

ИНВАРИАНТНАЯ ОБМЕННАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ МНОГОЦЕНТРОВЫХ СИСТЕМ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К РАСЧЕТУ «МАГНИТНЫХ» ЦЕПОЧЕК В МАНГАНИТАХ

Е. В. Орленко, Е. В. Ершова, Ф. Е. Орленко*

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 26 января 2013 г.

Формализм обменной теории возмущений излагается в виде, учитывающем общие принципы построения антисимметричного вектора с помощью схем и таблиц Юнга, где координатная и спиновая части не разделяются. Вид поправок к энергии и волновой функции совпадает с ранее полученными выражениями, которые в данной работе сведены к более простому виду адаптированного к симметрии оператора возмущений, сохраняющего при этом все межцентровые обменные вклады. Сам формализм обменной теории возмущений представлен в стандартном виде инвариантной теории возмущений, учитывающей межцентровые перестановки электронов между перекрывающимися неортогональными состояниями. В качестве примера приложения развитого формализма инвариантной теории возмущений мы рассматриваем магнитные свойства перовскитов-манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, обусловленные зарядовым и спиновым упорядочением в «магнитных» цепочках марганца. Мы делаем попытку интерпретировать экспериментальные результаты, связанные с изучением влияния легирования указанных сплавов, с помощью развитой модели суперобменного взаимодействия в цепочках манганитов, построенной на основе обменной теории возмущений. Предложенная модель позволяет проводить количественный анализ влияния замещения ионов марганца легирующими элементами с другой электронной конфигурацией на электронную структуру и ближний порядок в «магнитной» цепочке манганитов.

DOI: 10.7868/S0044451013100118

1. ВВЕДЕНИЕ

В теории атомных и молекулярных систем особое место занимают явления, происходящие на так называемых промежуточных межатомных расстояниях. Силы обменного происхождения, связанные со свойствами перестановочной симметрии волновой функции системы частиц, довольно быстро, экспоненциальным образом убывают с расстоянием между взаимодействующими атомами. Уже при сравнительно небольших увеличениях межатомных расстояний обменные силы становятся малыми и их действие можно рассматривать как возмущение. В то же время это область расстояний, где ван-дер-ваальсовы силы по порядку величины относительно еще меньше. Это обстоятельство позволяет построить такую теорию возмущений, в которой в любом ее порядке учитывается принцип неразличимости одинаковых

частиц. Поправки к энергии в этом случае должны содержать в себе как «обычные» ван-дер-ваальсовы вклады, так и интегралы перекрытия, дающие соответствующие обменные вклады. Представление энергии взаимодействия в виде суммы различных членов, каждый из которых обладает конкретным физическим смыслом, позволяет связать его с физическими характеристиками взаимодействующей системы атомов [1].

При построении ряда теории возмущений с учетом межцентрового обмена электронами должны быть преодолены две принципиальные трудности:

1) функции нулевого приближения, антисимметризованные по межцентровым перестановкам, не ортогональны и, как следствие, составляют переполненный базис;

2) неинвариантность оператора возмущений \hat{V} и невозмущенной части гамильтониана \hat{H}_0 , относительно перестановок $[\hat{H}_0, \hat{A}] \neq 0$, $[\hat{V}_0, \hat{A}] \neq 0$ при сохранении инвариантности полного гамильтониана

*E-mail: eorlenko@mail.ru

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ влечет за собой тот факт, что функция нулевого приближения, антисимметризованная с учетом межцентровых перестановок, не является собственной функцией несимметричного гамильтониана нулевого приближения. Необходимым условием построения обменной теории возмущений (ОТВ), учитывающей перекрытие волновых функций взаимодействующих систем и использующей в качестве нулевого приближения антисимметричную по возможным межцентровым перестановкам функцию, является автоматическое получение во всех порядках теории правильно симметризованных поправок к волновой функции, при этом ортогональность волновых функций в ОТВ не требуется, поскольку, как показано в работе [2], базисные антисимметричные функции, оставаясь неортогональными, могут при определенных условиях составлять полный набор.

Существует достаточно много формализмов ОТВ [1], но особой популярностью при создании программных пакетов, предназначенных для расчета сложных молекулярных систем, в настоящее время пользуются так называемые адаптированные к симметрии (*symmetry-adapted perturbation theory*) формализмы с несимметричным гамильтонианом [3] именно в силу естественности записи оператора возмущений. Второй тип формализмов составляют подходы, позволяющие применить стандартную теорию возмущений, благодаря построению специального симметричного гамильтониана нулевого приближения, для которого антисимметричные функции являлись бы собственными, и симметризованного возмущения. Оба метода имеют свои слабые стороны [1, 2], которые следует принимать во внимание при создании алгоритмов численного расчета. В формализмах первого типа процедура антисимметризации в каждом приближении проводится *post factum*, т.е. после действия оператора возмущений на несимметризованную волновую функцию системы, что влечет за собой появление «нефизичных» слагаемых и, как следствие, необходимость применения вариационной процедуры при получении поправок в рамках теории возмущений, как например, в формализме Майера [4]. Попытка конструировать симметричный невозмущенный гамильтониан, как в работе Штернхаймера [5], собственными функциями которого будут антисимметричные функции, влечет за собой неэрмитовость гамильтониана, а фактическая применимость ограничивается двухэлектронными системами. Формализм Ригчи [6], разработанный для двухэлек-

тронной двухцентровой системы, и более поздний формализм Румянцева [7], также относящийся к типу формализмов с симметризованными гамильтонианом и возмущением, использовали в своей основе абстрактные проекционные Λ -операторы, для сведения отдельных частей гамильтониана к симметричному виду. Неопределенный вид Λ -оператора, играющего ключевую роль, давал повод для сомнений относительно эрмитовости отдельно взятых частей полного гамильтониана [2], а также справедливости исходного стационарного уравнения Шредингера для антисимметричной функции нулевого приближения. В более поздних работах этого класса [2, 8–10] был получен инвариантный относительно межцентровых перестановок вид для невозмущенной части гамильтониана и оператора возмущений, позволяющий последовательным образом получать поправки к энергии взаимодействующей системы атомов с помощью антисимметризованного базиса волновых функций. Разработанный алгоритм получения поправок к энергии и волновой функции в любом порядке ОТВ с учетом межцентрового электронного обмена не требует дополнительной процедуры ортогонализации антисимметричных функций и является двухпараметрическим, при этом первым малым параметром, по которому проводится разложение, является собственно возмущение, а вторым выступает степень перекрытия волновых функций, принадлежащих разным центрам. Однако формализмы [2, 8–10] строились только для координатной части антисимметризованной волновой функции в предположении возможности отделения от нее спиновой части. В общем случае это неверно, поскольку волновая функция, полученная с помощью схем Юнга (СЮ) [11], не всегда может быть разделена на независимые координатную и спиновую части, это допустимо только для состояний системы с максимальным полным спином и максимальной (минимальной) проекцией полного спина на выделенную ось. В этом случае спиновая часть представляет собой симметричное простое произведение спиноров электронов, находящихся в одном состоянии, а координатная — антисимметричную комбинацию, взятую в виде детерминанта Слэтера. Кроме того, сложная форма симметризованного оператора возмущений, действующего на антисимметризованную волновую функцию, приводит к довольно громоздким выражениям, которые сильно затрудняют практическое применение этого формализма. Действительно, для каждого слагаемого волновой функции, соответствующего

определенной p -й перестановке, оператор возмущений также представляет собой сумму операторов возмущений со всеми возможными перестановками электронов [2], т. е. уже на первой итерации при получении первой поправки к энергии имеется p^2 слагаемых, связанных только с перестановками. Такая процедура естественно увеличивает время расчета уже на первых итерациях реализации алгоритма ОТВ.

В настоящей работе формализм ОТВ излагается в более общем по сравнению со статьей [2] виде с учетом общих принципов построения антисимметричного вектора с помощью схем и таблиц Юнга, где в общем случае координатная и спиновая части не разделяются. Вид поправок к энергии и волновой функции в целом совпадает с полученными в работах [2, 8–10] выражениями, которые затем будут сведены к более простому виду адаптированного к симметрии оператора возмущений, сохраняющего при этом все межцентровые обменные вклады. Сам формализм ОТВ может быть представлен в стандартном виде инвариантной теории возмущений (ИОТВ), учитывающей межцентровые перестановки электронов между перекрывающимися неортогональными состояниями, и обобщен на нестационарный случай. В качестве примера приложения развитого формализма ИОТВ рассмотрим магнитные свойства перовскитов-манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, обусловленные зарядовым и спиновым упорядочением в «магнитных» цепочках марганца. Обычно такие важные характеристики магнитного упорядочения, как обменный и сверхобменный вклады, а также параметр Гейзенберга, берутся из косвенных экспериментов [13, 14] или оцениваются как парное обменное электрон-электронное кулоновское взаимодействие. На сегодняшний день практически отсутствует регулярный квантово-химический подход к определению расщеплений энергии в зависимости от величины полного электронного спина. Метод Хартри–Фока, или метод функционала плотности не позволяют делать заключения о точном значении полного спина системы, как это можно сделать на основе анализа типов СЮ. Даготто в своей книге [14] отмечает: «Параметр Гейзенберга J имеет большие погрешности при вычислениях и, как следствие, обычно рассматривается как свободный параметр, который должен быть взят из эксперимента». В настоящей работе проводится вычисление энергии связи и ее расщепления в ключевых фрагментах $\langle \text{Mn} \rangle - \langle \text{O} \rangle - \langle \text{Mn} \rangle$, где в узлах $\langle \text{Mn} \rangle$ располагаются ион Mn^{3+} , либо Mn^{4+} , а в узле $\langle \text{O} \rangle$ — ион O^{2-} , что позволяет вычислить параметр Гейзенберга и проана-

лизировать спиновый порядок на фоне зарядового упорядочения.

Большое количество работ посвящено изучению влияния легирования на марганцевые сплавы $\text{R}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ манганитов с отношением катионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1$ [15–19]. Слабое легирование определенным элементом (Im) может приводить к существенным изменениям свойств манганитов $\text{R}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{Mn}_{1-y}\text{Im}_y\text{O}_3$ — например, к переходу диэлектрик–металл, обнаруженному в сплавах $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ [16] и $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ [20] в широком интервале легирования ($0.02 \leq y \leq 0.07$). Однако механизм подобного влияния хрома на зарядово-орбитальное упорядочение в этих материалах до сих пор до конца не понят. Мы попытаемся интерпретировать экспериментальные результаты, связанные с изучением влияния легирования сплавов, с помощью развитой модели суперобменного взаимодействия в цепочках манганитов, построенной на основе формализма ОТВ. Предложенная модель позволяет проводить количественный анализ влияния замещения ионов марганца легирующими элементами с другой электронной конфигурацией на электронную структуру и ближний порядок в цепочке.

