

PACS numbers: 71.10.-w, 71.27.+a, 75.10.Dg, 75.10.Nr, 75.30.Et, 75.30.Mb, 75.50.Lk

## Ефекти «орбітального скла». 3. Вплив на зонні ферміони. Важкі електрони

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Групи Галуа виокремлюють частину  $3d$ -електронів в об'ємі, зайнятому «орбітальним склом» (OG). Це перенормує спектр  $\tilde{\varepsilon}_k$  зонних ферміонів. Їхнє обважнення  $\Delta\varepsilon_k(\mathbf{L}_r) \cong 0,1$  eV збільшує ефективну масу  $d$ -ферміонів на  $\Delta m^* \approx (1-10)m^*$  для частини  $3d$ -смуги в об'ємі, зайнятому OG. Також зменшується величина орбітального моменту ( $L < 1$ ), що пояснює вимірювані орбітальні моменти  $3d$ -йонів (Co, Ni і т.п.).

**Ключові слова:** групи Галуа, «орбітальне скло», важкі електрони, орбітальні моменти  $3d$ -йонів.

Galois groups distinguish the part of  $3d$  electrons in a volume of 'orbital glass' (OG). That renormalizes spectrum  $\tilde{\varepsilon}_k$  of band fermions. Increasing of their mass  $\Delta\varepsilon_k(\mathbf{L}_r) \cong 0.1$  eV increases effective mass of  $d$  fermions by  $\Delta m^* \approx (1-10)m^*$  for part of  $3d$  band in the OG volume. The value of orbital moment decreases ( $L < 1$ ) that explains measured orbital moments of  $3d$  ions (Co, Ni, etc.).

**Key words:** Galois groups, 'orbital glass', heavy electrons, orbital moments of  $3d$  ions.

(Отримано 1 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 30 березня 2023 р.)

---

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek  
E-mail: [amitsek@gmail.com](mailto:amitsek@gmail.com)

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 3. Influence on Band Fermions. Heavy Electrons, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 7: 813–818 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.07.0813](https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0813)

## 1. ВСТУП

Ковалентно-зонні зв'язки змінюють орбітальні моменти  $\mathbf{L}_r$  і електронні спектри в ґратниці Галуа (GG-3) Елементи групи Галуа ( $\mathbf{L}_{r\uparrow}$ ,  $\mathbf{L}_{r+p\downarrow}$ ) описуються Гамільтоніаном:

$$H^{\text{OG}} = \sum \Gamma(\mathbf{p})(\mathbf{L}_{r\uparrow}, \mathbf{L}_{r+p\downarrow}) = \Gamma_0 \mathbf{L}_{0\uparrow}, \mathbf{L}_{0\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma(\mathbf{k})(L_{r\uparrow}^+ L_{r+p\downarrow}^+ - L_{r\uparrow}^- L_{r+p\downarrow}^-). \quad (1.1)$$

Метод багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) дає спектр орбітального скла (OG) [2]:

$$E_{\mathbf{k}} = \Gamma_{\mathbf{k}}; N_{\mathbf{k}} = 1 / (e^{\beta \Gamma_{\mathbf{k}}} + \xi), \beta = 1 / k_B T. \quad (1.2)$$

Це — елемент групи Галуа в морі зонних ферміонів; їх Гамільтоніан

$$H^b = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^+ f_{\mathbf{k}}, \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F, [f_{\mathbf{k}}^+, f_{\mathbf{q}}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (1.3)$$

Вводимо зонно-ковалентні зв'язки через БЕОС:

$$H^{\text{b-cov}} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{t}} f_{\mathbf{k}}^+ L_{\mathbf{q}}^{+\uparrow} L_{\mathbf{t}}^{-\downarrow} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \text{h.c.} \quad (1.4)$$

Метод БЕОС описує перенормування  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ .

