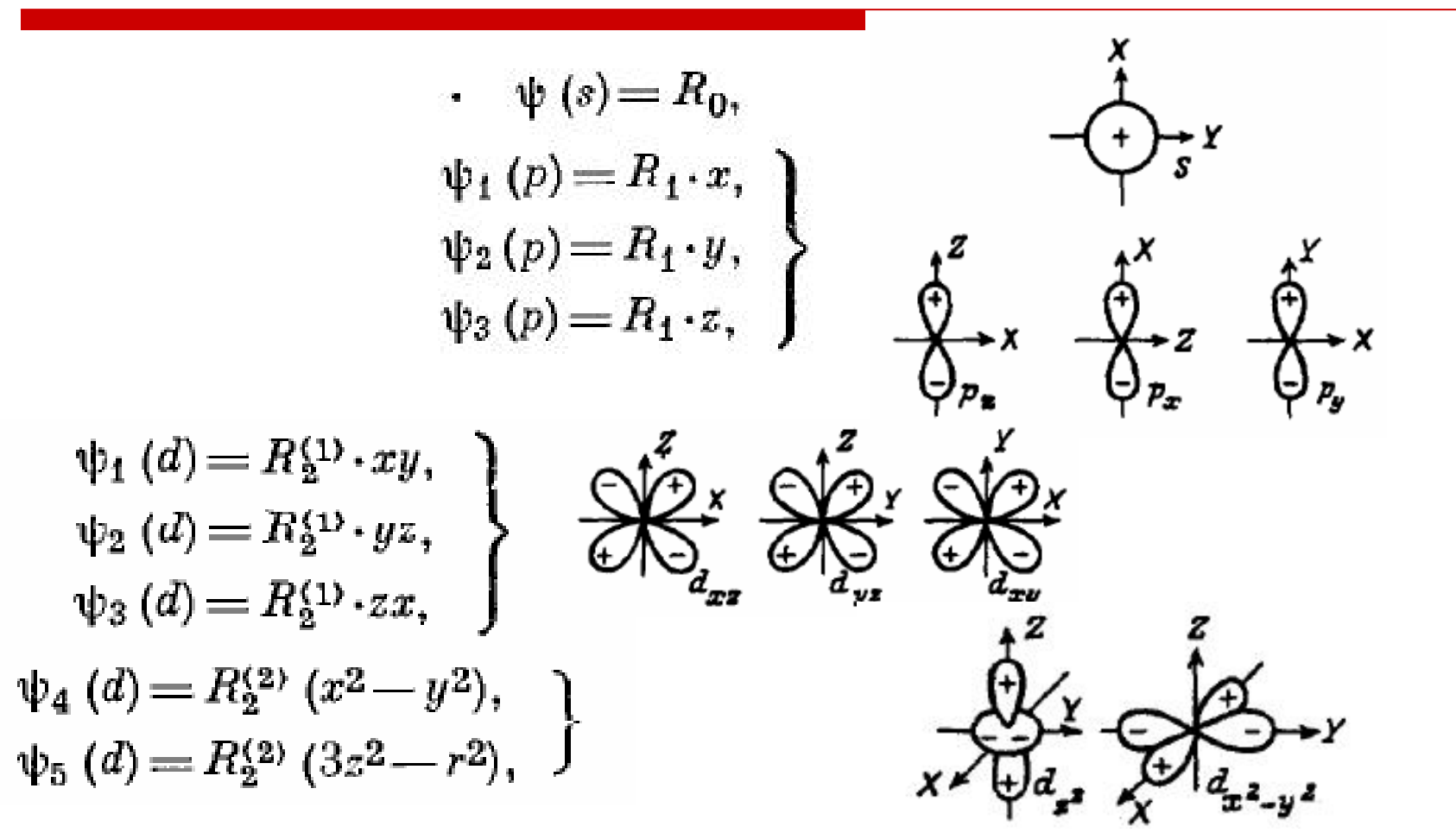


Квантовые кооперативные явления в металлооксидных соединениях

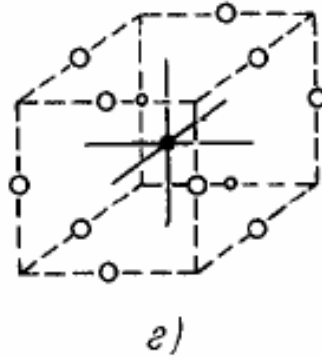
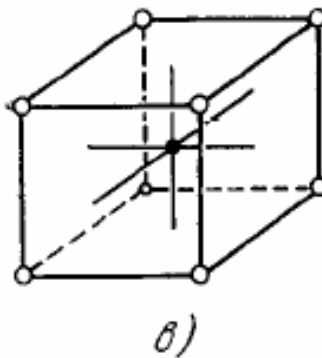
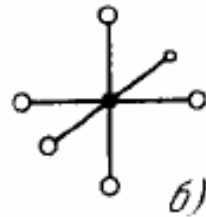
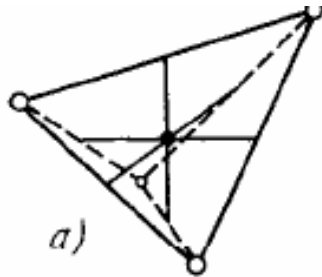
Лекция 3

Волновые функции s-, p-, и d- состояний



Функции R_i зависят только от модуля r

Кристаллическое окружение



а) $Z = 4$

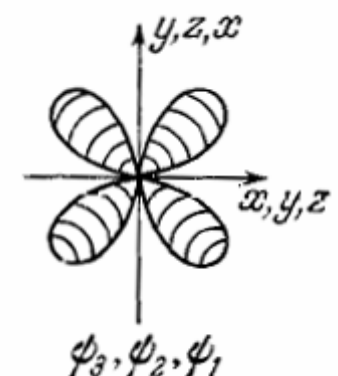
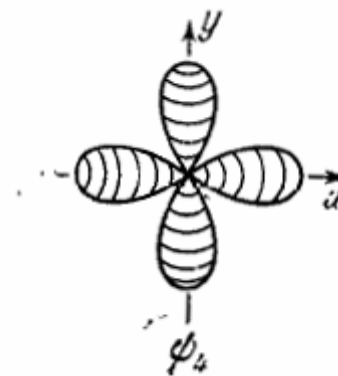
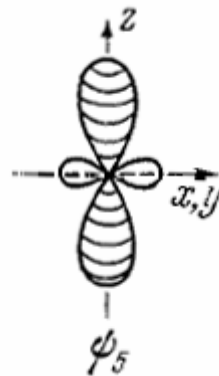
б) $Z = 6$

в) $Z = 8$

г) $Z = 12$

- металл

- кислород



Магнитный ион в кристалле

Гамильтониан свободного иона, N электронов на оболочке:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{своб. ион}} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \sum_{k=1}^N \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{k>j=1}^N \frac{e^2}{r_{kj}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}} \quad \sim 10^{-11} \text{ эрг}$$

Гамильтониан магнитных взаимодействий:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}} = \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{LL} + \hat{\mathcal{H}}_{SS}$$

$$d \sim 10^{-14} \text{ эрг}$$

$$f \sim 10^{-13} \text{ эрг}$$

Гамильтониан кристаллического поля, где $V_{\text{кр}}(r_j)$ – электростатический потенциал поля лигандов:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = - \sum_{j=1}^N eV_{\text{кр}}(r_j),$$

$$d \sim 10^{-12} \text{ эрг}$$

$$f \sim 10^{-14} \text{ эрг}$$

Величины лигандного поля

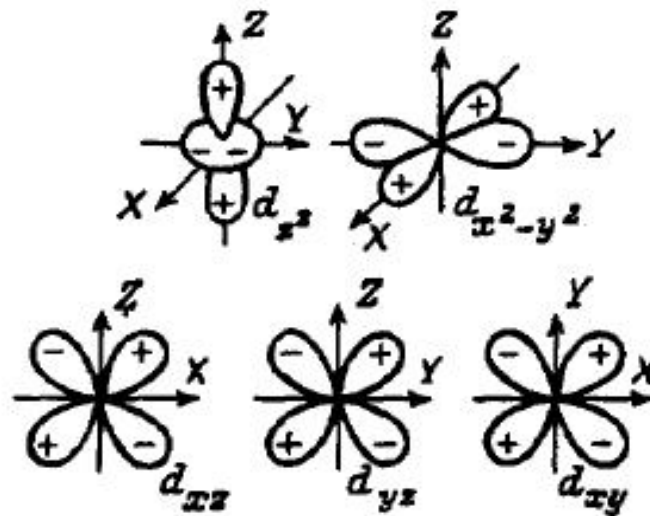
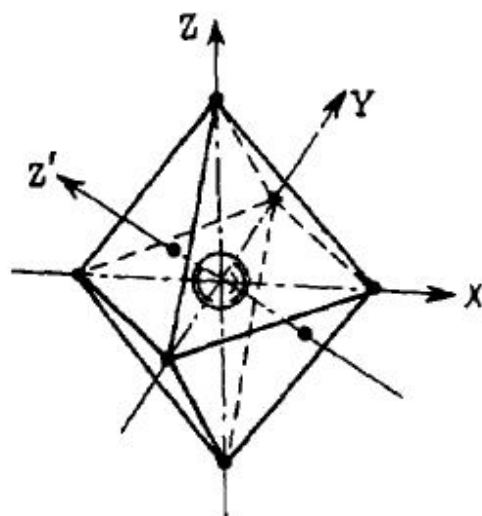
В зависимости от величин энергетического расщепления, соответствующих электростатическому отталкиванию электронов $H_{эл}$, лигандному полю $H_{кр}$ и спин-орбитальному взаимодействию H_{LS} , различаются частные случаи:

Сильные лигандные поля - $\Delta_{кр} > \Delta_{эл} \gg \Delta_{LS}$ – нарушение правила Хунда, низко-спиновое состояние.

Средние лигандные поля – $\Delta_{эл} \gg \Delta_{кр} > \Delta_{LS}$ – расщепление в поле меньше, чем расстояние между мультиплетами, но больше, чем расстояние между уровнями.

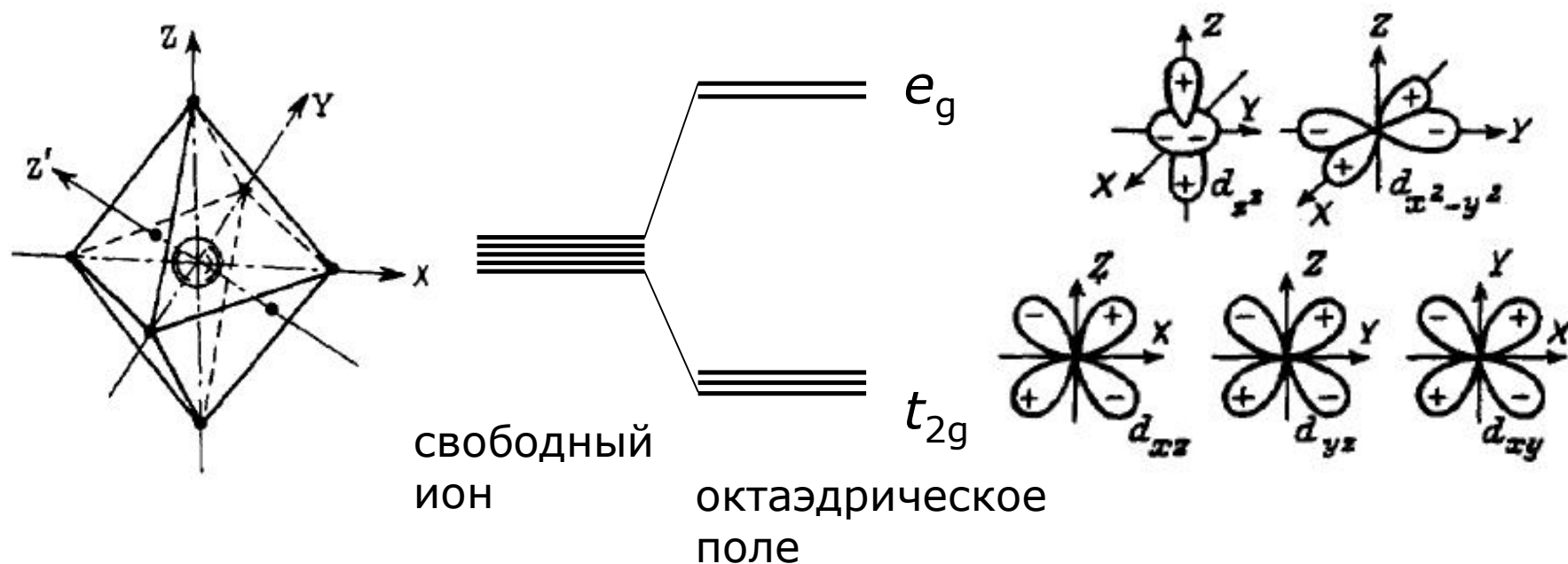
Слабые лигандные поля - $\Delta_{LS} \gg \Delta_{кр}$ – кристаллическое поле слабо возмущает мультиплетную структуру и не может разрушить спин-орбитальную связь на f – оболочке.

Расщепление уровней в октаэдрическом поле



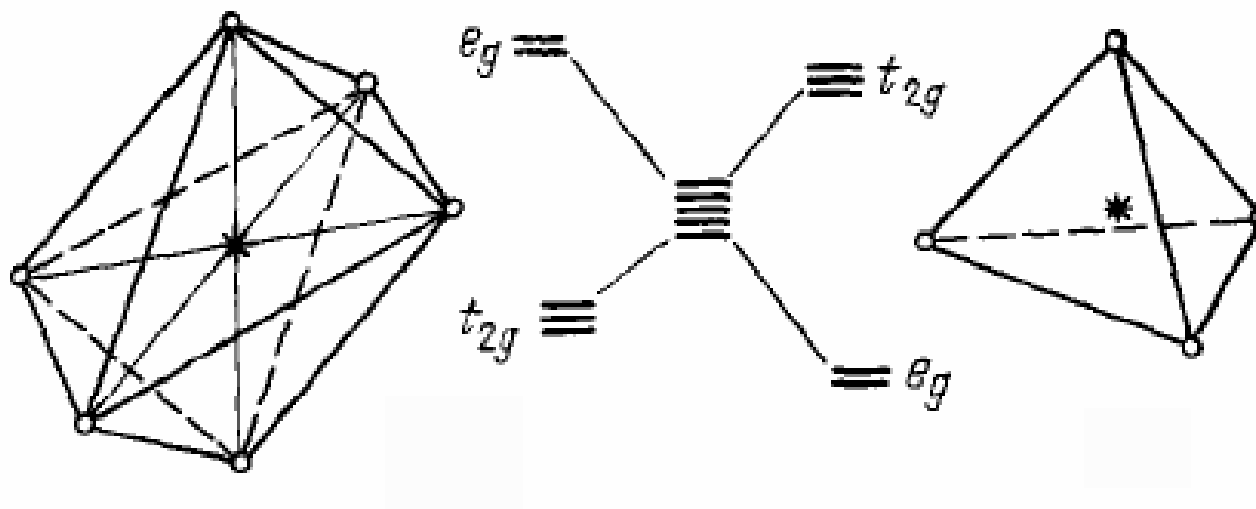
Максимумы электронной плотности орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} направлены между лигандами. Максимумы электронной плотности на d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены на лиганды. Электроны на этих орбиталях будут сильнее отталкиваться от лигандов, их уровни энергии лежат выше в октаэдрическом поле.

Расщепление уровней в октаэдрическом поле



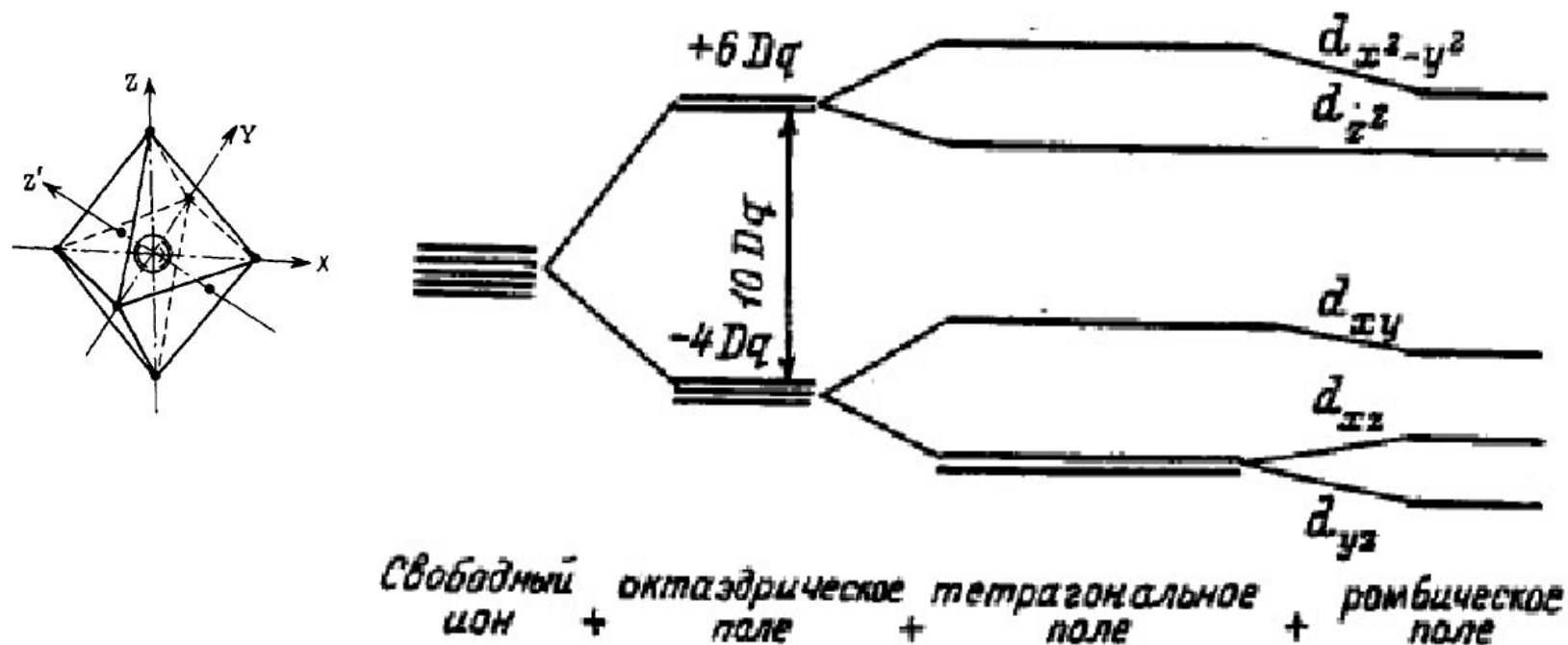
Электроны на орбиталях группы e_g (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) будут сильнее отталкиваться от лигандов, их уровни энергии лежат выше в октаэдрическом поле, чем уровни группы орбиталей t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Расщепление d -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении



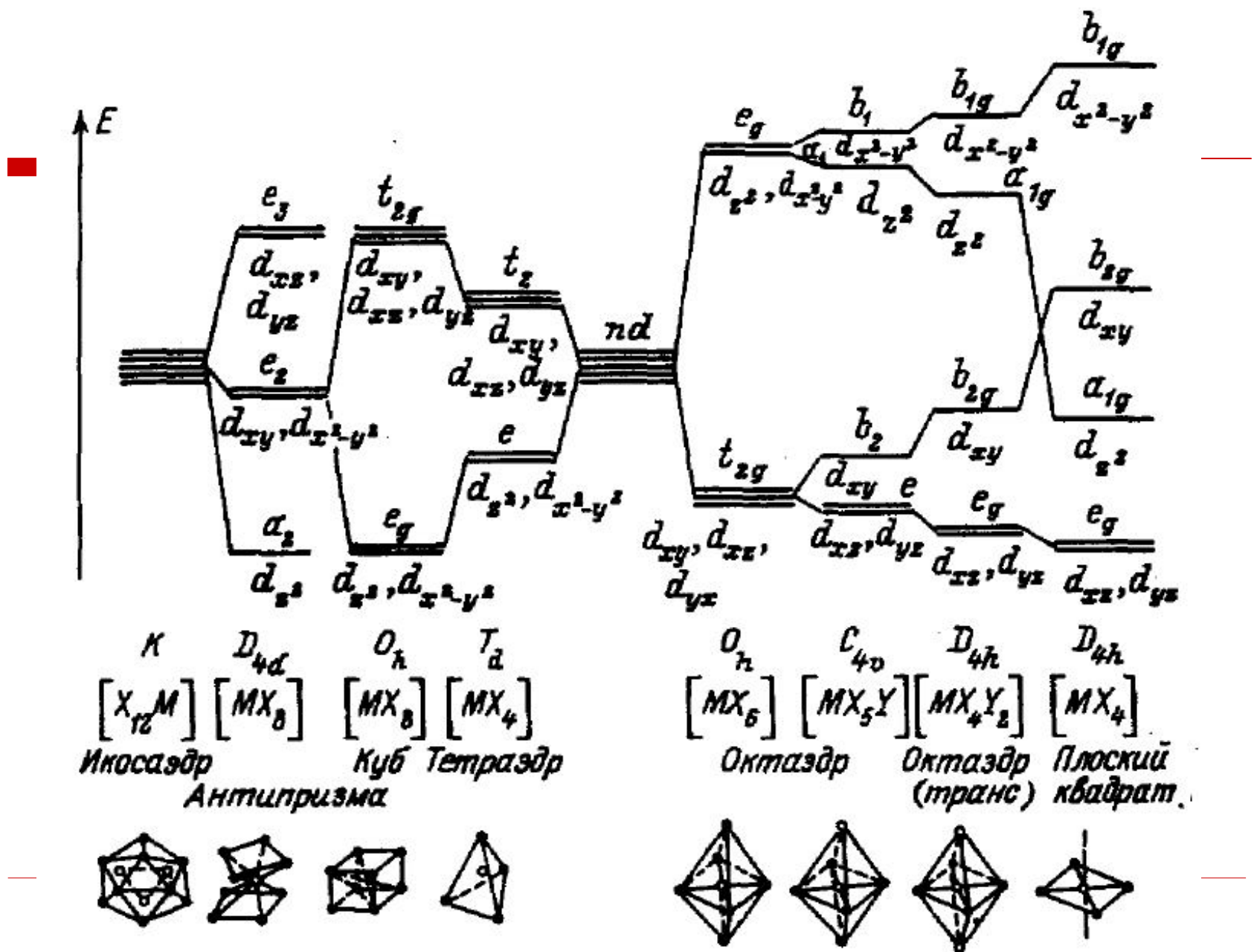
Группы орбиталей e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) и t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) меняются местами в кислородном тетраэдре и в октаэдре

Искажение октаэдра



Тетрагональное искажение – растяжение октаэдра вдоль Z ,
ромбическое искажение – растяжение октаэдра вдоль Y .

