

СОЗДАНИЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ СИММЕТРИЙНОГО АНАЛИЗА НОРМАЛЬНЫХ МОД КОЛЕБАНИЙ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Пахарьков С.В.

Научный руководитель – канд. ф.-м. наук С.Н. Софронова
Сибирский федеральный университет

Современный уровень технического развития требует всё более широкого использования новых магнитных материалов. Ежегодно в мире появляются новые вещества, зачастую под конкретную технологическую задачу. Кристалл $Ni_3V_2O_6$ принадлежащий к семейству катитов, был выращен в лаборатории ИФ СОРАН. Стоит отметить, что данное соединение было синтезировано ранее в 1966 году [1], однако, не в виде монокристалла, а в виде порошка. $Ni_3V_2O_6$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля ~ 50 К и $\theta \sim -7$ К. Такое низкое значение θ может быть связано с парамагнитной примесью или конкуренцией ферро- и антиферромагнитного порядка, однако это пока не нашло своего объяснения. В изоструктурных соединениях с Co и Mn нет такой особенности, следовательно, исследование данного семейства кристаллов, обладающих достаточно простой структурой, может быть полезно для понимания природы магнитных явлений.

Большинство получаемых материалов, как правило, мало изучены, часто у них определена только структура. Знание одной лишь структуры не даёт полной информации обо всех физических свойствах кристалла, но позволяет провести теоретико-групповой анализ.

На основании теоретико-группового анализа можно из соображений симметрии определить, какие колебания присутствуют в кристалле, найти собственные вектора и построить оператор проектирования. А если в кристалле имеются магнитные атомы, провести анализ возможных магнитных структур.

Однако традиционный метод расчета занимает много времени. Это, как следствие, замедляет процесс изучения новых веществ. Идея автоматизации расчетов не нова, однако, программы, проводящей теоретико-групповой анализ на стационарном компьютере, ещё нет. А создание такого рода программы с удобным пользовательским интерфейсом, для того чтобы в данной программе могли работать не только опытные кристаллофизики, но и студенты (данную программу можно использовать для обучения дисциплине «Теория групп»), позволило бы весьма ускорить определение физических свойств исследуемого образца, а так же упростить процесс проведения анализа.

Цель работы – создание программы, которая позволяет проводить теоретико-групповой анализ, как для механических, так и для магнитных представлений, и проведение апробации программы на примере кристалла $Ni_3V_2O_6$.

С помощью программы написанной в IDE Borland Delphi 7.0 проведен теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур кристалла $Ni_3V_2O_6$.

Кристалл $Ni_3V_2O_6$ принадлежит пространственной группе $Pn\bar{m}n(D_{2h}^{12})$, которая содержит перечисленные в таблице 1 элементы симметрии.

Таблица 1 – Набор элементов симметрии в группе $Pn\bar{m}n(D_{2h}^{12})$

Элемент	Описание	Трансляции		
		X	Y	Z
h_1	Единичный элемент	0	0	0
h_2	Поворот по x (180°)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
h_3	Поворот по y (180°)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
h_4	Поворот по z (180°)	0	0	0
h_{25}	Инверсия	0	0	$\frac{1}{2}$

h_{26}	Отражение в плоскости x	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
h_{27}	Отражение в плоскости y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
h_{28}	Отражение в плоскости z	0	0	$\frac{1}{2}$

Где элементы h_2 и h_3 – винтовые оси, а h_{26} , h_{27} , h_{28} – плоскости скользящего отражения.

Для магнитных представлений вычислено разложение приводимых представлений по неприводимым представлениям. Проведен анализ возможных магнитных структур для $k=0$.

Получено разложение по неприводимым представлениям для $\vec{k}_{19} = 0$

$$T(\vec{k}_{19}) = 2\tau_1 + \tau_2 + 4\tau_3 + 2\tau_4 + 4\tau_5 + 2\tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8$$

Разложение по неприводимым представлениям для атомов в позиции 2a:

$$T(\vec{k}_{19}) = \tau_1 + 2\tau_3 + 2\tau_5 + \tau_7$$

Разложение по неприводимым представлениям для атомов в позиции 4f:

$$T(\vec{k}_{19}) = \tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + 2\tau_4 + 2\tau_5 + 2\tau_6 + \tau_7 + \tau_8$$

По теории Ландау фазовые переходы, как правило, происходят по одному неприводимому представлению, согласно нашим расчетам, неприводимые представления, являющиеся общими для обеих подрешеток следующие:

$$\tau_1, \tau_3, \tau_5, \tau_7$$

В таблицах 2-4 представлены направления магнитных моментов для каждого атома для всех неприводимых представлений.

