

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА*Р. О. Зайцев**Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия**Ю. В. Михайлова**ГНЦ «НИИТеплопробор»
129085, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 октября 1997 г.

На основе представления о сильном электрон-электронном взаимодействии в одной и той же элементарной ячейке установлена возможность существования ферромагнитной неустойчивости в системе с перескоками между катионами марганца и анионами кислорода. Построена фазовая диаграмма существования ферромагнитного упорядочения в зависимости от степени недозаполнения $2p^6$ -оболочки кислорода (n_p) и $3t_g^6$ -оболочки марганца (n_t).

1. ВВЕДЕНИЕ

Сильное электрон-электронное взаимодействие в одной и той же элементарной ячейке является причиной существенного возрастания спиновой части магнитной восприимчивости [1]. Однако удается показать [2], что с увеличением электронной концентрации амплитуда электрон-электронного рассеяния, вычисленная на поверхности Ферми, убывает, что делает невозможным возникновение ферромагнетизма во всей области применимости газового приближения. Эти соображения подтверждаются кластерными расчетами и фактически имеют отношение только к электронным s -состояниям, обладающим двумя внутренними спиновыми степенями свободы.

Как показывает эксперимент, в чистом металлическом марганце на $4s$ -оболочке находится 0.6 электрона, приходящихся на одну ячейку. Поэтому оставшиеся $3d$ -электроны полностью заполняют шестиэлектронную t_{2g} -оболочку, в то время как четырехэлектронная e_g^4 -оболочка содержит всего 0.4 e_g -электрона. Удается показать, что при такой малой концентрации система не может быть ферромагнитной.

В соединениях типа MnO двухвалентный катион Mn^{2+} имеет незамкнутую пятиэлектронную t_{2g} -оболочку, что соответствует однодырочному состоянию в условиях полного заполнения $2p^6$ -оболочки кислорода. Поскольку в недозаполненной t_{2g} -оболочке имеется нечетное число электронов, а при температурах $T > T_N$ оксид марганца находится в диэлектрическом состоянии, следует предположить [3], что энергия Хаббарда для t_{2g} -электронов превышает энергию перескока между катионами марганца и анионами кислорода.

В антиферромагнитном соединении $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ катионы марганца находятся в трехвалентном состоянии, так что марганец имеет две дырки в шестиэлектронной t_{2g} -оболочке.

В антиферромагнитном соединении $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ катионы марганца находятся в четырехвалентном состоянии, что соответствует представлению о наличии трех дырок в t_{2g} -оболочке [4].

Если обозначить через n_t число дырок в t_{2g} -оболочке Mn, а через n_p — число дырок в $2p^6$ -оболочке анионов кислорода O^{2-} , то условие электронейтральности для соединения $\text{La}_{(1-x)}^{3+}\text{Me}_x^{2+}\text{MnO}_3$ записывается следующим образом:

$$n_t + 3n_p = x + 2. \tag{1}$$

Здесь $x < 1$ — концентрация двухвалентных металлических ионов замещения (Me), относящихся ко второй группе (Ca, Sr, Ba).

При изменении числа кислородных дырок n_p от нуля до единицы число дырок на катионах n_t изменяется от трех до нуля.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

В соединениях со структурой перовскита наиболее вероятным оказывается перескок между катионом переходного элемента, который находится в центре элементарной ячейки, имеющей форму простого куба, и ближайшими к нему кислородными анионами, находящимися в центрах граней.

Будем считать, что перескоки происходят без изменения проекции спина, так что туннельный гамильтониан определяется единственным интегралом перескока $t_{(r)}$:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{r,r',\sigma,\eta,\nu} t(r-r') \left[\hat{d}_{r,\sigma,\eta}^+ \hat{p}_{r',\sigma,\nu} + \text{H.c.} \right] + \sum_{r,\sigma,\eta} [\epsilon_d - \sigma H] \hat{d}_{r,\sigma,\eta}^+ \hat{d}_{r,\sigma,\eta} + \\ & + \sum_{r,\sigma,\nu} [\epsilon_p - \sigma H] \hat{p}_{r,\sigma,\nu}^+ \hat{p}_{r,\sigma,\nu}. \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь μ — химический потенциал, $\sigma = \pm$ — спиновый индекс, H — внешнее магнитное поле; кристаллический индекс λ принимает три значения ($\eta = xy, yz, zx$) при заполнении t_{2g} -оболочки и три значения ($\nu = x, y, z$) в случае заполнения p -оболочки.