2. СТАЦИОНАРНЫЙ СЛУЧАЙ

Система невзаимодействующих атомов в адиабатическом приближении характеризуется только электронной частью волновой функции, являющейся простым произведением атомных волновых функций. Эти функции не являются простыми водородоподобными состояниями, а представляют собой решения для конкретного атома с учетом всех внутриатомных взаимодействий. Эти параметры известны и представлены в виде таблиц, например Гомбаша–Шонди [21]. Координатная часть будет записываться как произведение функций, принадлежащих центрам (атомам) α :

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{\alpha} \psi_{\alpha}(r_{n_{\alpha}}, \dots, r_{N_{\alpha}}), \quad (1)$$

где $n_{\alpha}, \dots, N_{\alpha}$ — номера электронов, принадлежащих атому α из сквозной нумерации $1, \dots, N$, спиновая часть $X(\xi_1, \dots, \xi_N)$ несимметризованной функции будет представлять собой произведение спинов тех же электронов: $X(\xi_1, \dots, \xi_N) = \prod_i \chi_i(\xi_i)$. Гамильтониан H^0 , описывающий такую систему, включает в себя кинетическую энергию всех электро-

нов, потенциальную энергию взаимодействия электронов со «своим» центром, а также взаимодействие электронов, принадлежащих одному центру, между собой. Тогда уравнение Шредингера имеет вид

$$H^0|\Phi_n\rangle = E_n^0|\Phi_n\rangle, \quad (2)$$

где $\{E_n^0\}$ — набор собственных значений энергии невзаимодействующей системы; $|\Phi_n\rangle$ — соответствующие этому спектру собственные несимметризованные векторы состояний, являющиеся простым произведением координатной и спиновой частей.

Антисимметричная полная волновая функция системы представляет собой прямое произведение двух неприводимых представлений в виде сопряженных СЮ [1, 10], соответствующих координатной и спиновой частям:

$$\begin{aligned} \Psi_n^0(r_1, \dots, r_N, \xi_1 \dots \xi_N) &= \\ &= \hat{A}\Phi_n(r_1, \dots, r_N)X(\xi_1, \dots, \xi_N) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{R_\lambda}} \sum_r \Phi_{nr}^{[\lambda]}(r_1, \dots, r_N)X_r^{[\lambda]}(\xi_1, \dots, \xi_N), \end{aligned} \quad (3)$$

где \hat{A} — оператор антисимметризации, суммирование проводится по всем R_λ -таблицам Юнга, а множитель $1/\sqrt{R_\lambda}$ введен для нормировки [11]. В отличие от работы [2], антисимметричный вектор включает в себя как координатную, так и спиновую части, которые, вообще говоря, невозможно разделить. Для антисимметричного вектора, включающего в себя координатную и спиновую части, можно записать

$$|\Psi_n^0\rangle = \frac{1}{f_n^P} \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} |\Phi_n^p\rangle, \quad (4)$$

где p — номер перестановки, g_p — четность этой перестановки, P — полное число возможных межцентровых перестановок, $1/f_n^P$ — нормировочный множитель, $|\Phi_n^p\rangle$ — волновой вектор типа (3), содержащий соответствующую СЮ-перестановку p . Нормировочный множитель в формуле (4) найдем из условия

$$\langle \Phi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1, \quad (5)$$

тогда

$$f_n^P = \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} \langle \Phi_n^0 | \Phi_n^p \rangle \quad (6)$$

отличается от такого же множителя в обычно используемой в ОТВ нормировке, $\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1$, в \sqrt{P} раз.

Задача состоит в отыскании решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (H^0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (7)$$

методом последовательных приближений путем построения ряда теории возмущений для антисимметричного вектора и соответствующих поправок к энергии невозмущенной системы, где полный гамильтониан $\hat{H} = H^0 + V$ взаимодействующей системы всегда инвариантен, а искомая собственная функция Ψ антисимметрична относительно всех перестановок электронов. При этом все обменные и суперобменные вклады в энергию, обусловленные межцентровыми перестановками электронов, должны учитываться автоматически, а поправки к волновой функции во всех порядках должны сохранять правильную симметрию. Используя представление антисимметричного вектора (4), уравнение (7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} H|\Psi\rangle &= \frac{1}{f} \sum_p (H^{0(p)} + V^{(p)}) (-1)^{g_p} |\Psi^{(p)}\rangle = \\ &= (E^0 + \Delta E)|\Psi\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Для системы в отсутствие межцентрового взаимодействия уравнение (2), в силу неразличимости электронов, остается справедливым для любой межцентральной перестановки (нумерации) электронов: $H^{0(p)}|\Phi_n^{0(p)}\rangle = E_n^0|\Phi_n^{0(p)}\rangle$. Набор собственных состояний $\{|\Phi_n^{0(p)}\rangle\}$ невозмущенной системы для любой из перестановок p обладает свойствами ортогональности и полноты [2]:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{0(p)} | \Phi_n^{0(p)} \rangle &= \delta_{mn}, \\ \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \langle \Phi_n^{0(p)}| &= \hat{1}, \\ \langle \Phi_m^{0(p)} | \Phi_n^{0(p')} \rangle &\approx \delta_{mn} S_n^{(p-p')}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $S_n^{(p-p')}$ — интеграл перекрытия волновых функций, связанных с относительным числом межцентровых перестановок электронов $(p - p')$. Мы используем «усеченное» перекрытие, т. е. учитываем межцентровые перекрытия только одноименных состояний в соответствии с иерархией неравенств

$$\langle \Phi_m^{0(p)} | \Phi_n^{0(p')} \rangle \ll \langle \Phi_n^{0(p)} | \Phi_n^{0(p')} \rangle \sim \langle \Phi_m^{0(p)} | \Phi_m^{0(p')} \rangle.$$

Введем оператор $\Lambda^{(p)} = \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle f_n \langle \Phi_n^{0(p)}|$, который является проектором на пространство векторов p -й перестановки, но отличается от введенного в работах [2, 8] суммированием по состояниям с различными значениями энергии E_n^0 :

$$\begin{aligned} \Lambda^{(p)}|\Psi_i^{(0)}\rangle &= \sum_n |\Phi_n^{(p)}\rangle f_n(\Phi_n^{(p)}|\Psi_i^{(0)}\rangle) = \\ &= \sum_n |\Phi_n^{(p)}\rangle f_n(\Phi_n^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle)(-1)^{g_p} = \\ &= \sum_n |\Phi_n^{(p)}\rangle \frac{f_n}{f_i} \delta_{ni}(-1)^{g_p} = (-1)^{g_p}|\Phi_i^{(p)}\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Гамильтониан системы в отсутствие возмущения в инвариантной по отношению к межцентровым перестановкам форме [2, 8–10] может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}_0 = \sum_{p=0}^P H^{(p)}\Lambda^{(p)}. \quad (11)$$

Антисимметричный волновой вектор нулевого приближения (4) является собственным вектором инвариантного гамильтониана (11) невозмущенной системы:

$$\hat{H}_0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle, \quad (12)$$

и собственное значение энергии E_i^0 остается вещественным.

Как показано в работах [2, 8], базис антисимметричных функций невозмущенной системы обладает свойством полноты:

$$\sum_n |\Psi_n^0\rangle \frac{f_n^P}{P} (\Phi_n^{(0)}| = \hat{1}. \quad (13)$$

Для того чтобы исходная инвариантность полного гамильтониана взаимодействующей системы относительно межцентровых перестановок сохранялась, оператор возмущений должен быть записан в таком же инвариантном виде (11):

$$\hat{V} = \sum_{p=0}^P V^{(p)}\Lambda^{(p)}, \quad (14)$$

$V^{(p)}$ — оператор возмущения, соответствующий p -й межцентральной перестановке электронов. Тогда уравнение Шредингера (8) для системы атомов с учетом межцентровых взаимодействий может быть переписано в виде, допускающем метод последовательных приближений, не разрушающем при этом антисимметрию волнового вектора:

$$\begin{aligned} H|\Psi\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{V})|\Psi^0 + \Delta\Psi\rangle = \\ &= (E^0 + \Delta E)|\Psi^0 + \Delta\Psi\rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Сохраняя в выражении (15) последовательно слагаемые соответствующего порядка малости и действуя на обе части выражения оператором проектирования на подпространство, параллельное начальному состоянию $P_i = |\Psi_i^0\rangle\langle\Phi_i^{(0)}|$, где $P_i|\Psi_i^0\rangle = |\Psi_i^0\rangle$, получим поправки к энергии, которые для двух первых порядков совпадают с поправками из работы [2]:

$$\begin{aligned} E_i^{(1)} &= \langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle, \\ E_i^{(2)} &= \sum_k' \frac{\langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle(f_k^P/P)\langle\Phi_k^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle}{E_i^0 - E_k^0}, \\ E_i^{(3)} &= \sum_n' \sum_k' \left(\frac{\langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle(f_k^P/P)\langle\Phi_k^0|\hat{V}|\Psi_n^0\rangle(f_n^P/P)\langle\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0 - E_n^0)(E - E_k^0)} - \right. \\ &\quad \left. - \langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle \frac{f_i^P}{P} \sum_n' \frac{\langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0\rangle(f_n^P/P)\langle\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

При действии на указанное выражение проектором $O_i = 1 - P_i$ на состояния, ортогональные (дополнительные) к начальному антисимметричному состоянию, где $O_i|\Psi_i^0\rangle = 0$, получим поправки по возмущению как к антисимметризованному кет-вектору, так и к несимметричному бра-вектору (4):

$$\begin{aligned} |\Psi_i^{(1)}\rangle &= \sum_n' |\Psi_n^{(0)}\rangle \frac{f_n}{P} \frac{\langle\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle}{E_i^0 - E_n^0}, \\ \langle\Phi_i^{(1)}| &= \sum_n' \frac{\langle\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0\rangle}{E_i^0 - E_n^0} \frac{f_n}{P} \langle\Phi_n^0|, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(2)}\rangle &= \sum_n' \sum_k' |\Psi_n^{(0)}\rangle \frac{f_n^P}{P} \frac{(\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_k^0)(f_k^P/P)(\Phi_k^0|\hat{V}|\Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_n^0)} - \sum_n' |\Psi_n^{(0)}\rangle \frac{f_n^P}{P} \frac{(\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0)(f_i^P/P)(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} - \\
&\quad - \frac{|\Psi_i^{(0)}\rangle}{2} \sum_n' \frac{f_i^P}{P} \frac{(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0)(f_n^P/P)(\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2}, \\
\langle\Phi_i^{(2)}| &= \sum_n' \sum_k' \frac{(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_k^0)(f_k^P/P)(\Phi_k^0|\hat{V}|\Psi_n^0)}{(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_n^0)} \frac{f_n^P}{P} \langle\Phi_n^0| - \sum_n' \frac{(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_i^0)(f_i^P/P)(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \frac{f_n^P}{P} \langle\Phi_n^0| - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_n' \frac{(\Phi_i^0|\hat{V}|\Psi_n^0)(f_n^P/P)(\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \frac{f_i^P}{P} \langle\Phi_i^0|.
\end{aligned} \tag{18}$$

При этом было использовано условие промежуточной нормировки с учетом членов, не превышающих соответствующий порядок малости:

$$(\Phi_i^0 + \Phi_i^{(1)} + \Phi_i^{(2)}|\Psi_i^0 + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)}) = 1.$$

Полученные разложения стали возможны именно благодаря полученной инвариантной форме оператора возмущений, который не нарушает антисимметрию исходного вектора состояния.

