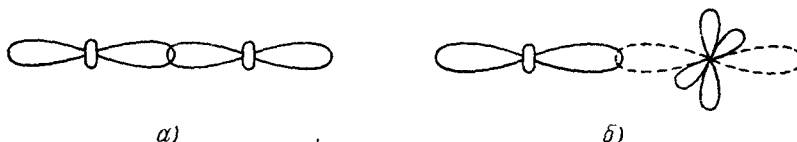


Рис. 11. Различные возможные типы перекрытия e_g -орбиталей на соседних центрах: а) Перекрытие однократно занятых орбиталей, приводящее к сильному антиферромагнитному обменному взаимодействию; б) перекрытие занятых орбиталей равно нулю; перекрываются занятая и пустая (штриховая линия) орбитали, в результате чего обмен оказывается ферромагнитным.

2) если перекрываются занятая и пустая орбиталь, обмен является ферромагнитным и более слабым (в отношении J_H/U , т. е. почти на порядок).

В полной формулировке соответствующие правила значительно более детализированы (см., например, ^{2, 21, 23}); так, важными оказываются значе-

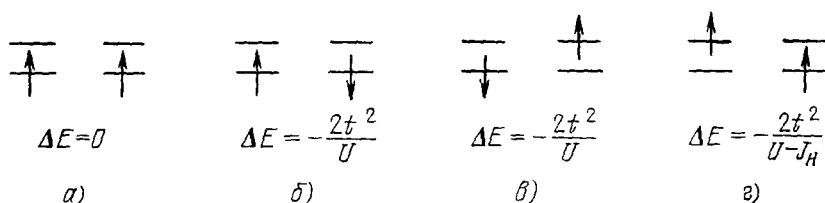


Рис. 12. Схема суперобмена в случае двукратно вырожденных орбиталей. Показан выигрыш в энергии, если возможны только диагональные переходы ($t_{11} = t_{22} = t$, $t_{12} = 0$); учтен также внутриатомный (хундовский) обмен.

ния углов в тройке ионов катион — анион — катион, в которой осуществляется обмен. Для нас, однако, достаточно этих простых правил, происхождение которых пояснено выше.

б) Суперобмен при орбитальном вырождении

До сих пор мы говорили о случае невырожденного основного состояния, когда точно известно, какие состояния заполнены, а какие — пусты. Ситуация существенно меняется при учете орбитального вырождения. В этом случае правила Гуденафа — Канамори — Андерсона уже не дают ответа на вопрос о характере обмена: величина и даже знак обменного взаимодействия оказываются неопределенными и зависящими от заполнения орбиталей. Действительно, антиферромагнетизм в невырожденном случае был следствием принципа Паули, если же у каждого атома имеются, скажем, два состояния с одинаковой энергией, то запреты, налагаемые принципом Паули, вообще говоря, снимаются. Однако и в этом случае можно показать, что тот же обменный механизм обуславливает снятие вырождения, приводя одновременно к упорядочению и спинов и орбиталей^{19, 27-29}; это ясно из рис. 12. Сравнение энергий четырех возможных конфигураций показывает, что с учетом внутриатомного обмена, следствием которого является правило Хунда, в простейшей модели, где возможны

только диагональные переходы электрона ($t_{11} = t_{22} = t$, $t_{12} = 0$), наиболее выгодной оказывается конфигурация Γ , а именно, упорядочение ферромагнитное по спину и антиферромагнитное (т. е. с чередующимися состояниями 1 и 2) по заполнению орбиталей.

Математическое описание вырожденного случая возможно с использованием тех же операторов псевдоспина τ , которые были введены при рассмотрении ЭЯТ, если мы будем исходить из модели Хаббарда, обобщенной на вырожденный случай:

$$H = H_0 + H_1, \quad H_1 = \sum_{\langle i, j \rangle} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha\sigma}^+ a_{j\beta\sigma}, \quad (16)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum U_{\alpha\beta} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} (1 - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\sigma\sigma'}) -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} J_{\alpha\beta} (a_{i\alpha\sigma}^+ a_{i\alpha\sigma'} a_{i\beta\sigma'}^+ a_{i\beta\sigma} + a_{i\alpha\sigma}^+ a_{i\beta\sigma} a_{i\alpha\sigma'}^+ a_{i\beta\sigma'}).$$

Здесь α, β — номера орбиталей, суммирование, если не оговорено особо, идет по всем индексам; мы учли здесь также внутриаомный (хундовский) обмен (последний член в (16)).

Вновь, как и в невырожденном случае, снимая вырождение (здесь $4N$ -кратное) во втором порядке теории возмущений и переходя к спиновым и псевдоспиновым операторам S, τ по правилам, аналогичным ($a_{1,2}^+ a_{1,2} = (1/2) \pm \tau^z$, $a_{1,2}^+ a_{2,1} = \tau^\pm$, см. ¹⁹), получаем эффективный гамильтониан, зависящий от двух типов спиновых переменных S и τ . В простейшем случае, отвечающем рис. 12, этот гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} (J_1 S_i S_j + J_2 \tau_i \tau_j + 4J_3 S_i S_j \tau_i \tau_j), \quad (17)$$

где

$$J_1 = \frac{2t^2}{U} \left(1 - \frac{J_H}{U} \right), \quad J_2 = J_3 = \frac{2t^2}{U} \left(1 + \frac{J_H}{U} \right).$$

Отсутствие в (17) членов типа $S\tau$ соответствует отсутствию спин-орбитального взаимодействия, что имеет место в случае e_g -орбиталей.

в) Суперобменное упорядочение орбиталей в конкретных веществах

В реальных веществах необходимо учесть, что интегралы перехода $t_{ij}^{\alpha\beta}$ зависят как от типа орбиталей α, β , так и от взаимного расположения центров i и j , поскольку распределение электронной плотности не является сферически симметричным. Детальный вывод обменного взаимодействия для случая e_g -термов дан в ^{19, 29}, а для t_{2g} -термов — в ¹⁴.

При учете реально существующего соотношения между интегралами перехода (см., например, ³⁰) гамильтониан оказывается сильно анизотропным по τ -переменным (детали см. в ¹⁹). Приведем здесь для иллюстрации гамильтониан для перовскитов (e_g -ионы в узлах простой кубической решетки):

$$H_{\text{эфф}} = \frac{t^2}{U} \sum_{\langle i, j \rangle_z} \left\{ 8S_i S_j \left[\tau_i^z \tau_j^z \left(1 + \frac{J_H}{U} \right) + \tau_j^z + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{J_H}{U} \right) \right] + \right.$$

$$\left. + 2 \left[\tau_i^z \tau_j^z \left(1 + \frac{J_H}{U} \right) - \tau_j^z \right] \right\} + \frac{t^2}{U} \sum_{\langle i, j \rangle_{x, y}} \left\{ 2S_i S_j \left[\tau_i^z \tau_j^z \left(1 + \frac{J_H}{U} \right) - \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& -2\tau_j^z + \left(1 - \frac{J_H}{U}\right) \pm 2\sqrt{3} \left(1 + \frac{J_H}{U}\right) \tau_i^z \tau_j^x \mp 2\sqrt{3} \tau_j^x + \\
& + 3 \left(1 + \frac{J_H}{U}\right) \tau_i^x \tau_j^x \Big] + \frac{1}{2} \left[\tau_i^z \tau_j^z \left(1 + \frac{J_H}{U}\right) - \right. \\
& \left. - 2\tau_j^z \pm 2\sqrt{3} \left(1 + \frac{J_H}{U}\right) \tau_i^z \tau_j^x \pm 2\sqrt{3} \tau_j^x + 3 \left(1 + \frac{J_H}{U}\right) \tau_i^x \tau_j^x \right] \}. \quad (18)
\end{aligned}$$

Здесь $\langle i, j \rangle_{x,y,z}$ означает суммирование по ближайшим соседям, расположенным вдоль соответствующей оси, $t = 10 Dq/6$ ($10 Dq$ — расстояние между e_g - и t_{2g} -уровнями в кубическом поле). В (18) для простоты полагается, что кулоновское отталкивание не зависит от номера орбиталей ($U_{11} = U_{22} = U_{12} = U$).

В силу сложного характера (18), основное состояние такого гамильтониана может быть уже не таким, как это следует из рис. 12. Так, для простой кубической решетки ионов, имеющих один электрон или дырку на двукратно вырожденном e_g -уровне, получается орбитальная структура, изображенная на рис. 13. Такая структура характерна для веществ типа

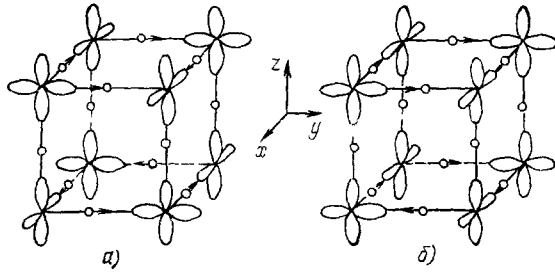


Рис. 13. Орбитальное упорядочение в перовскитах типа KCuF_3 , вызванное суперобменным механизмом¹⁹.

а) и б) — два эквивалентных типа упорядочения; реально оба обнаружены в KCuF_3 ¹⁶.

перовскита, в которых ионы Cu^{2+} образуют простую кубическую решетку (например, KCuF_3). Основному состоянию отвечает структура, состоящая из ферромагнитных по спину плоскостей (001), причем в соседних плоскостях направления спинов противоположны. Для упорядочения орбиталей характерно чередование состояний $d_{x^2-z^2}$ и $d_{y^2-z^2}$ (отвечающее скошенному τ -антиферромагнетизму с чередованием углов $\pm \pi/3$ в плоскости (τ^z, τ^x) или (Q_3, Q_2), см. рис. 5). При этом возможны два эквивалентных (отвечающих одной энергии) типа упорядочения, изображенных на рис. 13. Реально при выращивании действительно получают кристаллы KCuF_3 двух этих типов¹⁶, и в подобных кристаллах часто появляются дефекты упаковки³¹. Отметим, что указанное заполнение орбиталей приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию по оси z (сильно перекрываются наполовину заполненные орбитали) и относительно слабому ферромагнитному взаимодействию в плоскости (x, y). Именно поэтому кристалл KCuF_3 , по структуре близкий к кубическому, ведет себя как квазиодномерный магнетик¹⁶. Следует отметить, что для перовскитов с ионами Mn^{3+} и Cr^{2+} (у этих ионов имеется один электрон на e_g -уровне, и три на t_{2g}) орбитальная структура несколько отличается от изображенной на рис. 13 (чередуются углы θ , близкие к $\pi/2$). В³² показано, что к появлению такой структуры может привести в этой же модели учет взаимодействия между электронами на e_g - и t_{2g} -уровнях.

Структура, изображенная на рис. 13, получена при учете только обменного взаимодействия; в данном случае уже оно одно правильно описывает и орбитальное, и магнитное упорядочение. Если же из независимых соображений мы знаем орбитальную структуру (обусловленную, например, прямыми взаимодействиями), то, подставив в полученный гамильтониан типа (18) соответствующие средние значения $\langle \tau \rangle$, получим эффективный спиновый гамильтониан. Такой анализ, например, для двумерных фер-

ромагнетиков типа K_2CuF_4 позволил выяснить, что предполагавшаяся для них ранее ³³ орбитальная структура (вошедшая даже в монографии ^{2,38} как единственный пример, где ион Cu^{2+} окружен не вытянутым, а сжатым октаэдром) несовместима с наблюдаемым в K_2CuF_4 ферромагнетизмом. Предложенная в ³⁴ на теоретических основаниях альтернативная структура, в которой в слое чередуются октаэдры, вытянутые по осям x и y , была впоследствии подтверждена экспериментально разными методами ³⁵⁻³⁷. Поэтому можно, в частности, сказать, что во всех без исключения известных случаях ЯТ ион Cu^{2+} в октаэдрическом окружении вызывает деформацию растяжения (стабилизируется дырочная орбиталь $d_{x^2-y^2}$).

Таким образом, обменный механизм упорядочения орбиталей действует наряду с прямыми (ян — теллеровским и квадрупольным) и в некоторых случаях способен сам по себе дать правильную орбитальную структуру. В этом механизме подстройка решетки (структурный переход) является вторичным эффектом; здесь можно говорить как бы о «ян — теллеровском упорядочении без ян — теллеровского взаимодействия». Реально, конечно, все три механизма действуют совместно, и выяснение того, какой из них доминирует в том или ином конкретном случае, представляется довольно трудным. В этом отношении может помочь исследование пар примесных ЯТ ионов ³⁹, для которых разные механизмы дают разные типы основного состояния. Полезными могут также быть прямые ультразвуковые методы, позволяющие выделить вклад взаимодействия с однородной деформацией на фоне всех остальных взаимодействий (см. ⁴⁰ и ниже, гл. 9). В целом, однако, вопрос этот до сих пор открыт.

Проиллюстрированная выше на примере модели (рис. 12) и на реальном случае $KCuF_3$ (рис. 13) тенденция к «антиферро» орбитальному упорядочению (существенная, в частности, если соседние октаэдры имеют общую вершину) ответственна за появление ферромагнитного обменного взаимодействия для определенных пар ионов, что объясняет эффективность ЯТ ионов для появления ферромагнетизма. С этим связано уже отмечавшееся частое появление ферромагнитного упорядочения в ЯТ магнетиках (ср. таблицу). Видимо, не случайно также, что длительные поиски ферромагнетизма за счет двойного обмена ⁴¹ в магнитных диэлектриках с примесями дали возможность обнаружить только два случая, в которых, как считается, реализуется этот механизм: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ и $Mn_{1-x}Li_xSe^2$, и в обоих этих веществах есть ЯТ ион Mn^{3+} ; вероятно, его специфика играет в ферромагнетизме этих систем существенную роль.

Отметим еще раз, что описанное в этой главе обменное взаимодействие в ЯТ магнетиках вида (17), (18) одновременно включает как спиновые, так и орбитальные переменные. Вследствие этого возникает своеобразное взаимодействие между этими двумя подсистемами, а также появляется возможность влиять, скажем, на орбитальную структуру магнитным полем и т. д. Эти вопросы будут рассмотрены ниже, а сейчас мы обсудим, как меняется ситуация в случае трехкратного вырождения (t_{2g} -ионы).