Таблица 2 – Неприводимые представления для атомов в позиции (2a)

$\tau_1(2a)$	[0,0,z;0,0,-z]
$2\tau_3(2a)$	[x,y,0; x,-y,0]
$2\tau_5(2a)$	[x,y,0; -x,y,0]
$\tau_7(2a)$	[0,0,z;0,0,z]

Таблица 3 – Неприводимые представления для атомов в позиции (4f)

$\tau_1(4f)$	[0,0,z;0,0,-z;0,0,z;0,0,-z]
$\tau_2(4f)$	[0,0,z;0,0,-z;0,0,-z;0,0,z]
$2\tau_3(4f)$	[x,y,0;x,-y,0; x,y,0;x,-y,0]
$2\tau_4(4f)$	[x,y,0;x,-y,0; -x,-y,0;-x,y,0]
$2\tau_5(4f)$	[x,y,0; -x,y,0; x,y,0; -x,y,0]
$2\tau_6(4f)$	[x,y,0;-x,y,0;- x,-y,0;x,-y,0]
$\tau_7(4f)$	[0,0,z;0,0,z;0,0,z;0,0,z]
$\tau_8(4f)$	[0,0,z;0,0,z;0,0,-z;0,0,-z]

Таблица 4 – Общие неприводимые представления

$\tau_1(2a;4f)$	[0,0,z;0,0,-z;0,0,z;0,0,-z;0,0,z;0,0,-z]
$2\tau_3(2a;4f)$	[x,y,0; x,-y,0;x,y,0;x,-y,0; x,y,0;x,-y,0]
$2\tau_5(2a;4f)$	[x,y,0; -x,y,0;x,y,0; -x,y,0; x,y,0; -x,y,0]
$\tau_7(2a;4f)$	[0,0,z;0,0,z;0,0,z;0,0,z;0,0,z;0,0,z]

Магнитные моменты упорядочены антиферромагнитно вдоль оси c . Значит, по неприводимым представлениям τ_3 и τ_5 фазовый переход осуществляется не может, так же как и по τ_7 . Следовательно, если фазовый переход связан с $k=0$, то он будет происходить по неприводимому представлению τ_1 .

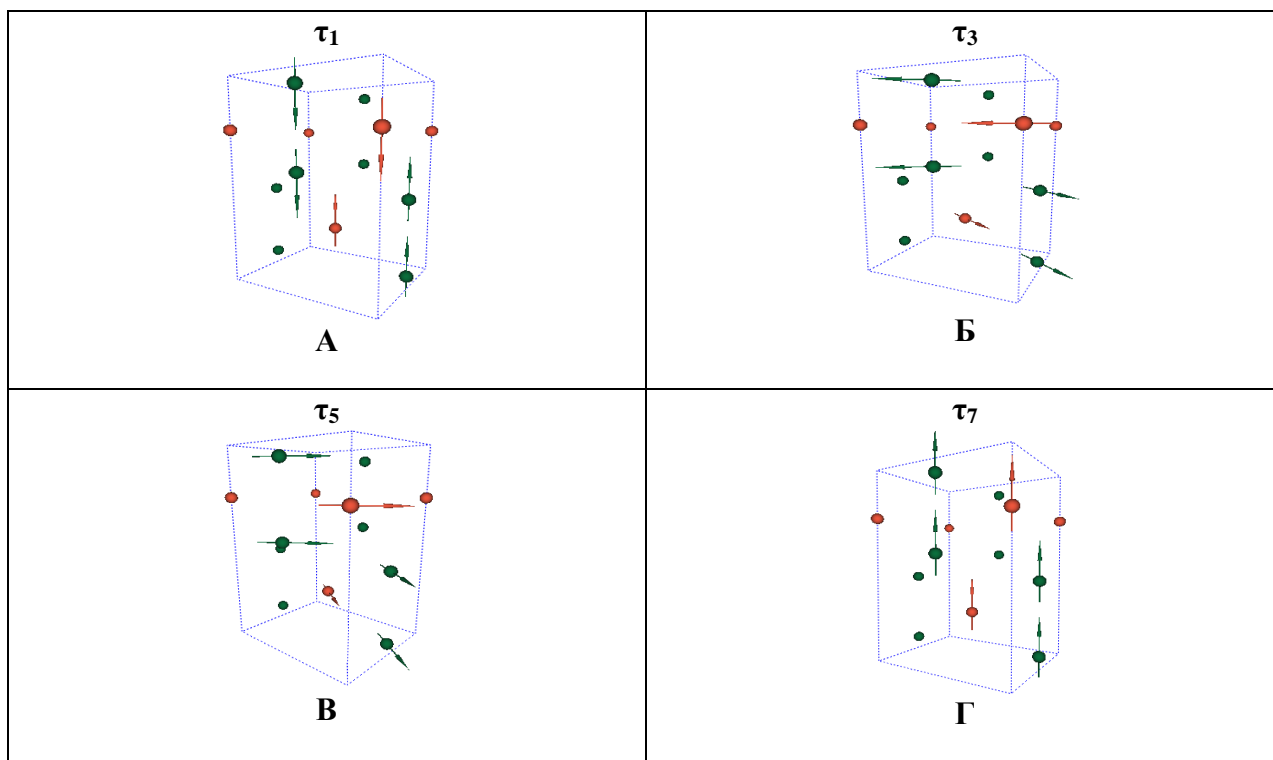


Рисунок 1 – Возможные магнитные структуры

- а – АФМ вдоль оси Z,
б – АФМ вдоль оси Y и ФМ вдоль оси X,
в – ФМ вдоль оси Y и АФМ вдоль оси X,
г – ФМ вдоль оси Z