В изучаемых соединениях (La, Me) MnO_3 трижды вырожденные состояния катионов марганца перекрываются с тремя состояниями кислородных анионов, каждый из которых имеет трехкратное вырождение. Таким образом, в общем случае матрица интегралов перескока имеет прямоугольный вид размером 3×9 . Если же учитывать перескоки между ближайшими соседями, то каждое t_{2g} -состояние перекрывается только с двумя p -состояниями одного из двух кислородных анионов, лежащих на одной и той же прямой. Вводя удобное обозначение: $\phi_k = t [1 - \exp(ip_k)]$, запишем матрицу туннельных переходов в виде таблицы:

Атомные состояния	$p_x^{(1)}$	$p_y^{(1)}$	$p_z^{(1)}$	$p_x^{(2)}$	$p_y^{(2)}$	$p_z^{(2)}$	$p_x^{(3)}$	$p_y^{(3)}$	$p_z^{(3)}$
Mn — xy	0	ϕ_x	0	ϕ_y	0	0	0	0	0
Mn — yz	0	0	0	0	0	ϕ_y	0	ϕ_z	0
Mn — zx	0	0	ϕ_x	0	0	0	ϕ_z	0	0

Таким образом, в используемом простейшем приближении каждое состояние катиона марганца независимо перекрывается с p -состояниями четырех ближайших анионов кислорода. Соответственно этому уравнения для определения одночастичной функции Грина распадаются на три независимых.

Как уже было отмечено, энергия Хаббарда как для марганца, так и для кислорода является наибольшим энергетическим параметром, и поэтому для простоты вычислений будем считать ее бесконечной.

В этом предположении решение задачи следует искать отдельно для каждого целочисленного интервала изменения переменной n_t . При этом считается, что значения n_p не превышают единицу.

3. ОБЛАСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ n_t ОТ НУЛЯ ДО ЕДИНИЦЫ

В предельном случае бесконечной энергии Хаббарда операторы рождения и уничтожения удобно выразить через \hat{X} — операторы перехода между пустыми (0) и одночастичными ($|\sigma, \lambda\rangle$) состояниями:

$$\hat{d}_{r\sigma, \lambda} = \hat{X}_r^{(0|\sigma, \lambda)}, \quad \hat{d}_{r\sigma, \lambda}^+ = \hat{X}_r^{(\sigma, \lambda|0)}, \quad (3')$$

$$\hat{p}_{r\sigma, \nu} = \hat{Y}_r^{(0|\sigma, \nu)}; \quad \hat{p}_{r\sigma, \nu}^+ = \hat{Y}_r^{(\sigma, \nu|0)}. \quad (3'')$$

Для нахождения средних чисел заполнения $n_{p,d}^{(\sigma)}$ используем простейшее приближение [2], где энергия возбуждений определяется усредненной собственно-энергетической частью, которая выражается через так называемые концевые множители $f_{p,d}^{(\sigma)}$:

$$n_d^{(\sigma)} = 3f_d^{(\sigma)} \sum_{p\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\sigma, \lambda)}), \quad (4')$$

$$n_p^{(\sigma)} = f_p^{(\sigma)} \left[2n_F(\epsilon_p) + \sum_{p\lambda=\pm} a_p^{(\lambda)} n_F(\xi_p^{(\sigma, \lambda)}) \right]. \quad (4'')$$

Здесь $n_F(\epsilon)$ — распределение Ферми,

$$\xi_p^{(\sigma, \pm)} = \pm \sqrt{\left(\frac{r}{2}\right)^2 + f_p^{(\sigma)} f_d^{(\sigma)} t_p^2 - \sigma H - \mu}, \quad a_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{r}{\xi_p^{(\sigma, +)} - \xi_p^{(\sigma, -)}} \right],$$

$$t_p^2 = t^2 [2 - \cos(p_x) - \cos(p_y)], \quad \mu = -(\epsilon_p + \epsilon_d)/2, \quad r = \epsilon_p - \epsilon_d.$$

С учетом кубической симметрии концевые множители выражаются через средние числа заполнения одночастичных состояний $n^{(\sigma)} = \sum_s^3 n_s^{(\sigma)}$:

$$f_\lambda^{(\sigma)} = 1 - \sum_s^3 n_s^{(\bar{\sigma})} - \sum_{s \neq \lambda}^3 n_s^{(\sigma)} = 1 - n^{(\bar{\sigma})} - \frac{2n^{(\sigma)}}{3}. \quad (5)$$

Здесь и ниже $\bar{\sigma} = -\sigma = \pm$.