Расщепление d -орбиталей в полях различной симметрии



Концепция локализованного магнетизма

Магнетизм локализованных на ионах магнитных моментов.

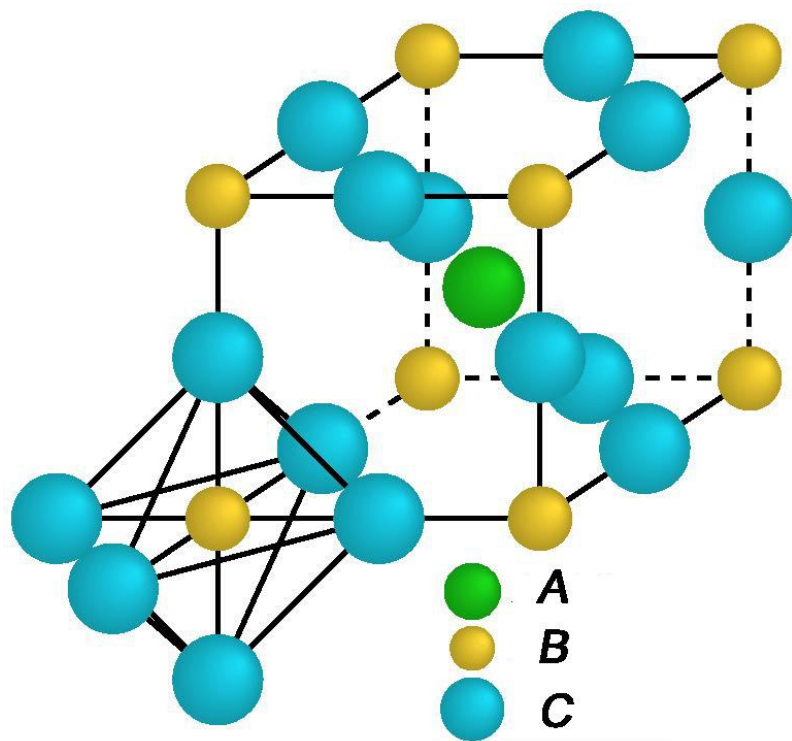
Металлооксидные соединения.

Ионная связь.

Взаимодействие между магнитными моментами осуществляется через лиганды.

1. Является ли данный ион магнитным в соединении?
 2. В каком окружении он находится?
 3. Как возможно организовать взаимодействие с другими магнитными ионами?
-

Соединения со структурой перовскита



Общая формула ABC_3

Кубическая кристаллическая структура

Для металлооксидов - ABO_3

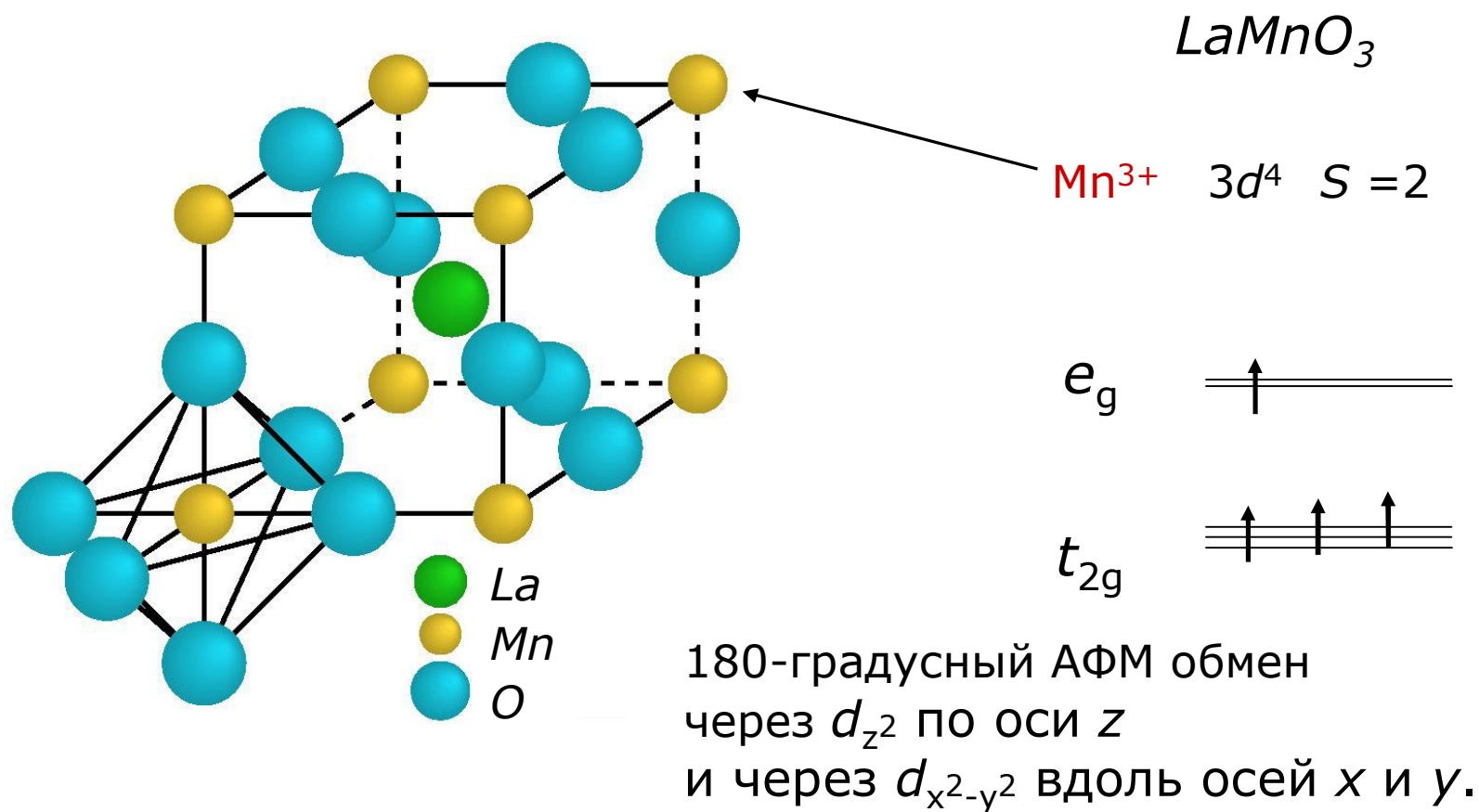
Магнитные ионы в позиции B образуют простую кубическую решетку

Окружение B -позиций – правильный октаэдр ионов в позициях C

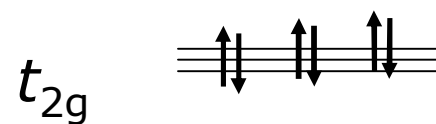
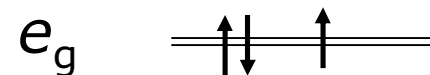
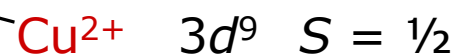
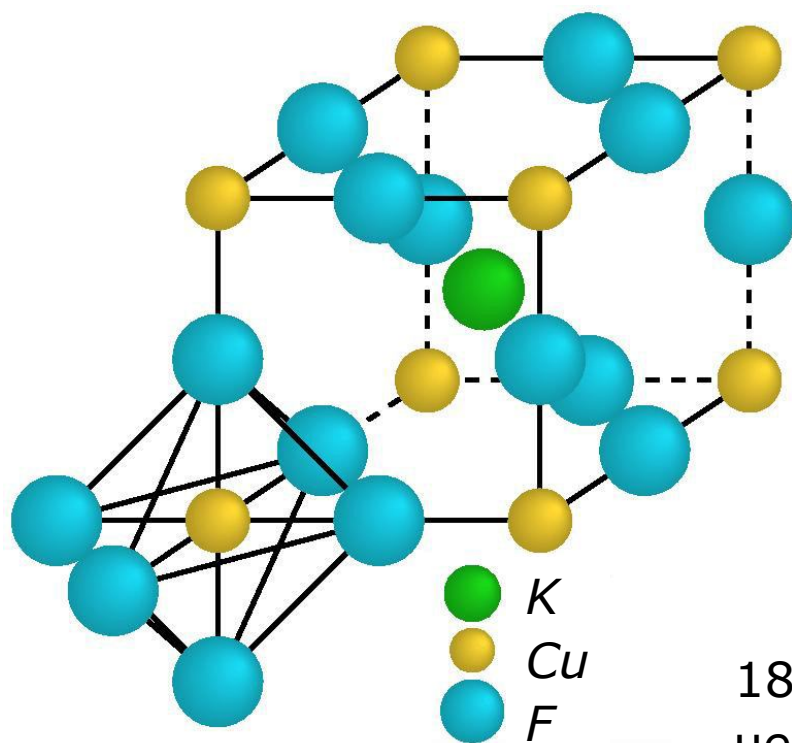
$LaMnO_3$

$KCuF_3$

Соединения со структурой перовскита

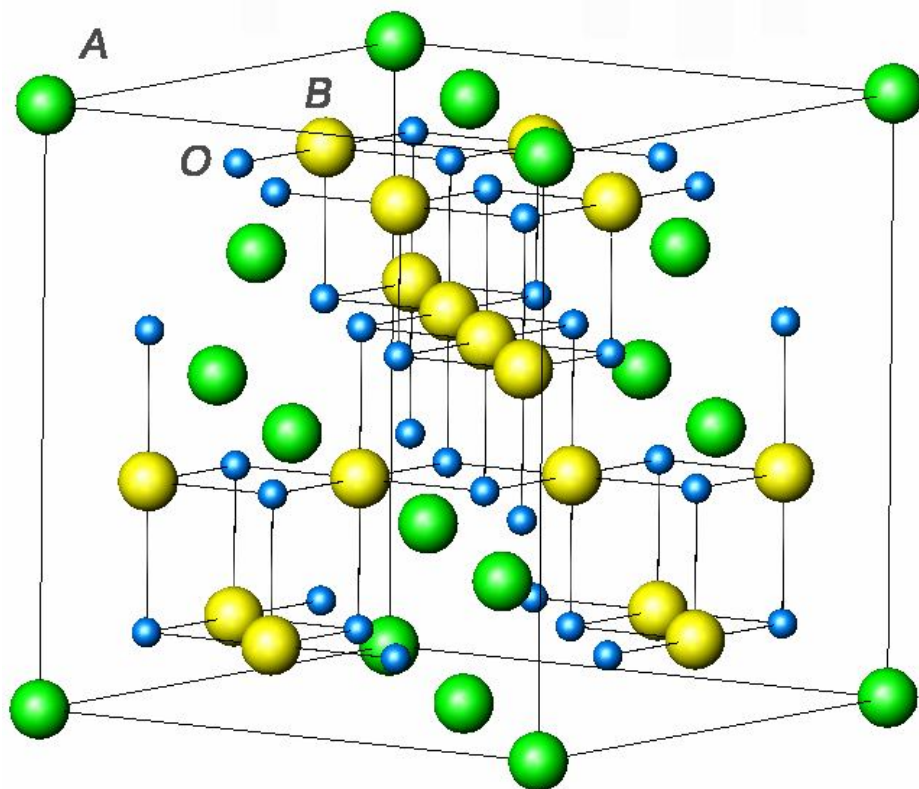


Соединения со структурой перовскита



180-градусный АФМ обмен
через d_{z^2} по оси z
и через $d_{x^2-y^2}$ вдоль осей x и y .

Соединения со структурой шпинели



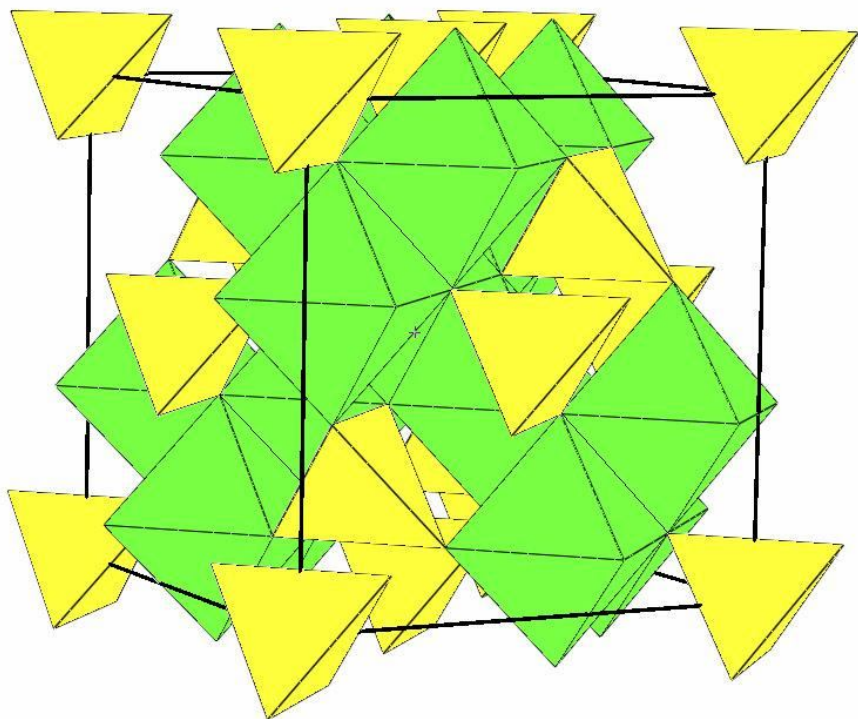
Общая формула: AB_2O_4

Кубическая или тетрагональная
кристаллическая структура

Окружение A-позиций – тетраэдр
ионов кислорода

Окружение B-позиций –
правильный октаэдр ионов
кислорода

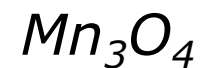
Соединения со структурой шпинели



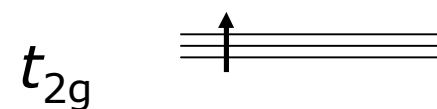
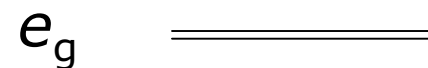
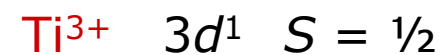
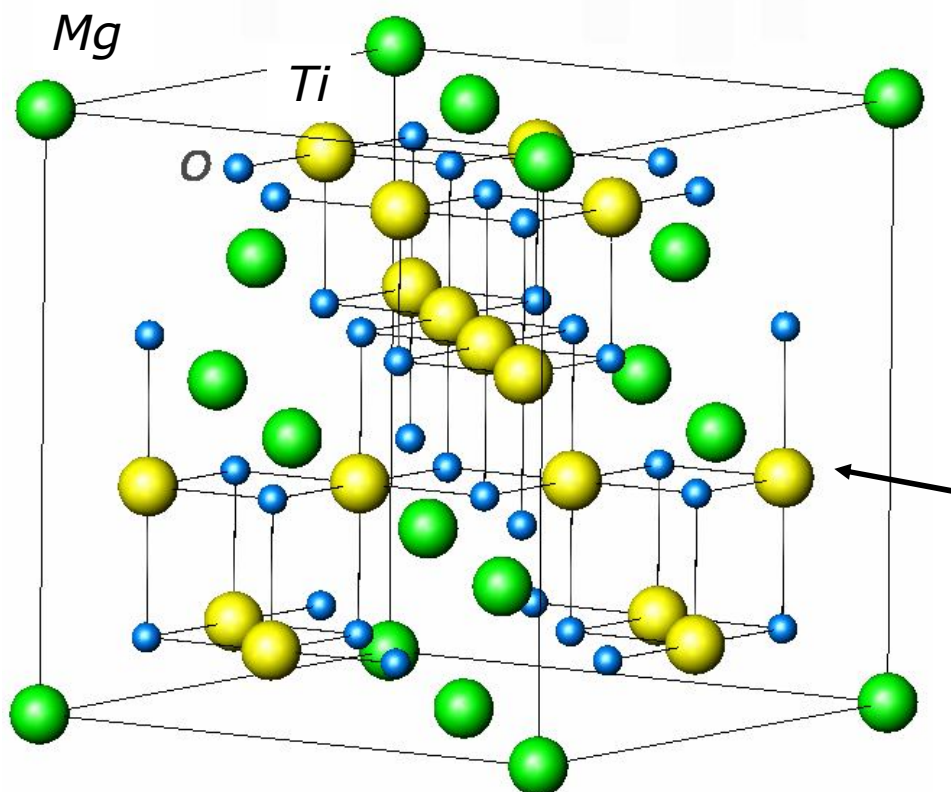
Полиэдрическое
представление структуры
шпинели

Окружение *A*-позиций – тетраэдр
ионов кислорода

Окружение *B*-позиций –
правильный октаэдр ионов
кислорода

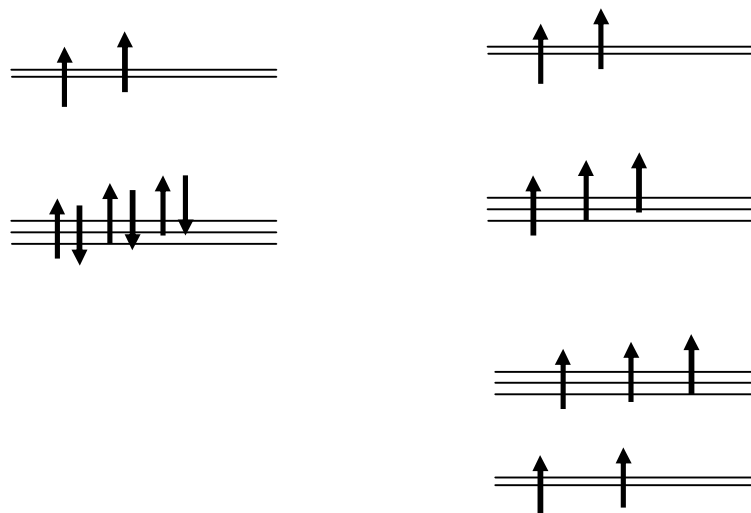
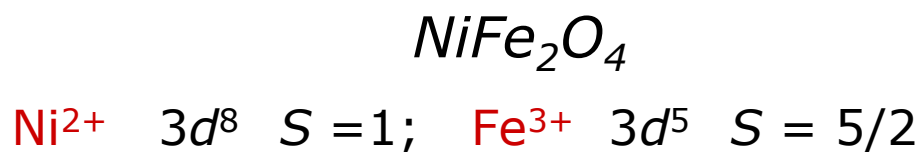
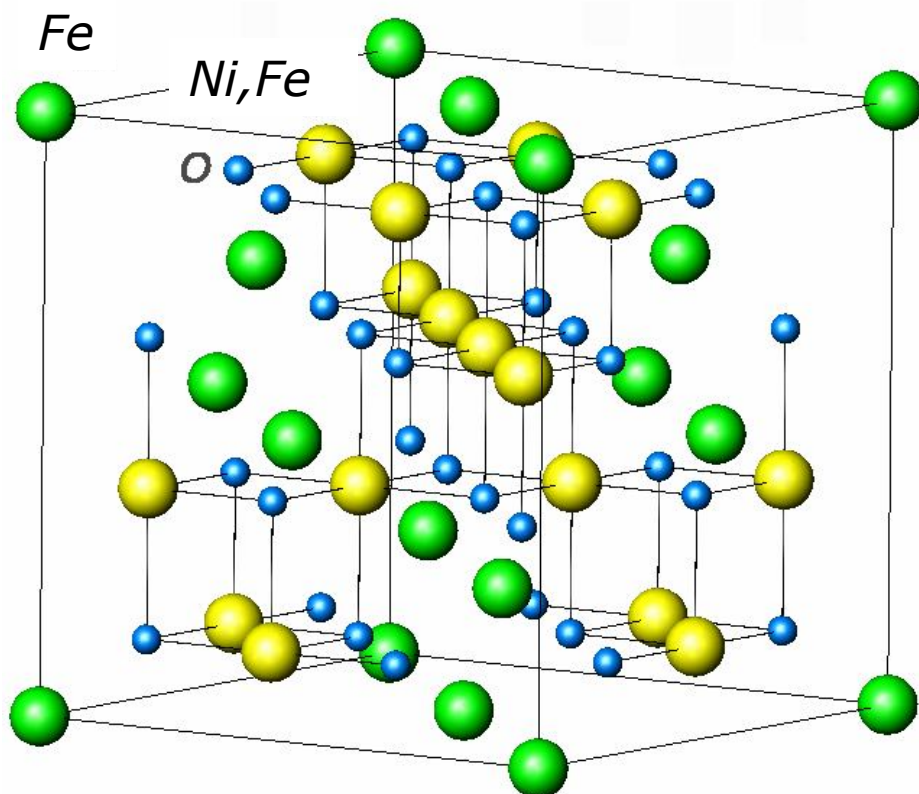