Ефективна маса ферміонів  $m^*$  виводиться з додаткової енергії  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{L}_{\mathbf{q}})$ . Так одержуємо важкі ферміони, які не можна одержати в одноелектронних розрахунках.

Параметер сегрегації з (1.2)

$$L_{\Gamma} = L_z^0 \cong L_0 (\exp(\beta \Gamma) + \xi_m)^{-1} (L \approx 1) \quad (1.5)$$

описує (GG-3) в домені сегрегації (тобто в домені OG).

## 2. КОВАЛЕНТНО-ЗОННІ ЗВ'ЯЗКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Аналогічно атомовому (йонному) порядку [3], сегрегація орбітальних моментів створює орбітальне скло (OG) [1] і деформує спектри металу, зокрема  $U^{238}$  і його стопів [2].

Розрахунок методом функцій Гріна застосуємо до Fe, Co, Ni [4].

Вводимо функції Гріна для однієї домени  $U^{238}$ :

$$G^f = \langle\langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, G^L = \langle\langle L_{\mathbf{k}\uparrow}^+ | L_{\mathbf{k}\uparrow}^- \rangle\rangle. \quad (2.1)$$

Рівняння для функцій Гріна нульового порядку:

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^f - \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{fL} = 1. \quad (2.2)$$

Поява функцій Гріна першого порядку з (1.1)

$$G_{kq}^{fL} = \lll \mathbf{L}_{q\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- f_{k+q} \middle| f_k^+ \ggg \quad (2.3)$$

потребує рівнянь вищих порядків:

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{p\downarrow}) G^{fL} - \sum_p \gamma_p \lll \mathbf{L}_{q\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- f_{k-q} \mathbf{L}_{p\uparrow}^+ \mathbf{L}_{p\downarrow}^- \middle| f_k^+ \ggg + \dots \quad (2.4)$$

Використовуємо комутатор

$$[f_{k+q}, f_p^+] = \delta_{k+q,p} + \dots \quad (2.5)$$

Апроксимуємо функцію Гріна другого порядку в (2.4):

$$G^{fL(2)} = \lll \mathbf{L}_{p\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- \mathbf{L}_{q\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- f_{p+k} \middle| f_k^+ \ggg \quad (2.6)$$

Функція Гріна першого порядку —

$$G^{fL(1)} \approx \sum_t \gamma_t \langle \mathbf{L}_{q\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- \mathbf{L}_{p\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- \rangle \delta_{p,k-q} G_k^f / (E - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{t\downarrow}). \quad (2.7)$$

Корелятор БЕОС у формулі (2.7) є функціоналом чисел заповнення елементів GG-3. Температурна залежність корелятора визначає функцію  $G_k^f$ , тобто спектри важких ферміонів з доданком енергії з (2.7):

$$\Delta\varepsilon_k = \langle \mathbf{L}_{q\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- \mathbf{L}_{p\uparrow}^+ \mathbf{L}_{t\downarrow}^- \rangle \gamma_q^2 / (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \Gamma_{q\uparrow} + \Gamma_{t\downarrow}). \quad (2.8)$$

Цей доданок до енергії залежить від  $T$ , точніше від  $(T/T_{seg})$ , де  $T_{seg}$  — верхня межа існування ОГ.

Оцінимо величину обважнення зонних ферміонів:

$$\Delta\varepsilon_k = \gamma^2 / \varepsilon_F. \quad (2.9)$$

Припускаючи  $\gamma \approx 1$  еВ,  $\varepsilon_F \approx 10$  еВ, маємо  $\Delta\varepsilon_k \approx 0,1$  еВ.

Ефективну масу ферміона  $\Delta m^*$  оцінюємо за формулою [5]

$$\Delta\varepsilon_k \approx (1 / m^*) k^2 \approx 0,1 \text{ еВ}, \quad m^* \approx 10 m_0^*. \quad (2.10)$$

Ця збільшена «ефективна маса» виділяє важкі ферміони із загальної 3d-смуги, що і спостерігається експериментально на спектрах.