Приведем полученные выражения к виду адаптированных к симметрии формализмов, более удобному для практических вычислений. Входящие во все выражения матричные элементы инвариантного оператора возмущений могут быть преобразованы с использованием выражения (10) следующим образом:

$$\begin{aligned}
\langle\Phi_n^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle &= \langle\Phi_n^0|\sum_{p=0}^P V_p \Lambda^P |\Psi_k^0\rangle = \\
&= \langle\Phi_n^0|\sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} V_p |\Phi_k^p\rangle. \tag{19}
\end{aligned}$$

Теперь в каждом p -м интеграле совершим перестановку электронов таким образом, что кет-вектор перейдет в вектор нулевой перестановки, а бра-вектор станет p -переставленным, при этом оператор возмущений p -й перестановки станет исходным, т. е. соответствующим нулевой перестановке:

$$\begin{aligned}
\sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} (\Phi_n^{0(0)}|V^{(p)}|\Phi_k^{0(p)}) &= \\
= f_n^P \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_n^P} (\Phi_n^{0(p)}|V^{(p=0)}|\Phi_k^0) &= \\
= f_n^P \langle\Psi_n^0|V_0|\Phi_k^{0(0)}\rangle, \tag{20}
\end{aligned}$$

где бра-вектор — антисимметричный, а кет-вектор — несимметризованный. Теперь выражения для поправок к энергии и вектору состояния могут быть переписаны в более короткой форме, в которой

фигурирует обычный, несимметризованный оператор возмущений, соответствующий исходной нулевой перестановке электронов. Этот оператор действует на несимметричный кет-вектор нулевого приближения. Следует подчеркнуть, что полученные последовательным образом поправки к энергии и вектору состояния с учетом сохранения антисимметрии исходного, упрощаются *post factum*, т. е. после того, как поправка получена регулярным способом без каких-либо потерь и дополнительных приближений и сохраняют всю информацию, содержащуюся в них, в рамках исходных приближений. Для примера приведем выражения для поправок в форме Рэлея — Шредингера (РШ):

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(1)}\rangle &= \sum_n' \frac{(f_n^P)^2}{P} \frac{\langle\Psi_n^0|V_0|\Phi_i^0\rangle}{E_i^0 - E_n^0} |\Psi_n^0\rangle, \\
E_i^{(1)} &= f_i^P \langle\Psi_i^0|V_0|\Psi_i^0\rangle, \\
E_i^{(2)} &= \sum_k' f_i^P \frac{\langle\Psi_i^0|V_0|\Phi_k^0\rangle((f_k^P)^2/P)\langle\Psi_k^0|V_0|\Phi_i^0\rangle}{E_i^0 - E_k^0}.
\end{aligned} \tag{21}$$

Из сравнения формул (21) и (17), (18) видно, что вместо p^2 интегралов в выражении (17) для первой поправки к энергии после проведенного преобразования остается только p членов, обусловленных количеством слагаемых в антисимметричном бра-векторе. Сам оператор возмущений, который учитывает все межцентровые взаимодействия электронов между собой, электронов с «чужими» ионами и ионов друг с другом, содержит большое число слагаемых, и этот оператор не требуется теперь переписывать для всех возможных перестановок p , как это делается в формулах (17), (18). Соотношения (21), используемые для алгоритмов численного расчета многоатомных систем, гораздо экономичнее в ресурсах времени счета, чем соотношения (17), (18) без какого-либо ущерба для содержащейся в этих соотношениях информации о вкладе обменного и сверхобменного взаимодействий.

Для несимметризованного оператора возмущений оператор резольвенты запишем в виде

$$R = \sum_{k \neq i} \frac{|\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| (f_k^P)^2 / P}{E_i^0 - E_k^0},$$

а оператор резольвенты исходного состояния i — в виде

$$R^0 = \sum_{k \neq i} \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| (f_i^P)^2 / P}{E_i^0 - E_k^0},$$

где k — индекс суммирования, тогда выражения для поправок к энергии будут иметь вид

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= f_i^P \langle \Psi_i^0 | V_0 R V_0 | \Phi_i^0 \rangle, \\ E_i^{(3)} &= f_i^P (\langle \Psi_i^0 | V_0 R V_0 R V_0 | \Phi_i^0 \rangle - \langle \Psi_i^0 | V_0 R^0 V_0 R V_0 | \Phi_i^0 \rangle). \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, приведены выражения для поправок к энергии вплоть до третьего порядка и второй поправки к волновой функции. В этих выражениях явным образом присутствуют как обменные интегралы, так и суперобменные интегралы, при этом автоматически учитываются все возможные конфигурации их вкладов. В полученных выражениях использован обычный несимметризованный оператор возмущений, что упрощает процедуру вычислений. Ряд ОТВ представлен в форме Рэлея–Шредингера, но допускает обобщение в форме Бриллюэна–Вигнера, при этом выражения для поправок естественным образом переходят в известные выражения в пределе малого параметра, отвечающего степени межцентрового перекрытия, стремящегося к нулю.

2.1. Случай вырождения

Волновая функция нулевого приближения многоцентровой системы может быть антисимметризована с помощью различных СЮ, отличающихся друг от друга соответствием различным значениям полного спина системы [2],

$$|\Psi_{n\alpha}^0\rangle = \hat{A}_\alpha |\Phi_n^0\rangle, \quad (23)$$

где операторы антисимметризации \hat{A}_α соответствуют различным СЮ, индекс α в которых отвечает типу (или форме) СЮ.

Иначе говоря, в многоцентровой невзаимодействующей системе электронов существует вырождение энергии E_n^0 по полному спину, которое снимается при учете обычного межцентрового кулоновского взаимодействия. Набор волновых векторов $\{|\Psi_{n\alpha}^0\rangle\}$,

антисимметризованных с помощью различных СЮ α , соответствующих различным значениям полного спина невозмущенной системы, удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \hat{H}_{0\alpha} |\Psi_{n\alpha}^0\rangle &= E_n^0 |\Psi_{n\alpha}^0\rangle, \\ \hat{H}_{0\alpha} &= \sum_{p=0}^P H_p^0 \Lambda_\alpha^p. \end{aligned} \quad (24)$$

Решение для взаимодействующей многоцентровой системы электронов было получено в работах [2, 8–10] при допущении отделения координатной и спиновой частей волнового вектора, но оно сохраняет свой вид и в общем случае построения антисимметризованного вектора с помощью схем и таблиц Юнга. Общий алгоритм получения поправок, развитый в работах [2, 10], не требует в своей основе разбиения вектора на координатную и спиновую части с отбрасыванием последней.

В работах [2, 10] получена система уравнений для определения коэффициентов правильной волновой функции нулевого приближения, для разрешимости которой требуется выполнение условия

$$\prod_{\beta=1} (\varepsilon - \langle \Phi^0 | V_\beta | \Psi_\beta^0 \rangle) \cdot |\Delta_{\gamma\beta}| = 0, \quad (25)$$

которое является секулярным уравнением для определения поправок к энергии, где

$$\Delta_{\gamma\beta} = \langle \Psi_\gamma^0 | \Psi_\beta^0 \rangle = \frac{1}{f_0^\gamma} \sum_{p=0}^P (-1)^{g_{p\gamma} + g_{p\beta}}. \quad (26)$$

Поправки к энергии ε имеют определенные значения [2]

$$\varepsilon = \langle \Phi^0 | \hat{V}_\alpha | \Psi_\alpha^0 \rangle \quad (27)$$

только при условии

$$|\Delta_{\alpha\beta}| \neq 0. \quad (28)$$

В работах [2, 10] показано, что набор антисимметризованных по различным СЮ функций нулевого приближения является правильным набором, дающим расщепление энергии по величине полного спина системы с учетом межатомного взаимодействия. Соотношения (27), (28) могут быть преобразованы к виду, содержащему несимметричный оператор взаимодействия, с использованием формулы (20):

$$\varepsilon = \langle \Psi_\alpha^0 | V_0 | \Phi^0 \rangle. \quad (29)$$

Задача о построении формализма ОТВ при наличии в системе обменного вырождения по СЮ, а

именно, по полному спину электронной системы, поставлена и решена в работах [2, 8], в настоящей работе проведено последовательное аналитическое упрощение выражения для поправок к энергии с целью нахождения расщепления энергии системы в зависимости от величины полного спина.

3. СПИНОВОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЦЕПОЧКАХ МАНГАНИТОВ

В последнее время было проведено множество экспериментов по изучению свойств перовскитов-манганитов [12–14, 22]. Интерес к манганитам обусловлен противоречивыми свойствами этих материалов, проявляющих как диэлектрические, так металлические, ферромагнитные и антиферромагнитные свойства в одних и тех же сплавах. Например, исходные трехкомпонентные соединения LaMnO_3 и AMnO_3 (где $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) являются антиферромагнетиками с магнитным (спиновым) моментом, локализованным на ионах марганца. Стехиометрический четырехкомпонентный сплав $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где $0.2 \leq x \leq 0.5$, является сильным ферромагнетиком и проявляет металлическую проводимость при температурах ниже температуры Кюри, тогда как для $x > 0.5$ — это диэлектрик с антиферромагнитным поведением ниже температуры Нееля.

Для расчета основных параметров манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$), являющегося в основном состоянии антиферромагнетиком, мы используем развитый формализм ИОТВ. Магнитная структура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) установлена в экспериментах по дифракции электронов, например в работах Воллана и Кёлера [23]. Наиболее изученными сплавами являются $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Так, например, первый из упомянутых сплавов при температуре ниже температуры Нееля $T_N \approx 170$ К состоит из двух зигзагообразных ферромагнитно-упорядоченных цепочек типа $(\dots \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} \dots)$, «спаренных» антиферромагнитно в базовой ab -плоскости, такие плоскости повторяют друг друга вдоль направления c , но с противоположными спинами. Второй сплав отличается от первого только порядком следования ионов марганца в ферромагнитной цепочке, а именно $(\dots \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+} \dots)$.

