Ян-теллеровские магнетики

© А.С. Москвин [1,2]

[1] Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
[2] 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 3*d*- и 4*d*-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 межцентровые 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 3*d*- или 4*d*-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 6*s*-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

$$Cu^{2+} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+} + Cu^{3+} \Leftrightarrow Cu^{3+} + Cu^{1+}$$

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+}, 4*d*-аналога Cu^{2+}. Так, фторид серебра α-AgF_2 является антиферромагнитным изолятором с удивительно близкими электронными параметрами к купрату La_2CuO_4 [16–18] и существованием метастабильной диспропорционированной диамагнитной фазы β-AgF_2 [19], интерпретируемой как зарядово-упорядоченное соединение $Ag^{1+}Ag^{3+}F_4$. В отличие от антиферромагнитного изолятора $Cu^{2+}O$, его серебряный 4*d*-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 3*d*- и некоторых 4*d*-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 **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. 3.1. Краткое заключение приведено в разд. 4.

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+}), „затравочному“ 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]:

$$|\mathbf{c}\rangle = c_{-1}|-1\rangle + c_0|0\rangle + c_{+1}|+1\rangle\,. \tag{1}$$

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 $\mathbf{\Psi}$, или $|x, y, z\rangle$:

$$|10\rangle = |z\rangle\,,\ |1\pm1\rangle = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle \pm i|y\rangle), \tag{2}$$

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

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

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 $\mathbf{c}$: $|\mathbf{c}\rangle$ и $|-\mathbf{c}\rangle$ 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]:

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

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 $\langle\mathbf{S}\rangle$, тогда как для $s = 1/2$ $\langle\mathbf{S}\rangle$ является единственным локальным спиновым параметром порядка. В отличие

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 Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}	тетра	–	e_g^2:$^3A_{2g}$	e_g^0:$^1A_{2g}$	β-Sr_2VO_4 $(Sr,Ba)_3Cr_2O_8$
$3d^3(e_g^3)$:^2E V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	тетра	LS	e_g^4:$^1A_{1g}$	e_g^2:$^3A_{2g}$	$Ba_2VGe_2O_7$ (?)
$3d^4(t_{2g}^3e_g^1)$:^5E Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}	окта	HS	$t_{2g}^3e_g^2$:$^6A_{1g}$	t_{2g}^3:$^4A_{2g}$	CrO, CrF_2, $Cr_3B_7O_{13}Cl$, $CrCl_2$, $KCrF_3$, Rb_2CrCl_4 $(Ca,Sr,Ba)_2FeO_4$ $(Ca,Sr,Ba)FeO_3$ $(Ca,Sr,Ba)_3Fe_2O_7$ $RMnO_3$, $LaMn_7O_{12}$ $Ca_3Mn_2Ge_3O_{12}$ $(Li,K,Na,Rb,Cs,Tl,NH_4)MnF_4$
$4d^4(t_{2g}^3e_g^1)$:^5E Ru^{4+}	окта	HS	$t_{2g}^3e_g^2$:$^6A_{1g}$	t_{2g}^3:$^4A_{2g}$	$(Ca,Sr)_2RuO_4$ $(Ca,Sr)RuO_3$, RuO_2 $(Ca,Sr)_3Ru_2O_7$
$3d^6(e_g^3t_{2g}^3)$:^5E Fe^{2+}, Co^{3+}	тетра	HS	$e_g^4t_{2g}^3$:$^4A_{2g}$	$e_g^2t_{2g}^3$:$^6A_{1g}$	$FeCr_2S_4$, $Fe_2Mo_3O_8$ FePn, FeCh, Na_5CoO_4
$3d^7(t_{2g}^6e_g^1)$:^2E Co^{2+}, Ni^{3+}	окта	LS	$t_{2g}^6e_g^2$:$^3A_{2g}$	t_{2g}^6:$^1A_{1g}$	$RNiO_3$, $La_3Ni_2O_7$ $(Li,Na,Ag)NiO_2$, CoS_2
$3d^9(t_{2g}^6e_g^3)$:$^2B_{1g}$ Cu^{2+}, Ni^{+}	окта* квадр.	–	$\underline{b}_{1g}^0$:$^1A_{1g}$	$\underline{b}_{1g}^2$:$^1A_{1g}$	CuF_2, $KCuF_3$, K_2CuF_4, CuO, CuS_2, $Ca_2CuO_2Cl_2$, CuB_2O_4, Nd_2CuO_4, La_2CuO_4 ВТСП купраты, $RNiO_2$
$4d^9(t_{2g}^6e_g^3)$:$^2B_{1g}$ Pd^{+}, Ag^{2+}	окта* квадр.	–	$\underline{b}_{1g}^0$:$^1A_{1g}$	$\underline{b}_{1g}^2$:$^1A_{1g}$	AgO, α-AgF_2, β-AgF_2, $CsAgCl_3$, $KAgF_3$, Cs_2AgF_4, $LaPdO_2$ (?)