Соединения со структурой шпинели



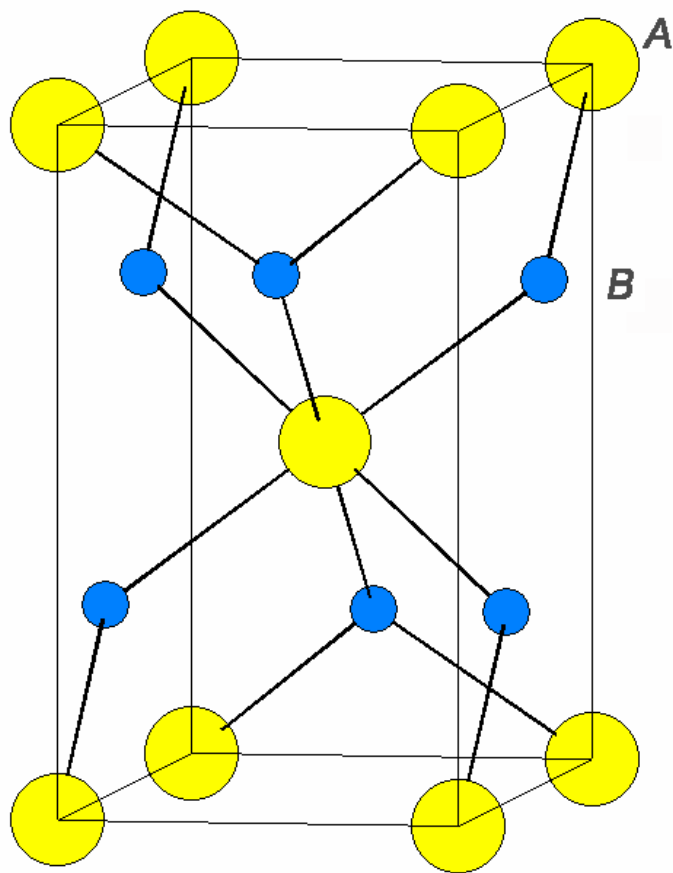
Ион титана занимает позицию
типа В – в кислородном
октаэдре

Соединения со структурой шпинели



Обращенная шпинель: ион 2+ размещается в октаэдре, половина ионов 3+ занимает позиции в октаэдре, а половина – в тетраэдре

Соединения со структурой рутила



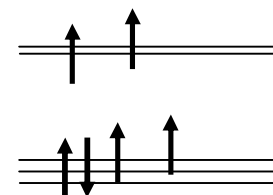
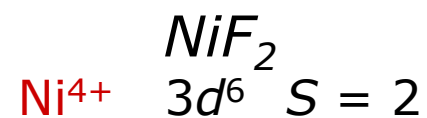
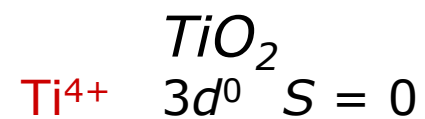
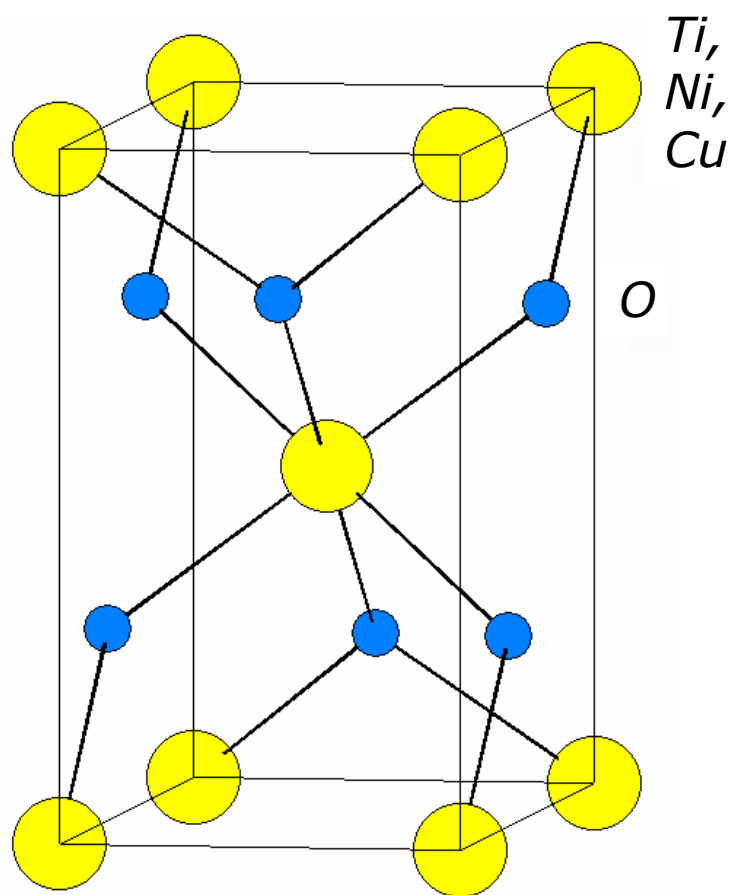
Общая формула: AB_2

Тетрагональная кристаллическая
структура

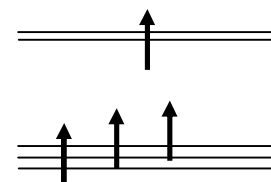
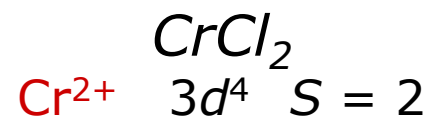
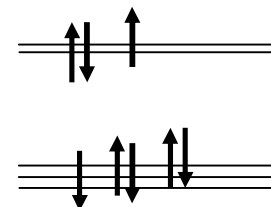
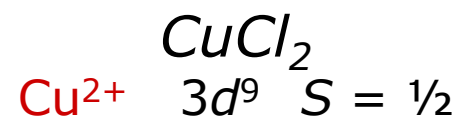
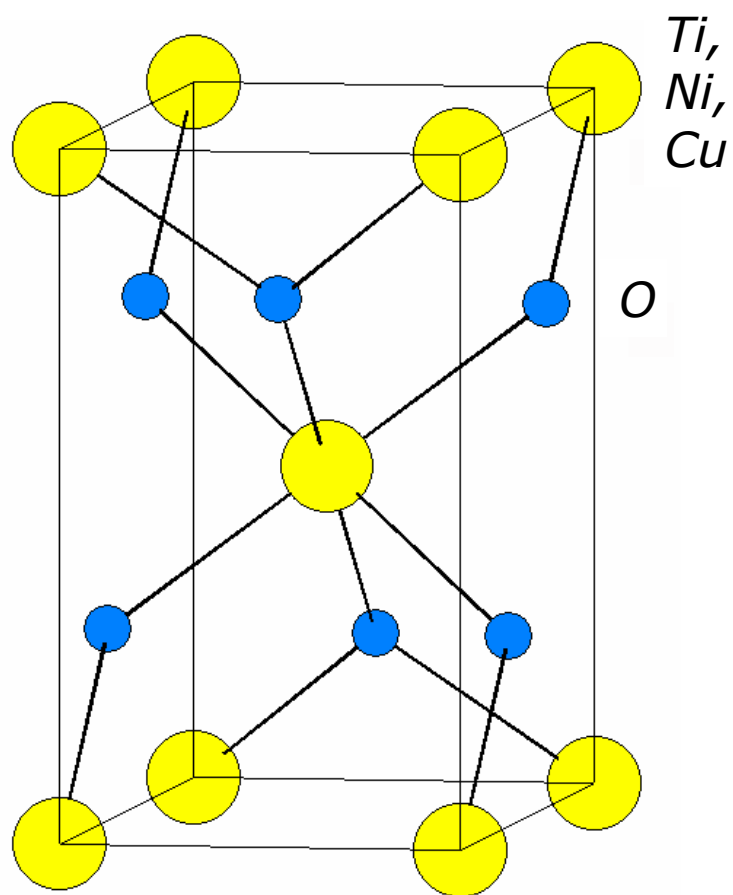
Ионы в позиции А находятся в
октаэдрическом окружении
ионов В и образуют объемно-
центрированную решетку

TiO_2
 NiF_2
 $CuCl_2$
 $CrCl_2$

Соединения со структурой рутила



Соединения со структурой рутила



Основное состояние твердого тела

С понижением температуры квантовомеханическая система занимает наиболее энергетически выгодное, максимально упорядоченное **ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ**. Энтропия системы убывает по мере уменьшения температуры. Способы формирования основного состояния – в зависимости от конкретной ситуации: без фазового перехода или при помощи фазовых превращений.

Температура – разупорядочивающий фактор.

Магнитное поле – упорядочивающее действие для магнитной подсистемы.

Зарядовое упорядочение

Орбитальное упорядочение

Магнитное упорядочение

Магнетизм и эффект Яна-Теллера

Эффект Яна-Теллера – круг явлений, связанных с особенностями поведения систем с вырожденными электронными состояниями. Симметричная конфигурация атомов в твердом теле оказывается нестабильной. Возникает специфическое электрон-решеточное взаимодействие, которое может привести к структурному фазовому переходу с понижением симметрии кристалла.

В магнитных системах этот эффект может определять не только структурные, но и магнитные свойства. С другой стороны, обменное взаимодействие в магнетиках может существенно повлиять на кристаллическую структуру и индуцировать структурные фазовые превращения.

Орбитальное вырождение

Встречается много магнитных систем, содержащих ионы с орбитальным вырождением – **Ян-Теллеровские ионы**. Свойства таких систем во много отличаются от невырожденных случаев:

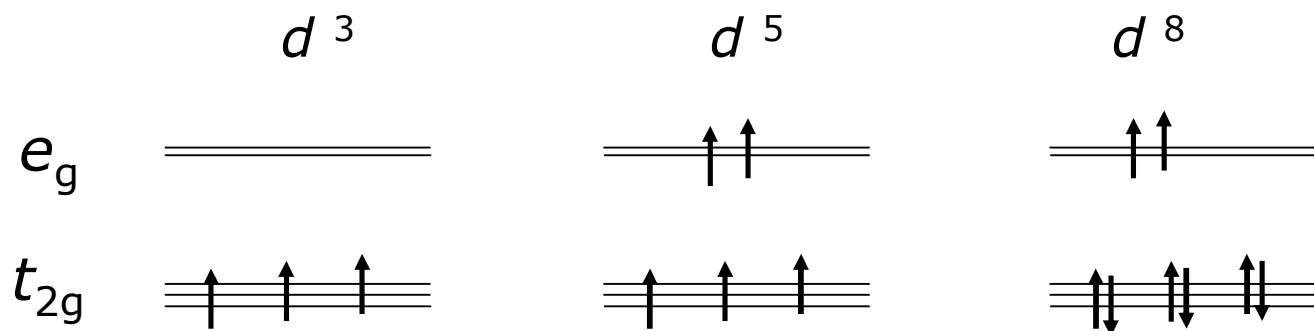
- Кристаллическая структура искажена, низкая симметрия
 - Происходят структурные фазовые переходы
 - Магнитная структура оказывается сложной
 - Часто наблюдается аномально сильная магнитная анизотропия и магнитострикция
-

Кооперативный эффект Яна-Теллера

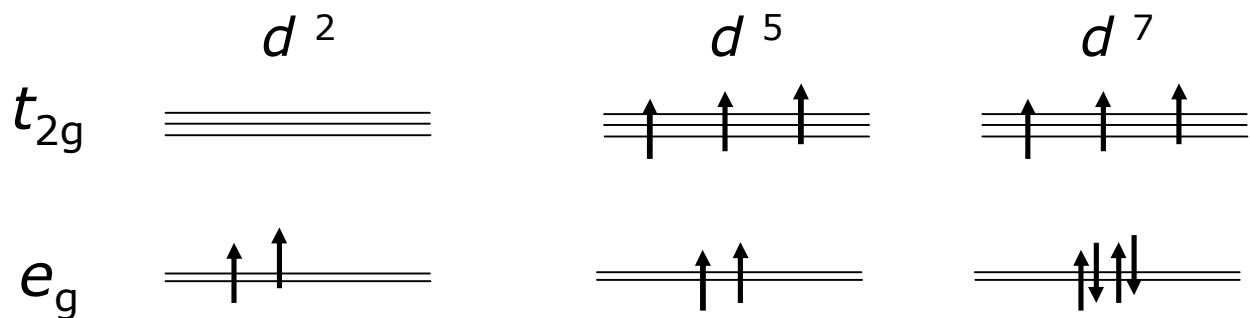
Низкая симметрия и структурные фазовые переходы характерны для Ян-Теллеровских систем. Такие явления связаны с взаимодействием Ян-Теллеровских ионов и называются **кооперативным эффектом Яна-Теллера**. Среди разнообразных структурных превращений в твердом теле **КЭЯТ** является уникальным, поскольку микроскопическая структура этого перехода точно известна. Зная только химический состав кристалла возможно однозначно предсказать наличие в нем структурного перехода с понижением симметрии.

Ян-Теллеровские ионы

Невырожденные состояния в октаэдре:



Невырожденные состояния в тетраэдре:

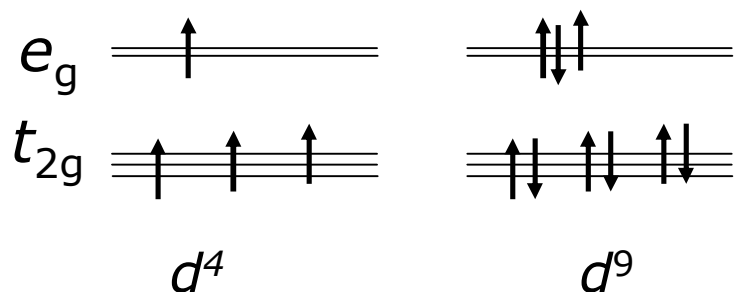


Ян-Теллеровские ионы

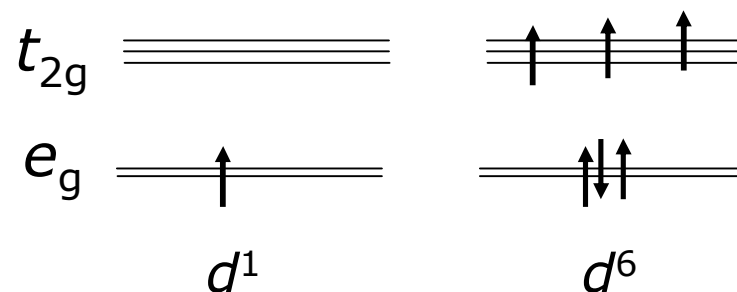
Невырожденные состояния в октаэдре: d^3, d^5, d^8

Невырожденные состояния в тетраэдре: d^2, d^5, d^7

Все остальные – **двукратно вырождены**, если один электрон или дырка на e_g орбиталях:



в октаэдре



в тетраэдре

Ян-Теллеровские ионы

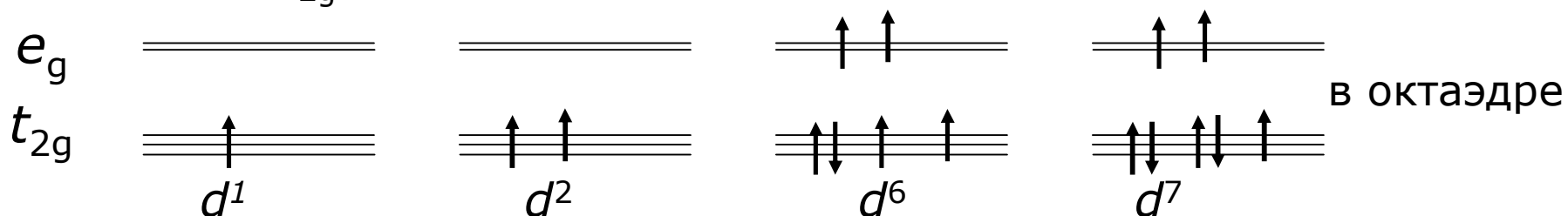
Невырожденные состояния в октаэдре: d^3, d^5, d^8

Невырожденные состояния в тетраэдре: d^2, d^5, d^7

Двукратно вырожденные состояния в октаэдре: d^4, d^9

Двукратно вырожденные состояния в тетраэдре: d^1, d^6

или **трехкратно вырождены**, если один или два электрона (дырки) на t_{2g}



Ян-Теллеровские ионы

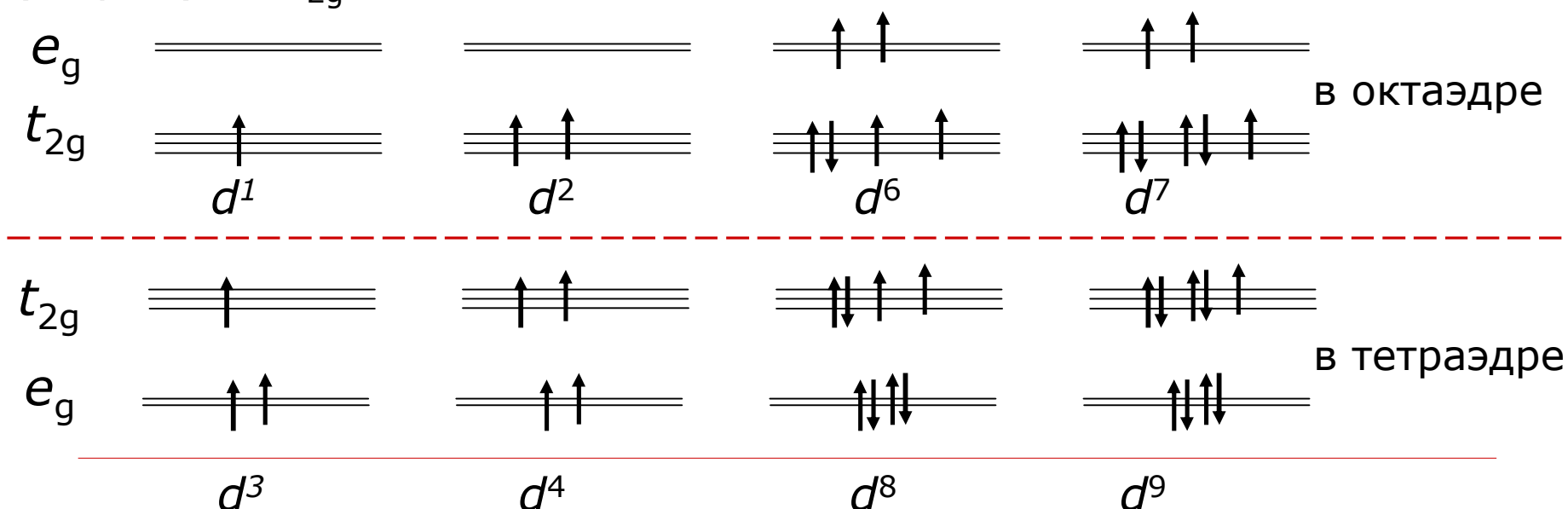
Невырожденные состояния в октаэдре: d^3, d^5, d^8

Невырожденные состояния в тетраэдре: d^2, d^5, d^8

Двукратно вырожденные состояния в октаэдре: d^4, d^9

Двукратно вырожденные состояния в тетраэдре: d^1, d^6

или **трехкратно вырождены**, если один или два электрона (дырки) на t_{2g}

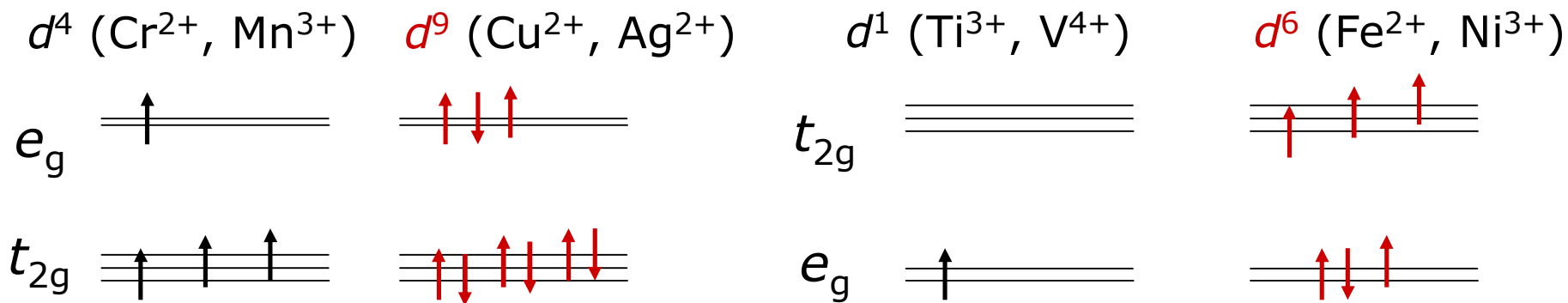


Ян-Теллеровские ионы

Состояния	Октаэдр	Тетраэдр
Невырожденные	d^3, d^5, d^8	d^2, d^5, d^7
Двукратно вырожденные	d^4, d^9	d^1, d^6
Трехкратно вырожденные	d^1, d^2, d^6, d^7	d^3, d^4, d^8, d^9

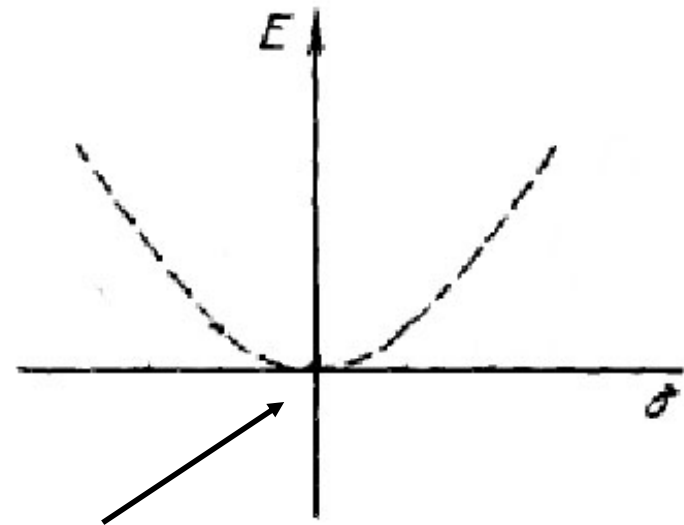
В октаэдрическом окружении

В тетраэдрическом окружении



Эффект Яна-Теллера для одиночного иона

Если основное состояние двукратно вырождено, то понижение симметрии, характеризуемое деформацией решетки δ , приведет к расщеплению уровней на величину $\sim \delta$. При этом проигрыш в упругой энергии решетки составит $\sim \delta^2$.