5. ИОНЫ С ТРЕХКРАТНЫМ ОРБИТАЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ (t_{2g} -ИОНЫ)

Ионы, в которых в симметричной конфигурации имеется частично заполненный t_{2g} -уровень, довольно многочисленны. В октаэдрическом окружении это ионы в состоянии d^1 (Ti^{3+} , V^{4+}), d^2 (Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+}), d^6 (Fe^{2+}), d^7 (Co^{2+}); часто встречаются такие состояния и в тетраэдрическом окружении. Как уже говорилось в гл. 2, эти состояния можно характеризовать эффективным моментом $l = 1$, и для них в принципе существенно

спин-орбитальное взаимодействие. Легко убедиться, что в этом случае снятие вырождения может происходить двумя путями, по спин-орбитальному и по ян-теллеровскому каналам, причем эти два механизма в определенном смысле оказываются взаимоисключающими (ситуация здесь похожа на случай некоторых редкоземельных ионов, например Tm^{3+} в TmVO_4 ⁶⁾).

Действительно, рассмотрим случай одного электрона на t_{2g} -уровне (ион d^1 или эквивалентный ему ион d^6); случай одной дырки (d^2 или d^7) анализируется аналогично. При сжатии октаэдра вблизи такого иона t_{2g} -уровень расщепляется, как показано на рис. 14, а: вниз, на энергию $E_{\text{ЯТ}}$, идет невырожденный уровень с волновой функцией d_{xy} (соответствующей $|l^z = 0\rangle$), а другие два уровня с волновыми функциями d_{yz} и d_{xz} (или $|l^z = \pm 1\rangle$) остаются вырожденными и идут вверх на $\Delta E = E_{\text{ЯТ}}/2$. Такая деформация выгодна с точки зрения ЯТ-энергии; при ней, однако, основное состояние не обладает моментом ($l^z = 0$) и соответственно в нем спин-орбитальное взаимодействие неэффективно, $\langle l^z = 0 | \mathbf{LS} | l^z = 0 \rangle = 0$.

Пусть теперь произошла тетрагональная деформация другого знака, соответствующая растяжению октаэдра. При этом происходит инверсия термов (рис. 14, б), низшим оказывается дублет $|l^z = \pm 1\rangle$. Видно, что энергия терма при этом также понизилась (это — выигрыш в энергии за счет ЭЯТ), однако это понижение вдвое меньше, чем в первом случае, и соответственно с точки зрения ЭЯТ выгоднее деформации сжатия, $c/a < 1$. Зато теперь основное состояние обладает незамороженным орбитальным моментом, и оно расщепляется дальше спин-орбитальным взаимодействием, с дополнительным выигрышем энергии λS (спин параллелен или антипараллелен, в зависимости от знака λ , орбитальному моменту; отметим, что при этом спин ориентируется по оси деформации z , т. е. возникает спиновая анизотропия).

Очевидно, таким образом, что в упорядоченной фазе ЯТ и спин-орбитальный механизмы взаимодействия стабилизируют противоположные типы деформации (для одного t_{2g} -электрона $c/a < 1$ или $c/a > 1$ соответственно); результат зависит от соотношения энергии ЯТ стабилизации $E_{\text{ЯТ}}$ и спин-орбитального взаимодействия $\lambda \langle S \rangle$. Вообще говоря, в кристаллах на основе 3d-элементов эти величины одного порядка, и реально наблюдаются как переходы, идущие по ЯТ каналу, так и по спин-орбитальному.

При этом переход ЯТ типа (если это взаимодействие доминирует) является чисто структурным переходом, а магнитное упорядочение происходит при другой (более низкой) температуре. Такова ситуация в шпинелях NiCr_2O_4 ⁴²⁾, NiRh_2O_4 , CuRh_2O_4 ⁴³⁾ (ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} в них находятся в тетраэдрическом окружении (А-узлы) и обладают трехкратным орбитальным вырождением). Переходы же, определяемые спин-орбитальным выигрышем в энергии, происходят одновременно с магнитным упорядочением: легко понять, что если спины упорядочатся, скажем, по оси z , то за

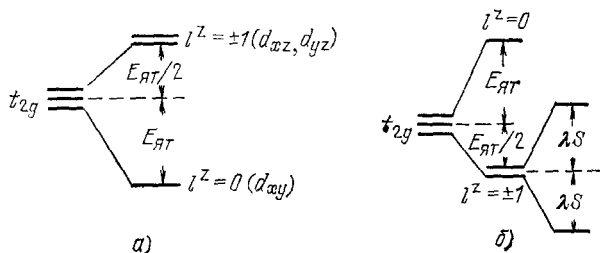


Рис. 14. Два способа расщепления одноэлектронного t_{2g} -уровня.

а) Снятие вырождения «по ян-теллеровскому каналу»: $c/a < 1$, стабилизирована орбиталь d_{xy} ($|l^z = 0\rangle$); б) снятие вырождения за счет спин-орбитального взаимодействия: $c/a > 1$, деформация стабилизирует двукратно вырожденное состояние d_{xz} , d_{yz} или $|l^z = \pm 1\rangle$, расщепляемое далее спин-орбитальным взаимодействием.

счет ls -взаимодействия автоматически стабилизируются орбитали $|l^z = \pm 1\rangle$ и произойдет соответствующая деформация решетки (и наоборот, если бы первичным было соответствующее упорядочение орбиталей, одновременно с ним возникло бы и спиновое упорядочение). Таким образом, в этом случае деформация решетки возникает в точке Кюри (или в точке Нееля) и внешне выглядит просто как магнитострикция. Подчеркнем, однако, что природа ее отличается от магнитострикции, скажем, для невырожденных ионов типа Ni^{2+} или Fe^{3+} ; здесь она связана именно с исходным вырождением в симметричной конфигурации. По величине соответствующие деформации оказываются примерно на порядок больше, чем в невырожденном случае; характер деформаций (направление осей симметрии низкотемпературной фазы) однозначно связан с направлением упорядочения спинов. Так, в CoO и $KCoF_3$, где спины при $T < T_N$ направлены по оси $[001]$, возникает тетрагональная деформация с $c/a < 1$ (ион Co^{2+} с конфигурацией d^7 имеет одну дырку на t_{2g} -оболочке, и, в соответствии с приведенной выше аргументацией, для него ЭЯТ стабилизировал бы дырочную орбиталь $|d_{xy}\rangle = |l^z = 0\rangle$ при $c/a > 1$, а орбитали $|l^z = \pm 1\rangle$ стабилизируются при сжатии, $c/a < 1$). В соединении же FeO спины в упорядоченной фазе направлены по оси $[111]$; соответственно в этом кристалле при $T < T_N$ осуществляется тригональное искажение решетки. (Для t_{2g} -уровней, в отличие от e_g , расщепление термов возникает не только при взаимодействии с E_g -колебаниями, соответствующими тетрагональному или орторомбическому искажению, но и с тригональными колебаниями T_{2g} ; легко проверить, что ось квантования момента для них как раз совпадает с направлением $[111]$ *).)

Из сравнения выигрышей в энергии ясно также, что спин-орбитальное взаимодействие тем более эффективно, чем больше спин S соответствующего иона. Это в общих чертах подтверждается экспериментально: для иона Fe^{2+} ($S = 2$) и Co^{2+} ($S = 3/2$) в октаэдрическом окружении чаще определяющим является спин-орбитальное взаимодействие, а для иона Cu^{2+} ($S = 1/2$) и Ni^{2+} ($S = 1$) в тетраэдрическом окружении упорядочение имеет обычно ЯТ характер.

Рассмотрим теперь несколько конкретнее, как модифицируется для t_{2g} -электронов рассмотрение гл. 3, 4. Трехкратно вырожденные t_{2g} -электроны взаимодействуют с колебаниями E_g (моды Q_2 и Q_3) и T_{2g} (колебания вида xy , yz , xz). Соответствующие электронные операторы, заменяющие операторы псевдоспина τ , строятся из операторов момента $l = 1$: с колебаниями E_g взаимодействуют комбинации $(l^x)^2 - (l^y)^2$ и $(l^z)^2 - 2/3$, а с T_{2g} — $(l^x l^y + l^y l^x)$, $(l^x l^z + l^z l^x)$, $(l^y l^z + l^z l^y)$. Эти комбинации реализуют соответствующие представления группы симметрии кристалла; они же фактически совпадают и с соответствующими компонентами тензора квадрупольного момента.

Исключая фононы, мы вновь получаем взаимодействие непосредственно между электронными состояниями разных ионов, имеющее схема-

*) Здесь можно сказать даже больше: вероятно, сама причина того, почему в CoO или $KCoF_3$ спины направлены по оси $[100]$, а в FeO и $KFeF_3$ — по оси $[111]$, связана именно с ЯТ взаимодействием. Действительно, константы взаимодействия t_{2g} -электронов с E_g - и T_{2g} -колебаниями, вообще говоря, различны; соответственно отличается и выигрыш в энергии за счет ЭЯТ при тетрагональной и тригональной деформации (даже когда деформация имеет «спин-орбитальный» знак). Поэтому, если, скажем, для иона Co^{2+} взаимодействие с E_g -модой сильнее, выгодным для него окажется тетрагональное искажение, и соответственно спины будут направлены по оси $[001]$. Для иона Fe^{2+} , видимо, ситуация обратная, и поэтому легкой осью является ось $[111]$. Таким образом, для t_{2g} -ионов, по-видимому, не только величина, но и знак констант анизотропии определяется ЯТ взаимодействием.

ТИЧЕСКИ ВИД

$$H_{\text{ЯТ}} = \sum_{i,j} \left[J_{ij}^E \left\{ \left[(l_i^x)^2 - \frac{2}{3} \right] \left[(l_j^z)^2 - \frac{2}{3} \right] + [(l_i^x)^2 - (l_i^y)^2] [(l_j^x)^2 - (l_j^y)^2] \right\} + \right. \\ \left. + J_{ij}^T \{ (l_i^x l_i^y + l_i^y l_i^x) (l_j^x l_j^y + l_j^y l_j^x) + \dots \} \right]. \quad (19)$$

Такой же вид имеет и прямое квадруполь-квадрупольное взаимодействие.

Задача об упорядочении взаимодействующих квадрупольей, хотя в принципиальном отношении и не отличается от дипольного упорядочения, технически намного сложнее: здесь возможно много различных типов

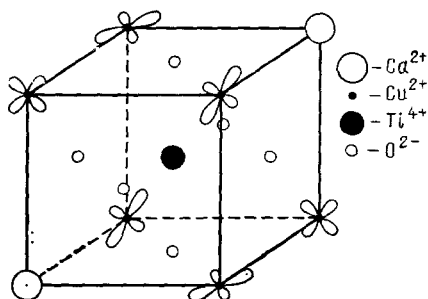


Рис. 15. Орбитальная структура замещенного перовскита $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с t_{2g} -ионом Cu^{2+} в тетраэдрическом окружении⁵⁰.

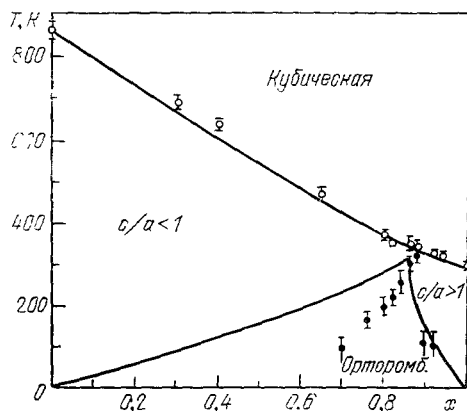


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ¹⁶.

Значками показаны экспериментальные значения; линиями — теория.

упорядочения, выбор между которыми требует обычно большой вычислительной работы и часто неоднозначен. Некоторые результаты в этой области приведены в^{14,45-47}. Фактически весьма близкой является задача о так называемом биквадратном обмене^{48,49}. Обычно в этих работах пока ограничиваются рассмотрением простейших моделей с изотропным (в пространстве) обменом и с простыми типами упорядочения. Реально, однако, не всегда ситуация оказывается простой: наряду с простым упорядочением «ферро» типа, наблюдаемым, например, в шпинелях NiCr_2O_4 или CuRh_2O_4 ^{42,43}, встречаются и случаи довольно сложного орбитального упорядочения. Так, в соединении $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (его лучше записать в форме $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$, откуда видно, что оно представляет собой обычный перовскит, в котором $1/4$ ионов в тетраэдрических узлах — это немагнитные ионы Ca^{2+} , а $3/4$ — ионы Cu^{2+} с одной дыркой на t_{2g} -уровне) обнаружено упорядочение, изображенное на рис. 15⁵⁰: имеется три типа ионов Cu^{2+} , на которых заняты соответственно орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} .

Интересна также ситуация в смешанных кристаллах типа $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ^{15,51,52}. При $x = 0$ эти кристаллы обладают тетрагональной симметрией с $c/a < 1$ за счет ЭЯТ на ионах Cu^{2+} , Fe^{2+} в А-узлах. На другом конце, $x = 1$, симметрия также тетрагональна, но $c/a > 1$. В промежуточной же области концентраций наблюдается орторомбическая фаза (рис. 16), которую можно представить себе как вызванную одновременно существующими деформациями тетрагонального растяжения по оси c и сжатия по перпендикулярной оси. Качественно это связано со следующим: если в кристалл NiCr_2O_4 с $c/a > 1$ (построенный как бы из вытянутых

цилиндриков) поместить ЯТ ион, в котором основное состояние соответствует сжатому октаэдру (плоский диск) эта примесь, естественно, ляжет так, чтобы ее короткая ось была перпендикулярна оси c матрицы. При конечной концентрации таких центров их оси также упорядочатся при некоторой температуре, приведя к образованию орторомбической фазы. Теория этого явления, построенная Катаока и Канамори¹⁵, хорошо описывает экспериментальную ситуацию *).