Из полученных соотношений без труда находим величину спинового магнитного момента $M_{p,d} = n^{(\sigma)} - n^{(\bar{\sigma})}$ как для p -, так и для d -состояний. Возможность появления ферромагнитной неустойчивости получаем как условие возникновения сингулярности магнитной восприимчивости:

$$\det \begin{pmatrix} 1 - (K_0 + L_d), & -f_d L_d / f_p \\ -f_p L_p / f_d, & 3 - P_0 - L_p \end{pmatrix} = 0. \quad (6)$$

Здесь введены следующие функции:

$$K_0 = \sum_{p,\kappa=\pm} a_p^{(-\kappa)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}) = \frac{n_t}{6 - 5n_t}, \quad \xi_p^{(\pm)} = \pm \sqrt{(r/2)^2 + f_t f_p t_p^2} - \mu, \quad (7)$$

$$P_0 = 2n_F(\epsilon_p) + \sum_{p,\kappa=\pm} a_p^{(\kappa)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}) = 3 \frac{n_p}{6 - 5n_p},$$

$$L_{p,d} = \sum_{p,\lambda=\pm} \left\{ \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(\pm\lambda)}] - n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(\pm\lambda)} \right\}. \quad (8)$$

Все функции зависят от единственной величины, инвариантной относительно преобразований квадратной симметрии:

$$t_p^2 = 2t^2(2 - \cos p_x - \cos p_y). \quad (9)$$

Удобно ввести плотность состояний для «пустой» квадратной решетки:

$$\rho_0(\epsilon) = \sum_{p_x, p_y} \delta(\epsilon - \cos p_x - \cos p_y),$$

после чего все коэффициенты выражаются через интегралы от плотности состояний и заданных функций от безразмерной переменной ϵ .

4. ОБЛАСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ n_t ОТ ЕДИНИЦЫ ДО ДВУХ

Рассмотрим ситуацию, когда t_{2g} -состояния резонируют между одно- и двухдырочными состояниями, в то время как число $2p$ -дырок на кислородной $2p^6$ -оболочке по-прежнему меньше единицы ($n_p < 1$).

Одночастичные состояния $\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$, $\hat{b}_\sigma^+|0\rangle$, $\hat{c}_\sigma^+|0\rangle$ имеют спин $1/2$. Низшие по энергии двухчастичные состояния 3A_2 имеют спин $S = 1$:

$$\hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ |0\rangle \quad (S_z = \sigma), \quad \frac{\hat{a}_\uparrow^+ \hat{b}_\downarrow^+ + \hat{a}_\downarrow^+ \hat{b}_\uparrow^+}{\sqrt{2}} |0\rangle \quad (S_z = 0). \quad (10)$$

Шесть остальных двухчастичных состояний находим с помощью циклического преобразования $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$.

Более высокие по энергии состояния 1E и 1A_1 не учитываются.

При конечном значении внешнего магнитного поля вариации концевых множителей зависят от вариации как одночастичных (n_I), так и двухчастичных (n_{II}) чисел заполнения. Учитывая симметрию системы относительно перестановки a, b, c -состояний, находим вариации концевых множителей:

$$f_1^{(\sigma)} = n_{II}^{(\sigma)} + n_I^{(\sigma)}, \quad \delta f_1^{(\sigma)} = \delta n_{II}^{(\sigma)} + \delta n_I^{(\sigma)}, \quad f_2^{(\sigma)} = n_{II}^{(0)} + n_I^{(\bar{\sigma})}, \quad \delta f_2^{(\sigma)} = \delta n_I^{(\bar{\sigma})} = -\delta n_I^{(\sigma)}. \quad (11)$$

Таким образом, в отличие от предыдущего «одночастичного» случая необходимо иметь два независимых уравнения для нахождения одночастичных и двухчастичных вариаций.

Для получения этих уравнений умножим существенную часть разложения оператора уничтожения

$$\hat{a}_{r\sigma} = \hat{Z}_r = g_1 \hat{X}_r^{(0,\sigma,0|\sigma,\sigma,0)} + g_2 \hat{X}_r^{(0,\bar{\sigma},0|\sigma,\bar{\sigma},0)} + g_3 \hat{X}_r^{(0,0,\sigma|\sigma,0,\sigma)} + g_4 \hat{X}_r^{(0,0,\bar{\sigma}|\sigma,0,\bar{\sigma})}, \quad (12')$$