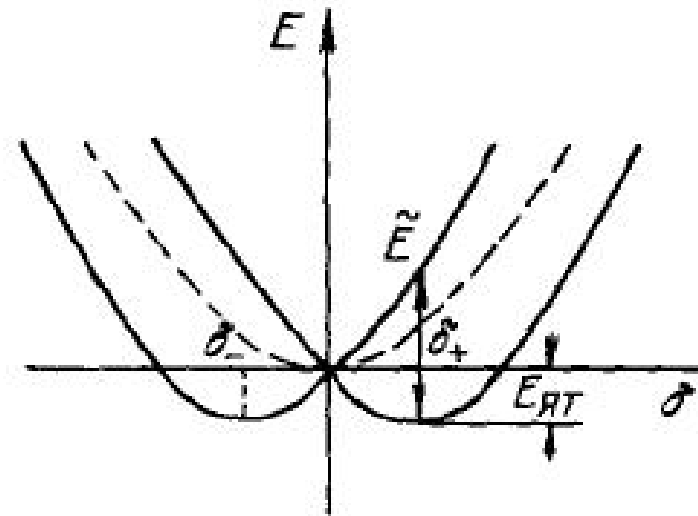


Симметричная конфигурация ($\delta = 0$)

Деформации кислородного окружения нет, магнитный ион в правильном октаэдре (тетраэдре)

Эффект Яна-Теллера для одиночного иона

Если основное состояние двукратно вырождено, то понижение симметрии, характеризуемое деформацией решетки δ , приведет к расщеплению уровней на величину $\sim \delta$. При этом проигрыш в упругой энергии решетки составит $\sim \delta^2$.



То есть симметричная конфигурация ($\delta = 0$) всегда неустойчива, и в системе с вырожденными уровнями произойдет структурный переход с понижением симметрии.

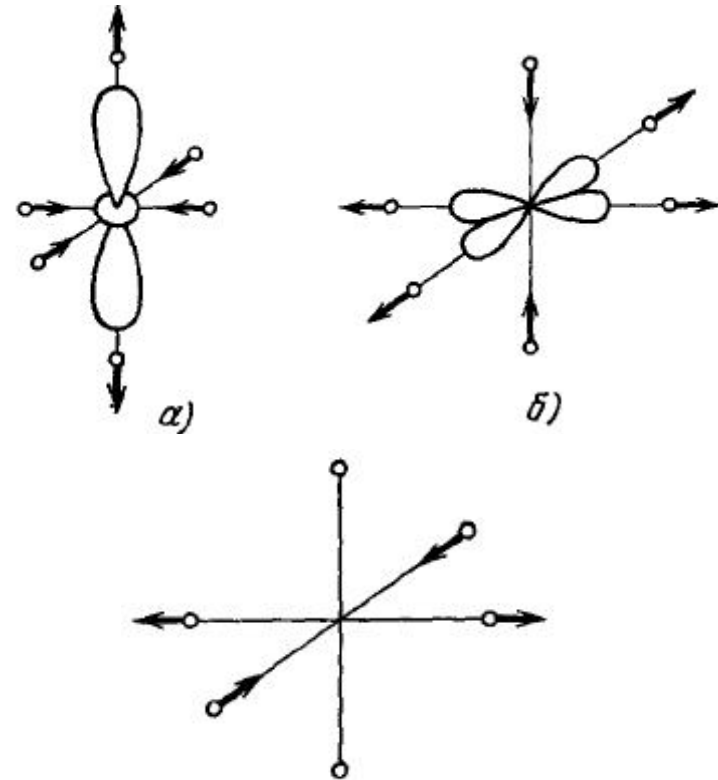
Эффект Яна-Теллера для одиночного иона

Эффект Яна-Теллера обусловлен взаимодействием электронов на вырожденном d -уровне с колебаниями решетки.

В случае одного электрона на e_g уровнях в октаэдрическом окружении лигандов:

- а) электрон на d_z^2
- б) электрон на $d_{x^2-y^2}$

Есть еще одна мода колебаний лигандов, стабилизирующая некоторую суперпозицию d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$



Кооперативный эффект Яна-Теллера

В системах содержащих концентрированные Ян-Теллеровские ионы расщепление орбиталей на соседних узлах не является независимым. Между соседними узлами есть взаимодействие, которое приводит к кооперативным эффектам Яна-Теллера и к связанным с ними фазовым переходам. Для кооперативного эффекта характерно понижение симметрии кристалла, орбитальное упорядочение. Заполнение одной из орбиталей приводит к перераспределению заряда и на ионе появляется квадрупольный момент.

Электрон-решеточное взаимодействие

Квадрупольное взаимодействие

Обменное взаимодействие

Кооперативный эффект Яна-Теллера

Электрон-решеточное взаимодействие между Ян-Теллеровскими ионами.

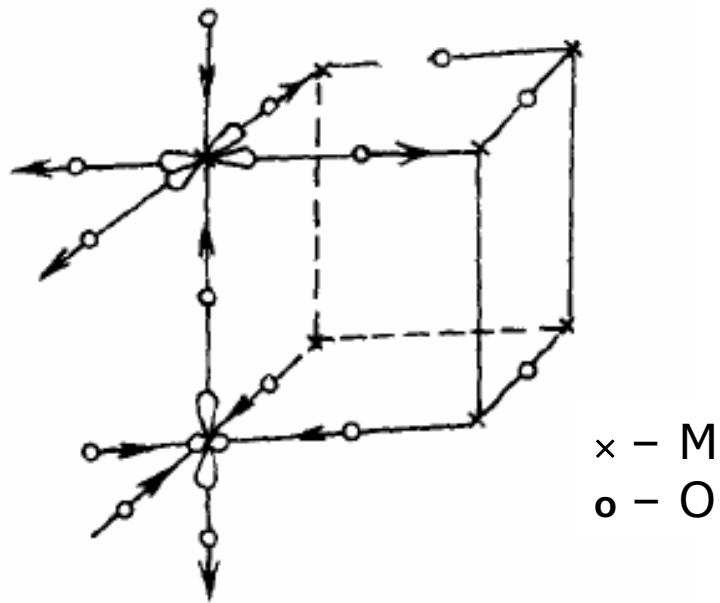
Деформации, вызванные разными ионами взаимодействуют между собой.

Смещение катиона, расположенного в общей вершине соседних октаэдров, стабилизирует разные орбитали на соседних центрах.
«Антиферро»-орбитальное упорядочение.

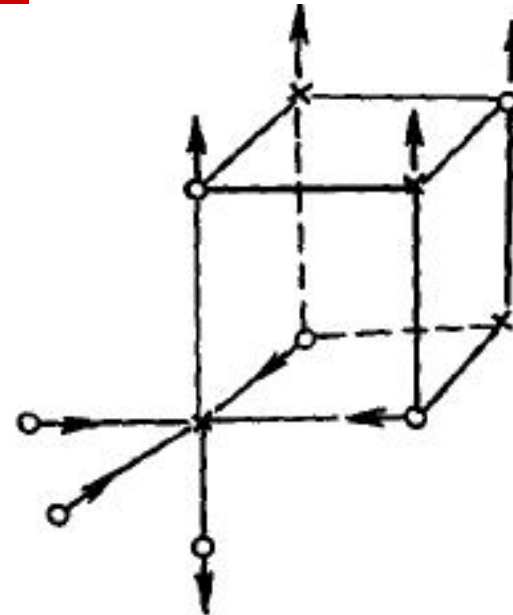
Локальные колебания катионов превращаются в фононы, распространяющиеся по всему кристаллу. Фононы переносят взаимодействие между Ян-Теллеровскими ионами



Кооперативный эффект Яна-Теллера



В структуре перовскита октаэдры имеют общую вершину, и «антиферро»-упорядочение орбиталей более выгодно.



В структуре шпинели октаэдры имеют общее ребро, и «ферро»-упорядочение орбиталей более выгодно.

Учет обменного взаимодействия

В системах с орбитальным вырождением – в зависимости от заполнения орбиталей знак и величина обменного взаимодействия меняются, и правила Гуденафа не дают ответа на вопрос о характере обмена.

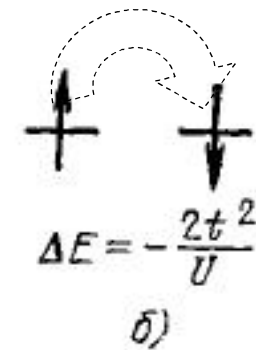
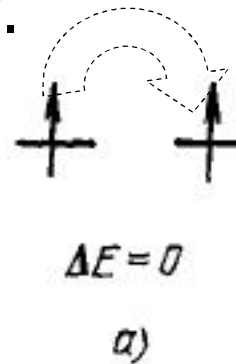
Обменное взаимодействие может снять вырождение и в системе установится и орбитальное, и спиновое упорядочение.

Для любых систем – и с вырождением, и без, - можно использовать модель Хаббарда, в которой рассматриваются виртуальные переходы электронов с одного иона на другой. Определяющим фактором является выигрыш в энергии за счет такого перехода.

Модель Хаббарда

Выигрыш в энергии при виртуальном переходе электрона с одного иона на другой определяется величиной эффективного интеграла перехода t . Энергия Кулоновского отталкивания электронов на одном ионе - U . Как правило в магнитных диэлектриках $t \ll U$.

$$H_{\text{Гейз}} = \frac{2t^2}{U} \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$$



В невырожденном случае:
переход типа **а) запрещен**,
перескок в случае **б) разрешен**, и возникает выигрыш в энергии, соответствующий выгоды антиферромагнитного обмена.

Некоторые примеры систем Ян-Теллера

KCuF_3 – перовскит, кубическая структура с тетрагональными искажениями. ($\text{Cu}^{2+} 3d^9$) Магнитная структура – квазиодномерный антиферромагнетик, обменное взаимодействие вдоль оси z значительно больше, чем в базисной плоскости.

LaMnO_3 – перовскит, при $T_C = 900$ К происходит структурный переход с понижением симметрии с кубической до орторомбической. ($\text{Mn}^{3+} 3d^4$) Неелевский магнитный порядок.

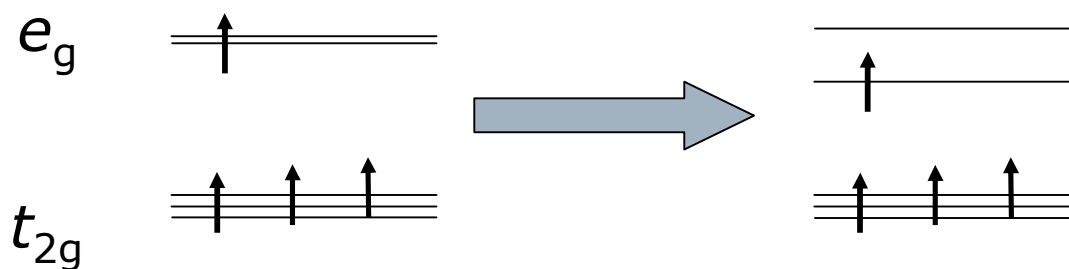
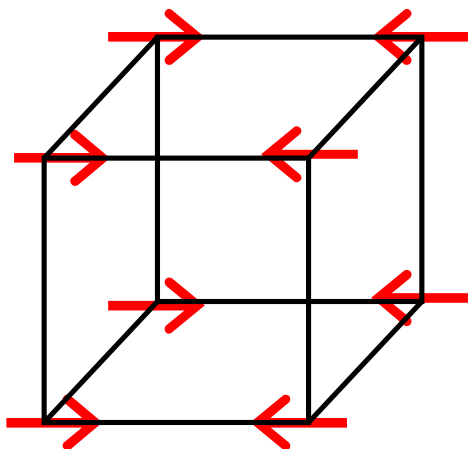
Mn_3O_4 – шпинель, переход из кубической в тетрагональную фазу при $T_C = 1143$ К. ($\text{Mn}^{3+} 3d^4$) Яфет-киттелевская магнитная структура.

CrCl_2 – рутил, орторомбические искажения кристаллической структуры. ($\text{Cr}^{2+} 3d^4$) Магнитная структура – антиферромагнетик с чередующимися ферромагнитными плоскостями (110).

$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – гранат, переход из кубической в тетрагональную фазу при $T_C = 400$ К. ($\text{Mn}^{3+} 3d^4$) Сложная неколлинеарная магнитная структура, моменты лежат на конусе вокруг оси c .

Орбитальное упорядочение в перовскитах

LaMnO₃ – перовскит, при $T_C = 900$ К происходит структурный переход с понижением симметрии с кубической до орторомбической (**Mn³⁺ 3d⁴**) и устанавливается Неелевский магнитный порядок при $T_N = 141$ К.



Магнитная структура – ФМ слои связанные АФМ: плоскости (100) имеют противоположные направления магнитных моментов.

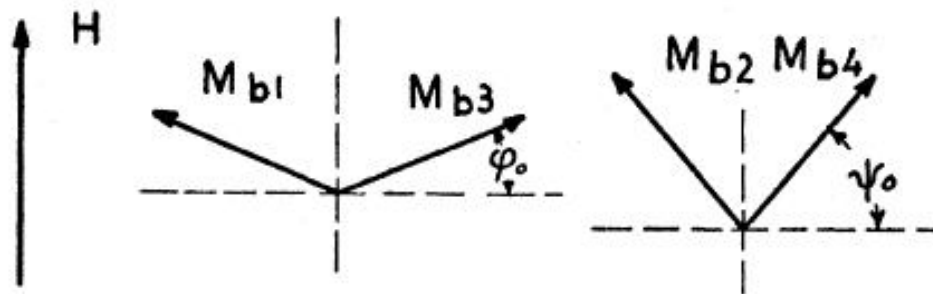
Орбитальное упорядочение в шпинелях

Обычная шпинель:

NiFe_2O_4 – кубическая кристаллическая структура, $T_N = 858$ К
антиферромагнетик.

Ян-Теллеровская шпинель:

Mn_3O_4 – шпинель, переход из кубической в тетрагональную фазу
при $T_C = 1143$ К. (Mn^{3+} $3d^4$) Яфет-киттелевская магнитная
структура.



Орбитальное упорядочение в рутилах

Обычный рутил:

NiF_2 – тетрагональная кристаллическая структура, антиферромагнетик.

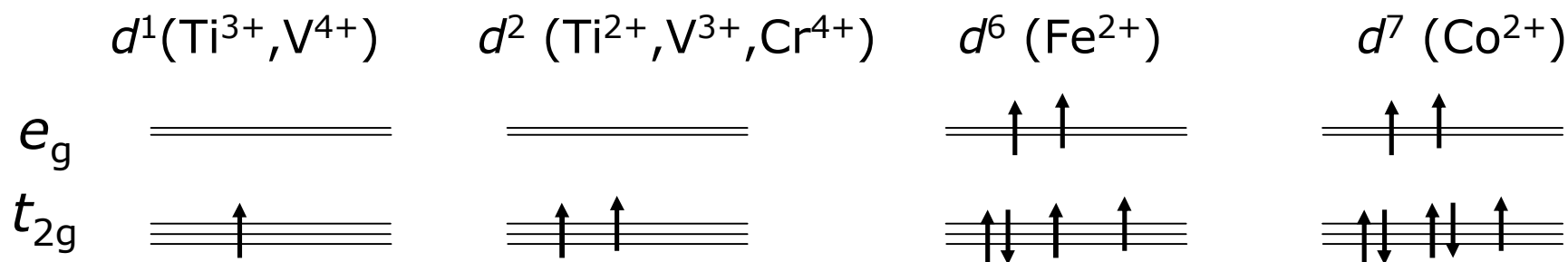
Ян-Теллеровские рутилы:

CrCl_2 – тетрагональная структура с орторомбическими искажениями. (Cr^{2+} $3d^4$) Антиферромагнетик с чередующимися ферромагнитными плоскостями (110).

CuF_2 – тетрагональная структура с моноклинными искажениями. (Cu^{2+} $3d^9$). Антиферромагнетик, магнитная решетка удвоена по сравнению с кристаллографической.

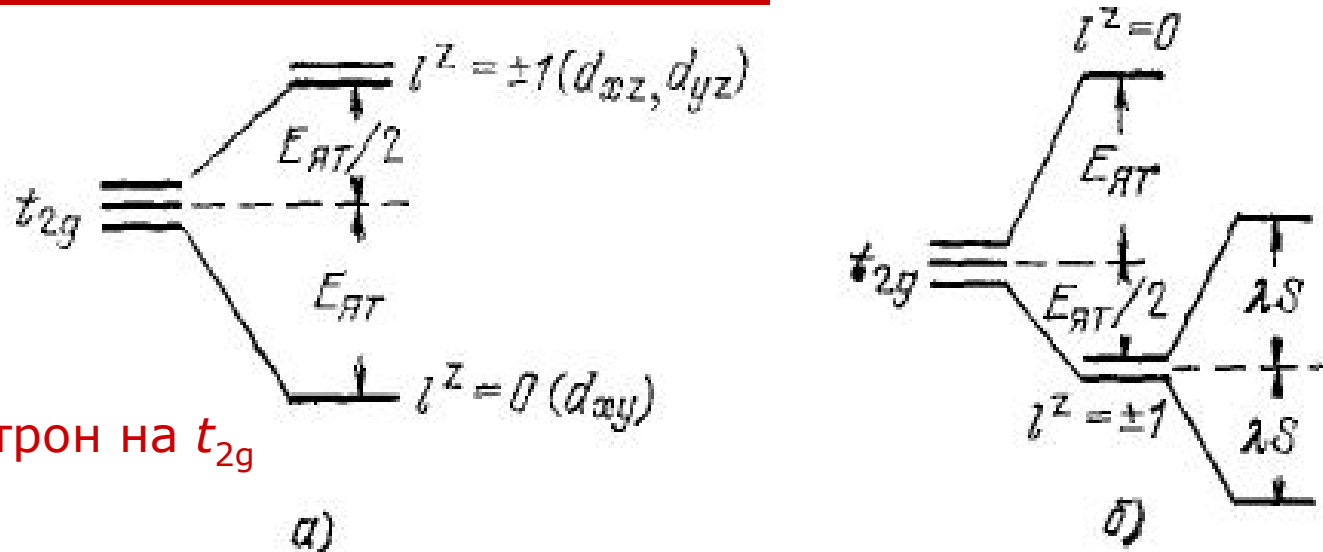
Трехкратное орбитальное вырождение

Ионы с частичным заполнением t_{2g} уровней – в октаэдрическом окружении:



В этих состояниях $l_{\text{eff}} = 1$ и снятие вырождения может происходить двумя способами: за счет спин-орбитального или Ян-Теллеровского взаимодействия.