Обменное взаимодействие в магнетиках с t_{2g} -электронами также приводится к виду, аналогичному (19), с заменой псевдоспинов τ на комбинации вида $((l^x)^2 - 2/3)$, $((l^x)^2 - (l^y)^2)$ и $(l^x l^y + l^y l^x)$, . . .⁵. Так, например, для кристалла типа перовскита для пары ионов, расположенных по оси z , получаем при учете конкретного вида t_{2g} -функций¹⁴

$$(H_{ij}^z)_{\text{обм}} = \frac{t^2}{2U} \left[\left(\frac{1}{2} + 2S_i S_j \right) \{ (l_i^z)^2 (l_j^z)^2 + l_i^z l_j^z + [(l_i^x)^2 - (l_i^y)^2] [(l_j^x)^2 - (l_j^y)^2] + \right. \\ \left. + (l_i^x l_i^y + l_i^y l_i^x) (l_j^x l_j^y + l_j^y l_j^x) \} - \{ (l_i^z)^2 + (l_j^z)^2 \} \right]; \quad (20)$$

(здесь мы опустили члены, связанные с внутриатомным обменом J_H).

Анализ орбитального и магнитного упорядочения, проведенный на основе соответствующего гамильтониана для кристаллов с кубической магнитной решеткой, показывает так же, как и для прямого ЯТ взаимодействия, что возможны достаточно сложные структуры, которые в низших приближениях часто оказываются вырожденными. Однозначного заключения о типе совместного орбитального и спинового упорядочения здесь сделать не удастся, однако, общий качественный вывод остается сходным со случаем e_g -ионов: в кубической решетке наблюдается тенденция к «антиферромагнитному» упорядочению орбиталей (что качественно соответствует ситуации в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$).

Тем не менее, даже хотя однозначного вывода об орбитальной структуре при таком подходе пока не получено, он может оказаться весьма полезным при анализе магнитного упорядочения: если мы из независимых соображений знаем тип орбитального упорядочения, мы можем получить отсюда эффективный спиновый гамильтониан. Такое рассмотрение, проведенное для $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Лакруа⁵⁰, позволило описать довольно сложную магнитную структуру, наблюдаемую в этом соединении (по-видимому, только в⁵⁰ некорректно рассмотрение одноионной анизотропии). Обменное взаимодействие пары ионы дается при этом выражениями⁵⁰

$$J_{ij} = -\frac{2(t_{ij}^{mm})^2}{U_1} + \frac{2J_H}{U_2(U_2 - J_H)} \sum_{m' \neq m} (t_{ij}^{mm'})^2, \quad (21)$$

если на ионах i и j занята одна орбиталь m (U_1 — отталкивание электронов на одной орбитали, U_2 — на разных, J_H — хундовский внутриатомный обмен); если же на соответствующих ионах заняты разные орбитали, обменный интеграл имеет вид

$$J_{ij} = -\frac{2(t_{ij}^{mm'})^2}{U_1} + \frac{J_H}{U_2(U_2 - J_H)} \left(\sum_{m' \neq m} (t_{ij}^{m'm})^2 + \sum_{m'' \neq m} (t_{ij}^{m''m'})^2 \right). \quad (22)$$

Эти же выражения фактически справедливы и для случая e_g -электронов.

*) Заметим, что сходная ситуация встречается и при спиновом упорядочении: так, в смешанных кристаллах, содержащих ионы с анизотропией разных типов наблюдается промежуточная фаза, где сосуществуют оба типа спинового упорядочения (см. исследование $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2$ в⁵³).

Выше мы записывали обменное взаимодействие (см. (19), (20)) в базисе (l, S) , разделяя спиновые и орбитальные переменные. Это удобно, когда исходное состояние вырождено, и нас интересует, помимо спинового, само орбитальное упорядочение. При учете спин-орбитальной связи, особенно если характер деформации (симметрия низкотемпературной фазы) уже известен, можно использовать и другой подход и перейти к операторам полного момента, спроектированным на низший мультиплет (в частности, так всегда поступают в случае редких земель). Тогда можно ввести эффективный спин \tilde{S} (например, для иона Co^{2+} в октаэдре $\tilde{S} = 1/2$) и записать обменное взаимодействие через него. Это взаимодействие оказывается в общем случае анизотропным и содержит также инварианты высших порядков^{51,57}; именно таково физическое происхождение биквадратного обмена, о котором упоминалось выше.

Как уже говорилось, основное отличие t_{2g} от e_g -ионов — в существенной роли для первых спин-орбитального взаимодействия. Помимо того, что оно может навязать свой тип орбитального упорядочения, отличающегося от вызываемого ЭЯТ и происходящего одновременно с магнитным, оно существенно влияет на магнитную анизотропию и магнитострикцию. Действительно, если доминирует спин-орбитальная связь и кристалл, скажем, является тетрагональным ниже T_N , спины параллельны моменту l , т. е. направлены по оси деформации. Вывод их из этого направления требует либо разрыва спин-орбитальной связи (т. е. проигрыша в энергии $\sim \lambda S$), либо переориентации оси деформации. Оба эти процесса сопровождаются значительной затратой энергии, и в итоге, естественно, магнитная анизотропия этих веществ велика (особенно хорошо известный пример такого рода — ион Co^{2+}).

Однако даже в тех случаях, когда «пересиливает» ЯТ взаимодействие и упорядочение идет по этому каналу, можно ждать заметной анизотропии. Основное состояние в этом случае — орбитальный синглет, и магнитная анизотропия появляется за счет примешивания возбужденных состояний, в которых момент не заморожен. Обычное рассмотрение⁵ при этом проводится по теории возмущений по λ/Δ (λ — константа спин-орбитального взаимодействия, Δ — расстояние до ближайших возбужденных уровней) и дает в спин-гамильтониане член одноионной анизотропии вида

$$\sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu} S^\mu S^\nu, \quad D_{\mu\nu} = -\lambda^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | L^\mu | 0 \rangle \langle 0 | L^\nu | n \rangle}{E_n - E_0}, \quad (23)$$

где суммирование идет по промежуточным состояниям $|n\rangle$ с энергиями E_n .

В обычных случаях $E_n - E_0 \approx 10 Dq \approx 1$ эВ; в случае же систем с t_{2g} -электронами и с орбитальным упорядочением ЯТ типа возбужденные состояния — это состояния $|l^z = \pm 1\rangle$, отделенные от основного состояния $|l^z = 0\rangle$ на величину $E_{ЯТ} \ll 10 Dq$. Соответственно и константы одноионной анизотропии для этих веществ должны быть существенно больше, чем для невырожденных ионов. (В реальных системах с $3d$ -ионами $E_{ЯТ} \sim \lambda$, так что применимость теории возмущений по λ здесь необоснована, и надо решать полное секулярное уравнение на базисе t_{2g} -состояний. Для оценки, однако, этот подход вполне применим; из него фактически следует, что анизотропия в t_{2g} -системах с ЯТ упорядочением, вообще говоря, того же порядка, что и в случае lS -упорядочения.)

Аналогичная аргументация показывает также, что в этом случае велики будут и константы магнитострикции. Действительно, деформация решетки существенно влияет на орбитальное состояние t_{2g} -ионов и вследствие спин-орбитального взаимодействия это влияние передается

на спиновую подсистему. Для ионов типа Co^{2+} это также хорошо известно экспериментально; таким образом, можно сказать, что большая анизотропия и магнитострикция ионов переходных металлов с t_{2g} -электронами связана по существу именно с орбитальным вырождением.

6. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВЕЩЕСТВАХ С ОРБИТАЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ

Выше мы обсуждали главным образом, как выглядит орбитальное (ян — теллеровское) и обменное взаимодействие в ЯТ магнетиках и к каким структурам в основном состоянии оно приводит.

С ростом температуры орбитальное упорядочение меняется и может исчезнуть. Переход в неупорядоченную фазу является одновременно структурным фазовым переходом в фазу с более высокой симметрией, где орбитальное вырождение не снято. В ряде веществ (например, KCuF_3) таких переходов нет; по-видимому, ЯТ взаимодействие является в них столь сильным, что решетка искажена во всей области существования кристаллической фазы. В других случаях эти переходы реально наблюдаются; при этом они могут быть как переходами I, так и II рода, а иногда идут и через промежуточные стадии (в частности, с несоизмеримыми структурами).

Структурным переходам за счет КЭЯТ посвящена обширная самостоятельная литература, в том числе и обзорная ^{1,8,55,56}; поэтому мы здесь коснемся этих вопросов только бегло, выделяя те моменты, которые важны в связи с основной темой обзора (взаимосвязь ЭЯТ и магнитных свойств) или же отмечая новые результаты, кажущиеся нам наиболее яркими и интересными.

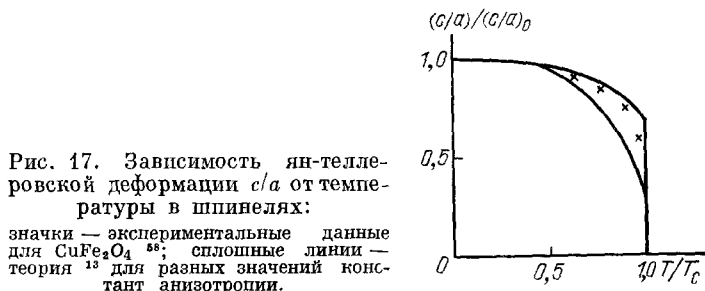
Описание кооперативных ЯТ переходов удобно проводить, пользуясь псевдоспиновым языком: как прямое ЯТ взаимодействие (8), так и обменное (18) дают в терминах псевдоспинов эффективный гамильтониан типа гамильтониана Изинга или Гейзенберга (в некоторых случаях — во внешнем поле). Статистические свойства такой системы хорошо изучены; их можно непосредственно применять для описания орбитального упорядочения в ЯТ системах. При этом встречаются разные случаи, которые мы рассмотрим в следующих разделах.

а) Ферродисторсионное упорядочение (кристаллы со структурой шпинели)

В кристаллах со структурой шпинели, содержащих ЯТ ионы, орбитальное упорядочение, как правило, оказывается «ферромагнитным»: кристаллы становятся тетрагональными без изменения элементарной ячейки. Видимо, наиболее хорошо известный пример — это марганцевые ферриты-шпинели, для которых обычно отношение $c/a \approx 1,10 - 1,15$ ². Можно показать, что переход в этом случае при учете ангармонизма является переходом I рода ¹³ (для t_{2g} -ионов это так и в гармоническом случае). На рис. 17 показано сопоставление рассчитанного теоретически и экспериментального хода отношения c/a от температуры для феррита CuFe_2O_4 ^{13,58}.

В ферритах-шпинелях с e_g -ионами обычно орбитальное (структурное) упорядочение происходит при температурах, более высоких, чем магнитное; так, для Mn_3O_4 $T_{\text{ЯТ}} = 1443 \text{ K}$, $T_N = 43 \text{ K}$ ⁵⁹. В шпинелях же, со-

державших t_{2g} -ионы, возможны разные ситуации, о которых уже шла речь в гл. 5: встречаются случаи, когда из-за спин-орбитального взаимодействия орбитальное упорядочение происходит вместе с магнитным, а есть и вещества, где структурный переход за счет КЭЯТ происходит при более



высокой температуре. Интересны свойства системы $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ²: по-видимому, в ней в области концентраций $x \approx 1,2-1,8$ в фазе, уже упорядоченной по S , при дальнейшем уменьшении температуры происходит дополнительное понижение симметрии решетки, сопровождающееся изменением спиновой конфигурации.

б) Антиферродисторсионное упорядочение (кристаллы со структурой перовскита)

Более своеобразной с точки зрения орбитальной структуры является ситуация в перовскитах с e -ионами (KCuF_3 , KCrF_3 , LaMnO_3 , MnF_3 и т. д.). В них реализуется орбитальное упорядочение «антиферро» типа (качественно причины этого обсуждались в гл. 4). При этом на языке псевдоспинов τ такое упорядочение отвечает не обычному, а скошенному антиферромагнетизму (ситуация для обычных спинов довольно редкая). Так, в KCuF_3 при $T = 0$ чередуются состояния с углами (в плоскости (τ^x, τ^z) ; см. рис. 13) $\sim \pm 60^\circ$ ¹⁶; в MnF_3 соответствующие углы составляют 97° ¹³.

В принципе такой «скошенный антиферромагнетизм» может возникнуть непосредственно из билинейного по τ гамильтониана вида (8) или (18): как мы уже говорили, соответствующий обмен по τ является сильно анизотропным и может дать подобную структуру. Действительно, непосредственный расчет¹⁹ с обменным гамильтонианом (18) дал для KCuF_3 структуру, в точности соответствующую экспериментальной (см. рис. 13).

Другой фактор, приводящий к скашиванию псевдоспинов — это учет локальной анизотропии. Анггармонические эффекты приводят к появлению в гамильтониане (точнее, в свободной энергии) членов вида $gt^3 \cos 3\theta$, что дает локальные минимумы энергии, в зависимости от знака g , при углах $\theta = 0, \pm 2\pi/3$ или $\pm \pi/3, \pi$. Антиферромагнитное взаимодействие по τ совместно с анизотропией и может привести к наблюдаемым структурам: например, скошенную структуру для MnF_3 (углы $\theta \approx \pm 97^\circ$) можно представить себе как результат конкуренции взаимодействия между центрами (оно дало бы углы θ , например, $\pm 90^\circ$) и анизотропии (дала бы, скажем, углы $\pm 120^\circ$).

В этом случае с ростом температуры наблюдается интересное явление: структура меняется так, что это соответствует «разгибанию» скошенных τ -подрешеток и приближению углов θ к $\pm \pi/2$; фазовый переход в кубическую модификацию при этом может происходить как переход II рода из чисто «антиферромагнитной» структуры, несмотря на номинальное наличие кубического инварианта $gt^3 \cos 3\theta$ в свободной энергии. Действительно, для двухподрешеточной структуры типа наблюдаемой в MnF_3 и KCuF_3

свободную энергию можно представить в виде

$$F = A\tau^2 + A'\tau^2 \cos 2\theta - c\tau^3 \cos 3\theta + B\tau^4, \quad (24)$$

(τ — орбитальный параметр порядка подрешетки, θ — угол в плоскости (τ^x , τ^z); параметр A' здесь пропорционален взаимодействию ЯТ центров, а c — константе локальной анизотропии.

