

00

Ян-теллеровские магнетики

© А.С. Москвин^{1,2}¹ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

e-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.

В окончательной редакции 15.06.2026 г.

Принята к публикации 30.06.2026 г.

К ян-теллеровским (ЯТ) магнетикам мы относим соединения на основе ян-теллеровских $3d$ - и $4d$ -ионов с конфигурациями типа $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ в высокосимметричном октаэдрическом, кубическом или тетраэдрическом окружении и с основным орбитальным E_g -дублетом. Все ЯТ-конфигурации d -ионов включают один e_g -электрон или одну e_g -дырку сверх устойчивых, полностью или наполовину заполненных, оболочек, что делает их неустойчивыми относительно реакции анти-ЯТ-диспропорционирования, приводящей к формированию системы электронных и дырочных центров S -типа с орбитально невырожденным основным состоянием, эквивалентной системе эффективных композитных спин-синглетных или спин-триплетных бозонов в немагнитной, или магнитной решетке. В класс ЯТ-магнетиков попадает большое число перспективных материалов с конкуренцией орбитальных, спиновых и зарядовых степеней свободы, находящихся в центре внимания современной физики конденсированного состояния. Эти материалы обладают богатым спектром уникальных свойств – от различных типов орбитального, спинового, зарядового, спин-зарядового упорядочения, необычного квазиметаллического поведения, до переходов металл-изолятор и спин-триплетной сверхпроводимости. В работе рассмотрены классификация ЯТ-магнетиков, оригинальный метод зарядовых триплетов, псевдоспиновый формализм и эффективный гамильтониан, позволяющий дать адекватное описание электронной структуры ЯТ-магнетиков, возможные фазовые состояния, фазовые диаграммы, магнитные и оптические свойства актуальных ЯТ-магнетиков без использования так называемых *ab initio* методов, основанных на теории функционала плотности (DFT).

Ключевые слова: ян-теллеровские магнетики, зарядовые триплеты, псевдоспиновый формализм, эффективный гамильтониан.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63924.30-26

1. Введение

Все соединения типа оксидов на основе d -ионов с относительно слабо искаженным окта- или тетраэдрическим окружением можно разделить на три большие группы. Прежде всего это простые системы S -, или A -типа (MnO , MnF_2 , NiO , $KNiF_3$, $YCrO_3$, $YFeO_3$, ...) с локальным орбитально невырожденным основным состоянием A_{1g} или A_{2g} и единственной локальной спиновой степенью свободы. Системы E -типа, или ян-теллеровские (ЯТ) магнетики с основным орбитальным дублетом d -центров E_g являются, как будет показано ниже, сложнейшими системами с конкуренцией решеточной, спиновой, орбитальной и зарядовой степеней свободы. Это соединения на основе тетра-комплексов с конфигурацией d^1 (Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+}), низкоспиновой (LS) конфигурацией d^3 (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}), высокоспиновой (HS) конфигурацией d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+}), окта-комплексы с HS-конфигурацией d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{4+} , Ru^{4+}), LS-конфигурацией d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+} , Pd^{3+}), а также окта-комплексы с конфигурацией d^9 (Cu^{2+} , Ni^{1+} , Pd^{1+} , Ag^{2+}). В класс ЯТ-магнетиков попадает большое число перспективных материалов с конкуренцией орбитальных,

спиновых и зарядовых степеней свободы, находящихся в центре внимания современной физики конденсированного состояния, таких как манганиты $RMnO_3$, ферраты $(Ca, Sr)FeO_3$, рутенаты RuO_2 , $(Ca, Sr)RuO_3$, $(Ca, Sr)_2RuO_4$, широкий ряд ферропниктидов ($FePn$) и феррохалькогенидов ($FeCh$), 3D-никелаты $RNiO_3$, 3D-купрат $KCuF_3$, 2D-купраты (La_2CuO_4 , ...) и никелаты $RNiO_2$, соединения на основе серебра (AgO , AgF_2). ЯТ-магнетики представляют собой наиболее сложный объект физики сильно коррелированных систем.

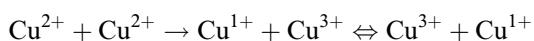
Для систем T -типа с основным орбитальным триплетом d -центров T_{1g} или T_{2g} также характерна конкуренция решеточной, спиновой и орбитальной степеней свободы, однако эффекты взаимодействия с решеткой и междоузельные взаимодействия в них определяются относительно слабыми π -связями t_{2g} -электронов в отличие от сильных σ -связей для e_g -электронов в системах E -типа.

В последние десятилетия интерес к исследованию ЯТ-магнетиков „подогревается“ открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в купратах на основе ЯТ-ионов Cu^{2+} [1] и колоссального магнитосопротивления в манганитах типа $LaMnO_3$ на основе ЯТ-ионов

Mn^{3+} с неизовалентным замещением [2]. Поиск новых оксидных сверхпроводников, предпринятый Беднорцем и Мюллером и увенчавшийся открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) купратов, был основан на идее создания проводящих оксидов, содержащих ЯТ-ионы, которые характеризуются сильной электронно-решеточной связью с образованием поляронов и биполяронов. Эта идея сегодня не рассматривается среди ведущих механизмов ВТСП, тем не менее, почти все ВТСП или подобные экзотические сверхпроводящие материалы на основе $3d$ - или $4d$ -ионов, известные сегодня, являются ЯТ-магнетиками (купраты La_2CuO_4 , никелаты типа $RNiO_2$ и $La_3Ni_2O_7$, ферропниктиды/халькогениды, Sr_2RuO_4 , RuO_2) [3].