Также возможные магнитные структуры, совместимые с симметрией кристалла $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ были определены с использованием модели косвенного обмена, которая базируется на теории сверх обменного взаимодействия Андерсона – Еремина. В этой модели катион-катионные магнитные взаимодействия в многоподрешеточной системе описываются определенным набором параметров характеризующих связь катион-лиганд. Только основные параметры, такие как ковалентность интеграла внутриатомного обменного взаимодействия и энергии возбуждения электрона с катиона на лиганд, требуются для оценки интегралов обменного взаимодействия 3d-катионов для различных конфигураций.

В нашем случае обменные взаимодействия в кристалле будут описываться четырьмя интегралами парного взаимодействия J_{ij} (где i и j обозначают номера неэквивалентных кристаллографических позиций для катионов Ni).

$$J_{11} = 0$$

$$J_{12}^{95} = J_{22}^{93} = +\frac{4}{3}bcJ^{in} \quad +6.2\text{K}$$

$$J_{12}^{114} = +\frac{2}{3}bcJ^{in} \sin 114^\circ \quad +2.8\text{K}$$

$$J_{22}^{124} = -\frac{8}{9}b^2U(\cos 124^\circ) \quad -6.2\text{K}$$

Где b и c – параметры гибридизации электрона катиона лиганда для σ и π связей, соответственно. Каждый из них представляет коэффициент примешивания лиганда атомной волновой функции и волновой функции катиона. Квадрат этих коэффициент определяет вероятность нахождения лигандного электрона на катионе с точностью до константы. Величина параметров соответственно равна $b = 0.02$, $c = 0.01$;

$U = 2.7$ eV, - энергия возбуждения электрона с катиона на лиганд, $J^{in} = 2$ eV – интеграл внутриатомного обменного взаимодействия. $\theta_1=114^\circ$ и $\theta_2=124^\circ$ – углы косвенной связи в кристалле.

С учетом чисел связи приходим к следующей таблице обменов в двухподрешеточном приближении (таблица 5).

Таблица 5 – Таблица обменов

$z_{ij}J_{ij}, K$	1	2□
1	0	+36
2□	+18	-18.6

Температура упорядочения этого формального магнетика $T_N = 24$ К. Видим, что антиферромагнитное внутреподрешеточное взаимодействие J_{22} требует разбиения на дополнительные магнитные подрешетки.

Разбиваем на 6 подрешеток. Получаем следующую таблицу обменов (Таблица 6)

Таблица 6 – Таблица обменов

$z_{ij}J_{ij}, K$	1□	2□	3□	4□	5□	6□
1□	0	0	+12.4	+5.6	+5.6	+12.4
2□	0	0	+5.6	+12.4	+12.4	+5.6
3□	+12.4	+5.6	0	-24.8	0	+6.2
4□	+5.6	+12.4	-24.8	0	+6.2	0
5□	+5.6	+12.4	0	+6.2	0	-24.8
6□	+12.4	+5.6	+6.2	0	-24.8	0

Стрелками показана магнитная структура, навязываемая этими обменами. Она отличается от предыдущей ошибочной (Ni^{3+}) структуры. Жирным текстом выделены фрустрирующие (разупорядочивающие) взаимодействия J_{14} , J_{15} , J_{23} и J_{26} . Они слабее упорядочивающих, следовательно, эта магнитная структура устойчива. (Сумма взаимодействий каждой строчки таблицы есть молекулярное обменное поле, действующее на данный катион).

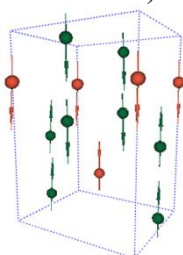


Рисунок 2 – Возможная магнитная структура, полученная в рамках модели косвенного обмена.

В итоге мы имеем 6-ти подрешеточный антиферромагнетик. Ограничиваясь четырьмя сильными подрешетками 3-6, вычисляется $T_N = 42$ К. На рисунке 2 приведена магнитная структура, получаемая в рамках расчета в модели косвенного обмена. Как видно из рисунка, она соответствует магнитной структуре, полученной для неприводимого представления τ_1 .

1. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal, G. R. Stallings, Antiferromagnetism in $Mn_3B_2O_6$, $Co_3B_2O_6$ and $Ni_3B_2O_6$, 1966.