

блюдаемая скачкообразность микронного уровня отражает общий характер деформационных процессов и является следствием скачкообразного движения и на более глубоких уровнях, обусловленного, например, регулярной неоднородностью потенциала межмолекулярных взаимодействий, преодолеваемых в сдвиговых актах. Предположение подтверждается корреляцией между характеристикой неоднородности скорости  $\hbar$  и показателем неоднородности взаимодействий в среде полимера  $E_R^{\max}/E_R^{\min}$ , где  $E_R^{\max}$  и  $E_R^{\min}$  — максимальная и минимальная энергии когезии между атомными группами в цепи данного полимера. Масштаб периодичности на любом уровне зависит, вероятно, от размеров упорядоченных областей в аморфных структурах [6]. Данные работы соответствуют представлениям о масштабных уровнях деформации [7].

Таким образом, экспериментально показано, что скачкообразность деформации аморфных полимеров в стеклообразном состоянии закономерно проявляется на разных стадиях ползучести и является характерным ее признаком. Предполагается, что периодичность деформации существует на разных уровнях, определяемых морфологией, включая элементарный. Корреляции, упоминаемые в статье, не противоречат предположению о связи мелкомасштабной периодичности с регулярной неоднородностью межмолекулярных взаимодействий.

Формальные модели, объясняющие эффект скачков [2, 3], частично могут быть применены и в данном случае.

Из вышеизложенного следует, что скачкообразность — еще одна общность в кинетике деформации тел разных классов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Andrade E. N. Proc. R. Soc., 1910, vol. 84A, p. 1.
- [2] Ananthakrishna G., Sahoo D. Phys. D: Appl. Phys., 1981, № 14, p. 2081—90.
- [3] Малыгин Г. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1633—39.
- [4] Кечекьян А. С., Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2424—2434.
- [5] Песчанская Н. Н., Степанов В. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 7, с. 2005—2011.
- [6] Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 127—151.
- [7] Владимиров В. И. В сб.: Вопросы теории дефектов в кристаллах. Л.: Наука, 1987. 176 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
25 декабря 1987 г.

## ПСЕВДОЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В КОМПЛЕКСАХ ТИПА XY<sub>4</sub>

Л. А. Шульман

Для электронно-вырожденных или квазивырожденных состояний системы (комплекса) возможен либо эффект Яна—Теллера, либо псевдоэффект Яна—Теллера (ПЯТ) соответственно [1, 2]. В [3] показано, что ПЯТ может быть существенным и в том случае, когда энергетический зазор между уровнями различной четности значителен. В [4, 5] указано о заметной тригональной статической дисторсии в замещающих примесных центрах азота в алмазе (простейшая модель NC<sub>4</sub>). Согласно теоретическим данным [6, 7], уровень симметричного невырожденного состояния A<sub>1</sub> в запрещенной зоне находится ниже уровня трижды вырожденного со-

стояния  $T_2$  азотного центра в алмазе ( $\epsilon_{A_1} < \epsilon_{T_2}$ ). Поэтому в этом случае традиционная трактовка эффекта Яна—Теллера невозможна. В частности, в связи с этим ниже рассмотрен ПЯТ для тетраэдрических комплексов типа  $XU_4$ . Статический ПЯТ для таких комплексов рассматривался в [8], где учтено взаимодействие с  $t_2$ -модами в многоэлектронной модели (МО ЛКАО) комплекса. Простейшие соображения о статическом ПЯТ для азотных центров в алмазе даны в [7].

Далее рассмотрен статический ПЯТ для тетраэдрических комплексов (симметрия  $T_d$  в недисторсированном состоянии) независимо от вида волновой функции  $E$ - и  $T$ -термов. Кроме того, кратко изложен переход от статического эффекта к динамическому на примере азотных центров в алмазе.

Гамильтониан электронно-колебательной системы представим в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{T}_N + V(Q), \quad V(Q) = \sum_{\Gamma\gamma} \left[ \frac{1}{2} k_{\Gamma\gamma} Q_{\Gamma\gamma}^2 c_\alpha + V_{\Gamma\gamma} Q_{\Gamma\gamma} \right], \quad c_\alpha = \delta_{\alpha 3}$$

$\gamma \in \Gamma; \Gamma = A_1, E, T_2, \hat{T}_N$  — оператор кинетической энергии ядер комплекса;  $\hat{H}_s = \hat{H} - \hat{T}_N$ ;  $k_{\Gamma\gamma}, V_{\Gamma\gamma} = (\partial V / \partial Q_{\Gamma\gamma})_0$  — константы электронно-колебательной (вибронной) связи; (...)<sub>0</sub> означает, что координаты атомов комплекса следует взять в неискаженных положениях. Вибронное взаимодействие опишем матрицей

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{\Gamma\gamma} Q_{\Gamma\gamma} \langle \psi_\alpha^0 | V_{\Gamma\gamma} | \psi_\beta^0 \rangle.$$

Внутриуровневой связи соответствуют матричные элементы, в которых  $\psi_\alpha^0$  и  $\psi_\beta^0$  относятся к уровням одного и того же терма, а в межуровневой указанные функции относятся к уровням различных термов.