Все ЯТ-конфигурации d -ионов включают один e_g -электрон или одну e_g -дырку сверх устойчивых, полностью или наполовину заполненных, оболочек с конфигурациями S -типа [4,5]. В этом смысле они похожи на конфигурации многочисленного семейства ионов с одним ns -электроном сверх заполненных оболочек, например $6s$ -электроном в Hg^+ , Tl^{2+} , Pb^{3+} , Bi^{4+} . Эти ионные конфигурации являются неустойчивыми относительно реакции зарядового диспропорционирования (CD), или даже несуществующими (missing oxidation states [6]). Так, в $BaBiO_3$ вместо номинальной валентности $4+$ висмут предпочитает устойчивые валентные состояния Bi^{3+} и Bi^{5+} с полностью заполненными оболочками.

Аналогичное явление неустойчивой валентности (valence skipping) наблюдается и для ЯТ-ионов. Так, в $MgO:Mn$ и $CaO:Mn$ наблюдаются устойчивые зарядовые конфигурации Mn^{2+} и Mn^{4+} , а ЯТ-центр Mn^{3+} отсутствует [7], в перовските $LaGaO_3:Mn$ наблюдаются все зарядовые конфигурации Mn^{2+} , Mn^{3+} , и Mn^{4+} [8,9]. Зарядовая неустойчивость „классического“ ЯТ-иона Cu^{2+} обнаружена в ВТСП-купрате $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, где электрохимическим методом доказано сосуществование трех валентных конфигураций Cu^{1+} , Cu^{2+} , и Cu^{3+} [10]. Квантово-химические расчеты [11] указывают на диспропорционирование



как на эффект типичный для всех ВТСП-купратов.

Однако, в отличие от ионов с ns -электронами для ЯТ-ионов мы имеем дело не только с зарядовой, но и с орбитальной неустойчивостью – орбитальным вырождением для e_g -электронов/дырок, а значит, возможностью конкуренции между эффектом Яна-Теллера, приводящим к орбитальному упорядочению [12,13], и эффектом анти-ЯТ-диспропорционирования, приводящим к формированию устойчивой системы электронных и дырочных центров S -типа с орбитально невырожденным основным состоянием [4,5,14], эквивалентной системе эффективных композитных спин-синглетных или спин-триплетных бозонов S -типа в немагнитной („однозонные“ ЯТ-магнетики), или магнитной („двухзонные“ ЯТ-магнетики) решетке.

Движущей силой диспропорционирования с образованием электронных и дырочных центров могут служить не только внутриатомные (внутрицентровые) механизмы (специфическое поведение энергии ионизации, стабильность замкнутых оболочек, сильное экранирование высокозарядных состояний), но и традиционные эффекты электрон-решеточной релаксации [15], что указывает на важную, если не определяющую, роль кристаллического окружения ЯТ-ионов. Показательным в этом отношении являются фториды и оксиды с ЯТ-ионом Cu^{2+} , который традиционно считается „школьным“ примером иона с сильнейшим ЯТ-взаимодействием. Действительно, как во фторидах, так и в оксидах основное состояние Cu^{2+} -центров формируется сильным эффектом Яна-Теллера, однако, если фториды относительно устойчивы по отношению к диспропорционированию, то более сильные связи $Cu-O$ и $Cu-O-Cu$ приводят к неустойчивости оксидов двухвалентной меди относительно анти-ЯТ-диспропорционирования. Похожая ситуация наблюдается и для систем на основе Ag^{2+} , $4d$ -аналога Cu^{2+} . Так, фторид серебра $\alpha-AgF_2$ является антиферромагнитным изолятором с удивительно близкими электронными параметрами к купрату La_2CuO_4 [16–18] и существованием метастабильной диспропорционированной диамагнитной фазы $\beta-AgF_2$ [19], интерпретируемой как зарядово-упорядоченное соединение $Ag^{1+}Ag^{3+}F_4$. В отличие от антиферромагнитного изолятора $Cu^{2+}O$, его серебряный $4d$ -аналог $Ag^{2+}O$ является диамагнитным полупроводником с диспропорционированной подрешеткой Ag , химическая формула которого часто записывается как $Ag^{1+}Ag^{3+}O_4$ [20,21]. В этом случае кластер $[AgO_4]^{5-}$, как и центр $[CuO_4]^{5-}$ в купратах, находится в немагнитном состоянии типа синглета Жанга-Райса.

Оптимальные локальные $3d^n$ -, а также и некоторые $4d^n$ ЯТ-конфигурации, приведены в таблице, где также указаны конфигурации и терм основного состояния электронного и дырочного центров. В первом столбце приведены примеры $3d$ - и некоторых $4d$ -ионов с оптимальными ЯТ-конфигурациями $3d^n$ и $4d^n$. Последний столбец таблицы содержит список реальных или предполагаемых (?) ЯТ-систем. Обратим внимание на большое число ЯТ-магнетиков с немагнитными катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также различными редкоземельными ионами ($RMnO_3$, $RNiO_3$, $RNiO_2$,...), а значит и различными соотношениями между параметрами, управляющими конкуренцией между ЯТ орбитальным упорядочением и анти-ЯТ-диспропорционированием.