Трехкратное орбитальное вырождение

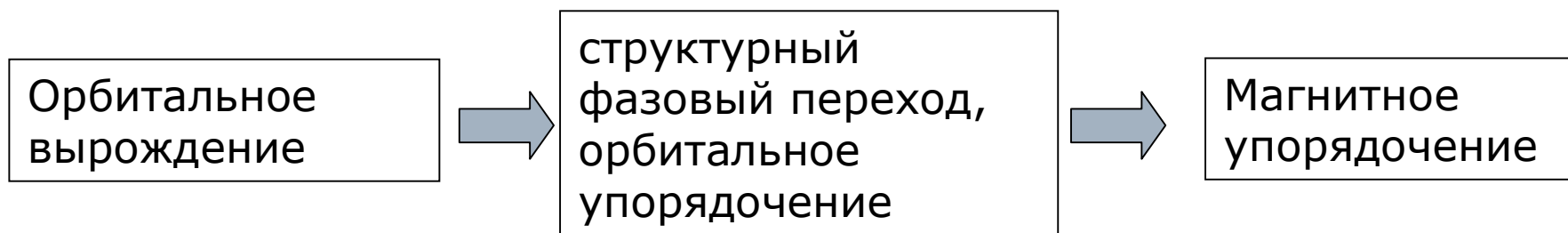


а) Сжатие октаэдра вдоль z , деформация выгодна с точки зрения ЯТ, основное состояние с $l_z = 0$, спин-орбитальное взаимодействие неэффективно;

б) растяжение октаэдра, деформация менее выгодна с точки зрения ЯТ, но основное состояние с $l_z = \pm 1$ и возможно дальнейшее расщепление уровней за счет спин-орбитального взаимодействия.

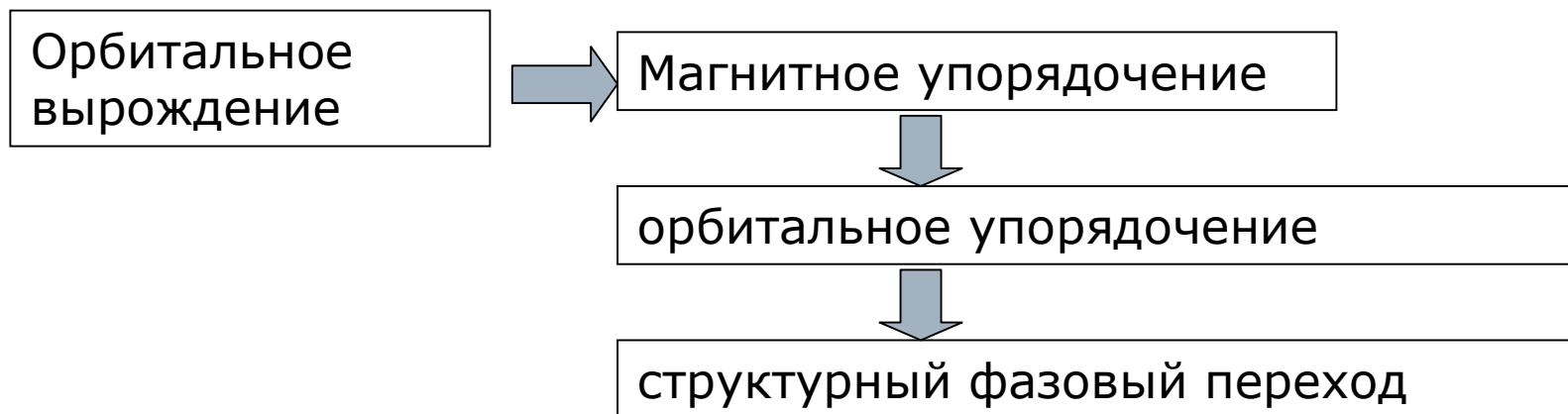
Трехкратное орбитальное вырождение

В системах с вырождением t_{2g} уровней могут происходить два типа переходов – по Ян-Теллеровскому каналу и по каналу LS . Переход Яна-Теллера является чисто структурным, а магнитное упорядочение происходит при более низкой температуре. Такие переходы происходят, например, в шпинелях, где магнитные ионы в А-узлах находятся в тетраэдрическом окружении $NiCr_2O_4$ (Ni^{2+}), $CuRh_2O_4$ (Cu^{2+}).



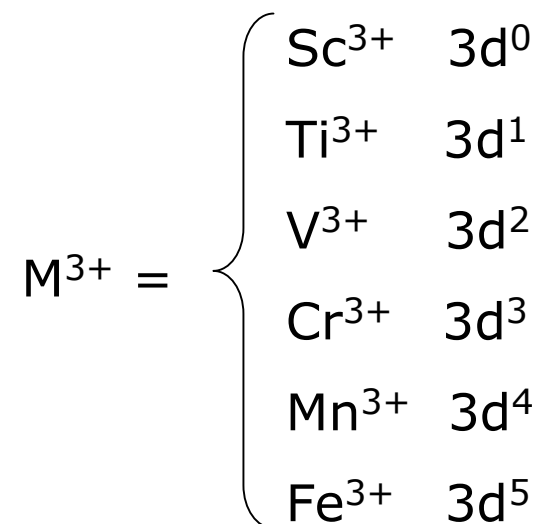
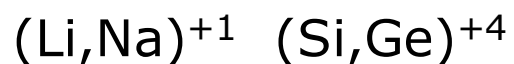
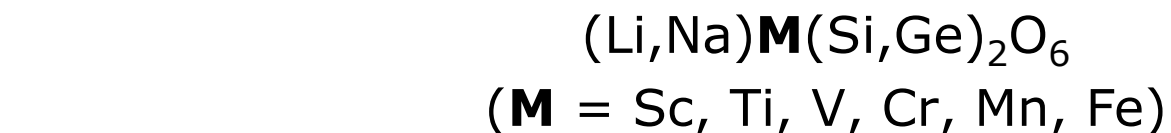
Трехкратное орбитальное вырождение

Переходы, определяемые спин-орбитальным упорядочением, происходят одновременно с магнитным упорядочением, в точке Кюри или Нееля: если спины упорядочиваются, например, вдоль оси z , то за счет LS стабилизируются орбитали $l^z = \pm 1$ и возникает деформация решетки. Этот эффект выглядит как магнитострикция при магнитном упорядочении, однако природа эффекта другая и величина деформации на порядок больше, чем в невырожденном случае. Спин-орбитальное взаимодействие тем эффективнее, чем больше спин, например, для Fe^{2+} ($S=2$), Co^{3+} ($S=2/3$) в октаэдре оно определяющее.



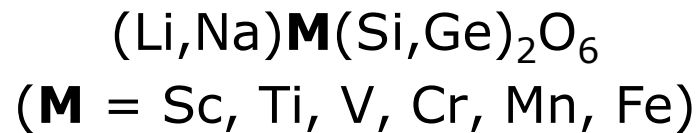
Соединения со структурой пироксена

Семейство магнитных соединений со структурой пироксена:



Соединения со структурой пироксена

Семейство магнитных соединений со структурой пироксена:



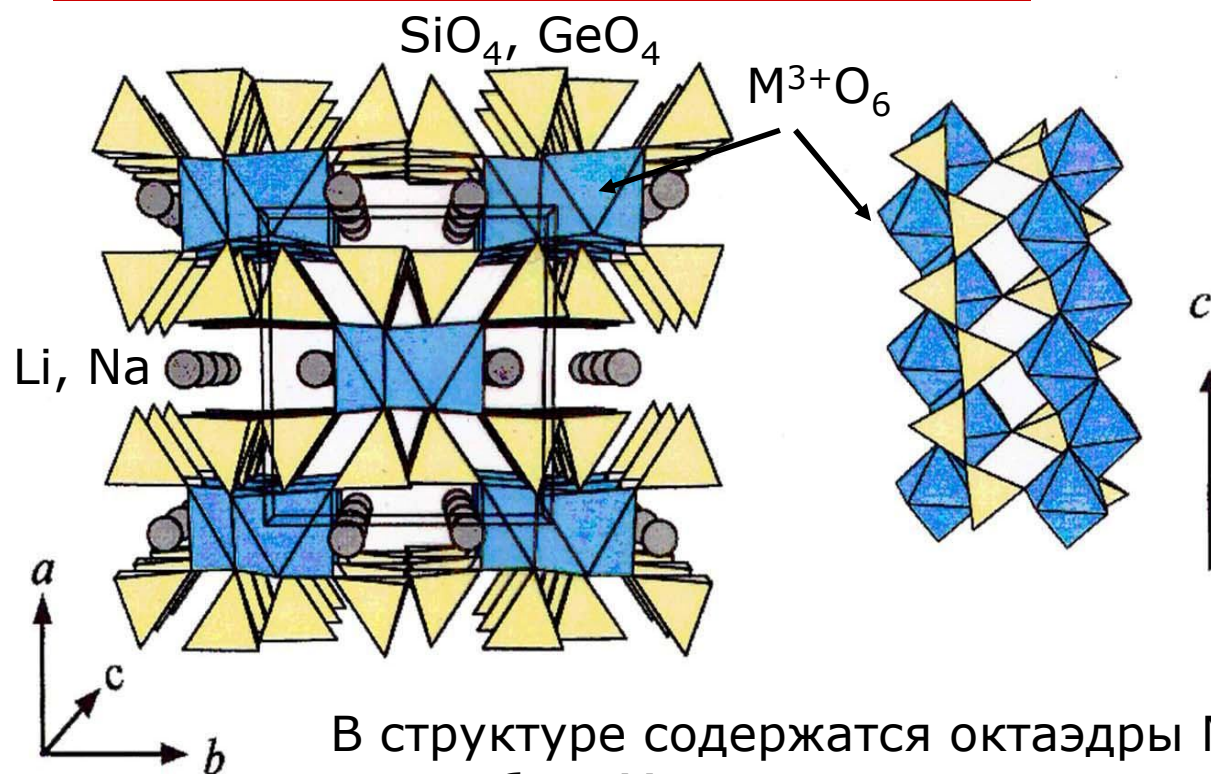
Пироксены входят в состав горных пород на Земле, они обнаружены на Луне, планетах, в метеоритах:

$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ – минерал космохлор, был впервые обнаружен в чистом виде в составе метеорита

$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ – минерал жадеит
(нефрит, Chinese jade)



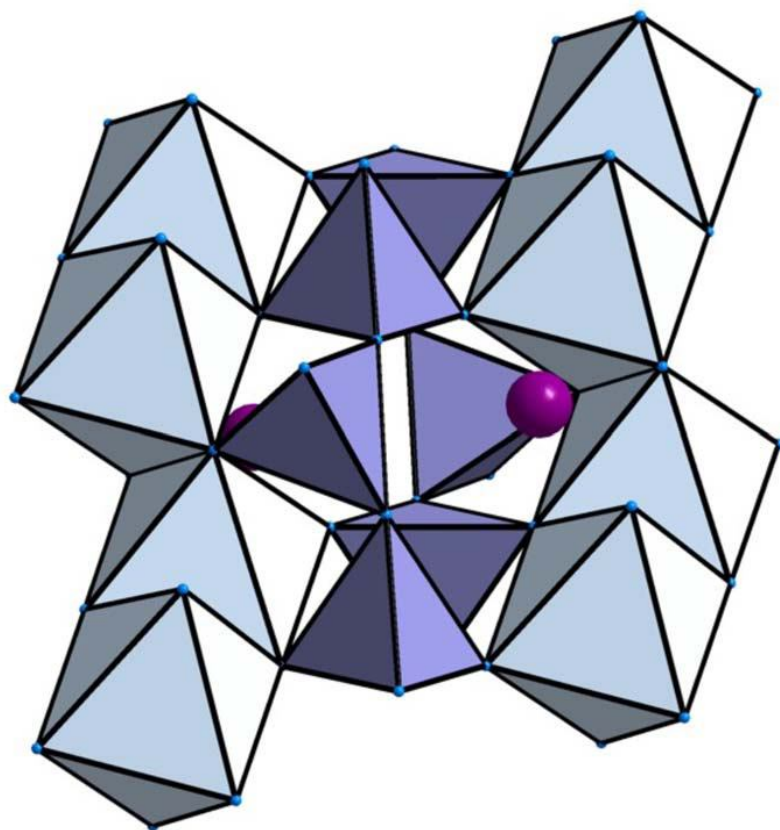
Кристаллическая структура пироксенов



Моноклинная
кристаллическая
решетка
($a \neq b \neq c$, $\beta \neq 90^\circ$).

В структуре содержатся октаэдры MO_6 , соединенные по
кис-ребру. Между ними расположены тетраэдры
(Si,Ge) O_4 . Ионы Na , Li располагаются в тоннелях.

Кристаллическая структура пироксенов



В структуре содержатся октаэдры MO_6 , соединенные по ребру.

Октаэдры формируют изолированные винтовые цепочки.

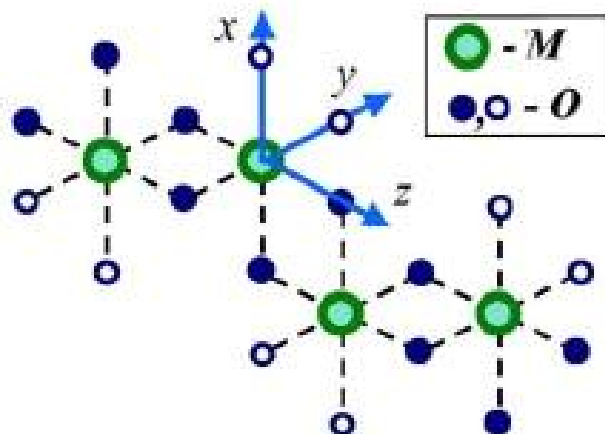
Между ними расположены тетраэдры $(\text{Si,Ge})\text{O}_4$.

Ионы Na, Li располагаются в тоннелях.

Магнитная структура пироксенов

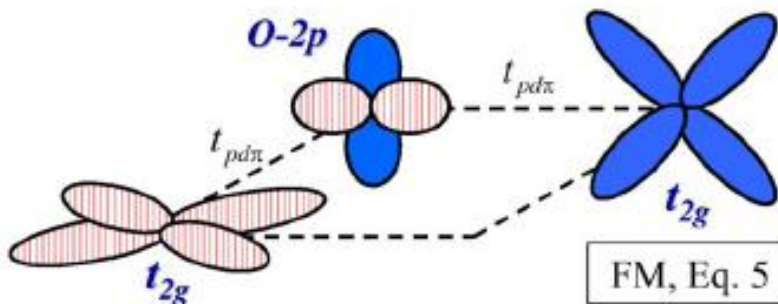
За магнитный обмен между ближайшими соседями отвечают два взаимодействия:

- 1) Прямое перекрытие $t_{2g} - t_{2g}$ орбиталей на соседних центрах – антиферромагнитное взаимодействие;
- 2) Суперобмен $M - O - M$, угол связи 90° – ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие.



Магнитная структура пироксенов

Суперобмен $M - O - M$, угол связи 90° в случае пироксенов может быть и ферромагнитным и антиферромагнитным. Это зависит от заполнения d-орбиталей электронами и от того одна или две орбитали кислорода задействованы.



Мы рассматривали «классический» случай ФМ обмена:

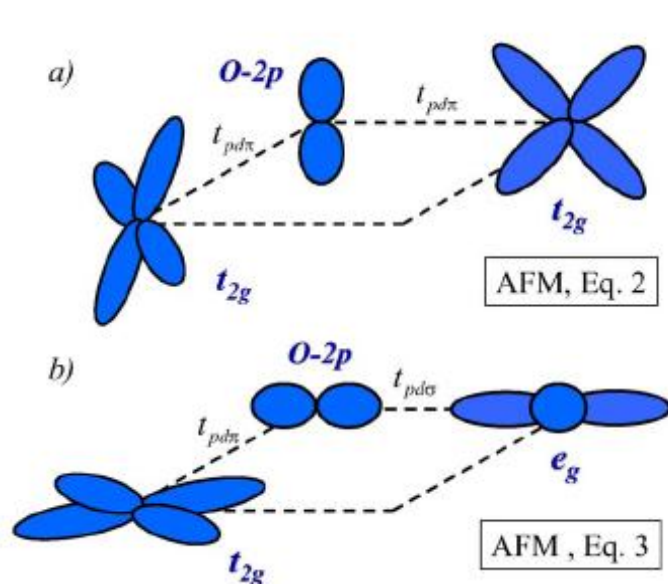
угол $M - O - M = 90^\circ$

задействованы две орбитали кислорода,

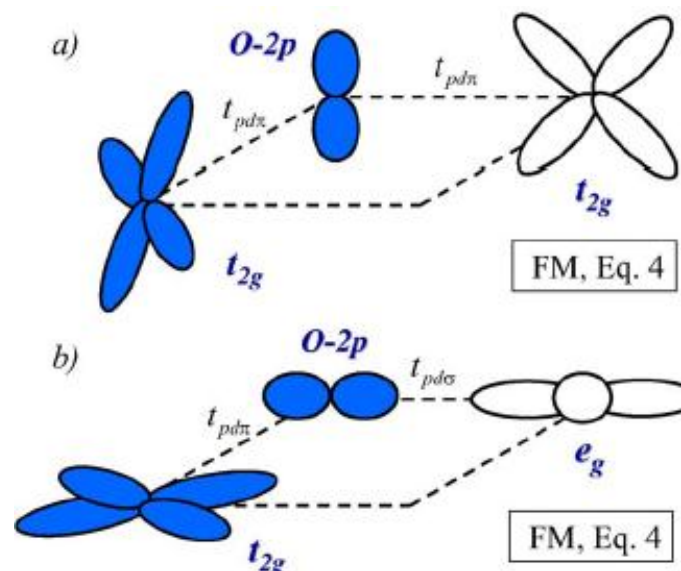
орбитали металла заполнены.

Магнитная структура пироксенов

Суперобмен $M - O - M$, угол связи 90° в случае пироксенов может быть и ферромагнитным и антиферромагнитным. Это зависит от заполнения d-орбиталей электронами и от того одна или две орбитали кислорода задействованы.

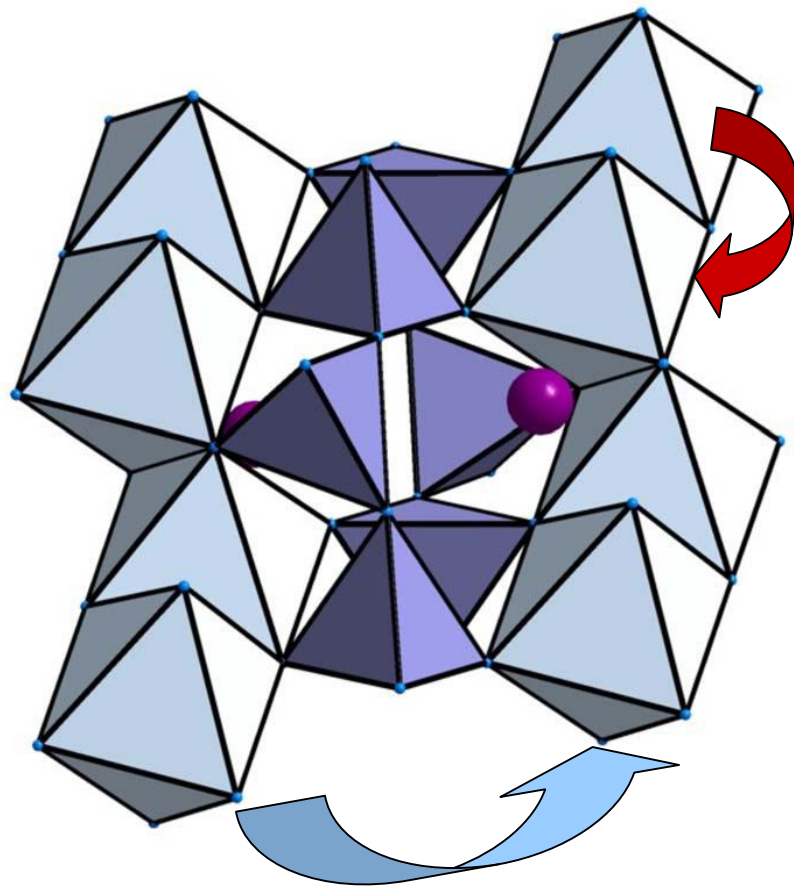


Возможность АФМ обмена



Возможность ФМ обмена

Магнитная структура пироксенов



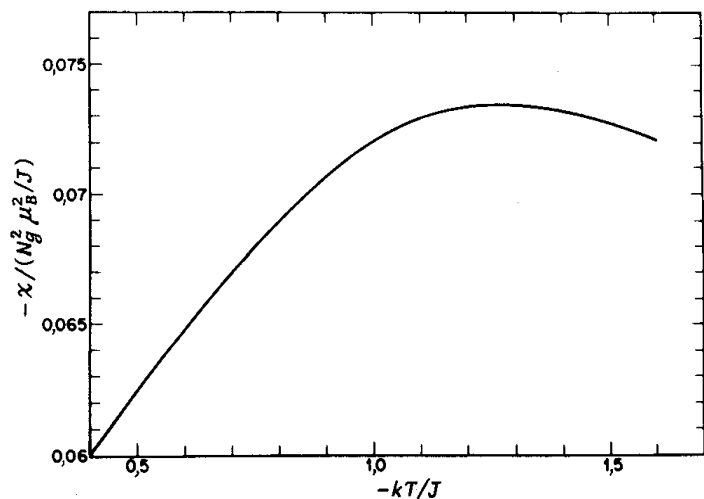
Магнитную структуру всего вещества формируют два взаимодействия:

- 1) Взаимодействие магнитных моментов внутри одной изолированной цепочки;
- 2) Взаимодействие между цепочками.