Минимизация выражения (24) по углу θ дает изменение θ с температурой; при θ , близких к $\pi/2$, $\theta = (\pi/2) - \varphi$, получаем $\varphi = -(3c/4A')\tau$. Подставляя это выражение обратно в (24), находим окончательно

$$F = (A - A')\tau^2 + \left(B - \frac{27}{8} \frac{c^2}{A'}\right)\tau^4, \quad (25)$$

т. е. для двухподрешеточной структуры с чередованием углов θ и $-\theta$ кубичный член в свободной энергии исчезает, но зато перенормируется коэффициент при члене четвертого порядка. Если $B - (27c^2/8A') > 0$, фазовый переход будет переходом II рода, причем в точке перехода углы $\theta = \pm \pi/2$. Аналогичная задача рассматривалась Канамори¹³, который пришел к выводу, что в перовскитах с ЯТ ионами переход всегда II рода. Видно, однако, что при достаточно сильной анизотропии (c^2/A' велико) переход может остаться переходом I рода *). В случае ферродисторсии (предыдущий раздел) компенсации вкладов разных подрешеток нет, и кубичный член в свободной энергии остается; поэтому переход и является переходом I рода. Такова же ситуация и в случае утроения периода, когда $\theta_n = (2\pi/3)n$ (см. следующий раздел).

в) Фазы с утроением периода и несоизмеримые структуры

Помимо относительно простых «ферро» и «антиферро» типов орбитального упорядочения, в системах с КЭЯТ встречаются и случаи более сложных структур. Кроме соединения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, которое упоминалось в гл. 5, известны и довольно детально изучены две системы с орбитальным упорядочением геликоидального типа: CsCuCl_3 и $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$.

CsCuCl_3 — это, по-видимому, единственный диэлектрик, в котором происходит структурный переход с геликоидальными смещениями атомов. ЯТ ионы в нем находятся в центре октаэдров, имеющих общую грань и образующих цепочки вдоль оси c (рис. 18). При $T_c = 423$ К в CsCuCl_3 происходит переход I рода с утроением периода, при котором возникают локальные деформации растяжения октаэдров, причем длинными осями в кристалле последовательно являются все три оси октаэдров, в результате чего возникают геликоидальные смещения с волновым вектором $q = (0, 0, 2\pi/3)$. Переход сопровождается особенностями в электропроводности, диэлектрической проницаемости и в ряде других свойств¹⁷; в низкотемпературной фазе была обнаружена низкочастотная мода колебания с частотой $\omega_0 = 17$ — 18 см⁻¹⁶¹, которую авторы интерпретируют как колебания фазы сверхструктуры.

В образовании наблюдаемой структуры в CsCuCl_3 , по-видимому, важную роль, как и в соединениях, рассмотренных в предыдущем раз-

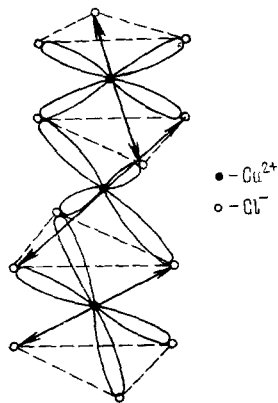


Рис. 18. Орбитальное упорядочение в низкотемпературной фазе CsCuCl_3 .

Изображена цепочка октаэдров CuCl_6 , имеющих общую грань; оси растяжения октаэдров показаны стрелками.

*) Более подробное рассмотрение математически эквивалентной задачи для другой физической системы — системы с волнами зарядовой плотности — см. в⁶⁰.

деле, играет ангармонизм^{62,17}: именно члены $\sim \cos 3\theta$, которые в системах типа MnF_2 давали скашивание подрешеток, в кристалле $CsCuCl_3$ с его квазиодномерной структурой приводят к утроению периода. Само же взаимодействие между центрами вдоль цепочки носит, видимо, «антиферро» характер и дало бы чередование искажений в соседних октаэдрах. Поскольку в исходной решетке $CsCuCl_3$ без искажений (структура $CsNiCl_3$) два октаэдра в элементарной ячейке, такая сверхструктура (как и сам максимум взаимодействия) соответствовала бы $q = 0$; это подтверждается

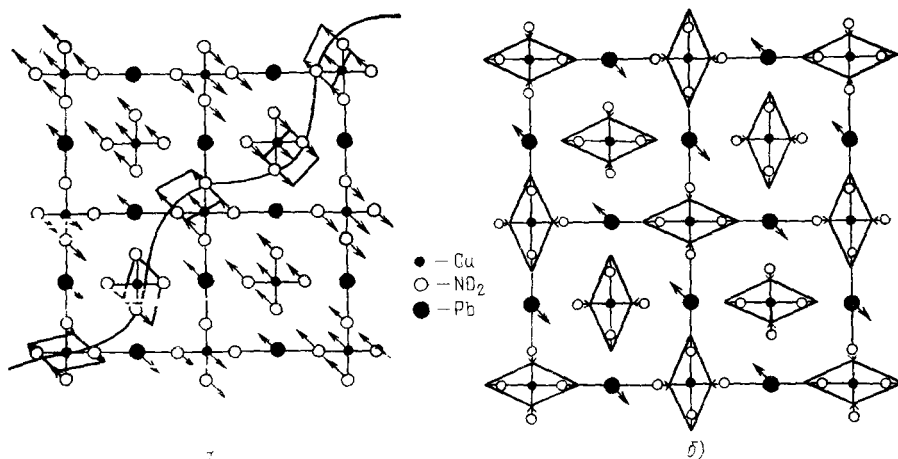


Рис. 19. Орбитальная структура в $K_2PbCu(NO_2)_6$ ¹⁸.

Изображена плоскость (001). а) Несоизмеримая фаза ($q = (0,416; 0,430; 0)$) и б) соизмеримая фаза

результатами по исследованию диффузного рассеяния нейтронов при $T > 423$ К¹⁷, где обнаружен максимум при $q = 0$. Любопытно, что в принципе структуру низкотемпературной фазы можно изменить приложением одноосного давления под определенными углами в базисной плоскости⁶².

Существуют указания, что выше 423 К в $CsCuCl_3$ есть еще два фазовых перехода^{64,65}. Природа их пока неясна; скорее всего, они также вызваны КЭЯТ и промежуточные фазы соответствуют либо несоизмеримой сверхструктуре, либо фазе с чередованием искажений ($q = 0$). Структурные переходы, видимо, аналогичные наблюдаемым в $CsCuCl_3$, обнаружены также в соединениях $CsCrCl_3$, $RbCrCl_3$ с ЯТ поном Cr^{2+} ⁶³.

Примером соединения с КЭЯТ, где есть несоизмеримая структура, является $K_2PbCu(NO_2)_6$ ^{18,66}. В нем при понижении температуры происходят два последовательных перехода, при $T_I = 230$ К и $T_C = 273$ К. Оба перехода являются переходами I рода, хотя нижний, по-видимому, близок к II роду. Рентгеновские и нейтронные исследования показали, что промежуточная фаза обладает несоизмеримой сверхструктурой с волновым вектором $q = (0,416; 0,430; 0)$. Низкотемпературная фаза является соизмеримой с $q = (0,5; 0,5; 0,5)$, и орбитальное упорядочение сходно с наблюдаемым в $KCuF_3$: в базисной плоскости чередуются октаэдры, удлиненные по осям x и y (см. рис. 19, а). На псевдоспиновом языке эта фаза также соответствует скошенному антиферромагнетизму, с углами подрешеток $\pm 2\pi/3$; несоизмеримая же фаза (рис. 19, б) описывается как структура типа «веера»⁶⁶: вектор τ непрерывно меняется от $+2\pi/3$ до $-2\pi/3$. Реально, по-видимому, вследствие ангармонизма такая сверхструктура должна быть неоднородной; соизмеримые домены с $\theta \approx \pm 2\pi/3$ будут разделены

сравнительно узкими «стенками», в которых быстро проходятся промежуточные направления τ ⁶⁷.

В соединении того же класса $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ происходят даже не два, а три последовательных перехода ⁶⁸ при $T_c = 112\text{--}114^\circ\text{C}$, $23\text{--}34^\circ\text{C}$, $-2\text{--}+12^\circ\text{C}$ (указаны интервалы гистерезиса). При этом волновой вектор сверхструктуры принимает при понижении температуры значения соответственно $q = (0,5, 0,5, 0)$, $(0,5, 0,5, 0,25\text{--}0,2)$ и $(0,5, 0,5, 0,5)$; средняя фаза характеризуется некоторой неопределенностью сверхструктуры и, по мнению авторов ⁶⁸, является скорее всего несоизмеримой.

В целом следует сказать, что среди кристаллов с КЭЯТ наблюдается большое разнообразие структурных фазовых переходов, перекрывающих практически все типы таких переходов, наблюдаемые вообще в диэлектриках ⁶⁹. Специфика же их, связанная с тем, что четко известна микроскопическая природа перехода, делает эти вещества весьма перспективными объектами для изучения общих закономерностей структурных фазовых переходов.

7. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ СИСТЕМ

а) Изменение орбитальной структуры и обменное взаимодействие

Как было показано в гл. 4, характер обменного взаимодействия в магнетиках с ЯТ ионами существенно зависит от вида орбитального упорядочения. Соответственно изменение орбитальной структуры, в частности при изменении температуры, должно сказаться и на обменном взаимодействии (другой механизм температурной зависимости обменных интегралов обсуждается в следующем разделе). Модификацию обмена можно проанализировать, исходя из гамильтониана вида (17) (в конкретных системах — существенно более сложного, но такого же по структуре, см., например, (18)). Разделяя спиновые и орбитальные степени свободы, можно получить спиновый обмен, заменив в (17) псевдоспиновые операторы на их средние значения (корреляционные функции):

$$J_S = J_1 + 4J_2\langle\tau_i\tau_j\rangle. \quad (26)$$

Конкретный характер изменения J_S с температурой зависит от деталей орбитального упорядочения; в общем случае ясно только, что соответствующее изменение наиболее сильно в окрестности структурного перехода, однако в целом является довольно медленным (корреляционные функции τ -переменных при $T > T_{ЯТ}$ спадают как $T_{ЯТ}/T$). Мы обсудим здесь только качественно возможный характер обмена в неупорядоченной фазе.

Даже при температурах, больших температуры кооперативного ЯТ упорядочения, ЭЯТ продолжает сказываться на физических свойствах соответствующих веществ. При этом возможны разные предельные ситуации. Возможно, что в высокотемпературной фазе существуют локальные искажения вблизи ЯТ центров, но они хаотически распределены в кристалле (и флуктуируют во времени). Другой предельный случай соответствует отсутствию искажений в неупорядоченной фазе. В первом случае кооперативный ЯТ переход является переходом порядок — беспорядок, а во втором — переходом типа смещения. С точки зрения статических

свойств эти картины по существу не отличаются, различия могут проявиться в основном в динамических характеристиках. Обменное взаимодействие в обоих случаях определяется корреляционными функциями $\langle \tau_i \tau_j \rangle$. Если корреляции между центрами отсутствуют, даже хотя локальные искажения и сохраняются, то обменное взаимодействие оказывается антиферромагнитным. Однако, если корреляции сохраняются и, в частности, имеют тот же характер, что, скажем, в базисной плоскости в перовскитах типа KCuF_3 (рис. 20), обмен может оказаться ферромагнитным (несмотря на то, что низкотемпературная фаза была антиферромагнитной). Подобная аргументация была выдвинута Гуденафом² для объяснения ферромагнитного знака температуры Кюри — Вейсса в высокотемпературной восприимчивости LaMnO_3 и родственных соединений. При достаточно высоких температурах, однако, такие динамические корреляции должны исчезнуть, и, в соответствии с (17), обмен должен стать антиферромагнитным.

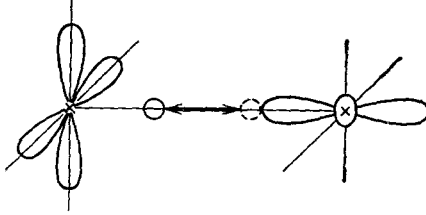


Рис. 20. Схема, поясняющая возможность ферромагнитных корреляций соседних центров за счет динамического эффекта Яна — Теллера.

При медленных колебаниях аниона между ян-теллеровскими центрами на них стабилизируются ортогональные орбитали (см. рис. 11, б). Показаны занятые орбитали, когда анион близок к левому ЯТ-центру; в противоположной фазе колебания орбитали меняются местами.

б) Подавление обменного взаимодействия за счет эффекта Яна — Теллера

Помимо изменения эффективных обменных интегралов вследствие модификации орбитальной структуры с температурой, в ЯТ магнетиках существует еще один механизм, преобразующий обменное взаимодействие и приводящий к его температурной зависимости, обычно намного более заметной, чем за счет указанного выше фактора. Этот механизм в отличие от рассмотренного в п. а) слабо связан с межцентровыми корреляциями и по существу является одночастичным. Природа его близка к хорошо известному в теории ЭЯТ подавлению недиагональных матричных элементов (см. гл. 3). Взаимодействие вырожденных электронных состояний с фононами, в особенности с фононной модой, снимающей вырождение, приводит к зависимости от температуры перенормировке коэффициентов в эффективном обменном гамильтониане, т. е. к сильной зависимости обмена от температуры, специфической именно для ЯТ ионов.

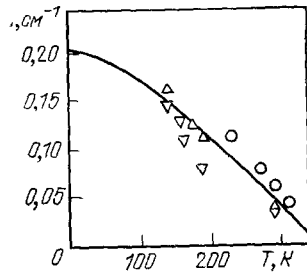


Рис. 21. Зависимость обменных интегралов в $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от температуры по данным ЭПР. Δ — по 71, \circ — по 72.