В настоящее время теоретическое описание электронной структуры сильно коррелированных систем основано на $U-t$ -модели Хаббарда [22], которая учитывает одночастичную кинетическую энергию, определяемую эффективными интегралами переноса t , и локальные корреляции, определяемые эффективным параметром U . Как правило, интегралы переноса находятся в рамках DFT-приближения сильной связи (tight binding), а

U рассматривается как подгоночный параметр для d -электронов. Однако все ЯТ-магнетики являются сильно коррелированными системами в том смысле, что они не могут быть адекватно описаны в рамках теории функционала плотности (DFT), а точнее DFA (density functional approximation), поскольку это плохо определенное „стартовое“ приближение для описания локальных и нелокальных корреляций, что практически исключает их адекватный учет (см., например, [23–26]). Даже использование наиболее продвинутых *ab initio* DFT-методов, таких как LDA+DMFT и GGA+DMFT, не дает адекватного самосогласованного описания решетки, орбитального и спинового упорядочения даже для такого канонического ЯТ-изолятора, как KCuF_3 [27,28]. Тем более проблематичным является применение этих методов к описанию ЯТ-магнетиков, неустойчивых к переносу заряда. Многие нерешенные и неразрешимые проблемы порождают серьезные сомнения в достоверности, количественных и даже качественных предсказаниях, сделанных в рамках DFT-моделей [29].

Мы развиваем альтернативный подход, основанный на обобщении хорошо известных методов описания спин-магнитных систем на основе d -ионов S -типа, т.е. соединений с одной спиновой степенью свободы, в котором предполагается выделение локального хорошо изолированного „актуального“ спинового мультиплета основного состояния и построение соответствующего эффективного спин-гамильтониана с использованием координатного (узельного) представления вместо зонного $\mathbf{k}$ -представления. Этот подход является обобщением модели Кугеля-Хомского [12] для ЯТ-магнетиков, неустойчивых относительно переноса заряда.

В данной работе рассмотрены принципиальные вопросы теории электронной структуры ЯТ-магнетиков, включая описание электронной структуры локальных центров и структуру эффективного гамильтониана зарядовых взаимодействий. В разд. 2 работы мы рассматриваем оригинальное „двухвекторное“ описание локальных зарядовых триплетов. Псевдоспиновые операторы и параметры классического и квантового зарядового порядков рассматриваются в разд. 3. Эффективный псевдоспин-зарядовый гамильтониан вводится и обсуждается в разд. 4. Краткое заключение приведено в разд. 5.

2. Модель зарядовых триплетов

Принципиально новым в развитии модели Кугеля-Хомского для ЯТ-магнетиков с зарядовой неустойчивостью является включение в „рабочий“ мультиплет трех зарядовых состояний; ян-теллеровский d^n -центр, электронный d^{n+1} - и дырочный d^{n-1} -центры, которые мы, следуя замечательной идее Райса и Снеддона [30], объединяем в зарядовый триплет и связываем с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma = 1$: $M = 0$, $M = -1$, $M = +1$ соответственно.

Очевидно, эта модель напоминает модель так называемых „полужестких“ (semi-hard-core) бозонов [31], которые описываются расширенной моделью Бозе-Хаббарда, предполагающей сведение локального гильбертова пространства к трём нижним состояниям заполнения $n = 0, 1, 2$ с последующим преобразованием к анизотропной $S = 1$ спиновой модели (см., например, работы [32–34]). Для двумерных купратов эти состояния соответствуют „электронному“ CuO_4^{7-} (Cu^{1+}), „затра- вочному“ ян-теллеровскому CuO_4^{6-} (Cu^{2+}) и „дырочному“ CuO_4^{5-} (Cu^{3+}) центрам соответственно.

В полуклассическом приближении волновая функция зарядового центра будет иметь вид квантовой суперпозиции [35]:

$$|c\rangle = c_{-1}|-1\rangle + c_0|0\rangle + c_{+1}|+1\rangle. \quad (1)$$

Введение таких необычных локальных зарядовых состояний является принципиальным для обоснования нового формализма описания электронной структуры ЯТ-магнетиков.

Вместо трех зарядовых состояний $|1M\rangle$ можно ввести декартовый базис Ψ , или $|x, y, z\rangle$:

$$|10\rangle = |z\rangle, \quad |1\pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle \pm i|y\rangle), \quad (2)$$

так что волновая функция центра может быть записана как [35]

$$|c\rangle = |\mathbf{a}, \mathbf{b}\rangle = \mathbf{c} \cdot \Psi = (\mathbf{a} + i\mathbf{b}) \cdot \Psi, \quad (3)$$

где $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ — реальные векторы в псевдоспиновом пространстве с ортонормальным базисом $\mathbf{e}_{1,2,3}$. Два вектора связаны условием нормировки, поэтому минимальное число динамических переменных, описывающих (псевдо)спиновый центр $\Sigma = 1$, оказывается равным четырём. Далее мы хотели бы подчеркнуть „директорную“ природу векторного поля $\mathbf{c}$: $|c\rangle$ и $|-c\rangle$ описывают физически идентичные состояния. Вместо векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ можно использовать пару единичных векторов $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$, определяемых следующим образом [35]:

$$\mathbf{a} = \cos \varphi \mathbf{m}, \quad \mathbf{b} = \sin \varphi \mathbf{n}. \quad (4)$$

Геометрическое представление зарядового состояния $M = 0$ ЯТ-центра предполагает $\mathbf{m} \parallel \mathbf{n} \parallel O_z$ независимо от значения угла φ , тогда как для состояний $M = \pm 1$ электронного и дырочного центров векторы $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$ лежат в xy -плоскости, причем $\mathbf{m} \perp \pm \mathbf{n}$ при $\varphi = \pi/4$ соответственно.