где $g_1 = -g_3 = 1$, $g_2 = -g_4 = 1/\sqrt{2}$, на произвольную линейную комбинацию сопряженных X -операторов:

$$\hat{Y}_r = \beta_1 \hat{X}_r^{(\sigma,\sigma,0|0,\sigma,0)} + \beta_2 \hat{X}_r^{(\sigma,\bar{\sigma},0|0,\bar{\sigma},0)} + \beta_3 \hat{X}_r^{(\sigma,0,\sigma|0,0,\sigma)} + \beta_4 \hat{X}_r^{(\sigma,0,\bar{\sigma}|0,0,\bar{\sigma})}. \quad (12'')$$

Усредняя отдельные T -произведения по состояниям с данной температурой и химическим потенциалом в однопетлевом приближении, находим соотношение, связывающее двухчастичные числа заполнения n_{II} , компоненты Фурье виртуальной одночастичной функции Грина $\hat{G}_\omega(\mathbf{p})$ и концевые множители $f_k(\sigma)$, где $k = 1, 2, 3, 4$, а также $f_p(\sigma)$.

В свою очередь, обратная матрица одночастичной функции Грина выражается через концевые множители f_k , энергетическую разность $r = \epsilon_p - \epsilon_d$, а также сумму $\epsilon_p + \epsilon_d = -2(\mu + \sigma H)$:

$$\hat{G}_\omega^{-1}(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} (i\omega - \epsilon_d) \delta_{k,n}, & -g_k f_k \nu_x, & -g_k f_k \nu_y \\ -f_p \nu_x^* g_n, & i\omega - \epsilon_p, & 0 \\ -f_p \nu_y^* g_n, & 0, & i\omega - \epsilon_p \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Проведем вычисление T -произведений в рамках нуль-петлевого приближения «Хаббард I»:

$$\begin{aligned} -\langle \hat{T} \left(\hat{Z}_r(\tau) \hat{Y}_r(\tau + 0) \right) \rangle &= (g_1 \beta_1 + g_3 \beta_3) \langle X^{(\sigma,\sigma|\sigma,\sigma)} \rangle + (g_2 \beta_2 + g_4 \beta_4) \langle X^{(A_0|A_0)} \rangle = \\ &= (g_1 \beta_1 + g_3 \beta_3) n_{II}^{(\sigma)} + (g_2 \beta_2 + g_4 \beta_4) n_{II}^{(0)} = T \sum_{\omega, \mathbf{p}; 1 \leq k, s \leq 4} g_k G_\omega^{(k,s)}(\mathbf{p}) \beta_s f_s e^{i\omega \delta}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь δ — малая положительная добавка, f_s — концевой множитель.

В результате варьирования уравнения (14) по величине магнитного поля получаем два уравнения. При условии

$$\sum_{1 \leq k \leq 4} g_k \beta_k = 0$$

находим уравнение, не зависящее от величины приложенного внешнего поля:

$$\delta n_{II}^{(\sigma)} (1 - K_0) - 2K_0 \delta n_I^{(\sigma)} = \delta f_1^{(\sigma)} (1 - K_0) + \delta f_2^{(\sigma)} (1 + K_0) = 0. \quad (15)$$

Здесь электронная (или дырочная) плотность заключена в интервале $1 < n_t < 2$, а коэффициенты вычисляются при нулевом внешнем магнитном поле.

$$K_0 = \sum_{p, \lambda = \pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}) = 2 \frac{n_t - 1}{4 - n_t}, \quad \xi_p^{(\pm)} = \pm \sqrt{(r/2)^2 + g^2 f_t f_p t_p^2} - \mu, \quad (16)$$

$$f_t = \frac{4 - n_t}{18}, \quad f_p = \frac{6 - 5n_p}{6}, \quad g^2 = 3. \quad (17)$$

При условии $g_k = \beta_k$ получаем уравнение для восприимчивости:

$$\begin{aligned} \delta n_{II}^{(\sigma)} &= \delta f_2^{(\sigma)} + \delta f_1^{(\sigma)} = \\ &= [K_0 + L_d] \sum_{k=1,2} g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} + g^2 \frac{f_d}{2f_p} L_d \delta f_p - g^2 f D_0 \sigma \delta H, \end{aligned} \quad (18)$$

где коэффициент L_d определяется следующей общей формулой:

$$\begin{aligned} L_d &= \sum_{p, \lambda = \pm} \left\{ \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(-\lambda)}] - n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(-\lambda)} \right\} = \\ &= \sum_{p, \lambda = \pm} \left\{ \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(-\lambda)}] \right\} - K_0, \end{aligned} \quad (19)$$

$$D_0 = \sum_{p, \kappa = \pm} a_p^{(-\kappa)} n'_F(\xi_p^{(\kappa)}), \quad a_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{r}{\sqrt{r^2 + 4g^2 f_t f_p t_p^2}} \right]. \quad (20)$$