Эти взаимодействия имеют разный масштаб (J_{intra} и J_{inter}) и могут отличаться знаком. В результате вещество может быть и ФМ и АФМ.

Магнитная структура пироксенов

Магнитная подсистема пироксенов низкоразмерная – она содержит изолированные цепочки магнитных ионов. Поведение $\chi(T)$ будет принципиально отличаться от классического ФМ или АФМ:



При высоких T справедлив закон Кюри-Вейсса.

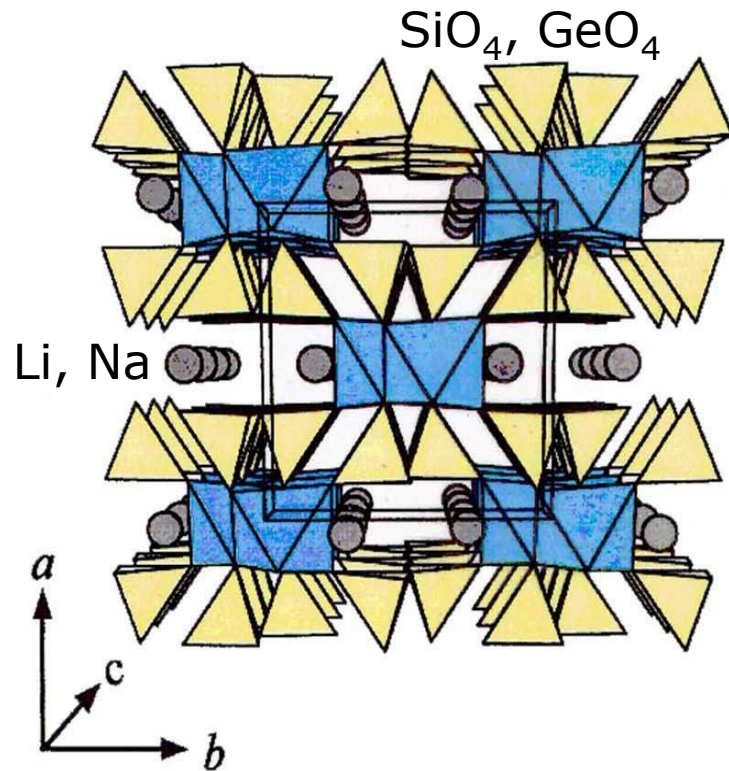
При понижении T $\chi(T)$ проходит через пологий максимум – формируется ближний порядок в цепочке.

Фазового перехода в упорядоченное состояние нет (модельный расчет).

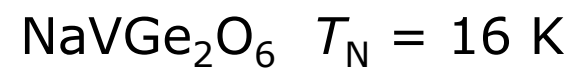
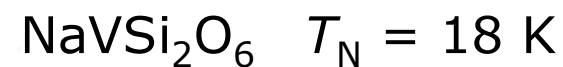
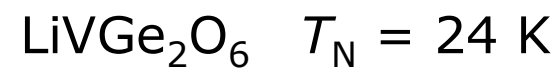
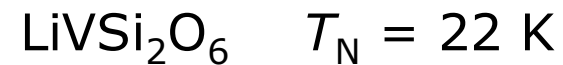
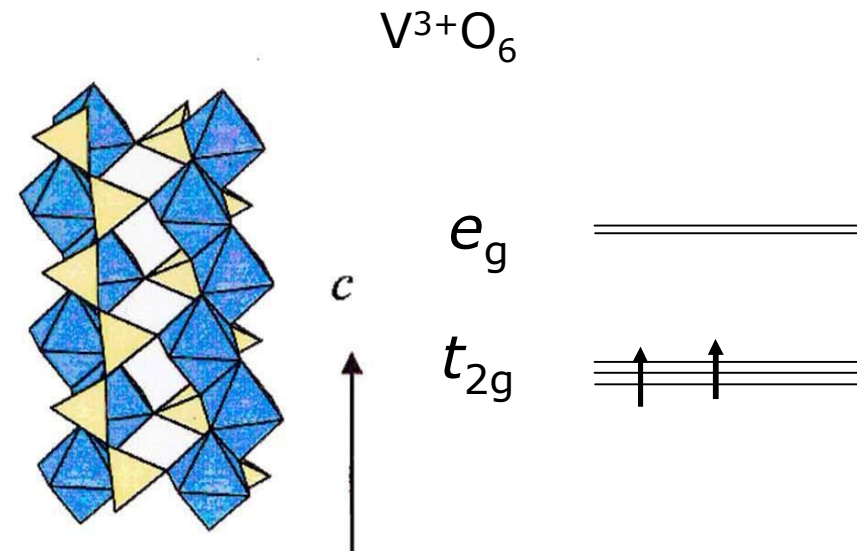
При $T \rightarrow 0$ восприимчивость спадает на $\sim 15\%$ от максимума.

В реальных веществах (в отличие от модели) «срабатывает» взаимодействие между цепочками и дальний порядок формируется при $T_{N,C} \ll \Theta_{CW}$.

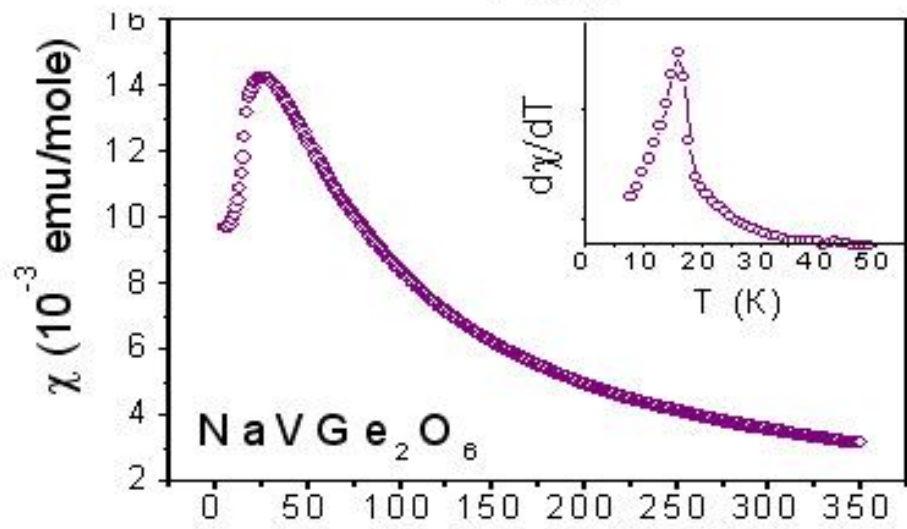
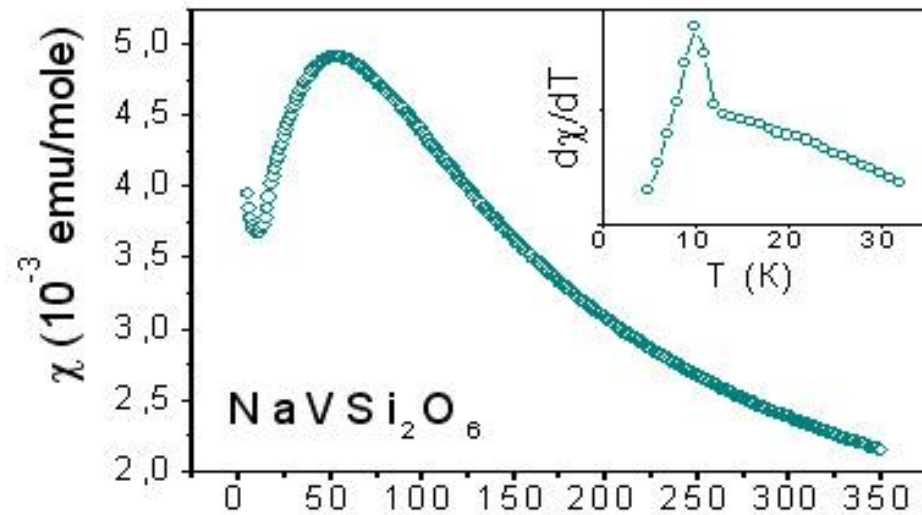
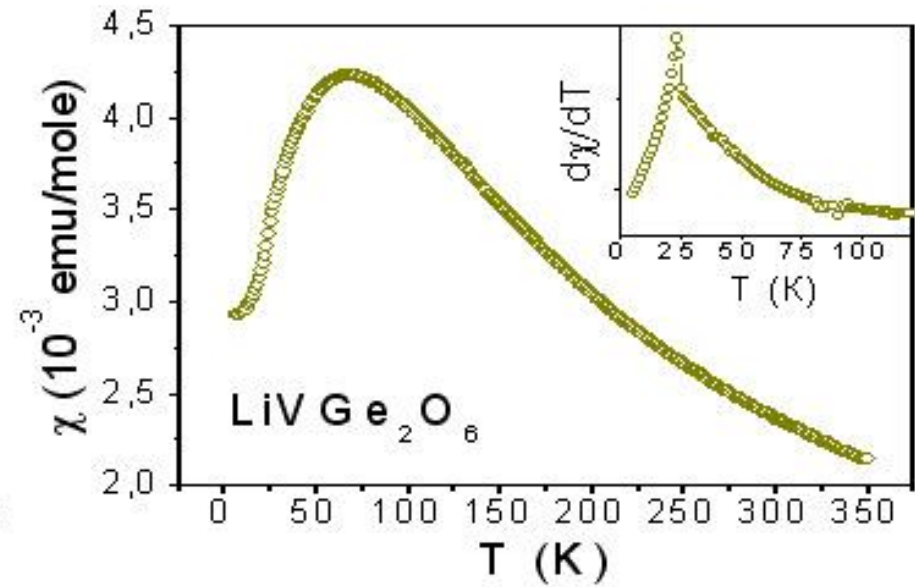
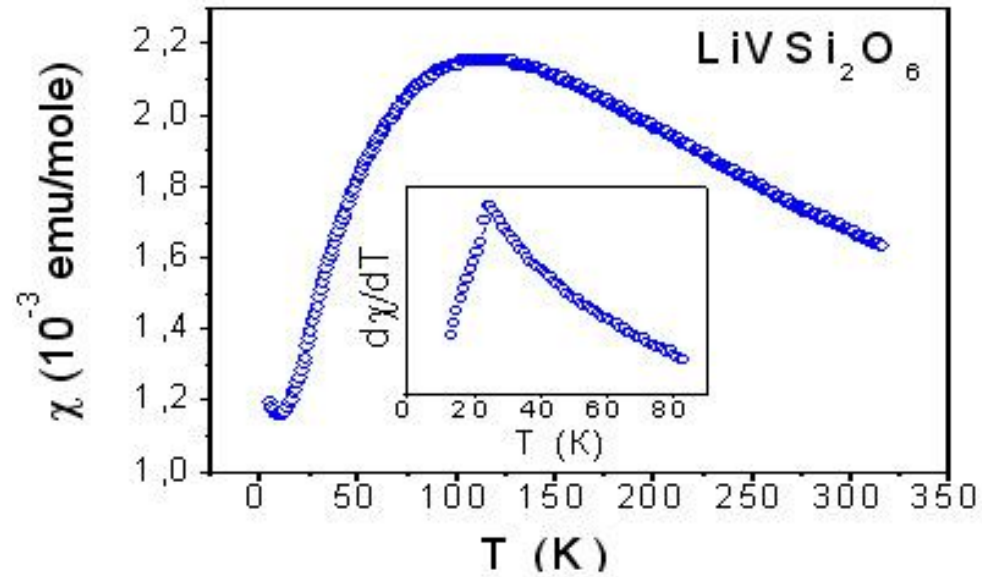
Пироксены на базе ванадия



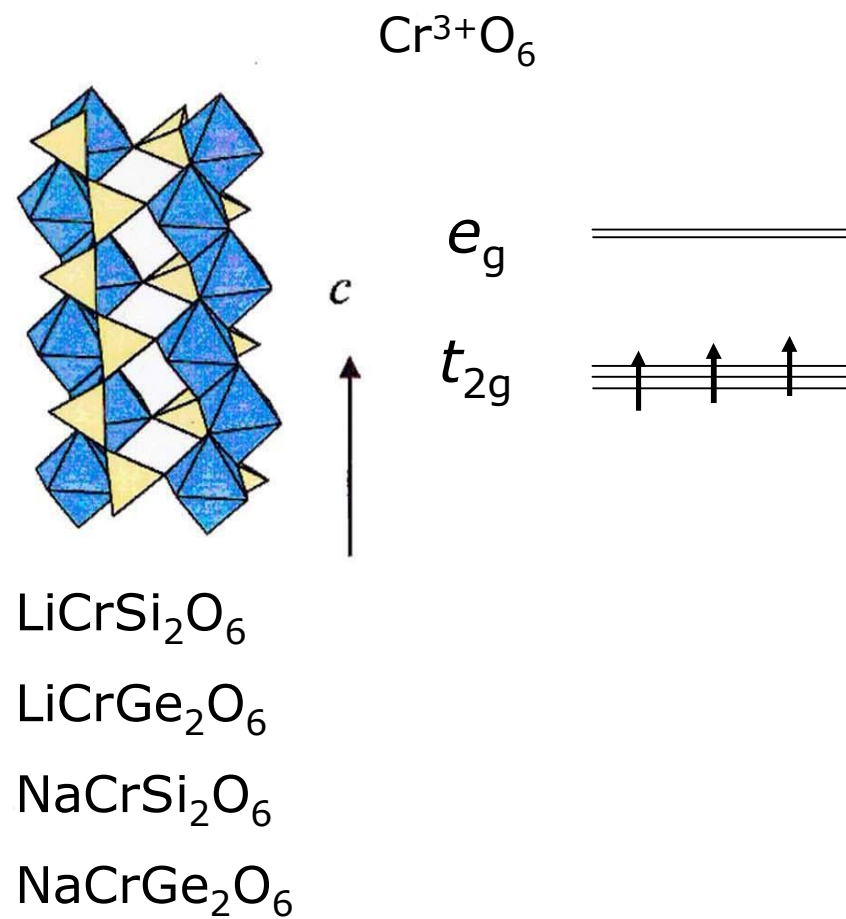
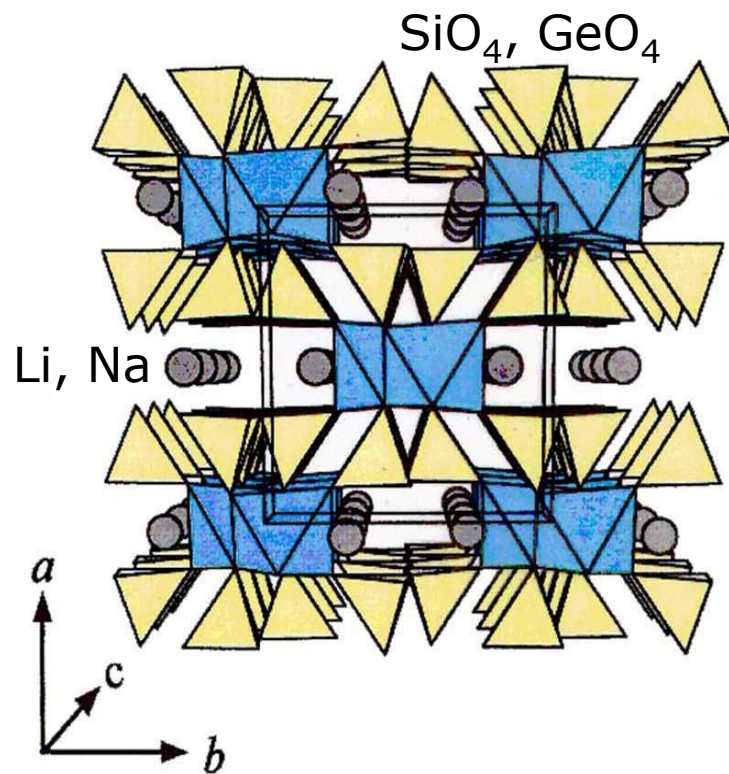
Все ванадиевые соединения АФМ



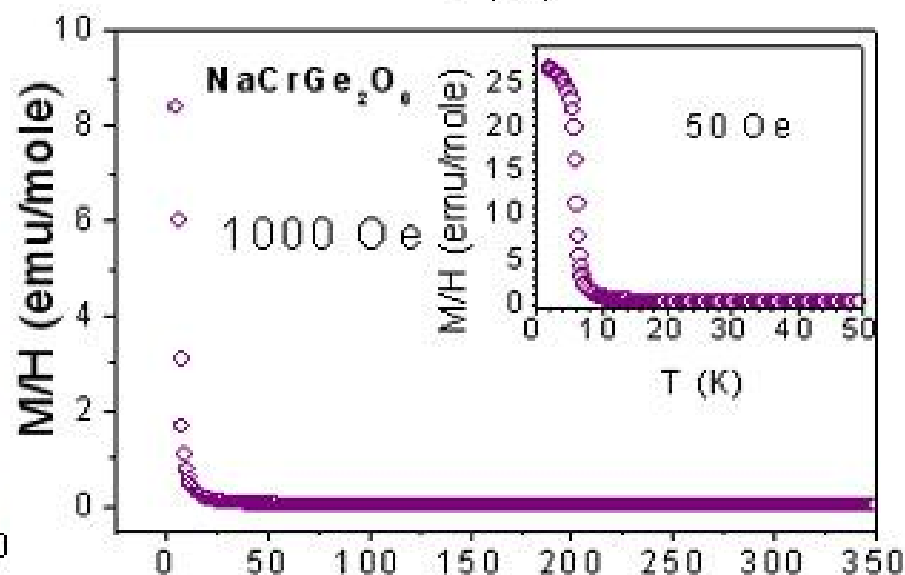
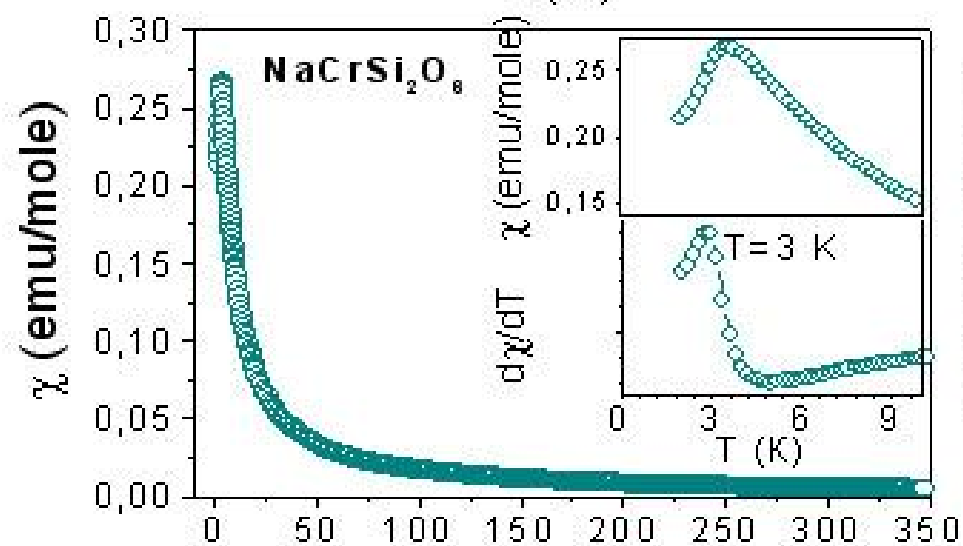
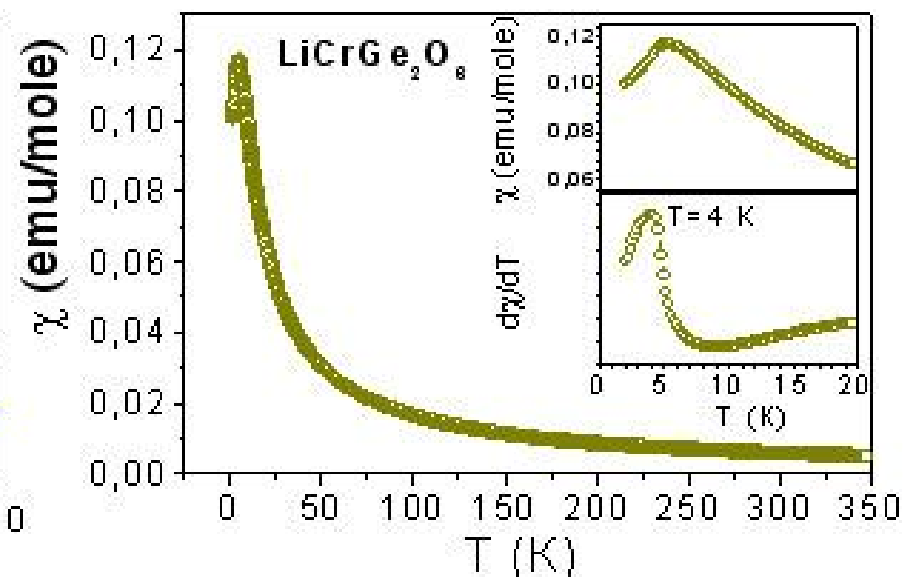
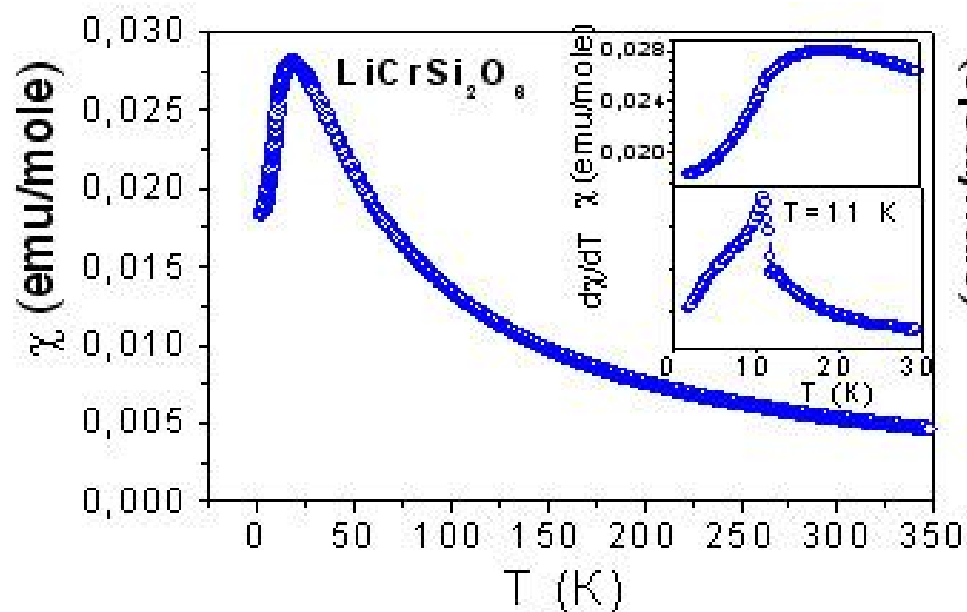
Пироксены на базе ванадия