Использование простого классического „векторного“ представления локальных спиновых состояний является популярным и полезным методом описания спиновых структур. Однако такой подход работает только для классических спинов и при определённых ограничениях для спина $s = 1/2$. Действительно, для классического спина все спиновые параметры порядка выводятся через

ЯТ-магнетики с конфигурациями $3d^n$ и $4d^n$: электронные конфигурации и симметрия ЯТ-центра, электронные конфигурации основного состояния электронного (e-) и дырочного (h-) центров. Обозначение „окта*/квадр“ указывает на особенно сильный эффект Яна-Теллера для ионов с конфигурацией d^9 , сопровождаемый формированием плакеток типа CuO_4 или AgO_4

ЯТ-конфигурации ЯТ-ионы	Симметрия	LS/HS	e-центр	h-центр	Примеры ЯТ-магнетиков
$3d^1(e_g^1):^2E$ $\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Cr}^{5+}$	тетра	—	$e_g^{2,3}A_{2g}$	$e_g^{0,1}A_{2g}$	$\beta\text{-Sr}_2\text{VO}_4$ $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Cr}_2\text{O}_8$
$3d^3(e_g^3):^2E$ $\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	тетра	LS	$e_g^{4,1}A_{1g}$	$e_g^{2,3}A_{2g}$	$\text{Ba}_2\text{VGe}_2\text{O}_7$ (?)
$3d^4(t_{2g}^3e_g^1):^5E$ $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{4+}$	окта	HS	$t_{2g}^3e_g^{2,6}A_{1g}$	$t_{2g}^3e_g^{4,1}A_{2g}$	$\text{CrO}, \text{CrF}_2, \text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl},$ $\text{CrCl}_2, \text{KCrF}_3, \text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{FeO}_4$ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{FeO}_3$ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ $\text{RMnO}_3, \text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ $(\text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4)\text{MnF}_4$
$4d^4(t_{2g}^3e_g^1):^5E$ Ru^{4+}	окта	HS	$t_{2g}^3e_g^{2,6}A_{1g}$	$t_{2g}^3e_g^{4,1}A_{2g}$	$(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{RuO}_4$ $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{RuO}_3, \text{RuO}_2$ $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$
$3d^6(e_g^3t_{2g}^3):^5E$ $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	тетра	HS	$e_g^4t_{2g}^{3,4}A_{2g}$	$e_g^2t_{2g}^{3,6}A_{1g}$	$\text{FeCr}_2\text{S}_4, \text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ $\text{FePn}, \text{FeCh}, \text{Na}_3\text{CoO}_4$
$3d^7(t_{2g}^6e_g^1):^2E$ $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	окта	LS	$t_{2g}^6e_g^{2,3}A_{2g}$	$t_{2g}^6e_g^{1,4}A_{1g}$	$\text{RNiO}_3, \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ $(\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag})\text{NiO}_2, \text{CoS}_2$
$3d^9(t_{2g}^6e_g^3):^2B_{1g}$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{+}$	окта* квадр.	—	$\underline{b}_{1g}^{0,1}A_{1g}$	$\underline{b}_{1g}^{2,1}A_{1g}$	$\text{CuF}_2, \text{KCuF}_3, \text{K}_2\text{CuF}_4,$ $\text{CuO}, \text{CuS}_2, \text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2,$ $\text{CuB}_2\text{O}_4, \text{Nd}_2\text{CuO}_4, \text{La}_2\text{CuO}_4$ BTCП купраты, RNiO_2
$4d^9(t_{2g}^6e_g^3):^2B_{1g}$ $\text{Pd}^{+}, \text{Ag}^{2+}$	окта* квадр.	—	$\underline{b}_{1g}^{0,1}A_{1g}$	$\underline{b}_{1g}^{2,1}A_{1g}$	$\text{AgO}, \alpha\text{-AgF}_2, \beta\text{-AgF}_2,$ $\text{CsAgCl}_3, \text{KAgF}_3,$ $\text{Cs}_2\text{AgF}_4, \text{LaPdO}_2$ (?)

$\langle S \rangle$, тогда как для $s=1/2$ $\langle S \rangle$ является единственным локальным спиновым параметром порядка. В отличие от систем с $s=1/2$ для систем с $S=1$ мы имеем дополнительные спин-квадрупольные параметры порядка, описание которых невозможно реализовать в рамках классического „одновекторного“ представления. Предлагаемое выше „геометрическое двухвекторное“ представление для состояний псевдоспиновых триплетов дает наглядный физически прозрачный метод описания однородных и, особенно, топологически неоднородных зарядовых конфигураций модельного ЯТ-магнетика.