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

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

Величина $n_{e_g} = 1 - \langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ – 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 $M = 0, \pm1$ соответственно, а средние $\langle P_0\rangle$, $\langle P_\pm\rangle$ — это фактически локальные плотности для соответствующих зарядовых состояний.

Матрица оператора псевдоспина $\hat{\mathbf{6}}$ имеет очень простой вид в декартовом базисе $|x, y, z\rangle$:

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

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

$$\langle 0|\hat{\Sigma}_\pm|\mp 1\rangle = \langle \pm 1|\hat{\Sigma}_\pm|0\rangle = 1,$$
$$\langle 0|\hat{T}_\pm|\mp 1\rangle = -\langle \pm 1|\hat{T}_\pm|0\rangle = \mp 1. \tag{6}$$

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

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

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

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

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

Операторы повышения/понижения $\hat{\Sigma}^2_\pm$ 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 $\langle\hat{\Sigma}_\pm\rangle$, $\langle\hat{T}_\pm\rangle$, $\langle\hat{\Sigma}^2_\pm\rangle$ будут описывать межконфигурационные взаимодействия и различные варианты „недиагонального“ зарядового порядка, в частности, два типа когерентных состояний — металлическое и сверхпроводящее.

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

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

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 $\langle\Sigma^2_z\rangle$, 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 $\langle\Sigma^2_\pm\rangle$ или d-симметричного параметра локального бозонного сверхпроводящего порядка получаем

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

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“:

$$|\Sigma M; \Gamma\mu; Sm\rangle = |1M; \Gamma\mu; Sm\rangle. \tag{11}$$

Так, для CuO_4- и NiO_4-центров в квазидвумерных купратах и никелатах мы получаем квартет, включающий спиновый дублет $|10; b_{1g}; \frac{1}{2}\nu\rangle$ с $M=0$ и два синглета $|1\pm1; A_{1g}0; 00\rangle$ Для однозонных ЯТ-магнетиков, например ортоникелатов $RNiO_3$, получаем октет, включающий спин-орбитальный ЯТ-квартет $|10; E_g\mu; \frac{1}{2}\nu\rangle$ с $M=0$ и спин-зарядовый квартет с $M=\pm1$, включающий синглет $|1+1; A_{1g}0; 00\rangle$ и триплет $|1-1; A_{2g}0; 1m\rangle$, где $\mu = 0,\ 2$, $\nu = \pm\frac{1}{2}$, $m = 0,\ \pm1$ ($|E_g0\rangle \propto d_{z^2}; |E_g2\rangle \propto d_{x^2-y^2}$).

Наиболее сложный мультиплет, включающий 20 состояний, получаем для двухзонных ЯТ-магнетиков типа ортоманганитов: ЯТ-декуплет $|10; E_g\mu; 2m\rangle$, спиновый квартет $|1+1; A_{2g}0; \frac{3}{2}m\rangle$ 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 мультиплета. В большинстве случаев для оценки изолированности мультиплета можно воспользоваться диаграммами типа Танабе-Сугано для окта- и тетра-центров с конфигурациями d^n, $d^{n\pm1}$ [36]. Обычно под „хорошо изолированным“ понимают мультиплет, для которого ближайшие возбужденные состояния отделены интервалом, существенно превышающим энергетическую „ширину“ мультиплета.

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 (внутрицентровыми) 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 внутриконфигурационными и межконфигурационными 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 [4,5,24–26,37–42].

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]

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

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

$$\hat{H}^{(1)}_{\text{kin}} = -t_p\sum_{i<j}[\hat{P}_{i+}\hat{P}_{j-} - t_n\sum_{i<j}\hat{N}_{i+}\hat{N}_{j-}$$

$$- t_{pn}\sum_{i<j}(\hat{P}_{i+}\hat{N}_{j-} + \hat{P}_{i-}\hat{N}_{j+}) + h.c.], \tag{14}$$

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

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 $\hat{H}^{(1)}_{\text{kin}}$ 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 $\hat{H}^{(1)}_{\text{kin}}$ 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 эффективного 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. Moskvin. Physics of Metals and Metallography, **126**, 1185–1215 (2025).
[4] A.S. Moskvin. J. Phys.: Condens. Matter, **25**, 085601 (2013).
[5] A.S. Moskvin. 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. Piekarz, W. Grochala. Phys. Rev. B, **105**, L081113 (2022).
[18] N. Bachar, K. Koteras, 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. Scatturin, 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. Moskvin. 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. Moskvin. 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. Moskvin. Phys. Rev. B, **69**, 214505 (2004).
[38] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B, **84**, 075116 (2011).
[39] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn., **32**, 61–84 (2019).
[40] A.S. Moskvin, Y. Panov. Condens. Matter, **6**, 24 (2021).

[41] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. J. Magn. Magn. Mater., **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. Яблоков. ФТТ, **44**, 1407-1409 (2002).
[44] M.N. Sanz-Ortiz, F. Rodríguez, J. Rodríguez, G. Demazeau. J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 415501 (2011).