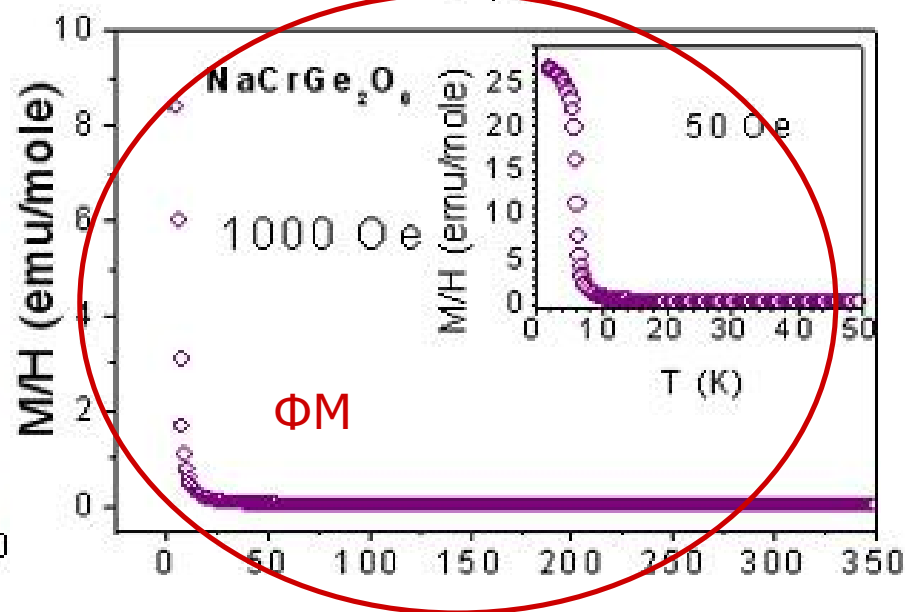
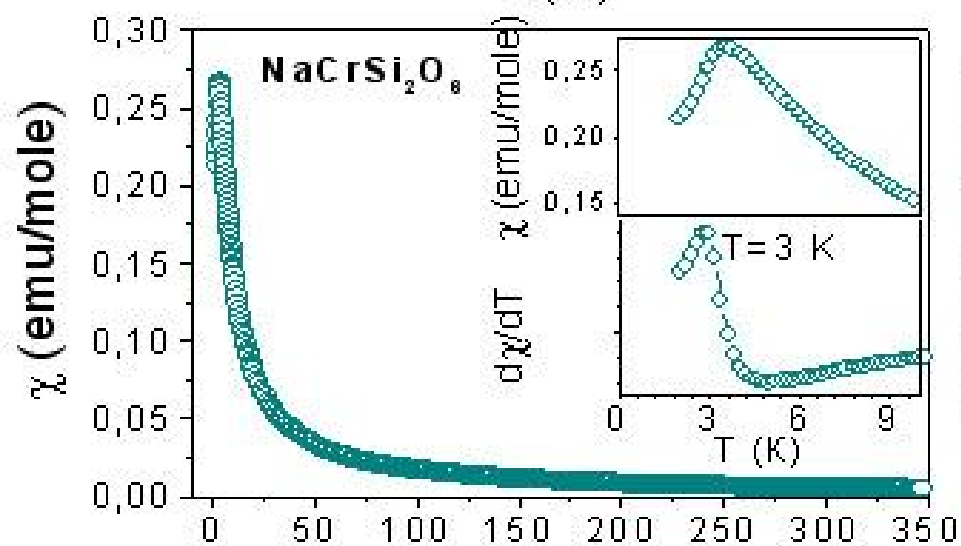
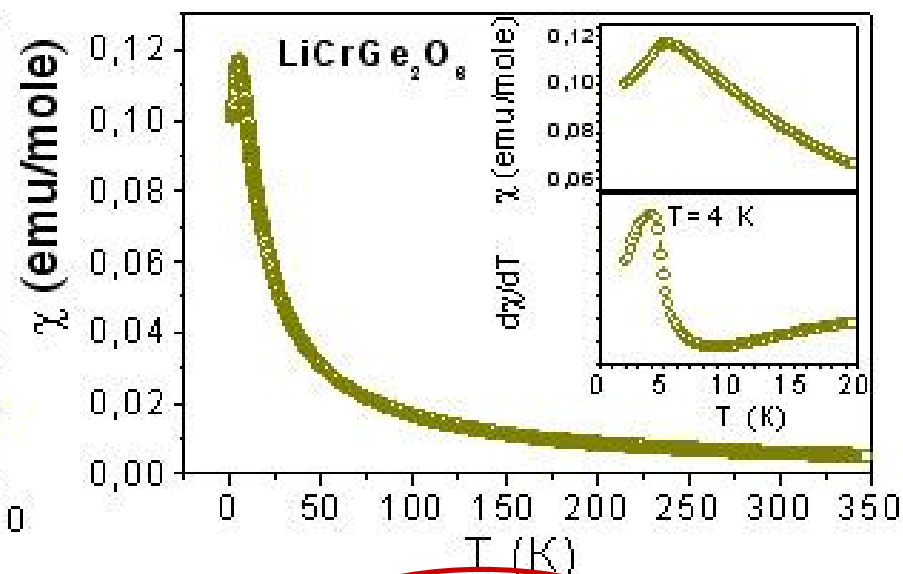
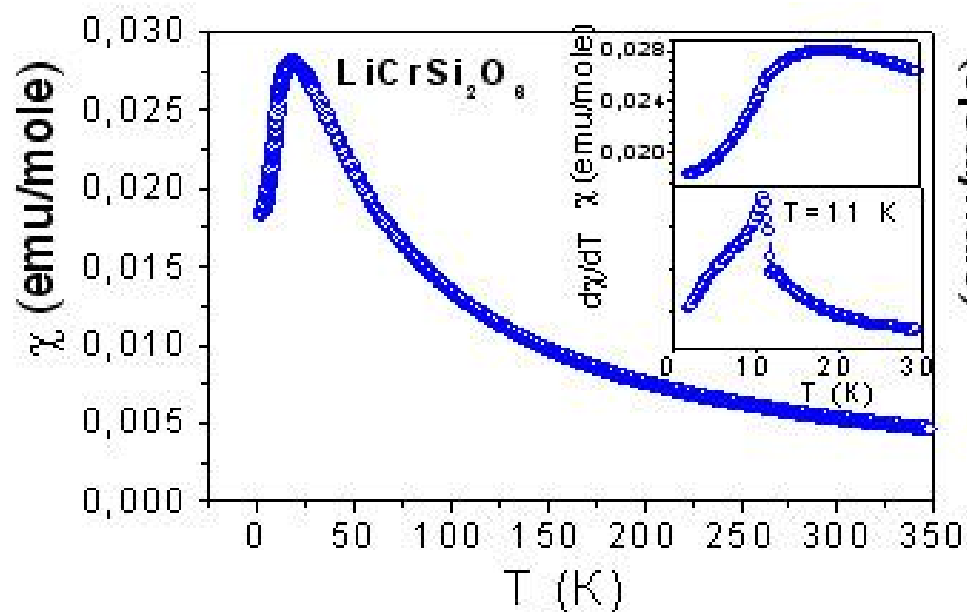
Пироксены на базе хрома



Пироксены на базе хрома



Пироксены на базе хрома



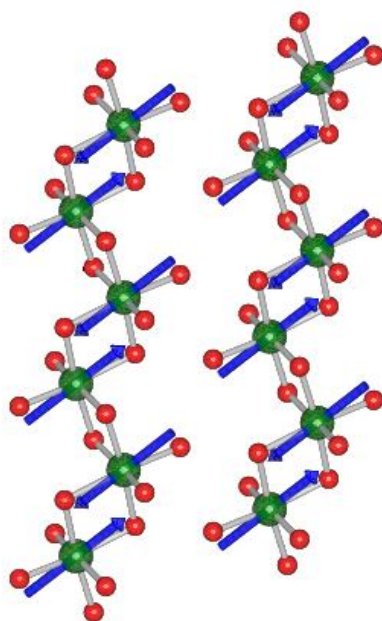
Пироксены на базе хрома

$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ – АФМ, $T_N = 11.5 \text{ K}$

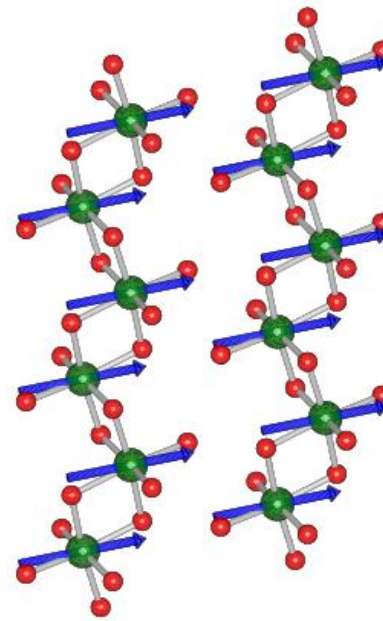
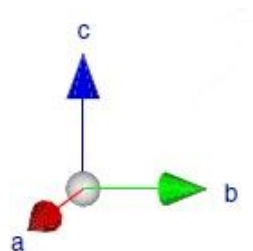
$\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ – АФМ, $T_N = 4 \text{ K}$

$\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ – ФМ, $T_C = 6 \text{ K}$

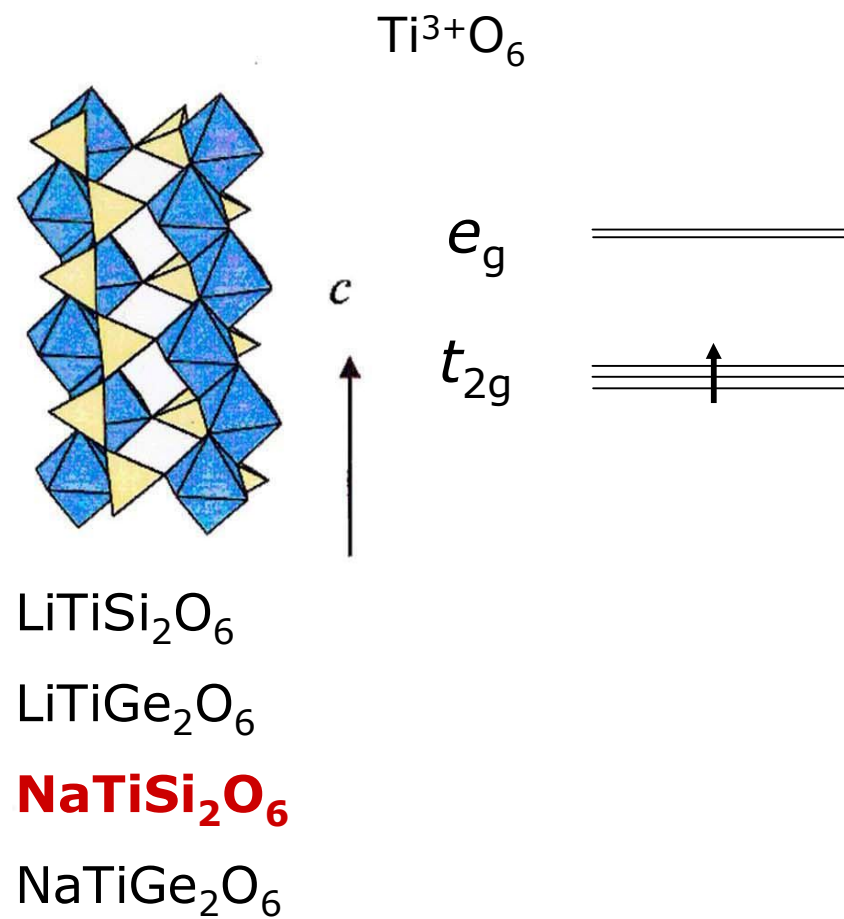
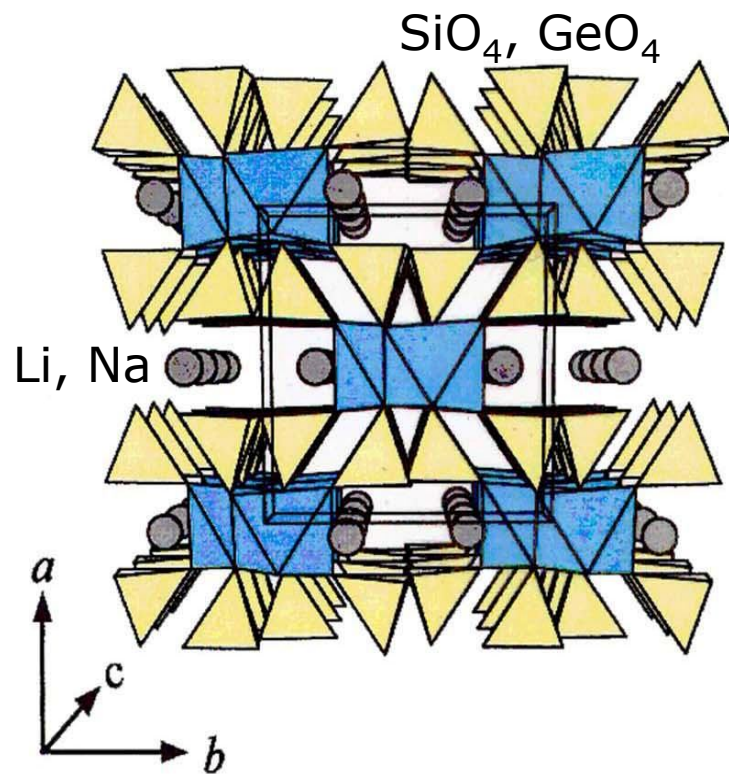
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ – АФМ, $T_N = 2.8 \text{ K}$



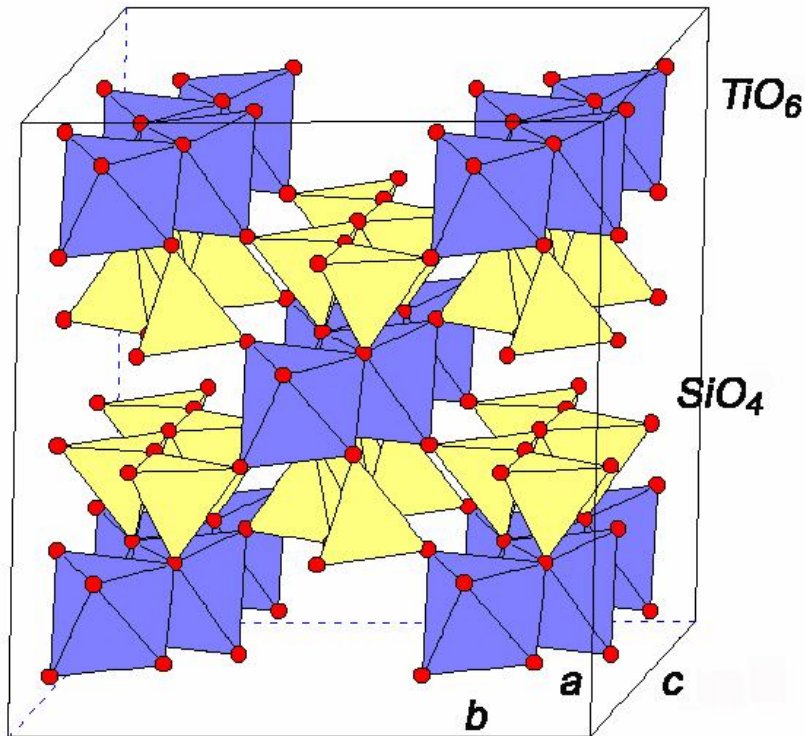
$H = 0 \longrightarrow H = 6 \text{ Tл}$
АФМ ФМ



Пироксены на базе титана



Орбитальное упорядочение в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$

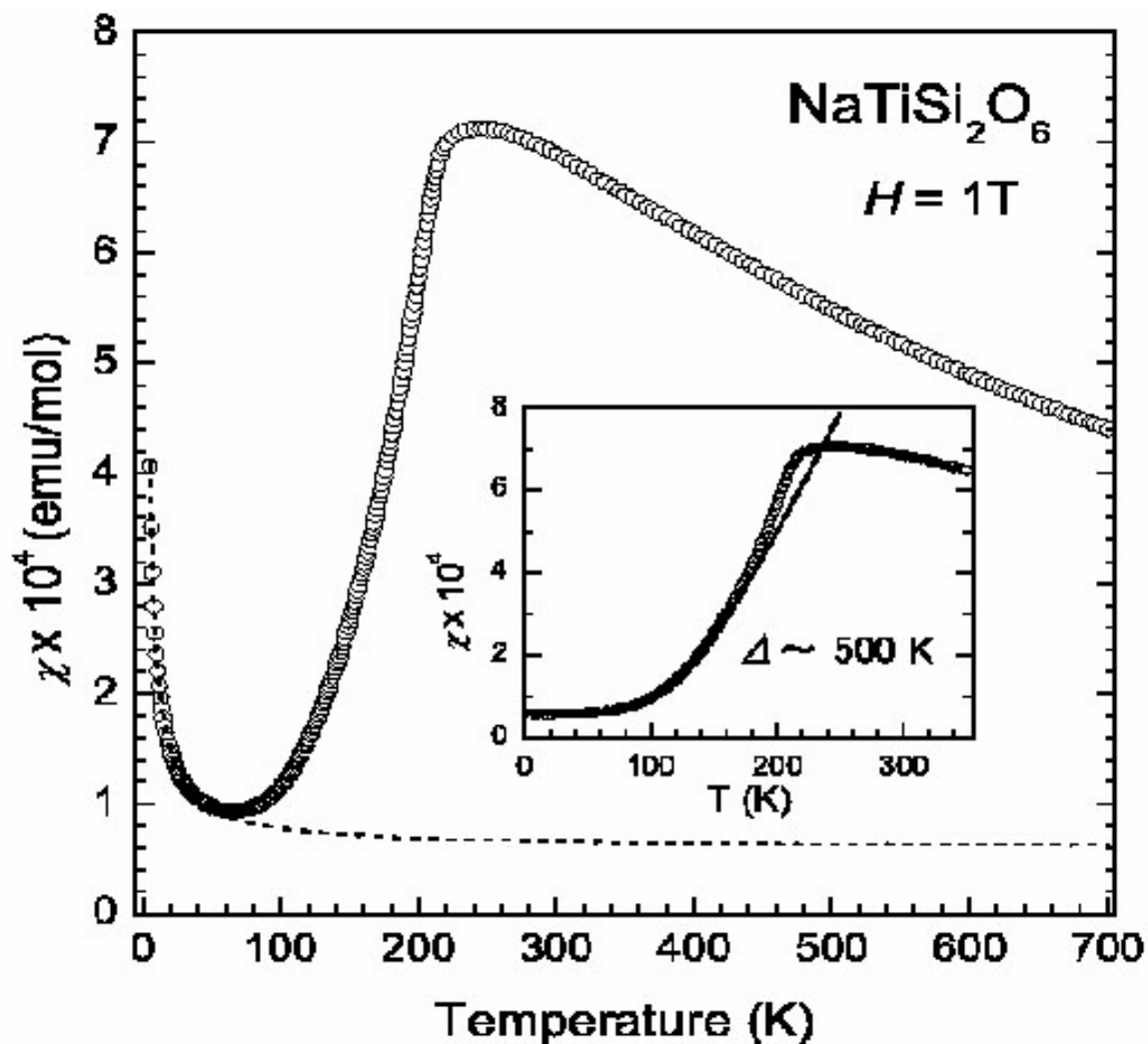


Соединение семейства пироксенов, моноклинная кристаллическая решетка. В структуре содержатся одномерные цепочки октаэдров Ti^{3+}O_6 , соединенных по ребру. Цепочки изолированы одна от другой - между ними расположены тетраэдры SiO_4 .