Ниже рассмотрен ряд случаев вибронного взаимодействия для  $A_1$ - и  $E$ -состояний, а также  $A_1$ - и  $T_2$ -состояний с колебательными модами. После решения секулярных уравнений для энергетических уровней и минимизации энергии по соответствующим колебательным координатам получим выражения для уровней энергии (табл. 1, 2). В таблицах условие статической дисторсии обозначено (1), а условие обращения уровней —

Таблица 1

Уровни энергии  $\epsilon_i$  для  $A_1$ - и  $E$ -состояний, взаимодействующих с  $a_1$ - и  $e$ -модами

	$\epsilon_1^{(a)}$ $-\epsilon_{AA}^{(a)}$	$\epsilon_{2,3}^{(a)}$ $\Delta - \epsilon_{AA}^{(a)}$	Условие (1) $\Delta < \epsilon_{AA}^{(a)}$	Условие (2) $\epsilon_{AA}^{(a)} <  \Delta - \epsilon_{EE}^{(a)} $
(a)	$\epsilon_1^{(e)}$ 0	$\epsilon_{2,3}^{(e)}$ $\Delta - \epsilon_{EE}^{(e)}$	Условие (1) $\Delta < \epsilon_{EE}^{(e)}$	Условие (2) $\Delta < \epsilon_{EE}^{(e)}$
	$\epsilon_1^{(a,e)}$ $-\epsilon_{AA}^{(a)}$	$\epsilon_{2,3}^{(a,e)}$ $\Delta - \epsilon_{AA}^{(a)} - \epsilon_{EE}^{(e)}$	Условие (1) $\Delta < \epsilon_{AA}^{(a)} + \epsilon_{EE}^{(e)}$	Условие (2) $\Delta < \epsilon_{EE}^{(e)}$
(б)	$\epsilon_1^{(e)}$ $-\frac{k_e}{2} (U_{AE}^{(e)})^2$	$\epsilon_2^{(e)}$ $\epsilon_1^{(e)} + 4\epsilon_{AE}^{(e)}$	$\epsilon_3^{(e)}$ $\Delta$	Условие (1) $\Delta < 4\epsilon_{AE}^{(e)}$

Примечание.  $\epsilon_{AA}^{(a)} = (V_{AA}^{(a)})^2 / 2k_{a_1}$ ,  $\epsilon_{EE}^{(e)} = (V_{EE}^{(e)})^2 / 2k_{e_1}$ ,  $\epsilon_{EE}^{(g)} = (V_{EE}^{(g)})^2 / 2k_e$ ,  $\Delta = \epsilon_E - \epsilon_{A_1}$ ,  $\epsilon_{AE}^{(e)} = (V_{AE}^{(e)})^2 / 2k_e$ ,  $U_{AE}^{(e)} = V_{AE}^{(e)} / k_e - \Delta / 2V_{AE}^{(e)}$ .

(2). Для случая внутриуровневой связи  $A_1, E-e$  имеются три эквивалентные тетрагональные дисторсии с осями симметрии [100], [010] и [001]. Взаимодействие  $A_1, T_2-e$  приводит к тетрагональной дисторсии с понижением симметрии комплекса до  $D_{2d}$ , для связи  $A_1, T_2-t_2$  возникают четыре эквивалентных дисторсии в направлениях [111] с понижением симметрии от  $T_d$  до  $C_{3v}$ . Как видно из табл. 1, для внутриуровневой связи  $A_1, E-e$  при дисторсии происходит обращение положения уровней. Аналогичный результат имеем для внутриуровневой связи  $A_1, T_2-e$ ;  $t_2$

Таблица 2

Уровни энергии  $\epsilon_i$  для  $A_1$ - и  $T_2$ -состояний, взаимодействующих с  $a_1$ ,  $e$ - и  $t_2$ -модами