К настоящему времени накопился уже большой экспериментальный материал по температурной зависимости обменных интегралов в магнетиках с ЯТ-ионами, в особенности с ионами Cu^{2+} (см. 70 и имеющиеся там ссылки). Наиболее примечательным в этом отношении является гейзенберговский ферромагнетик $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором ионы Cu^{2+} образуют о. п. к. решетку. Согласно данным ЭПР^{71,72} обменный интеграл для ближайших соседей уменьшается примерно в 5 раз при повышении температуры от 77 до 300 К (рис. 21); к аналогичным результатам приводит и исследование ЯМР⁷³. Заметная температурная зависимость J наблюдается

(по обменному сужению линий ЭПР) и в слоистых соединениях с ферромагнитными плоскостями, образуемыми ионами Cu^{2+} , таких, как K_2CuF_4 ⁷⁴, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ⁷⁵, а также в некоторых других соединениях меди⁷⁰. При объяснении этого эффекта обычно используется механизм фононной модуляции обменного взаимодействия⁷⁰, сводящийся фактически к увеличению расстояния между магнитными ионами за счет теплового расширения. Такой механизм действительно играет некоторую роль в формировании температурной зависимости обменных интегралов и скорее всего является определяющим для соединений, содержащих ионы без орбитального вырождения, например Mn^{2+} . Однако для ЯТ систем он, по-видимому, недостаточен. Так, для $\text{K}_2\text{CuFCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вблизи комнатной температуры $\Delta J/J \approx 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, тогда как тепловое расширение для него составляет $\Delta l/l \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^{72,75}.

В ЯТ магнетиках, однако, существует другой, специфический механизм, приводящий к модификации и к температурной зависимости обмена^{75,76}. Пояснить его проще всего на псевдоспиновом языке, использованном выше в гл. 2, 3. Рассмотрим для простоты систему с двукратным вырождением, взаимодействующую с невырожденной фононной модой (считаем пока фононы локальными)

$$H_{\text{int}} = \sum_{i,k} g_{ik} \tau_i^x (b_k^* + b_{-k}). \quad (27)$$

Как известно (см.¹ и гл. 3), в результате такого взаимодействия новые состояния оказываются смешанными электрон-фононными (или псевдоспин-фононными), и следствием этого является уменьшение недиагональных матричных элементов различных операторов (см. (6)). В частности, недиагональным оператором является оператор τ^x : он приобретает экспоненциальный множитель $\tau^x \rightarrow e^{-E_{\text{ЯТ}}/\hbar\omega} \tau^x$, ω — характерная фононная частота. Соответствующие факторы подавления при этом зависят от температуры, сильно падая (как $e^{-E_{\text{ЯТ}}T/(\hbar\omega)^2}$) при $T \gg \omega$. Если вспомнить, что полный обменный гамильтониан в вырожденном случае содержит и операторы τ^z и τ^x (см. (18)), то ясно, что при учете взаимодействия с решеткой его «недиагональная» часть (члены, содержащие τ^x) будет модифицирована и начнет зависеть от температуры. Иначе говоря, в полном гамильтониане, который можно записать в виде

$$H_{ij} = \left(\frac{1}{2} + 2S_i S_j \right) (J_0 + J_{zz} \tau_i^z \tau_j^z + J_{zx} \tau_i^z \tau_j^x + J_{xx} \tau_i^x \tau_j^x), \quad (28)$$

обменные константы J_0 и J_{zz} не перенормируются, а J_{zx} и J_{xx} приобретут малые множители.

Полное рассмотрение этой задачи, проведенное, не начиная прямо с псевдоспинового представления, а при использовании исходной вырожденной модели Хаббарда (16) с добавлением соответствующего электрон-фононного взаимодействия, приводит именно к такому результату^{76*}). Для локальных фононов получаем при этом

$$J_{zx} \rightarrow \exp \left(-2\zeta^2 \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \right) J_{zx}, \quad J_{xx} \rightarrow \exp \left(-4\zeta^2 \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \right) J_{xx}, \quad (29)$$

* Отметим, что в отличие от невырожденной модели Хаббарда, где взаимодействие с фононами существенно меняет обмен только при $\omega > U$ ⁷⁶⁻⁷⁸, здесь эффект есть и при малых ω . Это связано с тем, что при наличии вырождения перестройка фононной подсистемы, приводящая к появлению факторов подавления, происходит не только в промежуточном состоянии, как в невырожденном случае, но и в случаях, когда сами начальное и конечное состояние в обмене отличаются друг от друга; эта ситуация и описывается операторами τ^x , меняющими орбитальную конфигурацию иона.

что соответствует приведенным выше соображениям; здесь $\zeta = g^2/(\hbar\omega)^2 = E_{\text{ЯТ}}/\hbar\omega$. При учете дисперсии фононов и электрон-фононного взаимодействия возникают некоторые усложнения⁷⁶; они, однако, не меняют общей качественной картины, и мы на них здесь останавливаться не будем.

В реальных случаях чаще встречается ситуация, когда вырожденные электронные состояния взаимодействуют с вырожденными же фононами; взаимодействие тогда имеет вид (5), и в результате подавляются не только операторы τ^x (являющиеся недиагональными относительно взаимодействия $\tau^x Q_3$), но и τ^z (недиагональные относительно взаимодействия $\tau^x Q_2$). Соответствующие факторы подавления рассчитаны численно (см., например,⁹); качественно они ведут себя примерно так же, как и при взаимодействии с невырожденной модой (29), отличаясь только численным коэффициентом в показателе экспоненты. В результате в таких системах будет экспоненциально уменьшаться вся часть взаимодействия, зависящая от операторов τ .

Из выражений типа (29) видно, что редукция обмена будет особенно сильной при $T \gg \hbar\omega_D$ в случае, когда $E_{\text{ЯТ}} > \hbar\omega$. Анализируя структуру обменного гамильтониана (18), можно также увидеть следующее. В общей форме обмен содержит большой антиферромагнитный вклад $\sim t^2/U$, не зависящий от орбитальной структуры, и члены, в которые входят операторы τ ; только эти члены и уменьшаются с температурой. При этом ясно, что если суммарный обмен для данной пары ионов антиферромагнитен, то изменение его с температурой будет не очень велико, порядка единицы (члены, содержащие τ , уменьшаются, но постоянный вклад сохранится). Эффект может быть значительно сильнее, если орбитальная структура основного состояния такова, что в ведущем порядке по t/U члены, содержащие τ , полностью компенсируют постоянный член в обменном интеграле, так что итоговый обмен остается относительно слабым ферромагнитным. Именно такова ситуация в $\text{K}_2\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2CuF_4 и в базисной плоскости KCuF_3 . В этом случае уменьшение членов, содержащих τ , в обмене приводит к «разбалансу», и ферромагнитный обмен будет заметно падать (здесь по существу проявляется отмечавшаяся выше тенденция к восстановлению сильного антиферромагнитного обмена при высоких температурах, когда все орбитали заполнены равновероятно^{*}). И действительно, наиболее заметное изменение обменного взаимодействия с температурой наблюдается, как правило, именно в тех соединениях с ЯТ-ионами, обмен в которых преимущественно ферромагнитен.

До сих пор мы говорили о модификации обмена в веществах с e_d -ионами. В соединениях с t_{2g} -ионами ситуация в принципе сходная, хотя имеются и существенные отличия. Для случая, когда основным является взаимодействие t_{2g} -электронов с E_g -колебаниями (t - E -задача, тетрагональные и орторомбические искажения), диагональные операторы $((I^z)^2 - 2/3)$ и $((I^x)^2 - (I^y)^2)$ не подавляются, а уменьшаются операторы $(I^x I^y + I^y I^x)$; $(I^y I^z + I^z I^y)$, $(I^z I^x + I^x I^z)$, также входящие в обменный гамильтониан. При взаимодействии с тригональными колебаниями ситуация обратная. Более существенно, однако, что в обоих этих случаях экспоненциально подавляется сам оператор орбитального момента \mathbf{l} и соответственно спин-орбитальное взаимодействие⁹. Таким образом, как отмечалось в гл. 5, спин-орбитальное взаимодействие навязывает свой характер упорядочения и противодействует ян-теллеровскому; в свою

^{*}) Отметим, что, таким образом, за счет рассмотренного эффекта знак обменного взаимодействия может измениться при изменении температуры; это дает новый механизм инверсии обмена, отличный от обычного механизма Киттеля⁷⁹, связанного с тепловым расширением (см. также⁴⁸).

очередь ЭЯТ ослабляет спин-орбитальное взаимодействие (аналогичная ситуация в редкоземельных соединениях обсуждалась в ⁶). Совместное действие всех этих факторов детально не рассмотрено; качественно ясно, что в случаях, когда доминирует ЭЯТ, температурная зависимость обменного взаимодействия может быть более существенна, чем когда упорядочение связано со спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку, однако, в t_{2g} -системах обмен, как правило, остается антиферромагнитным (т. е. очень редко орбитальные члены компенсируют постоянный антиферромагнитный вклад в обмен), влияние температуры в этих соединениях должно быть выражено менее ярко, чем в системах с e_g -ионами.

В заключение этой главы следует сказать, что по существу разделение двух механизмов температурной зависимости обменных интегралов в ЯТ системах (п. а) и б)) — вещь в некоторой степени условная. Вибронное («поляронное») подавление обмена, рассмотренное выше, как мы видим, можно отнести не к обменному интегралу $J \rightarrow \tilde{J}(T)$, а к средним от недиагональных операторов $\tau^x (\langle \tau^x \rangle \rightarrow \exp(-\xi^2 \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}) \langle \tau^x \rangle)$. С этой точки зрения и результаты раздела б) можно трактовать как эффективное ослабление орбитальных корреляций $\langle \tau_i \tau_j \rangle \approx \langle \tau_i \rangle \langle \tau_j \rangle$, аналогично п. а) (при учете дисперсии фононов такое расщепление не всегда годится, но общая идеология остается в силе). Фактически можно сказать, что механизм, рассмотренный в п. а), связан с изменением орбитального упорядочения в приближении самосогласованного поля, тогда как результаты п. б) сводятся к учету влияния флуктуаций в электрон-фононной (или псевдоспин-фононной) системе.

8. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ СИСТЕМЫ

В предыдущих разделах было показано, что в магнетиках, содержащих ионы с орбитально вырожденным основным состоянием, орбитальная структура и магнитный порядок оказываются зависящими друг от друга. Подобная взаимосвязь приводит (см. гл. 4) к весьма нетривиальным орбитальным и магнитным структурам, наблюдавшимся на эксперименте.

Наличие двух параметров порядка, спинового и орбитального, может существенно повлиять на поведение веществ в магнитном поле. Воздействуя тем или иным способом на заполнение орбиталей, например, прикладывая давление, можно перестроить спиновую систему. С другой стороны, магнитное поле, действующее на спины, одновременно влияет и на орбитальную структуру, а при этом меняются и параметры спин-системы. В результате зависимость момента от магнитного поля становится нелинейной даже при изотропном обменном взаимодействии вида $S_i S_j$, что отличает ЯТ системы от обычных гейзенберговских магнетиков. При росте магнитного поля оказываются возможными и скачкообразные переходы между различными типами магнитных и соответственно орбитальных структур. Это фактически означает возможность метамагнетизма (т. е. сильно нелинейного, вплоть до скачкообразного изменения магнитного момента с полем) в случае изотропного обменного взаимодействия ¹⁰². Обычно метамагнетизм рассматривают как следствие сильной анизотропии обменного взаимодействия ⁸⁰⁻⁸². В изотропном случае метамагнитное поведение может проявляться в системах с обменным взаимодействием, включающим биквадратные по спину члены ^{48, 49} или в моделях близкой природы таких, например, как в работе ⁸³, где учет спин-решеточного взаимодействия в цепочке классических спинов приводит к биквадратным членам в спиновом гамильтониане. В ЯТ магнетиках метамагнетизм ока-

зывается возможным даже при $S = 1/2$, когда биквадратные члены и члены более высокого порядка отсутствуют.

Механизм возникновения нелинейности и метамagnetного поведения в этом случае легко понять¹⁰² на простой модели с гамильтонианом (17), рассмотренной в гл. 4. Ясно, что полный «орбитальный» обмен J_τ равен

$$J_\tau = J_2 + 4J_3 \langle S_i S_j \rangle, \quad (30)$$

т. е. зависит от спиновой корреляционной функции. Магнитное поле H меняет спиновую структуру и тем самым влияет на J_τ . Например, при $J_3 > J_2 > 0$ основное состояние антиферромагнитно по спину, $\langle S_0 S_1 \rangle = -1/4$, и при этом $J_\tau = J_2 - J_3 < 0$, т. е. реализуется орбитально ферромагнитное состояние. С ростом поля из-за скашивания спинов значение корреляционной функции $\langle S_0 S_1 \rangle$ растет, и, начиная с некоторых полей (когда $\langle S_0 S_1 \rangle > J_2/4J_3$) J_τ изменит знак, т. е. τ -упорядочение сместится на антиферромагнитное. В свою очередь истинный спиновый обмен равен (см. (20))

$$J_S = J_1 + 4J_3 \langle \tau_i \tau_j \rangle,$$

и изменение с полем орбитальной структуры, характеризуемой $\langle \tau_i \tau_j \rangle$, приводит к зависимости J_S от магнитного поля, т. е. к нелинейному ходу намагниченности с полем. В частности, в конкретном примере, рассмотренном выше, переход от «ферро» к «антиферро» τ -упорядочению ведет к уменьшению J_S с полем (корреляционная функция $\langle \tau_i \tau_j \rangle$ становится отрицательной), что и вызывает метамagnetизм.

Проиллюстрируем приведенные выше соображения на примере конкретной системы⁸⁴, описанной в гл. 4, — структуры перовскита, в которой ионы с одним электроном или дыркой на двукратно вырожденном e_g -уровне образуют простую кубическую решетку. Напомним, что основному состоянию такой системы при $H = 0$ будет отвечать магнитная структура, состоящая из ферромагнитных плоскостей, перпендикулярных какой-либо из осей, скажем, оси z , связанных антиферромагнитно; для орбитальной структуры характерно чередование орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ (см. рис. 13).