Для начала рассмотрим три ключевых фрагмента указанных цепочек, а именно $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$. Магнитный формфактор для иона Mn^{4+} соответствует $3d^3$ -состоянию,

тогда как ион Mn^{3+} соответствует $3d^4$ -состоянию.

Для фрагмента $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ используется следующее предположение: в силу несимметричности зарядов и вследствие электростатического взаимодействия разрыхленное электронное облако отрицательного двузарядного иона кислорода деформируется и смещается в сторону Mn^{4+} , при этом один электрон виртуально переходит в свободное состояние $3d_{z^2}$ на ионе Mn^{4+} , гибридованное с исходным кислородным состоянием $2p^5$, образуя при этом промежуточный (виртуальный) фрагмент $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^- - \text{Mn}^{3+}$, электростатически стабильный ($\text{Mn}^{3+} - \text{O}^- + 1e \leftrightarrow \text{Mn}^{4+/3+}$) с приблизительно одинаковыми трехзарядными ионами. Наше предположение подтверждается экспериментальными данными [24, 25].

Рассмотрим трехцентровый фрагмент $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ с тремя «активными» электронами, центрированными каждый на своем ионе и определяющими связь: $3d_{z^2}$, $3d_{z^2}(\mathbf{r}) + 2p^5(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ для ионов марганца и $2p^5$ для иона кислорода. Полный антисимметричный трехэлектронный волновой вектор трехцентрового ключевого фрагмента может быть получен с помощью СЮ двух типов, а именно, вектор $|a\rangle [1^3] \otimes [3]$ и $|b\rangle = [2, 1] \otimes [\bar{2}, \bar{1}]$, где для каждого волнового вектора, представленного в виде прямого произведения, первая СЮ соответствует координатной части, а вторая — спиновой [11]. Исходную нулевую перестановку выбираем так, что электроны с номерами 1, 2, 3 находятся на ионах с номерами соответственно I, II, III. Тогда для волновых векторов имеем следующие выражения:

$$|a\rangle = \Psi_a^0(r_1, r_2, r_3) \times \alpha 1 \alpha 2 \alpha 3 = (1 - 2I_1^2 + 2I_2I_1^2 - I_2^2)^{-1} \times \begin{vmatrix} \psi_I(r_1) & \psi_I(r_2) & \psi_I(r_3) \\ \psi_{II}(r_1) & \psi_{II}(r_2) & \psi_{II}(r_3) \\ \psi_{III}(r_1) & \psi_{III}(r_2) & \psi_{III}(r_3) \end{vmatrix} \times \alpha 1 \alpha 2 \alpha 3, \quad (30)$$

$$I_1 = \int \psi_I^*(r) \psi_{II}(r) dr = \int \psi_{II}^*(r) \psi_{III}(r) dr, \quad (31)$$

$$I_2 = \int \psi_I^*(r) \psi_{III}(r) dr,$$

где $\Psi_a^0(r_1, r_2, r_3)$ — координатная часть, соответствующая СЮ $[1^3]$, одноэлектронная волновая функция $\psi_N(r_i)$ электрона с номером i , центрированного на ионе с номером N , а $\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3$ — произведение спинов электронов 1, 2, 3, соответствующее СЮ $[3]$. Вектор состояния $|a\rangle$ соответствует полному спину рас-

сматриваемой системы, равному $3/2$. Другой волновой вектор системы, соответствующий полному спину, равному $1/2$, имеет вид

$$\begin{aligned}
 |b\rangle &= \frac{1}{\sqrt{f\lambda}} \sum_r \psi_r^{[\lambda]} \chi_r^{[\lambda]} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{f}} \left(\psi_\beta^{[21]} \chi_\beta^{[21]} + \psi_\gamma^{[21]} \chi_\gamma^{[21]} \right) = \\
 &= \left(\omega_{11}^{[21]} \psi_I(\mathbf{r}_1) \psi_{II}(\mathbf{r}_2) \psi_{III}(\mathbf{r}_3) \right) \otimes \left(\tilde{\omega}_{11}^{[21]} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \right) + \\
 &\quad + \left(\omega_{12}^{[21]} \psi_I(\mathbf{r}_1) \psi_{II}(\mathbf{r}_2) \psi_{III}(\mathbf{r}_3) \right) \otimes \\
 &\quad \quad \quad \otimes \left(\tilde{\omega}_{21}^{[21]} \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \right). \quad (32)
 \end{aligned}$$

В этом выражении использованы операторы Юнга, соответствующие СЮ [2, 1]:

$$\begin{aligned}
 \omega_{11}^{[21]} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 + 2P_{12} - P_{23} - P_{13} - P_{123} - P_{132}), \\
 \omega_{12}^{[21]} &= \frac{1}{2} (P_{23} - P_{13} + P_{123} - P_{132}), \\
 \omega_{21}^{[21]} &= \frac{1}{2} (P_{23} - P_{13} - P_{123} + P_{132}), \\
 \tilde{\omega}_{12}^{[21]} &= \frac{1}{2} (-P_{23} + P_{13} + P_{123} - P_{132}), \\
 \omega_{22}^{[21]} &= \tilde{\omega}_{11}^{[21]} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 - 2P_{12} + P_{23} + P_{13} - P_{123} - P_{132}).
 \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь P_{ijk} , P_{ij} — операторы перестановки электронов с номерами i, j, k . В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned}
 \psi_I(\mathbf{r}_1) &= \Phi_{Mn^{3+}}(\mathbf{r}_1), \\
 \psi_{II}(\mathbf{r}_2) &= \Phi_{O^-}(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_2), \\
 \psi_{III}(\mathbf{r}_3) &= \Phi_{Mn^{3+}}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3),
 \end{aligned} \quad (34)$$

где \mathbf{r}_1 — радиус-вектор электрона 1, отсчитанный от первого центра, \mathbf{R} — радиус-вектор второго иона марганца, отсчитанный от первого центра.

Оператор возмущений для исходной — нулевой — перестановки трех электронов по трем ионам — соответственно зарядами z_1, z_2, z_3 — будет иметь вид

$$V^{p=0} = V_{I,II} + V_{II,III} + V_{III,I}, \quad (35)$$

где, например, вклад от взаимодействия первого и второго центров имеет вид

$$\begin{aligned}
 V_{I,II} &= \frac{z_1 z_2 e^2}{|R_I - R_{II}|} - \frac{z_2 e^2}{|r_1 - R_{II}|} - \\
 &\quad - \frac{z_1 e^2}{|r_2 - R_I|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (36)
 \end{aligned}$$

и описывает взаимодействие первого (I) и второго (II) ионов, электронов с «чужими» ядрами (ионами) и электронов между собой.

Радиус-векторы $\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_{II}, \mathbf{R}_{III}$ соответствуют взаимодействующим ионам I, II, III. Непосредственное вычисление скалярных произведений координатных частей векторов состояний дает

$$\begin{aligned}
 \Delta_{aa} &= \frac{6}{1 - 2I_1^2(1 - I_2) - I_2^2}, \\
 \Delta_{bb} &= \frac{4}{1 - I_1^2 + I_2^2 - I_2 I_1^2} + \frac{8}{1 - I_2 I_1^2}, \\
 \Delta_{ab} &= 0.
 \end{aligned} \quad (37)$$

Условие существования решения (28) выполнено:

$$\begin{vmatrix} \Delta_{aa} & 0 \\ 0 & \Delta_{bb} \end{vmatrix} \neq 0. \quad (38)$$

В этом случае поправки к энергии для двух возможных спиновых состояний имеют вид

$$\varepsilon_a = \langle \Psi_a^0 | V | \Phi^0 \rangle, \quad \varepsilon_b = \langle \Psi_b^0 | V | \Phi^0 \rangle. \quad (39)$$

Возможные виды интегралов, входящих в формулу (39), представлены в виде диаграмм, в которых точки означают центры отсчета, петли — функции Грина электрона на указанном центре, линия, соединяющая центры, — электронная функция Грина обменного типа, волнистая линия означает взаимодействие центров, описываемое формулой (36), и имеют вид

$$= \int \psi_I^*(1) \psi_{II}^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_{III}^*(3) \psi_{III}(3) d3$$

— прямое кулоновское взаимодействие первого и второго центров;

$$= \int \psi_I^*(1) \psi_{III}^*(3) V_{I,III} \psi_{III}(3) \psi_I(1) d1 d3 \cdot \int \psi_{II}^*(2) \psi_{II}(2) d2$$

— прямое кулоновское взаимодействие первого и третьего центров;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} = \\
 & = \int \psi_I^*(1) \psi_{III}^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_{II}^*(3) \psi_{III}(3) d3
 \end{aligned}$$

— суперобменное взаимодействие первого и второго центров при обменном распределении второго и третьего электронов между вторым и третьим центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 2} = \\
 & = \int \psi_I^*(1) \psi_{II}^*(3) V_{I,III} \psi_{III}(3) \psi_I(1) d1 d3 \cdot \int \psi_{III}^*(2) \psi_{II}(2) d2
 \end{aligned}$$

— суперобменное взаимодействие первого и третьего центров при обменном распределении второго и третьего электронов между вторым и третьим центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 3} = \\
 & = \int \psi_{III}^*(1) \psi_{II}^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_I^*(3) \psi_{III}(3) d3
 \end{aligned}$$

— суперобменное взаимодействие первого и второго центров при обменном распределении первого и третьего электронов между первым и третьим центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 4} = \\
 & = \int \psi_I^*(1) \psi_I^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_{III}^*(3) \psi_{III}(3) d3
 \end{aligned}$$

— парное обменное взаимодействие первого и второго центров;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 5} = \\
 & = \int \psi_{III}^*(1) \psi_I^*(3) V_{I,III} \psi_{III}(3) \psi_I(1) d1 d3 \cdot \int \psi_{II}^*(2) \psi_{II}(2) d2
 \end{aligned}$$

— парное обменное взаимодействие первого и третьего центров;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 6} \rightarrow = \\
 & = \int \psi_{III}^*(1) \psi_I^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_{II}^*(3) \psi_{III}(3) d3
 \end{aligned}$$

— суперобменное циклическое (стрелочка указывает направление перестановки) взаимодействие первого и второго центров при распределении первого электрона между первым и третьим центрами, второго — между вторым и первым, умноженное на обменную плотность третьего электрона, распределенного между третьим и вторым центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 7} \leftarrow = \\
 & = \int \psi_{II}^*(1) \psi_{III}^*(2) V_{I,II} \psi_{II}(2) \psi_I(1) d1 d2 \cdot \int \psi_I^*(3) \psi_{III}(3) d3
 \end{aligned}$$