Уравнение для определения вариации кислородных p -состояний находим из уравнения для чисел заполнения n_p вполне аналогичного (4''):

$$n_p^{(\sigma)} = f_p^{(\sigma)} \left[2n_F(\epsilon_p) + \sum_{p\kappa = \pm} a_p^{(-\kappa)} n_F(\xi_p^{(\sigma, \kappa)}) \right]. \quad (21)$$

Связь между вариацией чисел заполнения и вариацией концевых множителей $f_p^{(\sigma)}$ находим с помощью общего соотношения (5):

$$\delta n_p^{(\sigma)} = 3\delta f_p^{(\sigma)} = 2L_p \frac{f_p}{g^2 f_d} \sum_{k=1,2} g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} + [P_0 + L_p] \delta f_p - f_p R_0 \sigma \delta H. \quad (22)$$

Коэффициенты вычислены при нулевом магнитном поле:

$$P_0 = \frac{n_p}{f_p} = 3 \frac{n_p}{6 - 5n_p}, \quad R_0 = 2n'_F(\epsilon_p) + \sum_{p, \lambda = \pm} a_p^{(\lambda)} n'_F(\xi_p^{(\lambda)}), \quad (23)$$

$$\begin{aligned} L_p &= \sum_{p, \lambda = \pm} \left\{ \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(\lambda)}] - n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(\lambda)} \right\} = \\ &= \sum_{p, \lambda} \left\{ \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(+)} a_p^{(\lambda)})] \right\} - P_0 + 2n_F(\epsilon_p). \end{aligned} \quad (24)$$

Таким образом, система из трех уравнений (15), (21) и (22) определяет изменения трех конечных множителей, через которые выражаются вариации всех чисел заполнения.

Условие разрешимости соответствующей однородной системы уравнений определяет возможность появления ферромагнитной неустойчивости. В результате условие фазового перехода в ферромагнитное состояние имеет следующий простой вид:

$$(3 - P_0)[3K_0(1 - K_0) - L_d(1 + 3K_0)] - 3L_p K_0(1 - K_0) = 0. \quad (25)$$

В этом уравнении:

$$K_0 = 2 \frac{n_t - 1}{4 - n_t}. \quad (26).$$

Функции P_0 и $L_{p,d}$ те же, что в (7) и (8), но с другим определением генеалогических коэффициентов и конечных множителей:

$$g^2 = 3, \quad g_1^2 = 1, \quad g_2^2 = 1/2, \quad f_d = (4 - n_t)/18, \quad \xi_p^{(\pm)} = \pm \sqrt{r^2/4 + g^2 f_p f_d t_p^2} - \mu. \quad (27)$$

Уравнение состояния для n_p имеет тот же общий вид (2); для n_t имеем следующее уравнение (см. (3)):

$$n_t = 1 + 9f_d \sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}). \quad (28)$$

Нормальные координаты и спектр возбуждений определяются теми же соотношениями, что и в предыдущем разделе, но с другими определениями конечного множителя f_t и генеалогических коэффициентов g_k :

$$g^2 = 3, \quad f_t = \frac{4 - n_t}{18}, \quad f_p = \frac{6 - 5n_p}{6}. \quad (29)$$

Это уравнение устанавливает связь между энергетическими величинами ϵ_p и ϵ_d . Исключая их с помощью уравнений состояния (12) и (17) в нулевом поле, получим магнитную фазовую диаграмму в переменных n_t и n_p :

$$\sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}) = 2 \frac{n_t - 1}{4 - n_t} = K_0, \quad n_p = 2f_p \left[2n_F(\epsilon_p) + \sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}) \right]. \quad (30)$$

5. ОБЛАСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ n_t ОТ ДВУХ ДО ТРЕХ

Экспериментальные данные указывают на то, что в соединении $(La,Ca)MnO_3$ катионы марганца имеют положительный заряд между +3 и +4. Отсюда заключаем, что в этом соединении d -электронные состояния марганца резонируют между $3d^3$ - и $3d^4$ -состояниями. Согласно уравнению электронейтральности (1) в дырочном представлении этим состояниям отвечает область изменения $2 < n_t < 3$, когда мы имеем резонанс между двух- и трехчастичными t_{2g} -состояниями, в то время как числа заполнения n_p по-прежнему не превышают единицы.