3. Псевдоспиновые операторы и параметры зарядового порядка

Формально локальный псевдоспин $\Sigma = 1$ предполагает наличие восьми (трех „дипольных“ и пяти „квадрупольных“) независимых операторов и соответствующих параметров локального зарядового порядка. В неприводимых компонентах это

димых компонентах это

$$\hat{\Sigma}_z; \hat{\Sigma}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Sigma}_x \pm i\hat{\Sigma}_y); \hat{\Sigma}_z^2; \hat{\Sigma}_{\pm}^2; \hat{T}_{\pm} = \frac{1}{2}\{\hat{\Sigma}_z, \hat{\Sigma}_{\pm}\}.$$

Величина $n_e = 1 - \langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ – среднее число e_g -электронов на узле, а среднее $\Delta n = \langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ определяет отклонение от „половинного“ заполнения.

Операторы $P_0 = (1 - \Sigma_z^2)$; $P_{\pm} = \frac{1}{2}\Sigma_z^2(1 \pm \Sigma_z)$ являются фактически операторами проектирования на зарядовые состояния с псевдоспиновой проекцией $M = 0, \pm 1$ соответственно, а средние $\langle P_0 \rangle$, $\langle P_{\pm} \rangle$ — это фактически локальные плотности для соответствующих зарядовых состояний.

Матрица оператора псевдоспина $\hat{\mathbf{b}}$ имеет очень простой вид в декартовом базисе $|x, y, z\rangle$:

$$\langle i|\hat{\Sigma}_k|j\rangle = i\epsilon_{ikj}. \quad (5)$$

Два оператора повышения/понижения $\hat{\Sigma}_{\pm}$ and $\hat{T}_{\pm}$ меняют проекцию псевдоспина на ± 1 , хотя с несколько

различными свойствами:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{\Sigma}_{\pm} | \mp 1 \rangle &= \langle \pm 1 | \hat{\Sigma}_{\pm} | 0 \rangle = 1, \\ \langle 0 | \hat{T}_{\pm} | \mp 1 \rangle &= -\langle \pm 1 | \hat{T}_{\pm} | 0 \rangle = \mp 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Вместо $\hat{\Sigma}_{\pm}$ и $\hat{T}_{\pm}$ удобно ввести новые операторы:

$$\hat{P}_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{\Sigma}_{\pm} + \hat{T}_{\pm}), \quad \hat{N}_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{\Sigma}_{\pm} - \hat{T}_{\pm}),$$

реализующие преобразования $M=0 \leftrightarrow M=+1$ и $M=0 \leftrightarrow M=-1$ соответственно. Очевидно, что с помощью этих операторов можно описывать эффекты одночастичного, электронного или дырочного, переноса в системе зарядовых триплетов.

Для „геометрического“ представления локальных псевдоспиновых средних получим

$$\langle \hat{\Sigma} \rangle = \sin 2\varphi [\mathbf{m} \times \mathbf{n}], \quad (7)$$

$$\langle \{\hat{\Sigma}_i, \hat{\Sigma}_j\} \rangle = 2(\delta_{ij} - \cos^2 \varphi m_i m_j - \sin^2 \varphi n_i n_j). \quad (8)$$

Операторы повышения/понижения $\hat{\Sigma}_{\pm}^2$ меняют проекцию псевдоспина на ± 2 и описывают переходы электронный центр $\leftrightarrow$ дырочный центр, т.е. являются операторами рождения/уничтожения дырочной пары или эффективного локального композитного бозона.

Соответствующие локальные средние $\langle \hat{\Sigma}_{\pm} \rangle$, $\langle \hat{T}_{\pm} \rangle$, $\langle \hat{\Sigma}_{\pm}^2 \rangle$ будут описывать межконфигурационные взаимодействия и различные варианты „недиагонального“ зарядового порядка, в частности, два типа когерентных металлических и сверхпроводящее состояния.

В состояниях полного диспропорционирования $m_z = n_z = 0$ векторы $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$, а значит $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, лежат в xy -плоскости, так что волновую функцию локального псевдоспинового состояния в квазиклассическом приближении можно представить как

$$|\Psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\phi}{2}} | +1 \rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\frac{\phi}{2}} | -1 \rangle, \quad (9)$$

причем углы θ и ϕ можно рассматривать как полярный и азимутальный углы некоторого квазиклассического псевдоспинового вектора локального центра. Естественно, что квантовые суперпозиции (9) принципиально отличаются от классических состояний с соответствующей плотностью заряда. Так, при $\theta = \pi/2$ мы имеем дело с локальной квантовой суперпозицией электронного и дырочного центров с неопределенным зарядом (валентностью), хотя формально средний заряд будет совпадать с зарядом ЯТ-центра. Для различения классических и квантовых состояний с формально одинаковым значением среднего заряда мы можем использовать значение параметра локального порядка $\langle \Sigma_z^2 \rangle$, равное единице для любой суперпозиции (9) и равное нулю для ЯТ-центра, соответствующего псевдоспиновой проекции $M=0$.

Одночастичный транспорт в системе с полным диспропорционированием, т.е. локальными состояниями (9), отсутствует: $\langle \Sigma_{\pm} \rangle = \langle T_{\pm} \rangle = 0$, а для среднего $\langle \Sigma_{\pm}^2 \rangle$

или d -симметричного параметра локального бозонного сверхпроводящего порядка получаем

$$\Psi = \langle \hat{\Sigma}_{\pm}^2 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \hat{\Sigma}_x^2 - \hat{\Sigma}_y^2 \rangle \pm i\langle \{\hat{\Sigma}_x, \hat{\Sigma}_y\} \rangle) = \frac{1}{2} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (10)$$

с максимальной величиной модуля при $\theta = \pi/2$, т.е. в условиях „половинного“ заполнения. Кстати, в рамках спиновой аналогии с этим средним связывается спин-квадрупольное упорядочение.