— суперобменное циклическое (стрелочка указывает направление перестановки) взаимодействие первого и второго центров при распределении первого электрона между первым и вторым центрами, второго — между вторым и третьим, умноженное на обменную плотность третьего электрона, распределенного между третьим и первым центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 8} \rightarrow = \\
 & = \int \psi_{III}^*(1) \psi_{II}^*(3) V_{I,III} \psi_{III}(3) \psi_I(1) d1 d3 \cdot \int \psi_I^*(2) \psi_{II}(2) d2
 \end{aligned}$$

— суперобменное циклическое взаимодействие первого и третьего центров при распределении первого электрона между первым и третьим центрами, третьего — между третьим и вторым центрами, умноженное на обменную плотность второго электрона, распределенного между вторым и первым центрами;

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 9} \leftarrow = \\
 & = \int \psi_{II}^*(1) \psi_I^*(3) V_{I,III} \psi_{III}(3) \psi_I(1) d1 d3 \cdot \int \psi_{III}^*(2) \psi_{II}(2) d2
 \end{aligned}$$

— суперобменное циклическое взаимодействие первого и третьего центров при распределении первого электрона между первым и вторым центрами, третьего — между третьим и первым центрами, умноженное на обменную плотность второго электрона, распределенного между вторым и третьим центрами;

Поправки к энергии для фрагмента $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ представлены в виде следующих диаграмм:

1) $\varepsilon_a = \varepsilon_a(\uparrow\uparrow\uparrow)$

$$\varepsilon_a = 2\alpha \left\{ \left(\text{diagram 1} + \frac{1}{2} \text{diagram 2} \right) - \left(\text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} - \left(\text{diagram 6} - \frac{1}{2} \text{diagram 7} \right) \right) + 2 \left(\text{diagram 8} + \text{diagram 9} \right) \right\}, \quad (40)$$

где $\alpha = (1 - 2I_1^2 + 2I_2I_1^2 - I_2^2)^{-1} = 1.02$,

2) $\varepsilon_b = c_2\varepsilon_\beta(\uparrow\downarrow\downarrow) + c_1\varepsilon_\gamma(\uparrow\downarrow\uparrow)$

$$\varepsilon_b = \left\{ \left(\text{diagram 1} + \frac{1}{2} \text{diagram 2} \right) - \frac{1}{4} \left(\text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} - 2 \text{diagram 6} \right) - \frac{1}{4} \left(\text{diagram 7} - \text{diagram 8} \right) - \frac{1}{2} \left(\text{diagram 9} + \text{diagram 10} \right) \right\}; \quad (41)$$

коэффициенты c_1 и c_2 определяются вкладом скалярных произведений спиновых частей:

$$\begin{aligned} (\alpha 1\beta 2\alpha 3|b) &= \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \psi_r^{[\lambda]} (\alpha 1\beta 2\alpha 3|\chi_r^{[\lambda]}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{f}} \left(\psi_\beta^{[21]} (\alpha 1\beta 2\alpha 3|\chi_\beta^{[21]}) + \psi_\gamma^{[21]} (\alpha 1\beta 2\alpha 3|\chi_\gamma^{[21]}) \right) = \\ &= \left(\omega_{11}^{[21]} \psi_I(\mathbf{r}_1) \psi_{II}(\mathbf{r}_2) \psi_{III}(\mathbf{r}_3) \right) \times \\ &\times \left((\alpha 1\beta 2\alpha 3|\omega_{22}^{[21]} \alpha 1\beta 2\alpha 3) \right) + \\ &+ \left(\omega_{12}^{[21]} \psi_I(\mathbf{r}_1) \psi_{II}(\mathbf{r}_2) \psi_{III}(\mathbf{r}_3) \right) \times \\ &\times \left((\alpha 1\beta 2\alpha 3|\omega_{21}^{[21]} \alpha 1\alpha 2\beta 3) \right), \\ c_1 &= (\alpha 1\beta 2\alpha 3|\tilde{\omega}_{12}^{[21]} \alpha 1\alpha 2\beta 3), \\ c_2 &= (\alpha 1\beta 2\alpha 3|\omega_{22}^{[21]} \alpha 1\beta 2\alpha 3). \end{aligned} \quad (42)$$

Для сплава $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ с учетом эффекта Яна–Теллера имеются следующие параметры решетки: $R_{\text{Mn}^{3+}-\text{O}} = 2.19 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn}^{4+}-\text{O}} = 1.97 \text{ \AA}$ [24], следовательно, в рассматриваемой цепочке расстояния между первым и вторым центрами и между вторым и третьим будут равны соответственно

$$|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{II}| = 2.19 \text{ \AA}, |\mathbf{R}_{II} - \mathbf{R}_{III}| = 1.97 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_a(\uparrow\uparrow\uparrow) &= -0.0165 \text{ ат. ед.}, \\ \varepsilon_b &= c_2\varepsilon_\beta(\uparrow\downarrow\downarrow) + c_1\varepsilon_\gamma(\uparrow\downarrow\uparrow) = \\ &= -0.0173 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} - 0.0197 \cdot \left(-\frac{1}{2} \right) = \\ &= -0.0051 \text{ ат. ед.} \end{aligned} \quad (43)$$

Параметр обменного взаимодействия электронов, принадлежащих d -оболочке в ионах марганца, так называемый параметр Хунда имеет значение $J_{\text{Hund}} = 1.5 \text{ эВ}$ [24]. Параметр Гейзенберга для рассматриваемого фрагмента будет равен $J = \varepsilon_b - \varepsilon_a = 0.011 \text{ ат. ед.} = 0.3 \text{ эВ}$, таким образом, магнитный момент всего фрагмента, включающий в себя вклады электронов t -подуровней обоих ионов марганца, связанных с рассматриваемыми электронами хундовским взаимодействием, составляет $M = 9\mu_B$ от состояния $|a\rangle$ с подмешиванием γ -конфигурации состояния $|b\rangle$ с магнитным моментом, равным $M = 7\mu_B$.

Для симметричного фрагмента цепочки $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ при известном расстоянии $R = 3.94 \text{ \AA}$ оценка параметра Гейзенберга дает $j = -0.0102 \text{ эВ}$.

Для пространственно-симметричных фрагментов $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, лежащих в одной плоскости, но связывающих две спаренные цепочки, для известного межионного расстояния $R = 3.94 \text{ \AA}$ [12], имеем параметры Гейзенберга соответственно $j_{\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}} = -0.0102 \text{ эВ}$ и $j_{\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}} = -0.0134 \text{ эВ}$, отвечающие антиферромагнитной связи цепочек. Оценка межплоскостных параметров Гейзенберга, выполненная тем же методом ОТВ, проведена в работе [10] и дает следующие значения: $j_{\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}} = -0.0134 \text{ эВ}$ и $j_{\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}} = -0.0102 \text{ эВ}$ для межплоскостного расстояния $R \approx 3.94 \text{ \AA}$ [12] и соответствует антиферромагнитному упорядочению. Наши выводы находятся в согласии с наблюдаемой магнитной структурой [24, 26, 27].

Усредненное значение параметра Гейзенберга равно $\langle J \rangle \approx 0.04 \text{ эВ}$ и вызывает магнитный момент, приходящийся на ион марганца, $\mu \approx 4.5\mu_B$. При этом следует заметить, что упомянутое выше антиферромагнитное упорядочение является вырожденным и может приводить к фрагментации. Это утверждение можно подтвердить следующими расчетами. Если представить рассматриваемую цепочку $(\dots \text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+} \dots)$ как цепочку сверхчастиц, каждая из которых представляется рассмотренным «ключевым» фрагментом и характеризуется спином $3/2$, взаимодействие

между сверхчастицами характеризуется вычисленной константой обменного взаимодействия $A = j_{Mn^{3+}-Mn^{3+}}/2 = -0.0066$ эВ. Энергия парного взаимодействия двух тождественных частиц равна $E_{int} = K \pm A$, где K — вклад прямого, $A = j_{Mn^{3+}-Mn^{3+}}/2$ — обменного взаимодействия сверхчастиц, при этом верхний знак соответствует симметричной, а нижний — антисимметричной координатной части двухчастичной волновой функции. Поскольку сверхчастица — фермион, спиновая часть двухчастичной функции будет антисимметричной, что отвечает двум значениям суммарного спина $S_\Sigma = 2$ и $S_\Sigma = 0$, для верхнего знака (симметричной координатной части), и симметричной, что соответствует двум значениям суммарного спина $S_\Sigma = 3, 1$ — для нижнего знака (антисимметричной координатной части). Аналитически парное обменное взаимодействие в спиновом пространстве может быть описано спиновым гамильтонианом для неразличимых частиц со спинами $3/2$, как это сделано в работах [28–30]:

$$\hat{H}_{int} = A_{k,k+1} \left\{ -\frac{2}{9} (\hat{s}_k \cdot \hat{s}_{k+1})^3 - \frac{11}{18} (\hat{s}_k \cdot \hat{s}_{k+1})^2 + \frac{9}{8} (\hat{s}_k \cdot \hat{s}_{k+1}) + \frac{67}{32} \right\}. \quad (44)$$

В нашем случае константа связи сверхчастиц отрицательная, что отвечает антиферромагнитному спариванию, но с двумя возможными значениями суммарного спина пары. При учете только парного взаимодействия оператор легко приводится к диагональному виду в базисе собственных состояний суммарного спина пары и его проекции, как это сделано в работах [28–30] путем сведения его к виду, явным образом содержащему оператор квадрата спина пары \hat{S}_Σ^2 сверхчастиц с номерами 1, 2:

$$\hat{H}_{int1,2} = A \left\{ -\frac{2}{9} \left(\frac{1}{2} (\hat{S}_\Sigma^2 - 2\hat{s}^2) \right)^3 - \frac{11}{18} \left(\frac{1}{2} (\hat{S}_\Sigma^2 - 2\hat{s}^2) \right)^2 + \frac{9}{8} \left(\frac{1}{2} (\hat{S}_\Sigma^2 - 2\hat{s}^2) \right) + \frac{67}{32} \right\}. \quad (45)$$

Тогда значение энергии системы, где $S_\Sigma(S_\Sigma + 1)$ — собственное значение квадрата суммарного спина, может быть определено следующим образом:

$$E = A \left\{ -\frac{2}{9} \left(\frac{1}{2} (S_\Sigma(S_\Sigma + 1) - 2s(s + 1)) \right)^3 - \frac{11}{18} \left(\frac{1}{2} (S_\Sigma(S_\Sigma + 1) - 2s(s + 1)) \right)^2 + \frac{9}{8} \left(\frac{1}{2} (S_\Sigma(S_\Sigma + 1) - 2s(s + 1)) \right) + \frac{67}{32} \right\}. \quad (46)$$