	$\epsilon_1^{(a)}$ $-\epsilon_{AA}^{(a)}$	$\epsilon_{2,3,4}^{(a)}$ $\Delta - \epsilon_{TT}^{(a)}$	Условие (1) $\Delta < \epsilon_{TT}^{(a)}$	Условие (2) $\epsilon_{AA}^{(a)} <  \Delta - \epsilon_{TT}^{(a)} $
(а)	$\epsilon_1^{(e)}$ 0	$\epsilon_{2,3,4}^{(e)}$ $\Delta - \epsilon_{TT}^{(e)}$	Условие (1) $\Delta < \epsilon_{TT}^{(e)}$	Условие (2) $\Delta < \epsilon_{TT}^{(e)}$
	$\epsilon_1^{(t)}$ 0	$\epsilon_{2,3}^{(t)}$ $\Delta - \frac{1}{4} \epsilon_{TT}^{(t)}$	$\epsilon_4^{(t)}$ $\Delta - \epsilon_{TT}^{(t)}$	Условия (1), (2) $\Delta < \epsilon_{TT}^{(t)}$
(б)	$\epsilon_1^{(t)}$ $-\frac{1}{2} k_t (U_{AT}^{(t)})^2$	$\epsilon_2^{(t)}$ $\epsilon_1^{(t)} + 4\epsilon_{AT}^{(t)}$	$\epsilon_{3,4}^{(t)}$ $\Delta$	Условие (1) $\Delta < 4\epsilon_{AT}^{(t)}$

Примечание. В обеих таблицах (а) и (б) относятся к внутриуровневой и межуровневой связи соответственно; верхние индексы  $V_{ik}^{(n)}$  указывают колебательную моду, а нижние — электронные состояния, входящие в матричные элементы.  $\epsilon_{TT}^{(a)} = (V_{TT}^{(a)})^2 / 2k_a$ ,  $\epsilon_{TT}^{(e)} = (V_{TT}^{(e)})^2 / 2k_e$ ,  $\epsilon_{TT}^{(t)} = 2(V_{TT}^{(t)})^2 / 3k_t$ ,  $\Delta = \epsilon_{T_2} - \epsilon_{A_1}$ ,  $\epsilon_{AT}^{(t)} = (V_{AT}^{(t)})^2 / 2k_t$ ,  $U_{AT}^{(t)} = V_{AT}^{(t)} / k_t - \Delta / 2V_{AT}^{(t)}$ .

(табл. 2). Для других случаев осуществление статической дисторсии сопровождается обращением положения уровней при дополнительном условии (2). Для межуровневой связи  $A_1, E-e$ , а также  $A_1, T_2-t_2$  статическая дисторсия не сопровождается обращением положения уровней.

Оценим величину дисторсии для внутриуровневой связи  $A_1, T_2-t_2$  на примере азотных центров в алмазе. Искажение комплекса  $NC_4 | Q_0 | = 2 | V_{TT}^{(t)} | / 3k_t$ . Используя равенство  $\epsilon_{TT}^{(t)} \approx \epsilon_{\text{пять}} + \Delta$  ( $\epsilon_{\text{пять}} \approx 0.7$  эВ [9],  $\Delta = 2 \div 3$  эВ [6]), выражение для  $Q_0$  и соотношение  $V_{TT}^{(t)} = 3V_s / 2 \sqrt{2} R$  ( $R$  — расстояние между ближайшими соседями,  $V_s \approx 8.7$  эВ — деформационный потенциал в алмазе), можно оценить  $Q_0/R$ : его величина  $\approx 30 \div 40 \%$ , что весьма близко к результату [10], полученному другим методом. Волновая функция донорного электрона азота, локализованного на одной из связей  $C-N$ , имеет вид  $\Phi_j = [\Phi_N^{(j)} - k\Phi_C^{(j)}] / \sqrt{m}$  [5] ( $j = 1, 2, 3, 4$ ), где  $\Phi_N^{(j)}, \Phi_C^{(j)}$  —  $sp^3$ -орбитали с центрами на атомах азота и ближайшего к нему атома углерода соответственно. Четырехкратному ориентационному вырождению соответствуют следующие правильные функции нулевого приближения:  $\Psi_{10} = c \sum_{j=1}^4 \psi_j$ ,  $\psi_j = \Phi_j \chi_j$ ,  $\chi_j$  — колебательные функции,  $\Psi_{i0} = c' \sum_{j=1}^4 p_j \psi_j$  ( $i = 2, 3, 4$ ),  $p_j$ : (1, -1, -1 + 1), (1, 1, -1, -1), (1, -1, +1, -1). Туннельное расщепление между уровнями симметричного  $\Psi_{10}$  и несимметричного  $\Psi_{i0}$  состояний

$$\delta = \epsilon_{A_1} - \epsilon_{T_2} = 8/3 U \gamma (1 - 2\gamma/3 + \gamma^2/3)^{-1},$$