Естественно, что при изменении спиновой структуры под действием магнитного поля минимуму энергии будет отвечать уже другая орбитальная конфигурация, но при этом становятся другими и параметры эффективного спинового гамильтониана, и в магнитном поле система будет вести себя уже не так, как если бы она описывалась моделью Гейзенберга с постоянными коэффициентами. В случае, когда магнитное поле H параллельно оси z и отсутствует анизотропия обменного взаимодействия, соответствующая задача рассмотрена в работе⁸⁴. При $H \rightarrow 0$ спины выстраиваются перпендикулярно \mathbf{H} , а при росте поля начнут постепенно скашиваться, образуя с \mathbf{H} угол, значение которого определяется из минимума энергии. При этом эффективные обменные интегралы в плоскости (x, y) и по оси z меняются так, как это показано на рис. 22, а, б. Видно, что возможна, вообще говоря, скачкообразная смена знака спинового взаимодействия от ферромагнитного к антиферромагнитному, и, следовательно, в некотором поле слоистая спиновая структура превращается в обычный двухподрешеточный антиферромагнетик (со скошенными, конечно, благодаря действию магнитного поля подрешетками).

Качественно возможность появления двухподрешеточной антиферромагнитной структуры легко понять. Как уже говорилось, в системах типа KCuF_3 при $H = 0$ чередуются занятые орбитали $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ (рис. 13), поэтому в плоскости (x, y) перекрывание занятых орбиталей между собой равно нулю и перекрываются только занятые орбитали с пустыми, что

дает ферромагнитный обмен $\sim t^2 J_H / U^2$. Под действием магнитного поля наряду со спиновой меняется и орбитальная структура, причем появляется перекрытие по осям x и y между модифицированными занятыми орбиталями. В результате под действием магнитного поля в системе появляется «антиферромагнитная жесткость» в направлениях, перпендикулярных \mathbf{H} . Заметим, что для этого достаточно еще сравнительно слабого изменения орбитальной и соответственно, кристаллической структуры.

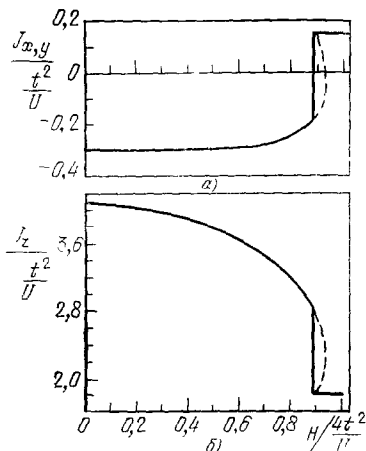


Рис. 22. Зависимость обменных интегралов от магнитного поля в системах типа перовскитов с ян-теллеровскими ионами ⁸⁴.

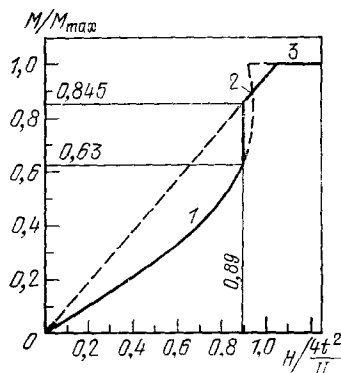


Рис. 23. Зависимость магнитного момента от поля в перовскитах с e_g -ионами.

$J_H/U = 0,1$; 1 — слоистая спиновая структура; 2 — двухподрешеточный антиферромагнетик; 3 — ферромагнетик.

При дальнейшем росте поля угол между подрешетками постепенно уменьшается, пока при некотором значении поля система не достигнет намагниченности насыщения. На рис. 23 изображено поведение магнитного момента рассмотренной системы при росте поля; оно близко к тому, которое наблюдается в типичных метамagnetиках.

В приведенном выше описании мы предполагали g -факторы постоянными. Однако если учесть возможность виртуальных переходов на более высоко лежащие уровни, для которых существенно спин-орбитальное взаимодействие, то g -факторы даже в случае e_g -состояний оказываются зависящими от заполнения орбиталей. Следовательно, и g -факторы могут меняться при изменении магнитного поля. Соответствующее взаимодействие описывается членами, пропорциональными $S^z \tau^z H$ на i -м узле. Его учет не меняет качественной картины, описанной выше, но приводит к некоторым численным поправкам ⁸⁴.

Отметим, однако, что рассмотренные выше особенности поведения системы, описываемой суперобменным гамильтонианом, могут реализоваться только при полях $H/g\mu_B \sim t^2/U$. При температуре перехода $T_c \sim 100$ К ($T_c \sim t^2/U$) характерные поля будут $\sim 10^6$ Э ($\mu_B = 0,67 \cdot 10^{-4}$ град/Э), т. е. для обычных соединений переходных металлов необходимы поля, лежащие за пределами экспериментальных возможностей. Можно надеяться, что при $T \neq 0$ (в частности, при $T \sim T_N$) понадобятся существенно меньшие поля, а картина принципиально не изменится. При реально достижимых полях можно было бы наблюдать эффекты, связанные с нелинейной зависимостью магнитного момента от поля. Впрочем, если суперобмен осуществляется не через один,

а через два и более промежуточных иона, то характерные критические температуры и соответственно поля будут существенно меньше. Именно такой случай, по-видимому, имеет место для граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с ионами Mn^{3+} в октаэдрических междоузлиях, которые образуют ОЦК-решетку. В этом веществе имеются указания на кооперативный ЯТ переход при температуре ~ 400 К⁸⁵. Магнитная структура его, определенная нейтронографически⁸⁶, является весьма специфичной, не встречающейся обычно в гранатах; очевидно, это также обусловлено кооперативным ЯТ упорядочением. При исследовании этого соединения в магнитном поле было обнаружено метамагнитное поведение⁸⁷ (см. рис. 24). Магнитная анизотропия $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ невелика и вряд ли может объяснить наблюдаемые особенности; возможно, метамагнетизм этого соединения обязан именно механизму, обсуждавшемуся выше.

Специфика поведения ЯТ магнетиков во внешнем поле может существенно сказаться и на термодинамических свойствах соответствующих веществ, в частности на виде фазовой диаграммы. Подробный анализ модели (17) показал⁸⁸, что в плоскости температура — магнитное поле появляются линии фазовых переходов I и II рода, трикритические точки, точки сосуществования нескольких фаз и т. д. (см. рис. 25). Переход I рода с полем при низких температурах — это метамагнитный переход, обсуждавшийся ранее; интересно, что переходы

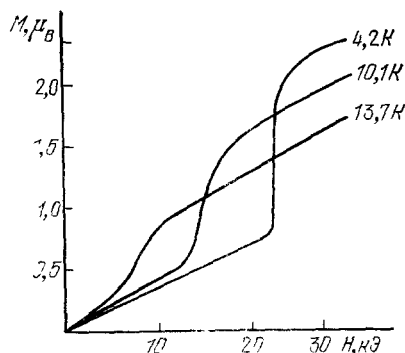


Рис. 24. Метамагнитное поведение граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с ян-теллеровским ионом Mn^{3+} ⁸⁷.

Приведены изотермы намагниченности для направления поля по оси [111]. $T_N = 13,85$ К.

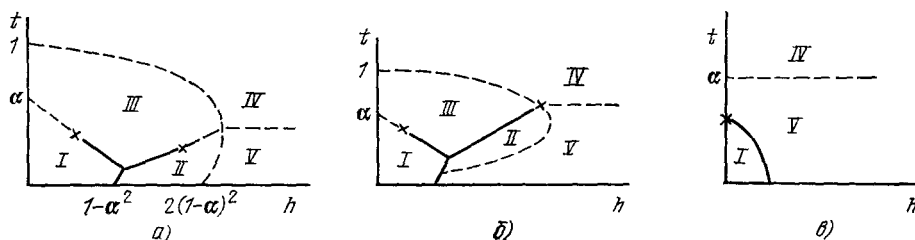


Рис. 25. Фазовая диаграмма двухспиновой модели Гейзенберга (17) при разных значениях параметра $\alpha = J_3/J_1$ ⁸⁸.

$J_2 = 0$, $t = T/2zJ_1$, $h = H/2\sqrt{2}zJ_1$, z — число ближайших соседей а) $0 < \alpha < 1/12$, б) $1/3 < \alpha < 1$, в) $\alpha > 1$. Переходы I рода показаны сплошными линиями, переходы II рода — штриховыми, X — трикритические точки. I — фаза, ферромагнитная по τ и антиферромагнитная по S , II — фаза, антиферромагнитная по τ и S , III — фаза, парамагнитная по τ и антиферромагнитная по S , IV — фаза, парамагнитная по τ и S , V — фаза, антиферромагнитная по τ и парамагнитная по S .

остаются переходами I рода и выше тройной точки на диаграмме. Дополнительное обсуждение общих теоретических моделей подобного типа дается также в гл. 10.

До сих пор мы обсуждали воздействие на ЯТ магнетики магнитного поля. Возможны и другие способы влияния на орбитальную и спиновую структуру этих веществ. Так, действие одноосного давления P приводит к появлению в гамильтониане членов типа $A\tau^2P$, т. е. одноосное давление для τ -системы аналогично магнитному полю для спиновой системы.

Изменение орбитальной структуры под действием одноосного сжатия может в принципе привести к модификации спинового упорядочения; однако в веществах с кубической симметричной фазой (шпинели, перовскиты) основным эффектом будет просто переориентация оси искажения (выделение одного типа доменов) при сохранении характера орбитального и магнитного упорядочения. Ситуация может быть не столь тривиальной в кристаллах с более низкой исходной симметрией (см. ⁶² и п. в) гл. 6).

Выше мы рассматривали ЯТ магнетики с замороженным орбитальным моментом (e_g -ионы); в случае же t_{2g} -ионов существует, помимо обсуждавшегося выше косвенного, и прямое действие магнитного поля на орбитальный момент l , т. е. на орбитальную структуру. Линейная связь l с полем H возникает и через спин-орбитальное взаимодействие. Соответственно при спин-орбитальном механизме упорядочения (см. гл. 5) ориентация спинов магнитным полем влечет за собой определенную ориентацию возникающих искажений решетки, т. е. в простейших случаях опять приводит к монодоменизации образца. Фактически соответствующие явления тесно связаны с проблемой магнитной анизотропии в соединениях с t_{2g} -ионами, обсуждавшейся в гл. 5.

В случае же, когда упорядочение в системах с t_{2g} -ионами идет по ЯТ каналу и основным состоянием оказывается орбитальный синглет с замороженным моментом, ситуация несколько сложнее. Прежде всего магнитное поле, меняя спиновую структуру, может сдвинуть «баланс» между ян-теллеровской и спин-орбитальной энергией. Так, в шпинелях с яфет-киттельевским треугольным спиновым упорядочением тетрагональное искажение с заполнением состояний с моментом $l = \pm 1$ невыгодно, и, действительно, например, в NiCr_2O_4 упорядочение связано с эффектом ЯТ ($c/a = 1$, $l^z = 0$). Магнитное поле же, выстраивая спины параллельно, может в принципе сделать выгодной структуру с $l^z = \pm 1$ (спин-орбитальное упорядочение, $c/a < 1$). Видимо, такова природа дополнительного перехода по температуре в фазу с $c/a < 1$ в $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_2\text{O}_4$ ²; было бы интересно исследовать влияние на этот переход магнитного поля.

9. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРБИТАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Влияние орбитального упорядочения на магнитные свойства — основная тема настоящего обзора. В этой главе мы коснемся других, «нематнитных» проявлений КЭЯТ, широко исследуемых экспериментально и служащих основой для определения орбитальной структуры упорядоченной фазы. Этим вопросам посвящена уже обширная литература (см., например, обзоры ¹, ⁸, ⁶⁹); здесь мы обсудим их только кратко. Для конкретности будем иллюстрировать разные методы преимущественно на одном примере — на нетривиальной орбитальной структуре K_2CuF_4 (см. гл. 4).

Прежде всего, симметрию и характер искажения низкотемпературной фазы кристаллов позволяют определить прямые методы (рентгеновские, нейтронные). Из этих данных можно непосредственно найти и орбитальное заполнение. Так, для e_g -ионов деформация октаэдра вблизи ЯТ иона определяет угол θ в плоскости (Q_2 , Q_3) или (τ^x , τ^z) ¹³:

$$\text{tg } \theta = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\sqrt{3}(l-s)}{2m-l-s}, \quad (31)$$

где l , m , s — соответственно длинная, средняя и короткая оси октаэдра; формула (31) дает тогда волновую функцию основного состояния $|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |d_{z^2}\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |d_{x^2-y^2}\rangle$ (напомним, что для иона Cu^{2+} , где на

e_g -уровне не электрон, а дырка, углы θ в плоскости (Q_2, Q_3) надо заменить на $\pi - \theta$). Анализ экспериментальных данных показывает, что для типичных e_g -ионов октаэдры обычно оказываются не сплюснутыми, а растянутыми; так всегда обстоит дело для Cu^{2+} и, по-видимому, такова же ситуация в соединениях Mn^{3+} и Cr^{2+} , хотя в этих случаях деформация может содержать существенную орторомбическую компоненту, описываемую Q_2 . Результаты работы ⁹⁰, в которой утверждается, что ионы Mn^{3+} в ортоферритах и манганитах типа LaMnO_3 характеризуются волновой функцией типа $d_{x^2-y^2}$, вызывают серьезное сомнение и, по-видимому, связаны с некорректностями в теоретической трактовке эксперимента. Реально в соединениях Mn^{3+} угол θ лежит в пределах $\pi/2 \leq \theta \leq 2\pi/3$ (в шпинелях $\theta = 2\pi/3$ в MnF_3 $\theta \approx 97^\circ$). Для Cu^{2+} , как правило, угол θ (в плоскости τ) близок к $\pi/3$, т. е. практически дырка занимает орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

Характер орбитального заполнения проявляется также во многих других свойствах кристалла. Он существенно сказывается на спектрах ЭПР и ЯМР, в частности, и на ЯМР диамагнитных анионов (за счет ковалентного примешивания волновых функций катионов). Проявления ЭЯТ в ЭПР хорошо известны ⁵. Пример применения метода ЯМР для анализа орбитальной структуры K_2CuF_4 можно найти в ³⁶.