Поправка к энергии пары, отсчитанная от прямого кулоновского $E = +A$ имеет место при двух значениях суммарного спина $S_\Sigma = 2$, $S_\Sigma = 0$. Пара сверхчастиц, будучи бозоном со спином $S_\Sigma = 2$, взаимодействует с другой такой же парой, константа связи между которыми должна пересчитываться, например, методом ренормгрупп, оставаясь отрицательной. Гамильтониан, описывающий взаимодействие двух спаренных сверхчастиц со спинами $S_\Sigma = 2$, будет в свою очередь выглядеть как [28–31]

$$\hat{H}_{1,2int} = \frac{A'}{6} \left\{ \frac{1}{6} (\hat{S}_{\Sigma 1} \cdot \hat{S}_{\Sigma 2})^4 + (\hat{S}_{\Sigma 1} \cdot \hat{S}_{\Sigma 2})^3 - \frac{13}{6} (\hat{S}_{\Sigma 1} \cdot \hat{S}_{\Sigma 2})^2 - 15 (\hat{S}_{\Sigma 1} \cdot \hat{S}_{\Sigma 2}) - 6 \right\}, \quad (47)$$

что сводится к диагональному виду в представлении суммарного спина блока сверхчастиц Σ :

$$E_{int} = \frac{A'}{6} \times \left\{ \frac{1}{6} \left(\frac{\Sigma(\Sigma + 1) - 2S_\Sigma(S_\Sigma + 1)}{2} \right)^4 + \left(\frac{\Sigma(\Sigma + 1) - 2S_\Sigma(S_\Sigma + 1)}{2} \right)^3 - \frac{13}{6} \left(\frac{\Sigma(\Sigma + 1) - 2S_\Sigma(S_\Sigma + 1)}{2} \right)^2 - 15 \left(\frac{\Sigma(\Sigma + 1) - 2S_\Sigma(S_\Sigma + 1)}{2} \right) - 6 \right\}. \quad (48)$$

При отрицательном значении перенормированной константы A' обменного взаимодействия хорошо видно, что наиболее выгодным будет состояние с максимальным суммарным спином блока сверхчастиц $\Sigma = 4$ и так далее. Так можно пояснить возможность формирования в манганитах гистерона — области со спонтанной намагниченностью, состоящей из большого числа физически бесконечно малых взаимодействующих объектов, используемого, например, в модели Прайзаха [32–34].

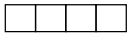
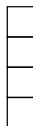




4. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕПОЧЕК

Манганиты с отношением катионов $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1$ часто располагаются на границах фазовых диаграмм между ферромагнитным (FM) и антиферромагнитным (AFM) основными состояниями, в результате чего материал очень чувствителен к слабым вариациям катионов или к содержанию кислорода. Влияние легирования никелем (Ni) и галлием (Ga) на орбитальное и зарядовое упорядочения в $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Im_yO_3$ ($Im: Ni, Ga$ и $0 \leq y \leq 0.1$) исследовано в работе [35]. Результаты экспериментального исследования легирования железом и его воздействия на магнитное и зарядовое упорядочения в $La_{0.33}Ca_{0.67}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$) изложены в работе [36]. Было показано, что во всех случаях наблюдается уменьшение температуры T_{co} перехода в зарядово-упорядоченное состояние (ЗУ) с увеличением концентрации лигандов с характерной для ЗУ зависимостью намагниченности и электросопротивления от температуры. В образцах, легированных никелем (Ni с концентрацией $0.03 \leq y \leq 0.07$), сверхструктура дальнего порядка сохраняется. Возрастание концентрации Ni до $y = 0.07$ влияет на сверхструктуру при $T = 91$ K так же, как при температуре T_{co} в сплавах с $y = 0.03$. В отличие от Ni, замещение галлием ионов марганца полностью подавляет дальний порядок и формирование страйпов в сверхструктуре. В случае железа величина вектора сверхструктуры уменьшается приблизительно на 12–15 % по сравнению с нелегированным материалом при пятипроцентном легировании, однако сама сверхструктура не разрушается. Величина магнитного момента, приходящегося на один ион, слабо убывает примерно от 4.8 до 4.7 магнетонов Бора с увеличением степени легирования $0 \leq y \leq 0.06$.

Рассматривая сплав $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, мы анализируем влияние замещения иона Mn^{3+} легирующей примесью Im ($Im = Ga, Ni, Fe$) на зарядовое и спиновое упорядочение в $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Im_yO_3$.

1. Рассмотрим ион Fe^{3+} , который замещает в цепочке ион марганца. В этом случае имеются два возможных фрагмента: $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ и $Mn^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. Электронная структура иона $Fe^{3+} - 3d^5$. Мы будем принимать во внимание только e_{2g} -подуровень: $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$. Рассмотрим первый фрагмент $Fe^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Под действием прямого кулоновского электростатического взаимодействия в этом фрагменте электрон с иона

O^{2-} будет «перетянут» на ион Mn^{4+} . Тогда имеется трехцентровый фрагмент $Fe^{3+}-O^--Mn^{3+}$ с четырьмя внешними электронами, которые сильно перекрываются в силу рыхлости электронного состояния $2p^5$ иона кислорода O^- . Для системы из четырех электронов имеются три различные СЮ, соответствующие трем различным значениям полного электронного спина взаимодействующих электронов:

Спиновая часть	Координатная часть
a) $S = 2$ 	
b) $S = 1$ 	
c) $S = 0$ 	

Ниже будет показано, что наиболее выгодным состоянием системы является состояние b) с суммарным спином $S = 1$. Рассмотрим подробно для этой СЮ все нормальные таблицы Юнга:

	Координатная	Спиновая	
(r1)	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array}$	
(r2)	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array}$	(49)
(r3)	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array}$	

Операторы Юнга для координатной части, соответствующие указанным таблицам случая b):

$$\begin{aligned} \omega_{11}^{[21^2]} &= \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ I + P_{12} - \frac{P_{23}}{2} - P_{34} - \frac{P_{13}}{2} - \right. \\ &\quad - \frac{P_{24}}{2} - \frac{P_{14}}{2} - \frac{P_{123}}{2} - \frac{P_{132}}{2} + \frac{P_{234}}{2} + \frac{P_{243}}{2} + \\ &\quad + \frac{P_{134}}{2} + \frac{P_{143}}{2} - \frac{P_{124}}{2} - \frac{P_{142}}{2} + \frac{P_{1234}}{2} + \\ &\quad \left. + \frac{P_{1243}}{2} + \frac{P_{1342}}{2} + \frac{P_{1432}}{2} - P_{12}P_{34} \right\}, \\ \omega_{12}^{[21^2]} &= \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}P_{23} - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{13} + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{24} - \right. \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{14} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{123} - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{132} - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{243} - \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{234} + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{134} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{143} + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{124} - \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{142} - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{1234} - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{1243} + \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1324} + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1342} + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1432} - \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1423} + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{13}P_{24} - \frac{\sqrt{3}}{3}P_{14}P_{23} \right\}, \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \omega_{13}^{[21^2]} &= \frac{\sqrt{2}}{6} \left\{ -P_{24} - P_{14} + P_{234} - P_{134} - \right. \\ &\quad - P_{124} + P_{142} + P_{1234} + P_{1324} - P_{1342} - \\ &\quad \left. - P_{1423} + P_{24}P_{13} - P_{14}P_{23} \right\}. \end{aligned}$$

Здесь номера электронов 1, 4 соответствуют исходным состояниям $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ иона Fe^{3+} , номер 2 — состояние $2p^5$ на ионе O^{1-} , номер 3 принадлежит состоянию $3d_{z^2}$ иона Mn^{3+} . После действия операторами Юнга на несимметричную волновую функцию имеем для фрагментов координатной части

$$\begin{aligned} \Psi_{b)I}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) &= \\ &= \omega_{11}^{[21^2]} \Phi_{Fe}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) \Phi_O(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_2) \Phi_{Mn}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3), \\ \Psi_{b)II}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) &= \\ &= \omega_{12}^{[21^2]} \Phi_{Fe}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) \Phi_O(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_2) \Phi_{Mn}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3), \\ \Psi_{b)III}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) &= \\ &= \omega_{13}^{[21^2]} \Phi_{Fe}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) \Phi_O(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_2) \Phi_{Mn}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3). \end{aligned} \quad (51)$$

Соответствующие спиновые части будут иметь вид

$$\begin{aligned} X_{b)I}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) &= \tilde{\omega}_{11}^{[31]} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ I - P_{12} + \frac{P_{23}}{2} + P_{34} + \frac{P_{13}}{2} + \frac{P_{24}}{2} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\quad + \frac{P_{14}}{2} - \frac{P_{123}}{2} - \frac{P_{132}}{2} + \frac{P_{234}}{2} + \frac{P_{243}}{2} + \frac{P_{134}}{2} + \\ &\quad + \frac{P_{143}}{2} - \frac{P_{124}}{2} - \frac{P_{142}}{2} - \frac{P_{1234}}{2} - \\ &\quad \left. - \frac{P_{1243}}{2} - \frac{P_{1342}}{2} - \frac{P_{1432}}{2} - P_{12}P_{34} \right\} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \frac{2}{\sqrt{3}} \{ \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \}, \\ X_{b)II}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) &= \tilde{\omega}_{12}^{[31]} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ -\frac{\sqrt{3}}{2}P_{23} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{13} - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{24} + \right. \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{14} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{123} - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{132} - \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{243} - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{234} + \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{134} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{143} + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{124} - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{142} + \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{6}P_{1234} + \frac{\sqrt{3}}{2}P_{1243} - \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1324} - \frac{\sqrt{3}}{6}P_{1342} - \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2}P_{1432} + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{1423} + \frac{\sqrt{3}}{3}P_{13}P_{24} - \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{3}P_{14}P_{23} \right\} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \frac{2}{3} \{ \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \}, \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} X_{b)III}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) &= \tilde{\omega}_{13}^{[31]} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{6} \{ P_{24} + P_{14} + P_{234} - P_{134} - P_{124} + \\ &\quad + P_{142} - P_{1234} - P_{1324} + P_{1342} + P_{1423} + \\ &\quad + P_{24}P_{13} - P_{14}P_{23} \} \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \{ \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \}. \end{aligned}$$

Поправка к энергии в случае *b*) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon_b &= c_I \langle \Psi_{b)I}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle + \\ &\quad + c_{II} \langle \Psi_{b)II}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle + \\ &\quad + c_{III} \langle \Psi_{b)III}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle, \\ c_I &= \frac{3}{4} \langle X_{b)I}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) | \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ c_{II} &= \frac{3}{4} \langle X_{b)II}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) | \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 \rangle = \frac{1}{2}, \\ c_{III} &= \frac{3}{4} \langle X_{b)III}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) | \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 \rangle = 0, \\ |c_I|^2 + |c_{II}|^2 + |c_{III}|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (53)$$

В случае *a*) координатная часть представляет собой детерминант Слэтера, а соответствующая спино-