### 3. СЕГРЕГАЦІЯ І ЗМЕНШЕННЯ ОРБИТАЛЬНИХ МОМЕНТІВ L<sub>r</sub> ЙОНІВ

Обмінна енергія йонів дорівнює

$$H^{\text{ex}} = -\sum A_{\text{ex}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\psi_{\text{r}\sigma}^+\psi_{\text{p}\sigma} \quad (3.1)$$

та упорядковує спінові моменти ( $\sigma$ ,  $s$ ) як спінову ґратницю. Орбітальні моменти  $\mathbf{L}_{\mathbf{r}}$  сусідів  $\mathbf{r}$  і  $(\mathbf{r} + \mathbf{p})$  з ковалентним зв'язком дають Гамільтоніян

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma \psi_{\mathbf{r}}^+ \mathbf{L}_{\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{p}} \mathbf{L}_{\mathbf{p}}, \quad \Delta H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma(\mathbf{p}) \mathbf{L}_{\mathbf{r}} \mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}. \quad (3.2)$$

Тип сегрегації визначається функціоналом  $\Gamma\{\mathbf{L}_{\mathbf{r}}, \mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}\}$ .  
Хвильова функція  $3d$ -ферміонів

$$\psi_{\mathbf{r}\mathbf{L}\mathbf{s}} = \psi_{\mathbf{r}\mathbf{L}}^{3d} \psi(\mathbf{L}_{\mathbf{r}}, \mathbf{s}_{\mathbf{r}}). \quad (3.3)$$

Зонні  $3d$ -електрони позначаємо  $h(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \sigma) = f_{\mathbf{k}\sigma}^+$ . Тепер

$$H_0^{3d} = \sum_{\mathbf{r}} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{r}} Q_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) A_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \sigma) f_{\mathbf{k}\sigma}^+ f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \quad (3.4)$$

Зонний спектер стопу ( $A$ ,  $B$ ) локалізує  $f_{\mathbf{r}\sigma\mathbf{L}}$  і має вигляд

$$H^{\text{el}} = \sum_{\mathbf{r}\sigma\mathbf{L}} \Gamma f_{\mathbf{r}\sigma\mathbf{L}}^+ f_{\mathbf{p}\sigma\mathbf{L}}. \quad (3.5)$$

Зв'язок зонних і локальних  $3d$ -електронів описується виразом

$$H^{\text{in}} = \sum \Gamma(L, K_{3d}) h_{\mathbf{r}\mathbf{L}\sigma}^+ f_{\mathbf{p}\sigma} + \dots \quad (3.6)$$

Для розв'язання задачі використовуємо зонно-ковалентний зв'язок:

$$H^{f-\mathbf{L}} = \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^+ (L_{\mathbf{q}\uparrow}^+ L_{\mathbf{t}\downarrow}^+ + L_{\mathbf{q}\uparrow}^- L_{\mathbf{t}\downarrow}^-) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (3.7)$$

в сумі з Гамільтоніянами — зонним  $H^{\text{b}}(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}})$  і ковалентним

$$H^{\text{cov}} = \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{q}} (L_{\mathbf{q}\uparrow}^+ L_{\mathbf{q}\downarrow}^+ + L_{\mathbf{q}\downarrow}^- L_{\mathbf{q}\uparrow}^-). \quad (3.8)$$

Вводимо функції Гріна

$$G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{L}} = \langle\langle \mathbf{L}_{\uparrow\mathbf{k}}^+ | \mathbf{L}_{\downarrow\mathbf{k}}^- \rangle\rangle \quad (3.9)$$

і рівняння нульового порядку

$$(E - \Gamma_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^{\mathbf{L}} - \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{(1)} = 2J_{\text{T}} = 1, \quad (3.10)$$

де функція Гріна першого порядку

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{(1)} = \langle\langle a_{\mathbf{k}}^+ \mathbf{L}_{\downarrow\mathbf{q}}^- a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \mathbf{L}_{\uparrow\mathbf{k}}^- \rangle\rangle. \quad (3.11)$$