Учитывая спиновые и орбитальные состояния для зарядовых компонент (зарядовых конфигураций), мы должны расширить локальное гильбертово пространство до „псевдоспин-орбитально-спинового мультиплета“:

$$|\Sigma M; \Gamma \mu; S m\rangle = |1 M; \Gamma \mu; S m\rangle. \quad (11)$$

Так, для CuO_4 - и NiO_4 -центров в квазидвумерных купратах и никелатах мы получаем кватер, включающий спиновый дублет $|10; b_{1g}; \frac{1}{2}\nu\rangle$ с $M=0$ и два синглета $|1 \pm 1; A_{1g} 0; 00\rangle$. Для однозонных ЯТ-магнетиков, например ортоникелатов RNiO_3 , получаем октет, включающий спин-орбитальный ЯТ-кватер $|10; E_g \mu; \frac{1}{2}\nu\rangle$ с $M=0$ и спин-зарядовый кватер с $M=\pm 1$, включающий синглет $|1 + 1; A_{1g} 0; 00\rangle$ и триплет $|1 - 1; A_{2g} 0; 1m\rangle$, где $\mu = 0, 2$, $\nu = \pm \frac{1}{2}$, $m = 0, \pm 1$ ($|E_g 0\rangle \propto d_{z^2}$; $|E_g 2\rangle \propto d_{x^2-y^2}$).

Наиболее сложный мультиплет, включающий 20 состояний, получаем для двухзонных ЯТ-магнетиков типа ортоманганитов: ЯТ-декуплет $|10; E_g \mu; 2m\rangle$, спиновый кватер $|1 + 1; A_{2g} 0; \frac{3}{2}m\rangle$ и спиновый секстет $|1 - 1; A_{1g} 0; \frac{5}{2}m\rangle$.

В общем случае ЯТ-магнетик нужно рассматривать как систему таких псевдоспин-орбитально-спиновых мультиплетов, что позволяет в наиболее общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

Достоверность результатов модели зарядовых триплетов будет существенно зависеть от степени энергетической „изоляции“ актуального мультиплет. В большинстве случаев для оценки изолированности мультиплет можно воспользоваться диаграммами типа Танабе-Сугано для окта- и тетра-центров с конфигурациями d^n , $d^{n\pm 1}$ [36]. Обычно под „хорошо изолированным“ понимают мультиплет, для которого ближайшие возбужденные состояния отделены интервалом, существенно превышающим энергетическую „ширину“ мультиплет.

3.1. Эффективный псевдоспин-зарядовый гамильтониан ЯТ-магнетика

Эффективный гамильтониан ЯТ магнетика должен учитывать основные актуальные взаимодействия, формирующие потенциальную и кинетическую энергии системы. Потенциальная энергия определяется орбитально-изотропными заряд-зарядовыми локальными (внутри-центровыми) и нелокальными (межцентровыми) корреляциями, нелокальными орбитальными взаимодействиями, электрон-решеточной связью, спиновым изотропным обменом, локальной („одноионной“) и нелокальной

(„двухионной“) спиновой анизотропией. Кинетическая энергия определяется квантовыми эффектами одно- и двухчастичного межцентрового переноса.

В рамках модели зарядовых триплетов — трех зарядовых конфигураций — потенциальная и кинетическая энергии будут определяться внутриконтинуационными и межконтинуационными взаимодействиями соответственно. Использование псевдоспинового $\Sigma = 1$ формализма позволяет максимально использовать хорошо известные методы построения эффективных спин-гамильтонианов. Структура эффективного гамильтониана изолированной ЯТ-системы должна обеспечивать условие сохранения полного заряда.

Использование известных соотношений спиновой алгебры позволяет найти псевдоспиновую форму локальных параметров порядка, сконструировать эффективный псевдоспиновый гамильтониан и использовать для описания зарядовой степени свободы ЯТ-магнетика в „координатном“ представлении методы, хорошо зарекомендовавшие себя для спиновых магнетиков [4,5,24–26,37–40,41,42].

Используя свойства псевдоспиновых операторов, мы можем сконструировать эффективный псевдоспиновый гамильтониан ЯТ-магнетика, описывающий, как правило, ведущую зарядовую степень свободы. Такой гамильтониан должен включать учет внутрицентровых (локальных) и межцентровых (нелокальных) корреляций, коррелированного одночастичного переноса, а также двухчастичного переноса, или переноса эффективных композитных бозонов. Ограничиваясь для простоты взаимодействием ближайших соседей, представим псевдоспиновый гамильтониан в виде [4,5,24–26,31,37–42]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{pot}} + \hat{H}_{\text{kin}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{kin}}^{(2)}, \quad (12)$$