Низшее трехчастичное состояние имеет $S = 3/2$ и четырехкратное вырождение по проекции спина:

$$\hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ |0\rangle, \quad S_z = 3\sigma/2;$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ |0\rangle + \hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ |0\rangle + \hat{a}_\sigma^+ \hat{b}_\sigma^+ \hat{c}_\sigma^+ |0\rangle), \quad S_z = \frac{\sigma}{2}. \quad (31)$$

Три низших триплетных состояния со спином 1 построены из трех различных произведений пар операторов рождения (см. определение (10)).

Разложение по X -операторам перехода между двух- и трехчастичными низшими по энергии состояниями определяется тремя генеалогическими коэффициентами:

$$\hat{a}_{r\sigma} = \hat{X}_r^{(0,\sigma,\sigma|3\sigma/2)} + \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{X}_r^{(A(yz,xz)|\sigma/2)} + \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{X}_r^{(0,\bar{\sigma},\bar{\sigma}|\bar{\sigma}/2)}. \quad (32)$$

Разложение двух других операторов уничтожения получаем из (32) с помощью операции циклической перестановки.

В отсутствие поля все средние числа заполнения и концевые множители удается выразить через n_t — среднее число дырок, приходящееся на одну ячейку. С учетом кратности вырождения имеем:

$$9n_{II} + 4n_{III} = 1, \quad 18n_{II} + 12n_{III} = n_t, \quad f_t = \frac{5n_t - 6}{36}, \quad g^2 = 3. \quad (33)$$

Для нахождения уравнения состояния при $H = 0$ выразим числа заполнения трехчастичных состояний через одночастичную функцию Грина в совпадающих точках.

После суммирования по спиновому индексу получим уравнение состояния:

$$n_t = 2 + 4fK_0, \quad K_0 = \sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}), \quad \xi_p^{(\pm)} = \pm \sqrt{\left(\frac{r}{2}\right)^2 + 3f_p f_t t_p^2 - \mu}. \quad (34)$$

Уравнения для вариаций трехчастичных чисел заполнения,

$$\delta n_{III}^{(3\sigma/2)}, \quad \delta n_{III}^{(\sigma/2)} = -\delta n_{III}^{(-\sigma/2)},$$

можно получить из общего уравнения для среднего значения T -произведений оператора уничтожения (32) для линейной комбинации трех сопряженных операторов с произвольными коэффициентами γ_s :

$$g_5 \beta_5 n_{III}^{(3\sigma/2)} + g_6 \beta_6 n_{III}^{(\sigma/2)} + g_7 \beta_7 n_{III}^{(-\sigma/2)} = T \sum_{5 \leq k, n \leq 7} \sum_{\omega p} g_k G_\omega^{k,n}(\mathbf{p}) \gamma_n f_n. \quad (35)$$

Вычисляя матричные элементы одночастичной функции Грина с помощью общего определения (13) для обратной функции Грина, находим правую часть (35):

$$g_5 \beta_5 \delta n_{III}^{(3/2)} + g_6 \beta_6 \delta n_{III}^{(1/2)} + g_7 \beta_7 \delta n_{III}^{(-1/2)} = K_0 [g_5 \beta_5 \delta f_5 + g_6 \beta_6 \delta f_6 + g_7 \beta_7 \delta f_7] + (\mathbf{b}\beta) f \delta G. \quad (36)$$

Если считать вектор β ортогональным вектору \mathbf{b} , т. е. $\sum_{5 \leq k \leq 7} g_k \beta_k = 0$, то можно получить два соотношения, не зависящие явно от вариации магнитного поля.

Первое уравнение находим при условии $g_7\beta_7 = g_5\beta_5$; $b_6\beta_6 = -2b_5\beta_5$.

$$\delta n_{\text{III}}^{(3/2)} = 3\delta n_{\text{III}}^{(1/2)}. \quad (37)$$

Если же положить $\beta_6 = 0$, $g_7\beta_7 = -g_5\beta_5$, то имеем второе уравнение:

$$(1 - K_0)(\delta n_{\text{III}}^{(3/2)} + \delta n_{\text{III}}^{(1/2)}) - 2K_0\delta n_{\text{II}} = 0. \quad (38)$$

Вариации конечных множителей выражаются через вариации чисел заполнения:

$$\delta f_5 = \delta n_{\text{III}}^{(3/2)} + \delta n_{\text{II}}, \quad \delta f_6 = \delta n_{\text{III}}^{(1/2)}, \quad \delta f_7 = \delta n_{\text{III}}^{(-1/2)} - \delta n_{\text{II}}. \quad (39)$$