Рівняння другого порядку —

$$(E + \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k+q} - \Gamma_t)G_{kq}^{(2)} - \sum_g \gamma_g G^{(2)} = 0, \quad (3.12)$$

де

$$G_{kq}^{(2)} = \lll a_k^+ \mathbf{L}_{\downarrow g}^- \delta_{k+g, g-k} (\mathbf{L}_{\uparrow g}^+ \mathbf{L}_{\downarrow g}^+ + \dots) \big| \mathbf{L}_{\uparrow k}^- \ggg. \quad (3.13)$$

Для функцій Гріна першого порядку одержуємо:

$$G_{kq}^{(1)} \cong (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q)^{-1} \sum_p \gamma_p \bar{n}_p \bar{N}_p^m G_p^L. \quad (3.14)$$

Підставляючи (3.14) в (3.10), маємо

$$G_k^L = 2J_T / (E - E_k), \bar{N}_p^m = \langle L_{p\uparrow}^+ L_{p\downarrow}^- \rangle, \quad (3.15)$$

тобто перенормування елементарного збудження групи Галуа  $\Delta E_k$ :

$$E_k = \Gamma_k + \Delta E_k, \Delta E_k = \sum_q \gamma_q (E - \varepsilon_k + \varepsilon_{k+q} - \Gamma_q)^{-1} \sum_p \gamma_p \bar{n}_p \bar{N}_p^m. \quad (3.16)$$

Для порівняння з експериментом спрощуємо (3.16):

$$\Delta E_k \cong \sum_{q,p} \gamma_q^2 \bar{n}_p \bar{N}_p^m / (E - \Gamma_k + (k_q / m^*)). \quad (3.17)$$

Одержаний доданок до енергії збудження групи Галуа явно залежить від числа ферміонів  $\bar{n}_p$  і температури  $T$  згідно з виразом

$$\bar{N}_p^m \cong \Theta_p [\exp(\beta \Gamma_p) - \xi]^{-1}, \beta = 1 / k_B T. \quad (3.18)$$

Функція

$$L_T = 1 - \sum_q \bar{N}_p^m = 1 - K[\bar{n}_p, T] = 1 - \Delta \bar{L}_T \quad (3.19)$$

визначає відомий (експериментально) [6] відхил орбітального моменту йона групи Fe від 1.

Залежність  $\Delta L_T$  від числа зонних  $3d$ -ферміонів  $\bar{n}_p$  сильно змінюється від Fe до Ni.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Методом боголюбівських функцій Гріна в термінах БЕОС (багатоелектронних операторних співорів) розраховано зв'язок «орбітального скла» із зонними  $3d$ -ферміонами.

2. Зростання ефективної маси  $m^*$  важких електронів виражається через температуру  $T_{\text{seg}}$  сегрегації орбітальних моментів  $L_r$  (тобто

ОГ).

3. Дефекти ( $L < 1$ ) орбітальних моментів  $3d$ -йонів (Co, Ni, ...) виражаються через густину  $3d$ -ферміонів.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 2: 141 (2022).
2. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металофіз. новітні технол.*, **42**, № 9: 1315 (2020).
3. А. А. Смирнов, *Теория сплавов внедрения* (Москва: Наука: 1979).
4. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
5. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1962) (пер. з англ.).
6. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).

### REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 141 (2022) (in Ukrainian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Ukrainian).
3. A. A. Smirnov, *Teoriya Splavov Vnedreniya* [Theory of Interstitial Alloys] (Moskva: Nauka: 1979) (in Russian).
4. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
5. J. M. Ziman, *Elektrony i Fonony* [Electrons and Phonons] (Moskva: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1962) (Russian translation).
6. *Magnetic Properties of Metals* (Ed. H. P. J. Wijn) (Berlin: Springer-Verlag: 1991).