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \frac{1}{2}U \sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 - \mu \sum_i \hat{\Sigma}_{iz} + V \sum_{i<j} \hat{\Sigma}_{iz} \hat{\Sigma}_{jz}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{kin}}^{(1)} = & -t_p \sum_{i<j} [\hat{P}_{i+} \hat{P}_{j-} - t_n \sum_{i<j} \hat{N}_{i+} \hat{N}_{j-} \\ & - t_{pn} \sum_{i<j} (\hat{P}_{i+} \hat{N}_{j-} + \hat{P}_{i-} \hat{N}_{j+}) + h.c.], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}}^{(2)} = -t_b \sum_{i<j} (\hat{\Sigma}_{i+}^2 \hat{\Sigma}_{j-}^2 + \hat{\Sigma}_{i-}^2 \hat{\Sigma}_{j+}^2). \quad (15)$$

С точки зрения формальной спиновой аналогии эффективный псевдоспиновый гамильтониан напоминает спин-гамильтониан сильно анизотропного магнетика с аксиальной одноионной анизотропией, билинейной и биквадратичной двухионной анизотропией во внешнем поле вдоль z -оси. Однако очевидно, что в отличие от настоящих спиновых операторов их псевдоспиновые аналоги инвариантны относительно обращения времени, что отражается в появлении в гамильтониане $\hat{H}_{\text{kin}}^{(1)}$ слагаемых, запрещенных в реальных спин-гамильтонианах.

Первое слагаемое в (13) описывает эффекты „затравочного“ псевдоспинового расщепления, или локальные корреляции. Параметр локальных корреляций U аккумулирует вклады электрон-электронных взаимодействий типа U_d , U_p , U_{pd} , p - d -гибридизации, эффектов электрон-электронной и электрон-решеточной релаксации (экранировки). Очевидно, что эффективный параметр U в кластерной модели не имеет прямого отношения к параметру локальных корреляций U_d традиционной модели Хаббарда. Положительные значения параметра $U > 0$ стабилизируют систему ЯТ-центров, соответствующих проекции псевдоспина $M = 0$, тогда как отрицательные значения $U < 0$ стабилизируют диспропорционированную систему зарядовых центров, соответствующих проекции псевдоспина $M = \pm 1$. Положительный параметр локальных корреляций $U > 0$ имеет очевидный физический смысл энергии диспропорционирования. Экспериментальную информацию о знаке параметра локальных корреляций может дать исследование эффекта Яна-Теллера для примесных ЯТ-ионов в изоструктурной диамагнитной матрице. Так, эффект Яна-Теллера наблюдался для ионов Ni^{3+} в перовските LaAlO_3 [43,44], что позволяет сделать вывод о положительном знаке параметра U в ортоникелатах RNiO_3 .

Во втором слагаемом в (13) μ — химический потенциал. Нелокальные зарядовые корреляции вносят, возможно, основной вклад в стабилизацию CD-фазы в ее классическом варианте зарядового упорядочения (CO). Действительно, в простейшем случае короткодействующего nn -взаимодействия с очевидно положительным знаком параметра нелокальных корреляций $V > 0$ оператор $\hat{H}_{\text{nloc}}$ непосредственно стабилизирует CO-фазу с „антиферро“-упорядочением G -типа электронных ($M = -1$) и дырочных ($M = +1$) центров. При положительном знаке параметра локальных корреляций $U > 0$ формирование классического зарядового порядка в идеализированном кубическом перовските с учетом взаимодействия только ближайших соседей происходит при $V > V_{\text{cr}}$, где в приближении молекулярного поля $V_{\text{cr}} = U/z = \frac{1}{6}U$ (z — число ближайших соседей). Гамильтониан $\hat{H}_{\text{pot}}$ определяет так называемый *атомный предел* модели, в котором полностью пренебрегается как одно- так и двухчастичным транспортом.

Гамильтониан $\hat{H}_{\text{kin}}^{(1)}$ описывает три типа „одночастичного“ коррелированного переноса и представляет собой очевидное расширение обычной модели Хаббарда. Первое слагаемое PP -типа описывает процессы переноса дырочных ($M = +1$) центров в решетке, образованной родительскими ($M = 0$) ЯТ-центрами (p -тип носителей соответственно) или перенос центров $M = 0$ в решетке, образованной дырочными центрами (n -тип носителей соответственно). Второй член NN -типа в (14) описывает процессы переноса электронных ($M = -1$) центров в решетке, образованной родительскими центрами (носителями n -типа) или движение центров

$M=0$ в решетке, образованной электронными центрами (носителями p -типа). Третий член PN -типа (NP -типа) в (14) описывает процесс локального диспропорционирования/рекомбинации, или рождения/аннигиляции электронно-дырочной пары.

4. Заключение

В отличие от простых систем S -типа с единственной спиновой степенью свободы ЯТ-магнетики характеризуются конкуренцией спиновых, орбитальных, зарядовых и решеточных степеней свободы, что делает их модельное описание существенно более сложным. Тем не менее, даже для таких E -систем может быть использован тот же метод введения хорошо изолированного „зарядово-орбитально-спинового“ мультиплета и построения эффективного гамильтониана для описания низкоэнергетической физики ЯТ-магнетиков за пределами модели Хаббарда и теории функционала плотности. В определенном смысле этот метод является обобщением модели Кугеля-Хомского для ЯТ-магнетиков, неустойчивых относительно переноса заряда. Нами рассмотрена классификация ЯТ-магнетиков, введено оригинальное „двухвекторное“ описание локальных зарядовых триплетов. В рамках псевдоспинового формализма введены операторы и параметры классического и квантового зарядового порядка. В качестве примера рассмотрено введение эффективно-го псевдоспин-зарядового гамильтониана, позволяющего дать адекватное описание электронной структуры ЯТ-магнетиков, возможные фазовые состояния, фазовые диаграммы, магнитные и оптические свойства актуальных ЯТ-магнетиков без использования так называемых *ab initio* методов, основанных на теории функционала плотности.