Используя дополнительное условие: $\delta n_{\text{III}}^{(-1/2)} = -\delta n_{\text{III}}^{(1/2)}$, находим обратные соотношения:

$$\delta n_{\text{III}}^{(3/2)} = \delta f_5 + \delta f_6 + \delta f_7, \quad \delta n_{\text{III}}^{(1/2)} = \delta f_6; \quad \delta n_{\text{II}} = -\delta f_6 - \delta f_7. \quad (40)$$

Вариация виртуальной функции Грина δG содержит три типа слагаемых:

$$g_5^2\delta n_{\text{III}}^{(3\sigma/2)} + g_6^2\delta n_{\text{III}}^{(\sigma/2)} + g_7^2\delta n_{\text{III}}^{(-\sigma/2)} = [K_0 + L_d] \sum_{k=5,6,7} g_k^2\delta f_k^{(\sigma)} + g^2\frac{f_d}{f_p}L_d\delta f_p - g^2f_dD_0\sigma\delta H, \quad (41)$$

где коэффициенты $L_{p,d}$ определяются общей формулой (8), и

$$D_0 = \sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n'_F(\xi_p^{(\lambda)}), \quad a_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{r}{\sqrt{r^2 + 4g^2 f_t f_p \tau_p^2}} \right]. \quad (42)$$

Таким образом, мы получаем те же уравнения (14)–(16), но с другими определениями величин

$$g^2 = 3, \quad f_t = \frac{5n_t - 6}{36}, \quad g_5^2 = 1, \quad g_6^2 = \frac{2}{3}, \quad g_7^2 = \frac{1}{3}, \quad K_0 = 9\frac{n_t - 2}{5n_t - 6}. \quad (43)$$

Уравнение, определяющее вариацию n_p , имеет вид аналогичный (18) и (19):

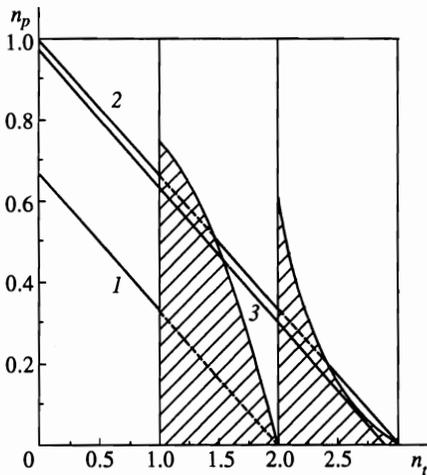
$$\delta n_p^{(\sigma)} = 3\delta f_p^{(\sigma)} = L_p \frac{f_p}{g^2 f_d} \sum_{k=5,6,7} g_k^2 \delta f_k^{(\sigma)} + [P_0 + L_p] \delta f_p - f_p R_0 \sigma \delta H. \quad (44)$$

Все коэффициенты вычисляются при нулевом магнитном поле:

$$P_0 = \frac{n_p}{f_p} = 3\frac{n_p}{6 - 5n_p}, \quad R_0 = 2n'_F(\epsilon_p) + \sum_{p,\kappa=\pm} a_p^{(\kappa)} n'_F(\xi_p^{(\kappa)}). \quad (45)$$

Таким образом, мы имеем систему из четырех уравнений, из которой находим условие возникновения ферромагнетизма:

$$\det \begin{pmatrix} 1 - g_5^2(K_0 + L_d) & 4/3 - g_6^2(K_0 + L_d) & 1 - g_7^2(K_0 + L_d) & -g^2 f_d L_d / f_p \\ -1 & +2 & -1 & 0 \\ 1 - K_0 & 2 & 1 + K_0 & 0 \\ -g_5^2 f_p L_p / g^2 f_d & -g_6^2 f_d L_p / g^2 f_d & -g_7^2 f_p / g^2 f_d & 3 - P_0 - L_p \end{pmatrix} = 0. \quad (46)$$



Магнитная фазовая диаграмма для $p-d$ -электронной подсистемы при $T = 0$, рассчитанная для модели плоской зоны. Ферромагнитные области заштрихованы. Линиям электронейтральности соответствуют: 1 — чистый LaMnO_3 , 2 — чистый CaMnO_3 , 3 — критическая концентрация $x = x^* \approx 0,9$, т. е. $\text{La}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{MnO}_3$