вая часть является произведением одинаковых спи-
норов всех электронов, находящихся в одном спино-
вом состоянии:

$$|a\rangle = \Psi_a^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \times \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 =$$

$$= \frac{1}{f} \begin{vmatrix} \psi_I(r_1) & \psi_I(r_2) & \psi_I(r_3) & \psi_I(r_4) \\ \psi_{II}(r_1) & \psi_{II}(r_2) & \psi_{II}(r_3) & \psi_{II}(r_4) \\ \psi_{III}(r_1) & \psi_{III}(r_2) & \psi_{III}(r_3) & \psi_{III}(r_4) \\ \psi_{IV}(r_1) & \psi_{IV}(r_2) & \psi_{IV}(r_3) & \psi_{IV}(r_4) \end{vmatrix} \times$$

$$\times \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4. \quad (54)$$

Для случая с) стандартные СЮ имеют вид

СЮ	Координатная	Спиновая								
r_1	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	<table border="1"><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td>4</td></tr></table>	1	3	2	4
1	2									
3	4									
1	3									
2	4									
r_2	<table border="1"><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td>4</td></tr></table>	1	3	2	4	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4
1	3									
2	4									
1	2									
3	4									

Операторы Юнга для случая $[2^2]$ имеют вид

$$\omega_{11}^{[2^2]} = \tilde{\omega}_{22}^{[2^2]} = \frac{1}{\sqrt{24}} \{2I+2P_{12}-P_{23}+2P_{34} -$$

$$- P_{13}-P_{24}-P_{14}-P_{123}-P_{132}-P_{234}-P_{243} -$$

$$- P_{134}-P_{143}-P_{124}-P_{142}-P_{1243}+P_{1324} -$$

$$- P_{1342} - P_{1432} + P_{1423} + P_{12}P_{34} +$$

$$+ P_{13}P_{24} + P_{14}P_{23}\},$$

$$\omega_{12}^{[2^2]} = \tilde{\omega}_{21}^{[2^2]} = \frac{1}{4} \{P_{23}-P_{13}-P_{24}+P_{14}+P_{123} -$$

$$- P_{132} - P_{234} + P_{243} + P_{134} - P_{143} - P_{124} +$$

$$+ P_{142} - P_{1234} + P_{1243} + P_{1342} - P_{1432}\}, \quad (55)$$

$$\omega_{22}^{[2^2]} = \frac{1}{\sqrt{24}} \{2I - 2P_{12} + P_{23} - 2P_{34} + P_{13} +$$

$$+ P_{24} + P_{14} - P_{123} - P_{132} - P_{234} - P_{243} -$$

$$- P_{134} - P_{143} - P_{124} - P_{142} + P_{1243} - P_{1324} +$$

$$+ P_{1342} + P_{1432} - P_{1423} + P_{12}P_{34} +$$

$$+ P_{13}P_{24} + P_{14}P_{23}\},$$

$$\omega_{21}^{[2^2]} = \frac{1}{4} \{-P_{23} + P_{13} + P_{24} - P_{14} + P_{123} -$$

$$- P_{132} - P_{234} + P_{243} + P_{134} - P_{143} - P_{124} +$$

$$+ P_{142} + P_{1234} - P_{1243} - P_{1342} + P_{1432}\}.$$

Для построения волновой функции в этом случае
выберем следующую нумерацию электронов: 1, 2
соответствуют исходным состояниям $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$

иона Fe^{3+} , номер 3 — состояние $2p^5$ на ионе O^{1-} ,
номер 4 принадлежит состоянию $3d_{z^2}$ иона Mn^{3+} .
Тогда

$$\Psi_{cI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \omega_{22}^{[2^2]} \Phi_{Fe}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times$$

$$\times \Phi_O(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_3) \Phi_{Mn}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_4),$$

$$\Psi_{cII}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \omega_{21}^{[2^2]} \Phi_{Fe}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times$$

$$\times \Phi_O(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}_3) \Phi_{Mn}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_4),$$

$$X_{cI}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) = \tilde{\omega}_{22}^{[2^2]} \alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4 = \frac{1}{\sqrt{24}} \times$$

$$\times \{7\alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4 - 4\alpha_1\beta_2\alpha_3\beta_4 - 6\beta_1\alpha_2\beta_3\alpha_4 -$$

$$- 4\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4 - \beta_1\alpha_2\alpha_3\beta_4 + 4\beta_1\beta_2\alpha_3\alpha_4\},$$

$$X_{cII}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) = \tilde{\omega}_{21}^{[2^2]} \alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4 =$$

$$= \frac{1}{4} \{\beta_1\alpha_2\alpha_3\beta_4 - \beta_1\alpha_2\beta_3\alpha_4 +$$

$$+ \alpha_1\beta_2\alpha_3\beta_4 - \alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4\}.$$

Соответствующая поправка к энергии будет
иметь следующую структуру:

$$\varepsilon_c = c'_I \langle \Psi_{cI}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle +$$

$$+ c'_{II} \langle \Psi_{cII}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle, \quad (57)$$

где коэффициенты определяются спиновыми частя-
ми

$$c'_I = \frac{\sqrt{24}}{7} \langle X_{cI}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) | \alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4 \rangle = 1,$$

$$c'_{II} = \frac{\sqrt{24}}{7} \langle X_{cII}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) | \alpha_1\alpha_2\beta_3\beta_4 \rangle = 0,$$

$$|c'_I|^2 + |c'_{II}|^2 = 1.$$

Таким образом, поправки к энергии, соответствую-
щие различным значениям суммарного спина, име-
ют вид:

$$\varepsilon_a) = \langle \Psi_a^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle,$$

$$\varepsilon_b) = \frac{\sqrt{3}}{2} \langle \Psi_{bI}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{bII}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle, \quad (58)$$

$$\varepsilon_c) = \langle \Psi_{cI}^0 | V | \Phi^0(r_1, r_2, r_3, r_4) \rangle.$$

Пренебрегая в полученных выражениях перекры-
тиями электронов между первым и третьим центра-
ми, имеем приближенные выражения для поправок
к энергии, соответствующих различным значениям
суммарного спина трехцентрового фрагмента:

$$\varepsilon_a) = 2\Delta E_\sigma - \Delta E_\pi,$$

$$\varepsilon_b) = -2 \left(\frac{\sqrt{3}+1}{2} \right) \Delta E_\sigma, \quad (59)$$

$$\varepsilon_c) = \Delta E_\pi.$$

Здесь обменные вклады, обусловленные σ -, π -перекрытиями, имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta E_\sigma &= \langle \psi_{3d_{z^2}}(\mathbf{r}) \Phi_{O2p^5}(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}') \times \\ &\times |\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')| \psi_{3d_{z^2}}(\mathbf{r}') \Phi_{O2p^5}(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}) \rangle, \\ \Delta E_\pi &= \langle \psi_{3d_{x^2-y^2}}(\mathbf{r}) \Phi_{O2p^5}(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}') \times \\ &\times |\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')| \psi_{3d_{x^2-y^2}}(\mathbf{r}') \Phi_{O2p^5}(\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (60)$$

Поскольку обменный σ -вклад почти в 7 раз превышает π -вклад, хорошо видно, что наиболее выгодным будет состояние с суммарным спином $S = 1$ четырехэлектронной системы. С учетом внутриионного обменного взаимодействия (взаимодействия Хунда) электронов t -, g -подуровней полный электронный спин трехцентрового фрагмента будет $S = 8/2$, что соответствует магнитному моменту $M = 8\mu_0$ или магнитному моменту в расчете на один ион (Fe, Mn) — $M_{ion} = 4\mu_0$, что практически совпадает с намагниченностью нелегированного сплава ($M_{ion} = 4.5\mu_0$).

1. Цепочка $Mn^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ остается антиферромагнитной, «дополнительный» электрон вносит вклад в магнитный момент фрагмента, который составляет один магнетон Бора, или в пересчете на ион $M_{ion} = 0.5\mu_0$. Это означает, что $Mn^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, будучи антиферромагнитной (AFM), не изменяет AFM-характера обменного взаимодействия как между цепочками, лежащими в одной плоскости, так и между параллельными цепочками в соседних плоскостях. Таким образом, замещение иона Mn^{3+} ионом Fe^{3+} не должно нарушать сверхструктуру, о чем свидетельствует эксперимент [35].

2. Ион галлия Ga^{3+} , замещающий Mn^{3+} в цепочке, имеет заполненную электронную $3d^{10}$ -оболочку. Это фактически блокирует реализацию суперобменного и парного обменных взаимодействий. В узле решетки ион Ga^{3+} ведет себя аналогично атому инертного газа, так что легирование галлием привносит диамагнитные свойства. Замещение Mn^{3+} диамагнитным Ga^{3+} не только не может вносить вклад в орбитальное упорядочение, но даже может нарушать порядок в перекрытиях e_g -орбиталей, что макроскопически должно проявлять себя как нарушение страйп-структуры, обусловленной орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} . Антиферромагнитный порядок между соседними цепочками, принадлежащими одной плоскости, также нарушается, поскольку «свободный» спин иона марганца Mn^{3+} , соседствующий с ионом Ga^{3+} , остается некоррелированным.

3. Аналогично работе [37], для зарядовой нейтральности в образцах, легированных Ni, мы по-

лагаем, что ион Ni имеет заряд $3+$. В соответствие с работой [24], наличие трехвалентного никеля в $LaNiO_3$ противоречит правилу Хунда и находится в спиновом состоянии $3d^7$: t_{2g}^6, e_g^1 , с величиной суммарного спина $S = 1/2$. Тогда ионный фрагмент $Ni^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ по характеру суперобменного взаимодействия практически подобен триаде $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Как показано выше, наиболее выгодным состоянием будет состояние $\alpha(\uparrow\uparrow\uparrow)$, которое с учетом хундовского взаимодействия соответствует магнитному моменту фрагмента $M = 6\mu_0$. «Антиферромагнитный» фрагмент $Mn^{3+}-O^{2-}-Ni^{3+} = (\uparrow\uparrow\uparrow) \uparrow - \downarrow\uparrow - \downarrow (\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow)$, в отличие от аналогичного фрагмента $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+} = (\uparrow\uparrow\uparrow) \uparrow - \downarrow\uparrow - \downarrow (\downarrow\downarrow\downarrow)$, имеет заполненный t_{2g} -подуровень в Ni^{3+} , что влечет за собой неполную компенсацию в намагниченности. Магнитный момент указанного фрагмента составляет $M = 3\mu_0$. Несмотря на наличие некомпенсированного спина, триада $Mn^{3+}-O^{2-}-Ni^{3+}$ сохраняет «антиферромагнитный» порядок у взаимодействующих электронов e_g -подуровней Mn^{3+} , Ni^{3+} , что означает антиферромагнитное упорядочение между цепочками, лежащими в одной плоскости, и между таковыми, лежащими в соседних плоскостях. Аналогично легированию железом, замещение ионов марганца ионами никеля приводит лишь к некоторому изменению параметра сверхструктуры, но не к ее разрушению, как в случае галлия.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вариационные методы расчета волновых функций атомов и молекул позволяют достаточно хорошо рассчитать парный потенциал взаимодействия частиц. Однако выбор пробных волновых функций в этой процедуре отнюдь не является однозначным. Количество выбираемых параметров и их значение конкретизируются только при сравнении с опытом. Обычной процедурой является подгонка параметров в выбранном модельном потенциале — такая, чтобы расчет с этим потенциалом приводил к экспериментально наблюдаемой зависимости. При этом следует иметь в виду, что часто к экспериментально наблюдаемой зависимости могут приводить различные модельные потенциалы. Все это указывает на важность последовательного нахождения межмолекулярных потенциалов в аналитическом виде, что является возможным в рамках обменной теории возмущений. Роль суперобменных неаддитивных эффектов в магнитном упорядочении и распре-

делении электронов в конденсированных системах велика, однако корректный учет и аналитический расчет подобных вкладов в энергию на сегодняшний день отсутствуют. Обычно суперобменные вклады представляются в виде комбинации парных обменных интегралов, где не учитываются неаддитивные трехцентровые вклады, которые не являются малыми поправками к парным.