Мощным средством изучения расщепления термов и структурных переходов является оптическая спектроскопия ^{1,89}. Прежде всего, это непосредственно лигандная спектроскопия, дающая положение электронных энергетических уровней и их изменение при переходе; она широко используется для изучения ЯТ соединений ^{1,92}. Существенную информацию о структурных переходах дает рассеяние света ⁹³. При этом, поскольку при КЭЯТ меняются как электронные, так и решеточные характеристики, переход проявляется и в электронном рамановском рассеянии, и в рассеянии на фононах. Анализ соответствующих данных также позволяет установить тип орбитального упорядочения; примером этого может служить работа ⁹⁴, в котором с помощью рамановского рассеяния в K_2CuF_4 подтверждена структура, установленная непосредственно. Орбитальное упорядочение проявляется и в оптических свойствах, в частности, приводит к дихроизму (соответствующее исследование для K_2CuF_4 см. в ³⁷).

И, наконец, важную информацию дает исследование фононных характеристик, в частности с помощью ультразвуковых измерений. Этот метод особенно эффективен, когда в системе реально происходит структурный фазовый переход, хотя определенную информацию он дает и в самой упорядоченной фазе. Какая мода смягчается вблизи перехода — определяется исходным вырождением и типом деформации при переходе. Так, при деформации с симметрией E_g смягчается модуль упругости $C_{11}-C_{12}$, при T_g -деформации — C_{44} (см. ⁴⁰). При этом температурная зависимость соответствующего модуля (в случае, когда макроскопическая деформация может служить параметром порядка, т. е. для ферроэластических переходов — а большинство кооперативных ЯТ-переходов относится к этому классу) дается выражением ^{40,55}

$$C(T) = C_0 \frac{T - [T_0 + (g^2/a'C_0)]}{T - T_0}, \quad (32)$$

где C_0 — затравочный модуль упругости, T_0 — температура перехода за счет любых механизмов, кроме взаимодействия с однородной деформацией, g — константа взаимодействия с однородной деформацией соответствующей симметрии, $a = a' (T - T_0)$ — коэффициент при квадратичном члене в разложении Ландау свободной энергии.

Интересно, что, воспользовавшись выражением (32), можно оценить из соответствующих экспериментальных данных, какова относительная роль в переходе взаимодействия с однородной деформацией (см. (8)) и всех остальных взаимодействий (включающих ЯТ взаимодействие с коротковолновыми фононами, прямое квадрупольное, обменное взаимо-

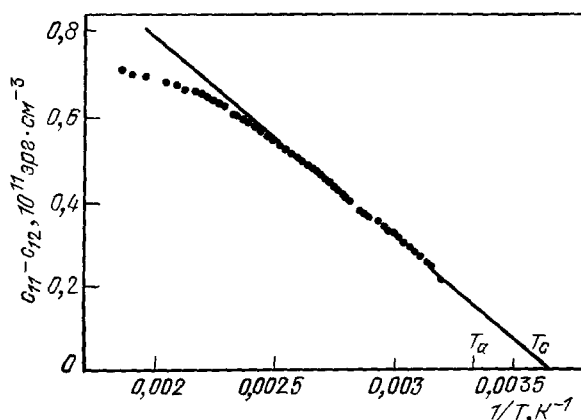


Рис. 26. Смягчение модулей упругости при ян-теллеровском структурном переходе в NiCr_2O_4 III.

T_α — точка перехода I рода.

действие). Так, соответствующий анализ для ЯТ перехода в NiCr_2O_4 показал^{96,111}, что основную роль в этом соединении играет взаимодействие с однородной деформацией (см. рис. 26). Аналогичных данных для перовскитов, где можно ожидать более сильных взаимодействий другого типа, пока нет.

10. НЕКОТОРЫЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

При исследовании КЭЯТ и магнитных свойств веществ с орбитальным вырождением, помимо конкретных вопросов, обсуждавшихся выше, возникает ряд смежных теоретических задач. Эти задачи имеют также и самостоятельный интерес, поэтому ниже мы кратко обсудим некоторые из них.[†]

Ряд проблем возникает при анализе чисто ян-теллеровской системы. При обсуждении структурных переходов за счет КЭЯТ мы фактически пользовались приближением типа приближения самосогласованного поля. При этом флуктуационные эффекты, в частности, выше перехода, почти не обсуждались. В то же время ясно, что в этих системах уже изолированный ЯТ центр обладает существенной спецификой: при достаточно сильном взаимодействии его волновые функции являются вибранными, и в высокотемпературной симметричной фазе может быть необходимо учитывать локальные искажения вблизи ЯТ центров. При этом переход будет иметь характер перехода порядок-беспорядок; если же эти локальные эффекты не учитывать, переход ближе к переходу типа смещения. Реально искажения при $T > T_{\text{ят}}$ являются динамическими, т. е. истинная ситуация лежит между этими двумя предельными случаями. Теоретический анализ роли вибранных эффектов в КЭЯТ приводился в немногих работах (см. ^{91,95,97,47}); этот вопрос недостаточно исследован и экспериментально.

В веществах с КЭЯТ ситуация усложняется сравнительно с другими структурными переходами в случаях, когда вырожденная электронная мода

взаимодействует с вырожденной же фононной. Например, при двукратном вырождении взаимодействие часто имеет вид (4) или (7), т. е. зависит одновременно от операторов τ^x и τ^z . В этих случаях фононные координаты из-за некоммутативности операторов τ^x и τ^z не отделяются при каноническом преобразовании, отвечающем преобразованию сдвига для фононных операторов; в результате возникает сложная динамическая ситуация (аналогично обстоит дело и при псевдовырождении, что часто встречается в РЗ соединениях^{1,89}). Анализу этого случая и возникающих следствий посвящено много работ (см., например, ^{98,101}).

Мы не будем здесь больше останавливаться на вопросах, возникающих в чисто ЯТ ситуации, и перейдем к рассмотрению проблем и некоторых результатов в системах с взаимодействующими спиновой и орбитальной подсистемами. Математической моделью этого случая, как уже говорилось, является вырожденная модель Хаббарда (см. гл. 4). Помимо результатов, обсуждавшихся выше и уже имеющих конкретные приложения, для этой модели получен и ряд дополнительных результатов.

В серии работ^{99,100} изучены, исходя из соображений симметрии, свойства обменного взаимодействия, характерные для орбитального вырождения. В частности, исследована возможность появления фаз с «замороженным» (или сильно уменьшенным) спином, указано на возможность пьезомагнетизма.

В работах¹⁰³⁻¹⁰⁵ рассматривались свойства вырожденной модели Хаббарда при произвольном (в частности, дробном) числе электронов на центр. Это может иметь отношение к ЯТ системам с примесями, а также к веществам, в которых перекрытие d-уровней соседних центров не мало (в качестве примера приводят обычно системы $\text{Fe}_{1-x}\text{CoS}_2$, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, $\text{CoS}_{2-x}\text{Se}_x$ ^{105,106}). В этом случае оказывается, что при изменении заполнения зон орбитальная и магнитная структуры меняются¹⁰³; в частности, можно получить точный результат¹⁰⁷, аналогичный результату Нагаоки для невырожденного случая¹⁰⁸, в соответствии с которым основное состояние вырожденной системы с одним лишним электроном (сверх $n = 1$) оказывается ферромагнитным по спинам и по орбиталям. Для вырожденной модели Хаббарда была также исследована термодинамика при высоких температурах¹⁰⁹. Вообще, практически все результаты, полученные для невырожденной модели Хаббарда, можно обобщить на случай вырождения (хотя это и не всегда сделано). Следует отметить, однако, что по существу во всех работах этого направления рассматривается простейший симметричный вариант модели, когда матричные элементы перехода t_{ij} одинаковы для всех пар ионов i, j и $t^{11} = t^{22}$. Как мы видели выше, однако, в реальных случаях соответствующая анизотропия оказывается весьма существенной, поэтому результаты этих работ вряд ли непосредственно применимы к конкретным системам.

Орбитальное вырождение играет важную роль не только для сильно локализованных электронов, что имеет место в магнитных диэлектриках. Оно может существенно сказываться и в промежуточной области параметров $t \sim U$, в частности, оно может проявляться при моттовском переходе диэлектрик—металл. Этот вопрос практически почти не разработан; по существу он подробно обсуждается только в серии работ¹¹⁰. В них приведен конкретный расчет свойств V_2O_3 как в диэлектрической, так и в металлической фазе; в частности, показано, что ниже перехода диэлектрик—металл в V_2O_3 , наряду с магнитным, реализуется и орбитальное упорядочение «антиферро» типа, и только при его учете удастся правильно описать структуру низкотемпературной фазы. Как отсюда, так и из общих соображений ясно, что в реальных веществах, в частности, в соединениях переходных металлов, испытывающих переходы диэлек-

трик — металл, вырождение электронных уровней должно играть важную роль. Эти вопросы явно заслуживают дальнейшего изучения (некоторые качественные и полуфеноменологические соображения содержатся также в работах ^{112, 113}).

Однако не только при $n \neq 1$ или $t \sim U$ в этих системах возникают теоретические проблемы. Даже в простейшем случае сильной связи и одного электрона на центр здесь ситуация еще не до конца ясна. Как показано в гл. 8, в этом случае задача сводится к «двухспиновой» задаче, когда в каждом узле находятся спины S и τ , с билинейным и четверным взаимодействием и, в ряде случаев, со своеобразной анизотропией. Соответственно, в этих задачах естественно появляются модели типа тех, которые чисто теоретически широко исследуются в проблеме фазовых переходов. Так, двухспиновая модель с гамильтонианом

$$H = \sum_{i,j} (J_1 S_i S_j + J_2 \tau_i \tau_j + J_3 S_i S_j \tau_i \tau_j) \quad (33)$$

в случае, когда переменные S и τ — изинговские, совпадает с моделью Ашкина — Теллера ¹¹⁴, для которой сейчас установлен ряд интересных результатов (см., например, ¹¹⁵). Если же переменные S и τ (или одна из них) — гейзенберговские, ситуация еще сложнее. Для этого случая в работах ^{116, 117} проведен анализ в приближении самосогласованного поля и в приближении постоянной связи; в работе ⁸⁸ исследована фазовая диаграмма этой модели при наличии магнитного поля — $H \sum_i S_i^z$ (см. гл. 8).

Легко также найти точное решение для двухспиновой модели Изинга в магнитном поле в одномерном случае ^{118, 119}, а также для модели (33) в случае одномерной цепочки классических спинов S и τ ¹¹⁸. Точно решена также одномерная гейзенберговская модель типа (33) для симметричного взаимодействия ¹²⁰.

Своеобразие ситуации во всех этих двухспиновых моделях по существу состоит в том, что здесь есть три параметра порядка: S , τ и $\eta = S\tau$ с кинематической связью между ними $S\tau\eta = \text{const}$. В изинговском варианте все эти три параметра эквивалентны, с чем связана возможность сильного вырождения; для гейзенберговских же спинов параметр η неэквивалентен S и τ , что обуславливает определенную специфику этого случая ^{88, 118}.

Еще одна любопытная спиновая модель, естественно возникающая при рассмотрении ЯТ магнетиков — это модель, учитывающая анизотропию обмена для разных пар ионов. Как показано в гл. 4, обмен по τ является разным для пар по осям x , y и z . В простейшем варианте можно имитировать это гамильтонианом вида

$$H = J \left(\sum_{\langle i,j \rangle_x} \tau_i^x \tau_j^x + \sum_{\langle i,j \rangle_y} \tau_i^y \tau_j^y + \sum_{\langle i,j \rangle_z} \tau_i^z \tau_j^z \right), \quad (34)$$

где символ $\langle i, j \rangle_{x,y,z}$ обозначает пары i, j , расположенные по осям x, y и z , соответственно. Хотя взаимодействие в каждой паре является как бы изинговским, в целом симметрия значительно сложнее. Эта «кубическая» модель (34) ¹²¹ имеет много общего с реальным диполь-дипольным взаимодействием, и свойства ее, даже структура основного состояния, неясны: пары по оси z , скажем, хотят выстроить спины по z , $\langle \tau^z \rangle \neq 0$, в то время как соседи по оси x хотят повернуть спины по оси (см. также ¹²²). Ситуацию эту можно имитировать классической моделью — решеткой из магнитных стрелок («компасов»). При этом, в отличие от одномерной системы, свойства двумерной и трехмерной неясны даже качественно. Действительно, в одномерной цепочке такого типа ситуация понятна: все стрелки встанут «нос к хвосту» и упорядочатся по направлению цепочки. Для дву-

мерной же квадратной решетки даже в классическом случае тип упорядочения, т. е. направление стрелок, неясен. Отметим в этой связи, что для системы с чисто диполь-дипольным взаимодействием с помощью неравенства Боголюбова доказана теорема ¹²³ о том, что упорядочение невозможно в трехмерном случае; в одномерном же случае доказательство это не проходит. Ситуация здесь обратная имеющейся в обычных спиновых моделях ¹²⁴, где упорядочение отсутствует в одномерном случае.

Наконец, своеобразными свойствами обладает модель, описывающая орбитальное упорядочение при учете анизотропии по углу θ в плоскости (τ^x, τ^z) . Гамильтониан такой модели можно взять в виде

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} (\tau_i^x \tau_j^x + \tau_i^z \tau_j^z) + H_{\text{аниз}}, \quad H_{\text{аниз}} = g \sum_i \cos 3\theta_i. \quad (35)$$

При $g = 0$ — это модель плоских ротаторов (XY , или здесь XZ -модель, — но можно рассмотреть и взаимодействие гейзенберговского вида); при больших g эта модель сводится к модели Поттса с тремя состояниями на узле (см., например, ¹²⁵). Модель (35) может рассматриваться как квантовое обобщение модели Поттса.