Вычисление определителя дает следующее условие:

$$(3 - P_0) [3K_0(1 - K_0) - L_d(2 + 3K_0)] - 3L_p K_0(1 - K_0) = 0. \tag{47}$$

Здесь

$$K_0 = 9 \frac{n_t - 2}{5n_t - 6}, \quad f_t = \frac{5n_t - 6}{36}, \quad g^2 = 2.$$

$$n_t = 2 + 4f_t \sum_{p,\lambda=\pm} a_p^{(-\lambda)} n_F(\xi_p^{(\lambda)}). \tag{48}$$

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Существенное отличие физической ситуации при $n_t < 1$ (условие (6)) от ситуации при $3 > n_t > 1$ (условия (25) и (47)) состоит в том, что при $n_t < 1$ условие (6) появления ферромагнетизма для малого числа частиц, когда $K_0 \rightarrow 0$, могло бы возникать только при числах L_d или L_p порядка единицы.

В двух других случаях ($2 > n_t > 1$ и $3 > n_t > 2$) ферромагнетизм заведомо существует уже при малом числе квазичастиц, т. е. когда $K_0 \ll 1$. Исчезновение ферромагнитной неустойчивости имеет место при $K_0 \approx L_t$, как это следует из условий (25) и (47) (см. рисунок).

Коэффициенты $L_{p,d}$, пропорциональные амплитудам рассеяния p - и d -возбуждений с противоположными спинами, удобно выразить через величины K_0 и P_0 :

$$L_d = w_d - K_0, \quad L_p = w_p - P_0 + 2n_F(\epsilon_p). \tag{49}$$

Величины $w_{p,d}$ представляются как суммы от полных производных:

$$w_{p,d} = \sum_{p,\lambda=\pm} \frac{\delta}{\delta t_p^2} [t_p^2 n_F(\xi_p^{(\lambda)}) a_p^{(\pm\lambda)}]. \tag{50}$$

Коэффициенты $w_{p,d}$ без труда вычисляются для модели плоской зоны, когда плотность состояний для величины t_p^2 постоянна. Так, при заполнении нижней подзоны, когда $\min \{ \xi_p^{(-)} \} < 0$, но $\xi_p^{(+)} > 0$ для всех импульсов p , в пределе $T = 0$ получаем следующий результат:

$$w_{p,d} = \frac{1}{2} \left\{ 1 \mp \frac{r}{\sqrt{r^2 + 16g^2 t^2 f_p f_t}} \right\}. \quad (51)$$

Следовательно, при любом конечном значении безразмерного параметра $|r/t|$ величина $w_{p,d}$ имеет конечное положительное значение, не превышающее единицу.

Отсюда заключаем, что с увеличением химического потенциала обе амплитуды рассеяния L_p и L_d убывают от положительного значения $w_{p,d}$ до отрицательной величины равной $[-1 + w_{p,d}]$.

Соответственно этому можно заметить, что при малых значениях величины K_0 левые части уравнений (25) и (47) оказываются отрицательными. Поэтому ферромагнитная неустойчивость с необходимостью возникает при малом отклонении (в большую сторону) концентрации n_t от значения равного единице или двум, так как в этих условиях система резонирует между магнитными (хундовскими) состояниями (см. рисунок).

С увеличением концентраций n_p и n_d происходит изменение знака амплитуд рассеяния L_p и L_d , что соответствует переходу через границу ферромагнитной неустойчивости.

Это явление наблюдается при замещении трехвалентного лантана двухвалентным катионом кальция в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. При увеличении заряда комплекса MnO_3 , т. е. с ростом концентрации x , температура ферромагнитного упорядочения проходит через широкий максимум, который сдвинут к области концентраций порядка $x \approx 1/4$. При больших концентрациях, $x > 1/4$, наблюдается быстрое уменьшение температуры Кюри, которая обращается в нуль уже при $x > 1/2$.

Эти явления качественно согласуются с фазовой диаграммой, изображенной на рисунке.

При перемещении поперек линий электронейтральности I с увеличением концентрации двухвалентных катионов мы приближаемся к границе области ферромагнитной неустойчивости. В конечном счете, при $x \geq x^*$ линия электронейтральности I частично оказывается вне области ферромагнитной неустойчивости и дважды пересекает границу ферромагнитного упорядочения.

Как следует из рисунка, критическая концентрация x^* оказывается завышенной, $x^* \approx 0.9$, по сравнению с экспериментально наблюдаемой $x^* \approx 0.5$.

Литература

1. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).
2. J. Hubbard and K. P. Jain, J. Phys. C **2**, 1650 (1968).
3. J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
4. J. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
5. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).