В настоящей работе построена инвариантная обменная теория возмущений (ИОТВ), позволяющая в любом порядке аналитически рассчитывать потенциалы взаимодействия многоцентровых систем с учетом обменных и суперобменных неаддитивных вкладов. Ключевым моментом развитого формализма является последовательно выведенная симметричная форма оператора возмущений (и гамильтониана невозмущенной системы), который при действии на антисимметризованный вектор состояния не разрушает его антисимметрии и не требует разбиения на отдельные — координатную и спиновую — части. Будучи построенным для антисимметризованных векторов состояний на основе специального симметричного вида оператора возмущений, формализм впоследствии преобразуется к форме, где используются операторы возмущения в исходном виде, соответствующем нулевой перестановке, при этом все обменные и суперобменные вклады сохраняются. Развитый формализм ИОТВ расширяется на случай наличия в системе обменного вырождения (ОТВВ). Секулярное уравнение для определения поправок к энергии с учетом снятия вырождения по полному спину и система уравнений для определения правильной волновой функции нулевого приближения, полученная *ab initio*, также преобразуются к простому виду с использованием оператора возмущений в нулевой перестановке. Разработанный алгоритм получения поправок к энергии и антисимметризованной волновой функции допускает обобщение и на случай возмущений, явно зависящих от времени.

Предложена и реализована схема аналитического расчета параметра Гейзенберга для магнитных материалов, разработанная на основе алгоритма ОТВВ, на примере анализа перовскитов-манганитов. Здесь последовательным образом учитываются как обменные, так и суперобменные вклады, обуславливающие определенное спиновое состояние цепочек ионов в «магнитных» плоскостях. В алгоритме этого расчета естественным образом учитывается влияние орбитального состояния связанных электронов на результирующее значение суммарного спина системы.

В работе предложен единый подход к описанию спинового упорядочения в материалах $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Im}_y\text{O}_3$, легированных различными примесями, такими как рассмотренные ($\text{Im} = \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Fe}$). Его суть состоит в том, что для трехцентрового ключевого фрагмента строится волновая функция, антисимметризованная с помощью всех возможных типов схем Юнга, которые однозначно соответствуют определенному значению суммарного электронного спина. Учет взаимодействия приводит к расщеплению энергии уже в первом порядке ОТВВ, что дает возможность определять предпочтительные магнитные состояния для ключевых фрагментов и вероятности их возникновения. Вероятности вкладов различных спиновых конфигураций в эти состояния однозначно определяются спиновыми частями таблиц Юнга. Это позволяет качественно и количественно анализировать не только состояния с минимальным значением энергии, но и близкорасположенные состояния, которые могут подмешиваться к основному при изменениях температуры, вызывая тем самым изменение спинового состояния. Рассмотренные примеси не принимают участия в диффузионном процессе, они являются примесями замещения, но вследствие различной электронной структуры, отличной от иона замещения, они приводят к различным изменениям дальнего порядка. Так, разупорядочение, а точнее, разрушение цепочек ключевых фрагментов, вносимое замещением ионов марганца галлием, однозначно связано с нарушением сверхобменного взаимодействия вследствие заполненности внутренней d -оболочки у последнего. Поэтому зарядовое упорядочение в этом образце сохраняется, а «оборванная» e_g -орбиталь Mn^{3+} образует хаотические «виртуальные» Mn-O -связи. По этой причине из-за отсутствия орбитального упорядочения сверхструктура будет нарушаться. Наши выводы вполне согласуются с заключениями, сделанными в экспериментальной работе [19] на основе исследования образцов $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$) с 3-процентным легированием галлием, что соответствовало в среднем расстоянию $\text{Ga-Ga} \sim 3a^*$ (где a^* — постоянная решетки, $1/a^* \approx 3.9 \text{ \AA}$).

Легирование такими примесями как Fe^{3+} и Ni^{3+} , не приводит к кардинальным изменениям в сверхструктуре, поскольку не нарушается ближний порядок, обусловленный электронной конфигурацией d -оболочек, которая у обоих ионов сходна с таковой у иона Mn^{3+} . Сходство понимается в том смысле, что t_{2g} -подуровень, будучи заполненным (у никеля полностью, у железа и марганца — в макси-

мальном мультиплетном состоянии), не принимает участия в сверхобменном взаимодействии, а электроны e_g -подуровня у никеля и марганца находятся в идентичных состояниях с появлением дополнительного электрона у железа, так что структура сверхобменного взаимодействия сохраняется практически той же, что и в чистом сплаве. Нами было показано, каким образом формируется орбитальный и спиновый порядок в ключевом фрагменте чистого сплава и в ключевом фрагменте с замещением в легированном материале. Отсутствие нарушений в сверхобменном взаимодействии в указанных ключевых фрагментах приводит к тому, что и вдоль зигзагов одной цепочки, и между цепочками, лежащими в одной плоскости и в параллельных плоскостях, характер взаимодействия не меняется. Слабые изменения появляются в самой величине суммарного спина и, следовательно, магнитного момента ключевого фрагмента, что обусловлено различным числом электронов, участвующих в «сопутствующем» хундовском взаимодействии, но на формировании дальнего порядка это практически не отражается, за исключением малого изменения параметра сверхструктуры, \mathbf{q} -вектора, который для чистого материала $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ составляет $1/3a^*$ (a^* — постоянная решетки), при легировании Ni концентрация $0.03 \leq y \leq 0.07$ изменяется на 18–20 %, а при легировании 5 % Fe — уменьшается на 12–15 % [38, 39].

В заключение мы выражаем свою благодарность Т. С. Орловой за полезные обсуждения и стимуляцию теоретических исследований, связанных с изучением вопроса легирования в манганитах.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, Москва (1982).
- Е. В. Орленко, Т. Ю. Латышевская, ЖЭТФ **113**, 2129 (1998).
- R. Cabrera-Trujillo, J. R. Sabin, Y. Öhrn, and E. Deumens, Phys. Rev. Lett. **84**, 5300 (2000).
- I. Mayer, Chem. Phys. Lett. **332**, 381 (2000).
- R. M. Sternheimer, Phys. Rev. **96**, 951 (1954).
- A. V. Ritchie, Phys. Rev. **171**, 125 (1968).
- A. A. Румянцев, ЖЭТФ **65**, 925 (1973).
- Е. В. Орленко, А. А. Румянцев, ЖЭТФ **97**, 439 (1990).
- Е. В. Орленко, Б. Г. Матисов, ФТТ **41**, 2127 (1999).
- Е. V. Orlenko, T. S. Orlova, F. E. Orlenko, and G. G. Zegrya, Adv. Phys. Chem. **2011**, 868610 (2011).
- И. Г. Каплан, *Симметрия многоэлектронных систем*, Наука, Москва (1969).
- В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
- E. Dagotto, H. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2002).
- C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, J. Mater. Chem. **6**, 1245 (1996).
- B. Raveau, C. Martin, A. Maignon, M. Hervieu, and R. Mahendiran, Physica C **341–348**, 711 (2000).
- S. Hebert, A. Maignan, V. Hardy et al., Sol. St. Comm. **122**, 335 (2002).
- B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, J. Sol. St. Chem. **130**, 162 (1997).
- R. Mahendiran, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, Sol. St. Comm. **114**, 429 (2000).
- G. van Tendeloo, O. I. Lebedev, M. Hervieu, and B. Raveau, Rep. Progr. Phys. **67**, 1315 (2004).
- P. Gombas and T. Szondy, *Solution of the Simple Self-Consistent Field for Atoms*, Acad. Kiado, Budapest (1970).
- M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Moln'ar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- H. L. Ju, H. C. Sohn, and K. M. Krishnan, Phys. Rev. Lett. **79**, 3230 (1997).
- T. S. Orlova, J. Y. Laval, P. Monod et al., J. Phys: Condens. Matter **18**, 6729 (2006).
- T. S. Orlova, J. Y. Laval, Ph. Monod et al., Phys. Rev. B **79**, 134407 (2009).
- Е. V. Orlenko, Int. J. Quant. Chem. **107**, 2838 (2007).
- Ф. Е. Орленко, Г. Г. Зегря, НТВ **116**, 7 (2011).

30. Е. В. Орленко, Ф. Е. Орленко, *Магнитное упорядочение «больших» спинов. Проявление законов перестановочной симметрии*, LAP Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, GmbH&Co KG (2012).
31. Е. В. Орленко, И. Е. Мазец, Б. Г. Матисов, ЖТФ **73**, 30 (2003).
32. F. Preisach, Z. Phys. **94**, 277 (1935).
33. C. R. Picke, A. P. Roberts, and K. L. Verosub, J. Appl. Phys. **85**, 6660 (1999).
34. В. Н. Криворучко, М. А. Марченко, ЖЭТФ **142**, 138 (2012).
35. W. Schrudnik, G. van Tendeloo, A. Barnabe, M. Hervieu, and B. Raveau, J. Sol. St. Chem. **148**, 333 (1999).
36. G. Van Tendeloo, O. I. Lebedev, M. Hervieu, and B. Raveau, Rep. Prog. Phys. **67**, 1315 (2004).
37. K. Ghosh, S. B. Ogale, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, Phys. Rev. B **59**, 533 (1999).
38. Т. С. Орлова, J. Y. Laval, В. С. Захвалинский, Ю. П. Степанов, ФТТ **48**, 1994 (2006).
39. V. S. Zakhvalinskiĭ, A. V. Khokhulin, R. Laiho, and T. S. Orlova, Phys. Sol. St. **50**, 63 (2008).