Благодарности

Автор благодарен Ю.Д. Панову за плодотворное сотрудничество.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0014) и государственного задания для Института физики металлов Уральского отделения РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986).
- [2] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331–2333 (1993).
- [3] A.S. Moskvina. *Physics of Metals and Metallography*, **126**, 1185–1215 (2025).
- [4] A.S. Moskvina. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 085601 (2013).
- [5] A.S. Moskvina. *Magnetochemistry*, **9**, 43 (2023).
- [6] H. Katayama-Yoshida, K.I. Kusakabe, H. Kizaki, A. Nakanishi. *Applied Physics Express*, **1**, 081703 (2008).
- [7] A.M. Stoneham, M.J.L. Sangster. *Philos. Mag. B*, **43**, 609 (1981).
- [8] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, Д.Г. Готовцев, Н.Е. Ногинова, Д. Байток, Р. Бах. *ЖЭТФ*, **126**, 229 (2004).
- [9] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. *ФТТ*, **52**, 480–485 (2010).
- [10] S. Scheurell, F. Scholz, T. Olesch, E. Kemnitz. *Supercond. Sci. Technol.*, **5** 303 (1992).
- [11] S. Larsson. *Brazilian Journal of Physics*, **33**, 744–749 (2003).
- [12] K.I. Kugel, D.I. Khomskii. *Sov. Phys. Uspekhi*, **25**, 231–256 (1982).
- [13] D. Khomskii, *Transition Metal Compounds* (Cambridge, Cambridge University Press, 2014).
- [14] I.I. Mazin, D.I. Khomskii, R. Lengsdorf, J.A. Alonso, W.G. Marshall, R.M. Ibberson, A. Podlesnyak, M.J. Martinez-Lope, M.M. Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 176406 (2007).
- [15] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **74**, 245128 (2006).
- [16] P. Fischer, G. Roult, D. Schwarzenbach. *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1641–1647 (1971).
- [17] M. Derzsi, K. Tokar, P. Piekarczyk, W. Grochala. *Phys. Rev. B*, **105**, L081113 (2022).
- [18] N. Bachar, K. Koterak, J. Gawraczynski et al. *Phys. Rev. Research*, **4**, 023108 (2022).
- [19] C. Shen, B. Zemva, G.M. Lucier, O. Graudejus, J.A. Allman, N. Bartlett. *Inorg. Chem.*, **38**, 4570–4577 (1999).
- [20] V. Scaturin, P.L. Bellon, A.J. Salkind. *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 819–822 (1961).
- [21] J.P. Allen, D.O. Scanlon, G.W. Watson. *Phys. Rev. B*, **84**, 115141 (2011).
- [22] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039 (1998).
- [23] А.С. Москвин. *Опт. и спектр.*, **121**, 515–526 (2016).
- [24] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. *ФТТ*, **65**, 1129–1135 (2023).
- [25] А.С. Москвин. *Письма в ЖЭТФ*, **121**, 431–440 (2025).
- [26] А.С. Москвин. *ЖЭТФ*, **167**, 412–429 (2025).
- [27] I. Leonov, N. Binggeli, D. Korotin, V.I. Anisimov, N. Stojic, D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 096405 (2008).
- [28] E. Pavarini, E. Koch, A.I. Lichtenstein. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 266405 (2008).
- [29] A.B. Georgescu, A.J. Millis. *Commun. Phys.*, **5**, 135 (2022).
- [30] T.M. Rice, L. Sneddon. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 689 (1981).
- [31] A.S. Moskvina. *JETP*, **121**, 477–490 (2015).
- [32] E. Altman, A. Auerbach. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (25), 250404 (2002).
- [33] E. Berg, E.G. Dalla Torre, T. Giamarchi, E. Altman. *Phys. Rev. B*, **77**(24), 245119 (2008).
- [34] L. Mazza, M. Rizzi, M. Lewenstein, J.I. Cirac. *Phys. Rev. A*, **82**(4), 043629 (2010).
- [35] N.A. Mikushina, A.S. Moskvina. *Phys. Lett. A*, **302**/1, 8–16 (2002).
- [36] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic, New York, 1970).
- [37] A.S. Moskvina. *Phys. Rev. B*, **69**, 214505 (2004).
- [38] A.S. Moskvina. *Phys. Rev. B*, **84**, 075116 (2011).

- [39] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn., **32**, 61–84 (2019).
- [40] A.S. Moskvina, Y. Panov. Condens. Matter, **6**, 24 (2021).
- [41] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. JMMM, **550**, 169004 (2022).
- [42] А.С. Москвин. Опт. и Спектр., **131**, 491–501 (2023).
- [43] Т.А. Иванова, В.Е. Петрашень, Н.В. Чежина, Ю.В. Яблочков. ФТТ, **44**, 1407-1409 (2002).
- [44] M.N. Sanz-Ortiz, F.O. Rodriguez, J. Rodriguez, G. Demazeau. J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 415501 (2011).