где

$$U = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle, \quad \hat{H} = \hat{H}_s + \hat{T}_N + V(Q),$$

$\epsilon_{A_1} > \epsilon_{T_2}$  в результате статического ПЯТ для внутриуровневой  $A_1, T_2-t_2$  связи. Для статического ПЯТ можно вычислить константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на орбиталях  $\Phi_j$  по формулам

$$a_N = \alpha p | \Psi^2(0) |, \quad b_N = \frac{1}{2} \alpha \int | \Psi |^2 (3z^2 - r^2) r^{-5} d\tau = b_N^{(1)},$$

$p = 8\pi/3$ ;  $\alpha = \mu \mu' / sI$ ;  $\mu, \mu', s, I$  — магнитные моменты и величины спинов электрона и ядра соответственно.

При повышении температуры наблюдается переход от статического эффекта к динамическому с туннелированием между эквивалентными

состояниями. В монокристалле природного алмаза в интервале температур 670—813 К анизотропный спектр ЭПР исчезает. При  $T > 813$  К происходит «возгорание» изотропного спектра с той же константой СТВ  $a_N$ , что и при температурах  $T \leq 570$  К [11]. Анизотропная константа  $b_N = 0$  в симметричном состоянии ( $\psi_{10}$ ), для несимметричного состояния ( $\psi_{i0}$ ,  $i=2, 3, 4$ ) при  $\gamma \ll 1$  и интенсивном туннелировании  $b_N = b_N^{(1)} k_1'$ , где  $k_1' = 4\gamma/3 (1 + \gamma/3)^{-1}$ , т. е. спектр будет близок к изотропному в соответствии с экспериментальными данными [9, 11, 12].

### Л и т е р а т у р а

- [1] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [2] Дэйзан М. Ф., Глинчук М. Д. УФН, 1974, т. 114, № 2, с. 185—211.
- [3] Bersuker I. B., Gorinchoi N. N., Polinger V. Z. Theor. Chim. Acta, 1984, vol. 66, p. 161—172.
- [4] Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., Lasher G. J. Phys. Rev., 1959, vol. 115, N 6, p. 1547—1552.
- [5] Every A. G., Schonland D. S. Sol. St. Commun., 1965, vol. 3, N 8, p. 205—207.
- [6] Bachelet G. B., Baraj G. A., Schlüter M. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 8, p. 4736—4743.
- [7] Lanno M. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 4, p. 2987—2990.
- [8] Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Данильчук Г. С. и др. ФТТ, 1969, т. 11, № 9, с. 2452—2458.
- [9] Шульман Л. А., Зарицкий И. М., Подзарей Г. А. ФТТ, 1966, т. 8, с. 2307—2312.
- [10] Ammerlaan C. A. J., Burgemeister E. A. Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 47, N 13, p. 954—957.
- [11] Шульман Л. А., Подзарей Г. А. В сб.: Кристаллохимия тугоплавких соединений. Киев, ИПМ АН УССР, 1972, с. 182—190.
- [12] Loubser J. H. N., van Ryneveld W. P. Brit. J. Appl. Phys., 1967, vol. 18, N 7, p. 1029—1031.

Институт сверхтвердых  
материалов АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
21 октября 1987 г.  
В окончательной редакции  
4 января 1988 г.

УДН 539.27

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ МАГНИТНОЙ КОМПЕНСАЦИИ В МНОГОДОМЕННОМ ФЕРРИТЕ-ГРАНАТЕ $Y_{1.6}Gd_{1.4}Fe_5O_{12}$ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

А. Г. Селин, С. В. Синуцын, М. Н. Успенский

Спин-переориентационные (СП) переходы в редкоземельных ферритах-гранатах (РФГ) [1] в условиях сильных магнитных полей сопровождаются аномалиями физических свойств в области точки магнитной компенсации  $T_k$ . Однако остаются слабоизученными в малых магнитных полях  $H_{вп}$  свойства многодоменных (поликристаллических) РФГ в области температур около  $T_k$ . Интерес к этим исследованиям связан с изучением магнитных фазовых диаграмм РФГ, а также с изучением влияния доменной структуры на изменение свойств РФГ в области СП-переходов. Известно, что доменная структура РФГ становится неустойчивой в области СП-переходов. В этих областях поле анизотропии РФГ уменьшается, а следовательно, приложенные внешние магнитные поля и остаточные упругие напряжения в кристаллитах будут заметно влиять на перестройку доменной структуры и поворот вектора намагниченности [1].

Авторами [2] показано, что на характер СП-переходов в РФГ и величину температурного интервала  $\Delta T$  около  $T_k$ , в котором переход наблюда-