При понижении температуры при $T \sim 210$ К происходит структурный переход с понижением симметрии до триклинной.

Электрон занимает d_{xy} орбиталь и цепочка разрывается на пары ионов – формируются магнитные димеры.

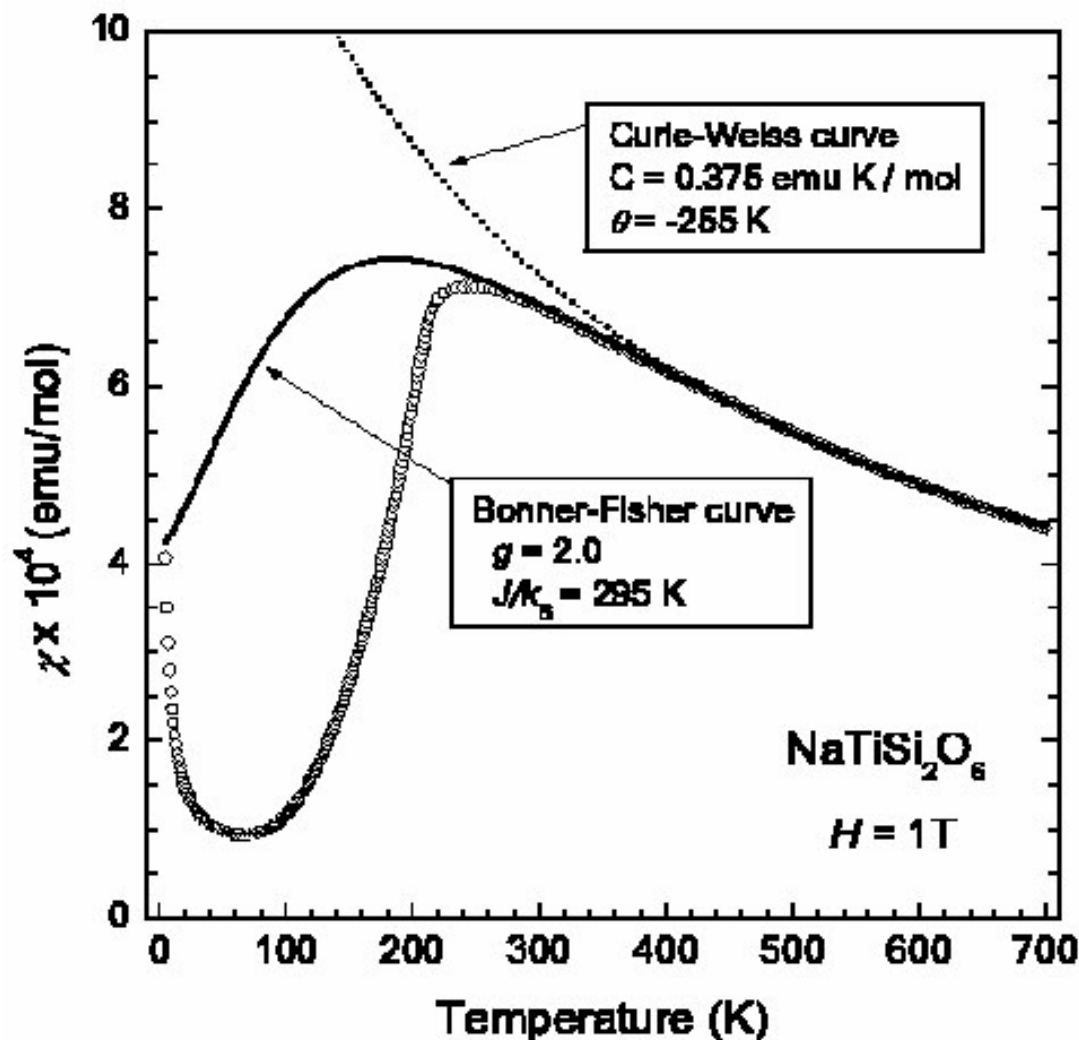
Магнитная восприимчивость $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$



При понижении температуры восприимчивость экспоненциально спадает.

В области низких температур наблюдается рост восприимчивости, вызванный присутствием незначительного числа дефектов, которые «работают» как парамагнитная примесь.

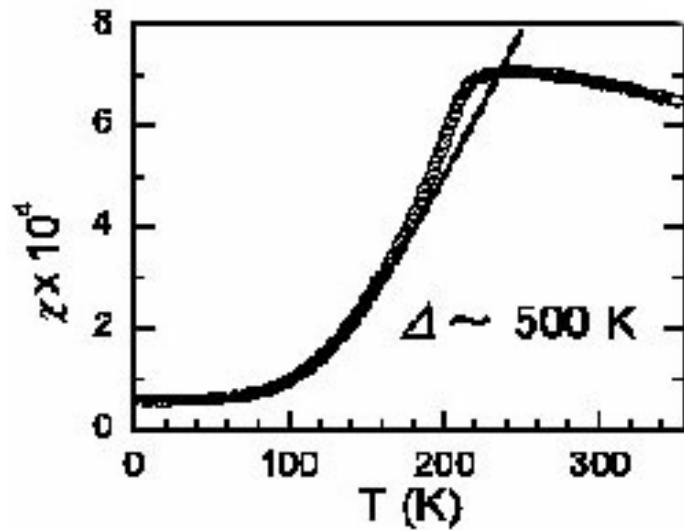
Моделирование восприимчивости $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$



Восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса при высоких T .

Для изолированных цепочек должна работать модель Боннер-Фишера (сплошная линия), но и она не описывает поведение магнитной восприимчивости.

Моделирование восприимчивости $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$



Поведение восприимчивости описывается суммой двух вкладов:

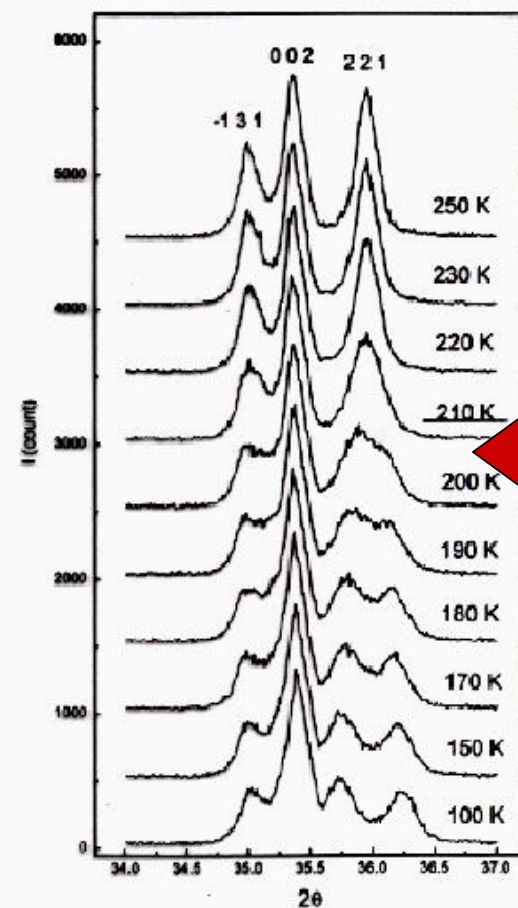
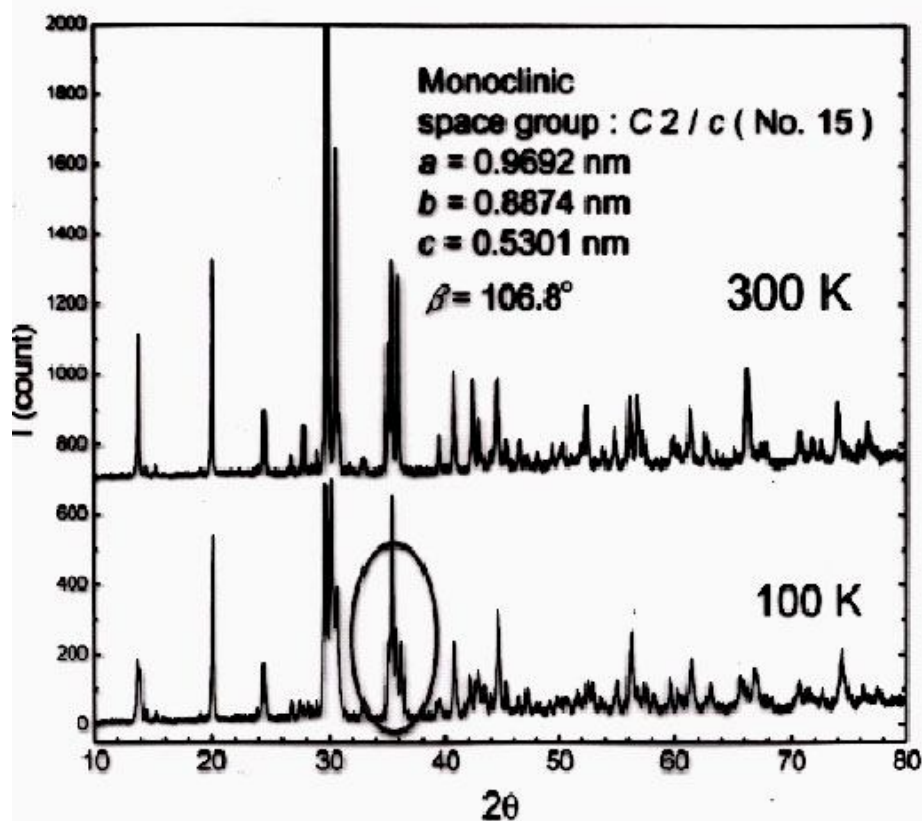
1) Вклад парамагнитных дефектов, количество $\sim 1\%$;

2) Вклад самого вещества: $\chi \sim e^{-\frac{\Delta}{T}}$

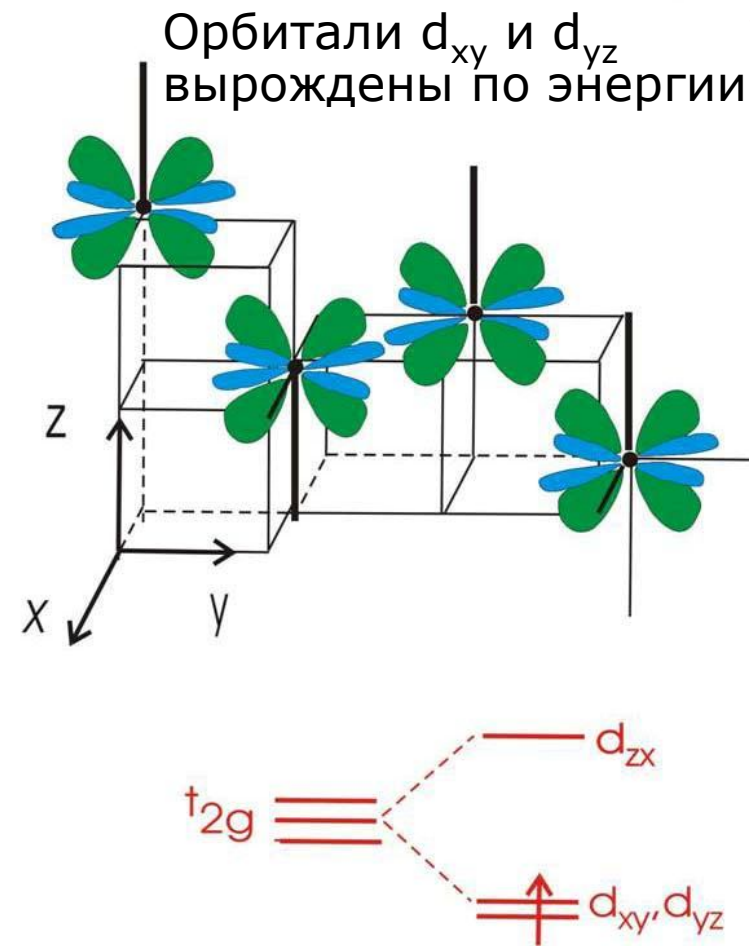
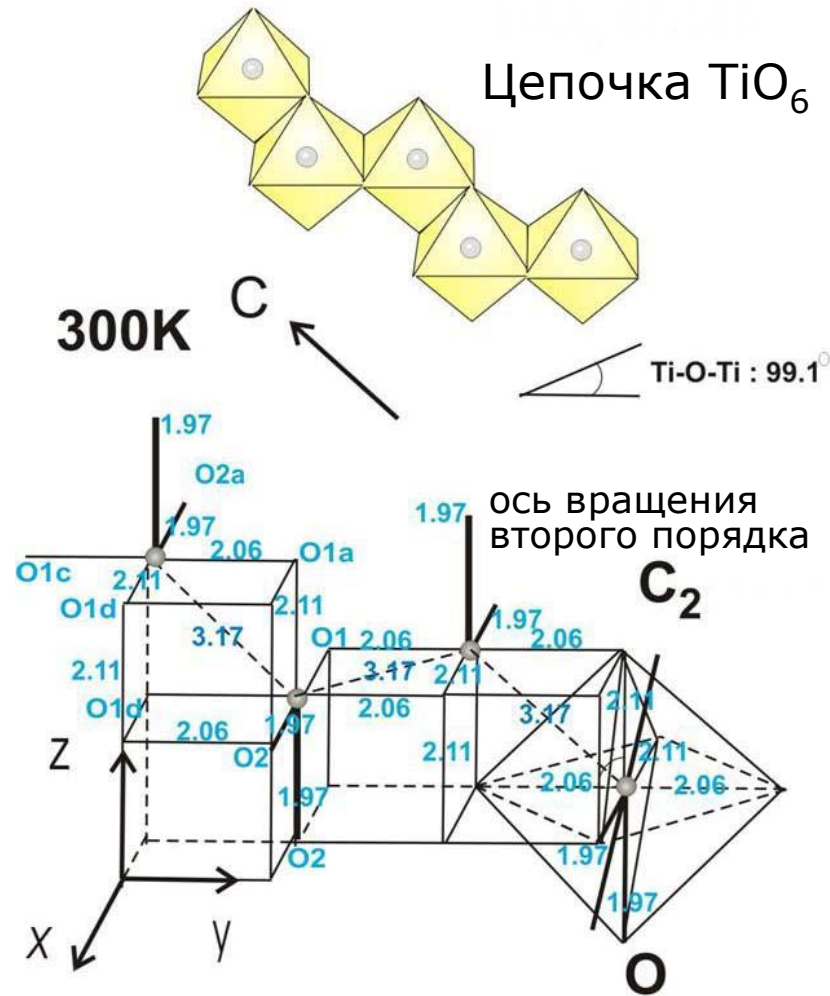
где $\Delta \sim 500 \text{ K}$ - щель в спектре магнитных возбуждений.

В $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ присутствует щель в спектре магнитных возбуждений. Основное состояние, отделенное щелью от возбужденных, немагнитное (синглетное). Восприимчивость экспоненциально спадает до нуля. Такое поведение является магнитным аналогом сверхпроводимости.

Структурный фазовый переход в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$



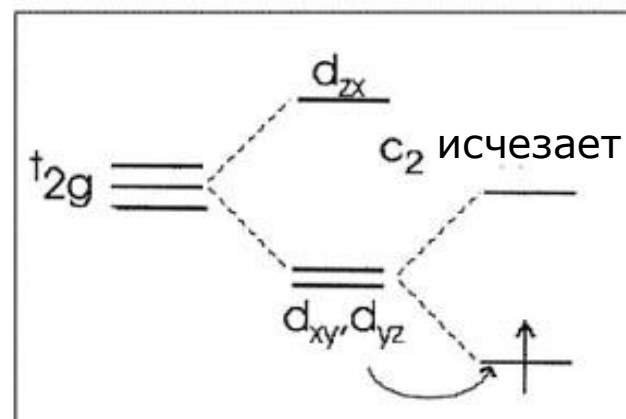
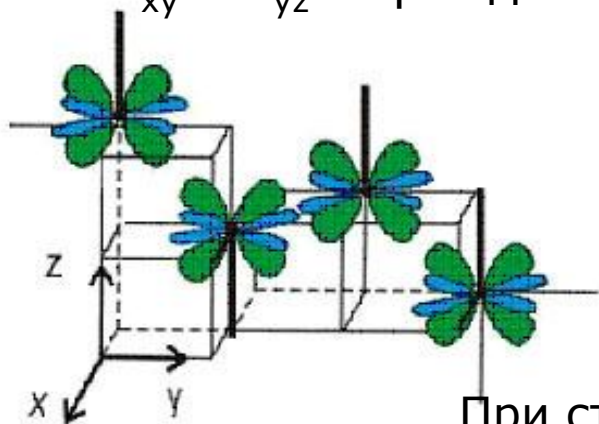
Высокие температуры, орбитальное вырождение в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$



Сохраняются орбитальные степени свободы на t_{2g} группе орбиталей

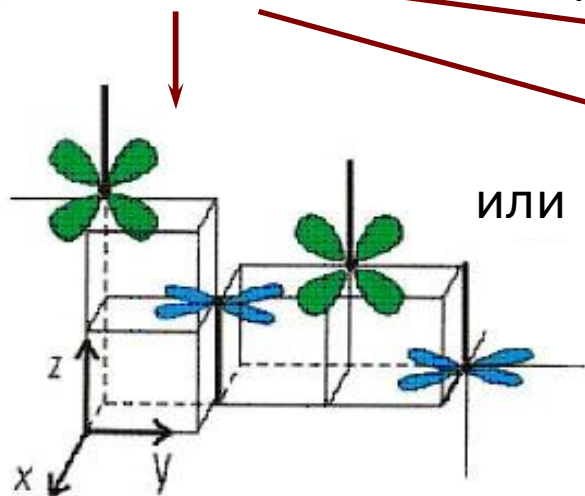
Изменение конфигурации при структурном переходе

Выше перехода: симметрия C_{2v}
орбитали d_{xy} и d_{yz} вырождены

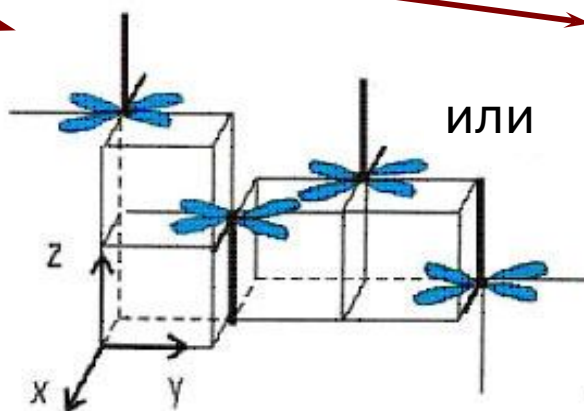


Ниже перехода:
симметрия $P-1$

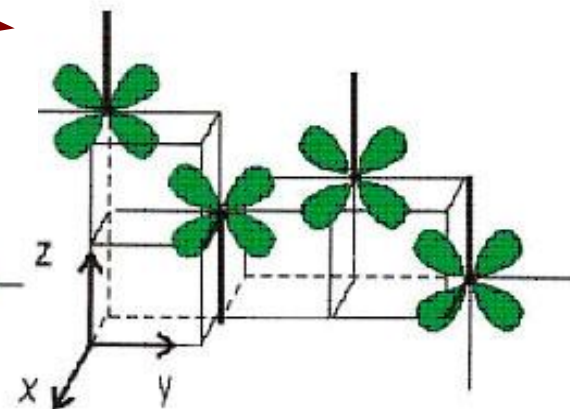
При структурном фазовом переходе исчезает C_2 ,
вырождение d_{xy} и d_{yz} снимается, они расщеплены
по энергии

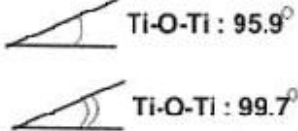


или



или





Основное состояние $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$

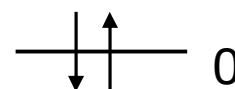
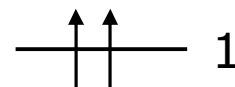
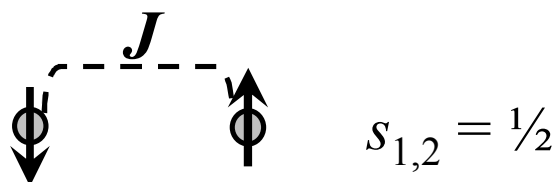
При высоких температурах расстояния между ионами титана в цепочке были одинаковыми (3.17 Å).



Ниже структурного перехода в цепочке происходит альтернирование расстояний Ti-Ti: 3.05 Å 3.22 Å 3.05 Å



Два близко расположенных иона титана формируют димер $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$. Взаимодействие между ионами антиферромагнитное за счет прямого перекрытия орбиталей t_{2g} .



Основное состояние
пары спинов $S = 1/2$
немагнитное
(синглетное)



Основное состояние пироксенов на базе титана

Немагнитное основное состояние в пироксенах на базе титана формируется в результате Ян-Теллеровского искажения кристаллической решетки и, как следствие, орбитального упорядочения.

Основное состояние отделено энергетической щелью от возбужденных, оно немагнитное (синглетное).

Такое поведение является магнитным аналогом сверхпроводимости.