Все эти модели, представляющие самостоятельный теоретический интерес, естественно возникают в теории ЯТ магнетиков, и реальные свойства этих веществ в той или иной форме проявляют отдельные характерные черты каждой из них.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, как мы видели выше, орбитальное вырождение, часто встречающееся в магнитных диэлектриках, весьма существенно сказывается на всем комплексе их свойств, включая магнитные. Это и оправдывает выделение магнетиков с ЯТ ионами в особый класс веществ. Их исследование представляет большой интерес само по себе, благодаря богатству и разнообразию свойств: в них сочетаются эффекты, связанные со структурными перестройками (со всеми особенностями, характерными для структурных фазовых переходов), и нетривиальные магнитные свойства. При этом, как мы видели, анализ особенностей магнитных свойств ЯТ соединений и привлечение соответствующих представлений позволяет несколько по-новому и глубже понять и такие «классические» явления в магнетизме, как магнитная анизотропия и магнитоstriction.

Весьма привлекательным при рассмотрении ЯТ магнетиков, в особенности на основе переходных металлов, является то, что здесь очень хорошо работают наглядные качественные соображения типа представлений о виде орбитальных волновых функций, о соответствующем электростатическом взаимодействии и перекрытии. Как уже отмечалось, по-видимому, эти объекты уникальны в том отношении, что одного только знания химического состава соединения типа входящих в него переходных ионов обычно достаточно для того, чтобы предсказать наличие и характер понижения симметрии и связанные с ним особенности магнитного поведения.

Проявление ЭЯТ в соединениях переходных металлов не исчерпываются вопросами, обсуждавшимися в обзоре. Фактически всегда, когда в системе имеются (или появляются) ЯТ ионы, это приводит к многочисленным физическим следствиям. ЭЯТ сказывается и на проводимости соответствующих веществ (см., например, ¹²⁶), и на резонансных явлениях; специфически сильное для ЯТ ионов взаимодействие с решеткой, по-видимому, ответственно за закрепление доменных стенок, приводящее к фотомангнитному эффекту ¹²⁷ в халькогенидных хромовых шпинелях. Можно привести и еще целый ряд подобных примеров.

Орбитальное вырождение несомненно сказывается и на свойствах металлических систем; помимо уже упоминавшихся в гл. 10 работ отметим здесь соображения Талмейера и Фаликова о возможной роли орбитального упорядочения в переходных металлах¹²⁸. Заметим в этой связи, что расщепление трехкратно вырожденных t_{2g} -состояний лежит в основе теории структурного перехода в соединениях типа V_3Si и Nb_3Sn , предложенной Лаббе и Фриделем¹²⁹. Вообще, зонный эффект ЯТ и связанные с ним структурные переходы в металлах и сплавах — это сейчас довольно большая самостоятельная область исследования (см., например¹³⁰).

Возвращаясь к ЯТ магнитным диэлектрикам, можно сказать, что картина их статических свойств (характер их орбитальной и кристаллической структуры, тип магнитного упорядочения, особенности магнитной анизотропии и магнитострикции и отклика на внешнее магнитное поле) уже достаточно ясна. По-видимому, сейчас на первый план выходит исследование динамических характеристик (с помощью рассеяния нейтронов и рассеяния света, ультразвуковых измерений и т. д.). Именно такие исследования могут выявить новые интересные эффекты в этом своеобразном классе соединений.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

Институт высоких температур АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Gehring G. A., Gehring K. A.— Rept. Progr. Phys., 1975, v. 38, p. 1.
2. Goodenough J. B. Magnetism and Chemical Bond.— N.Y.; Lnd: Interscience, 1963.
3. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag. New Serie, Groupe III, v. 4a, 4b, 1970; v. 12a, 1978; v. 12b, 1980.
4. Oleś A. et al. Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction—Warszawa; Krakow: PWN, 1976.
5. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.— М.: Мир, 1973.— Т. 2.
6. Вехтер Б. Г., Каплан М. Д.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2013.
7. Engleman R. The Jahn — Teller Effect in Molecules and Crystals.— N.Y.; Lnd: Wiley-Interscience, 1973.
8. Sturge M. D.— In: Solid State Physics/Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull.— N.Y.: Academic Press, 1967.— V. 20, p. 91.
9. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Огурцов И. Я.— УФН, 1975, т. 116 с. 605.
10. Bates C. A.— Phys. Rept., 1978, v. 35, p. 187.
11. Jahn H. A., Teller E.— Proc. Roy. Soc. Ser. A., 1937, v. 161, p. 220.
Jahn H. A.— Ibid., 1938, v. 164, p. 117 (перевод в кн.; Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле, М.: Наука, 1970).
12. Иванов М. А., Митрофанов В. Я., Фишман А. Я.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 3023.
13. Kanamori J.— J. Appl. Phys. (Suppl.), 1960, v. 31, p. 148.
14. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 454.
15. Kataoka M., Kanamori J.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 32, p. 113.
16. Hirakawa K., Kurogi Y.— Progr. Theor. Phys. (Suppl.), 1970, No. 46, p. 147.
17. Hirotsu S.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 967.
18. Noda Y., Mori M., Yamada Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 954.
19. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 1429.
20. Kramers H. A.— Physica, 1934, v. 1, p. 182.
21. Anderson P. W. Цит. в⁸ сб.— 1963.— V. 14, p. 99.
22. Anderson P. W.— In: Magnetism/Ed. G. T. Rado, H. Suhl — N.Y.: Academic Press, 1963.— V. 1, p. 25.
23. Nai Li Huang Liu, Orbach R.— AIP Conf. Proc., 1973, v. 10, pt. 2, p. 1238.

24. Hubbard J.—Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, v. 276, p. 238; 1964, v. 277, p. 237; 1964, v. 282, p. 401.
25. Shubin S. P., Vonsovsky S. V.—Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1934, v. 145, p. 159.
26. Van Vleck J. H.—Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 220.
27. Roth L. M.—Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 306.
28. Покровский В. Л., Уймин Г. В.—ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 859.
29. Cyrot M., Lyon-Saen C.—J. de Phys., 1975, t. 36, p. 253.
30. Anderson P. W.—Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 2.
31. Tsukuda N., Okazaki A. J.—Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1088.
32. Еремин М. В., Калинин В. Н.—ФТТ, 1978, т. 20, с. 3546.
33. Кнох К.—J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 991.
34. Khomskii D. I., Kugel K. I.—Sol. State Comm., 1973, v. 13, p. 763.
35. Ito Y., Akimitsu J.—J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 1333.
36. Le Dang Khoi, Veillet P.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 4128.
37. Kleemann W., Farge Y.—J. de Phys., 1975, t. 36, p. 1293.
38. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов.—М.: Мир, 1964.
39. Кугель К. И., Хомский Д. И.—ФТТ, 1973, т. 15, с. 2230.
40. Lüthi B., Rehwal W.—Цит. в ⁸⁹ сб.—Р. 131.
41. de Gennes P. G.—Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 141.
42. McGuire T. R., Greenwald S. W.—In: Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. V. 3; Magnetic and Optical Properties, Pt. 1/Ed. M. Desirant, J. L. Michiels.—Lnd; N.Y.: Academic Press, 1960.—Р. 50.
43. Bertaun E. F., Forrat F., Dulac J.—C.R., 1959, t. 249, p. 726.
44. Le Dang Khoi, Veillet P., Walker P. J.—J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 4693.
45. Schröder G., Thomas H.—Zs. Phys. Ser. B, 1976, Bd 25, S. 369.
46. Sivardiere J., Berker A. N., Wortis M.—Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 343.
47. Brühl S.—Zs. Phys. Ser. B, 1979, Bd 35, S. 287; 1980, Bd 137, S. 231.
48. Матвеев В. М.—ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1626; ФТТ 1974, т. 16, с. 1635.
49. Нараев Э. Л.—УФН, 1982, т. 136, с. 61.
50. Lacroix C.—J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 5125.
51. Kino Y., Miyahara S.—J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 2732.
52. Wold A. et al.—J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1085.
53. Wong P. Z. et al.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1974.
54. Elliott R., Thorpe M.—J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 802.
55. Melcher R. L.—In: Physical Acoustics/Ed. W. P. Mason, P. N. Thurston.—N.Y.: Academic Press, 1976.—V. 12, p. 1.
56. Thomas H.—In: Electron-Phonon Interactions and Phase Transitions/Ed. T. Riste.—N.Y.: Plenum Press, 1977.—Р. 245.
57. Wolf W. P.—J. de Phys., 1971, t. 32, p. C1-26.
58. Ohnishi H., Teranishi T., Miyahara S.—J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 106.
59. Irani K. S., Sinha A. P. B., Biswas A. B.—Proc. Roy. Soc., 1958, v. 81, p. 270.
60. Bulaevskii L. N., Buzdin A. I., Khomskii D. I.—Sol. State Comm., 1980, v. 35, p. 101.
61. Волков А. А. и др.—Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 107.
62. Хомский Д. И.—Ibid., 1977, т. 25, с. 579.
63. Perez-Mato J. M., Manez J. L., Tello M. J.—J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 2665.
64. Fernandes J. et al.—Mat. Res. Bull., 1976, v. 11, p. 1161.
65. Vasudevan S., Shaikh A. M., Rao C. N. R.—Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 70, p. 44.
66. Yamada Y.—Цит. в ⁵⁶ сб.—Р. 370.
67. McMillan W. L.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 2042; 1976, v. 14, p. 1496.
68. Mori M., Noda Y., Yamada Y.—Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 735.
69. Structural Phase Transitions I./Ed. K. A. Müller, H. Thomas.—Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
70. Zaspel C. E., Drumheller J. E.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 1771.
71. Kennedy T. A., Sung Ho Choh, Seidel G.—Ibid., 1970, v. 2, p. 3645.
72. Okuda T., Date M.—J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, p. 308.
73. Clément S.—J. Phys. Ser. C, 1979, v. 12, p. L633.
74. Yamada I., Ikebe J.—J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1334.
75. Kurzynski M.—J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 2749.
76. Кугель К. И., Хомский Д. И.—ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 988.

77. Chaikin P. M. et al. A. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2336.
78. Beni G. et al. — Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 1896.
79. Kittel C.— Ibid., 1960, v. 120, p. 335.
80. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.
81. Kincaid J. M., Cohen E. G. D.— Phys. Rept., 1975, v. 22C, p. 57.
82. Stryjewski E., Giordano N.— Adv. Phys., 1977, v. 26, p. 487.
83. Barma M.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 2710.
84. Khomskii D. I., Kugel K. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 79, p. 441.
85. Казей З. А., Милль Б. В., Соколов В. И.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 229.
86. Plumier R., Estève D.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 921.
87. Казей З. А., Милль Б. В., Соколов В. И.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 338.
88. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2660.
89. Вектер Б. Г., Каплан М. Д.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, Л.: Наука, 1978.— С. 149.
90. Карначев А. С. и др.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2783.
91. Thomas H., Müller K. A.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 820.
92. Reinen D.— Angew. Chem., 1971, v. 10, p. 901.
93. Fleury P. A., Lyons K. Цит. в⁶⁹ сб.— Р. 9.
94. Kaneko M. et al. — Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 1085.
95. Halperin B., Engelman R.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 1698.
96. Kino Y. et al. — J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 687.
97. Engelman R., Halperin B.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 75.
98. Pytte E.— Ibid., 1973, v. 8, p. 3954.
99. Коровин Л. И., Кудинков Е. К.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1225; 1974, т. 16, с. 2562.
100. Комаров А. Г., Коровин Л. И., Кудинков Е. К.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2315, 2810.
101. Feder J., Pytte E.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 3978.
102. Кугель К. И., Хомский Д. И.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 264.
103. Inagaki S., Kubo R.— Intern. J. Magnet. 1973, v. 4, p. 139.
104. Lacroix Lyon-Caen C., Cyrot M.— Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 837.
105. Spalek J., Chao K. A.— J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 524.
106. Adachi K. et al.— J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 1474.
107. Lacroix Lyon-Caen C., Cyrot M.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 3789.
108. Nagaoka Y.— Phys. Rev., 1966, v. 147, p. 392.
109. Lyon-Caen C., Cyrot M.— J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 2091.
110. Castellani C., Natoli C. R., Ranninger J.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, pp. 4945, 4967, 5001.
111. Kino Y., Lithi B., Mullen M. E.— Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 275.
112. Goodenough J. B.— In: Annual Review of Material Science/Ed. R. A. Higgins.— Palo Alto: Ann. Rev. Inc., 1971.— V. 1, p. 101.
113. Goodenough J. B., Metallic Oxides.— In: Progress in Solid State Chemistry/Ed. H. Reiss — N.Y.: Pergamon, 1971, v. 5, p. 145.
114. Ashkin J., Teller E.— Phys. Rev., 1943, v. 64, p. 178.
115. Ditzian R. V., Banavar J. R., Grist G. S., Kadanoff L. P.— Ibid., Ser. B, 1980, v. 22, p. 2542.
116. Inagaki S.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 596.
117. Takano F., Uchinami M.— Ibid., 1976, v. 40, p. 1305.
118. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ФНТ, 1980, т. 6, с. 207.
119. Юрищев М. А.— ФНТ, 1978, т. 4, с. 645; 1979, т. 5, с. 478.
120. Уймин Г. В.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 332.
121. Kim D. et al. — Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 989, 5105.
122. Belorizky E. et al.— J. de Phys., 1978, t. 39, p. 776.
123. Glass S. J., Lawson J. O.— Phys. Lett., Ser. A, 1973, v. 43, p. 234.
124. Mermin N. D., Wagner N.— Ibid., 1966, v. 17, p. 1133 (перевод в кн.: Маттис Д. Теория магнетизма — М.: Мир, 1967).
125. Berker A. N., Wortis M.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 4946.
126. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов.— М.: Мир, 1976.— Т. 2, гл. VII.
127. Дорошенко Р. А. и др.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 292.
128. Thalmeier P., Falicov L. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 2456.
129. Labbé J., Friedel J.— J. de Phys., 1966, t. 27, p. 153, 303.
130. Friedel J.— Цит. в⁵⁶ сб.— Р. 1.