

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

**КАФЕДРА РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ**

Специальность: 011800.62 — радиофизика

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

(Бакалаврская работа)

**Вычисление энергии Маделунга ионов в кристалле**  
 **$\text{LaMnO}_3$**

Работа завершена:

" \_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (В.А.Бубнов)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

К.ф.-м.н., доцент

" \_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (О.А. Аникеенок)

Зав. кафедрой

доктор физ.-мат. наук

" \_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (М.Н. Овчинников)

**Казань — 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Электростатическая энергия ионного кристалла.....	4
2. Общая теория.....	6
3. Вычисления структурных факторов.....	8
4. Вычисления энергии электростатического взаимодействия, приходящейся на одну молекулярную единицу.....	21
5. Заключение.....	25
6. Список литературы.....	26

## Введение

Интерес к исследованию манганитов с общей формулой  $LaMnO_3$  возник в 50-х годах прошлого века. Однако, до сих пор не выработано единообразного подхода для описания свойств манганитов. Наличие в данных соединениях иона  $Mn^{3+}$ , обладающего двухкратно-вырожденным основным состоянием, усложняет физику этих соединений, так как возникает эффект Яна-Теллера, который является причиной формирования кооперативных орбитальных упорядоченных состояний в кристаллах [1]. Эти соединения обладают многообразием физических свойств, что приводит к формированию сложной фазовой диаграммы. Возникают явления колоссального магнитосопротивления (КМС), т.е. сильной зависимости сопротивления от величины наложенного магнитного поля, формированию упорядоченных структур, возникновению структур с магнитными фрустрациями, существованию магнитных и ориентационных фазовых переходов, переходов из металлического, проводящего состояния в диэлектрическое, появлению сегнетоэлектрических свойств.

Область применения манганитов достаточно широка, она предполагает создание высокочувствительных сенсоров – магнитных материалов для записи, считывания и хранения информации. Высокая чувствительность систем с фазовым расслоением к внешним воздействиям: температуре, магнитному полю, оптическому и СВЧ излучению, дает возможность управлять свойствами манганитов и создавать магнитоэлектронные устройства на их основе.

В настоящей работе исследуется дальнедействующее кулоновское взаимодействие в  $LaMnO_3$ . В качестве первого шага всегда вычисляется

энергия в ионном приближении, приходящаяся на одну молекулярную единицу. В отличие от метода Эвальда, в котором вычисляется электростатический потенциал в узле решетки, в настоящей работе вычислялось взаимодействие электрона, находящегося в s-состоянии в узле решетки. В случае достаточно локализованного электрона, все вычисления должны давать те же результаты, что и метод Эвальда. Однако, метод, использованный в данной работе, не требует введения параметров, улучшающих сходимость ряда, отличается чрезвычайной простотой и позволяет производить вычисления, с произвольной степенью точности.

## 1. Электростатическая энергия ионного кристалла.

На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядом  $\pm q$  представляет собой кулоновское притяжение ионов противоположного знака с потенциалом  $+ q^2/r$  и кулоновское отталкивание ионов одного знака. Ионы образуют произвольную кристаллическую структуру в результате очень сильного кулоновского притяжения между ионами противоположного знака, превосходящего кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Это притяжение сходно с отталкиванием (некулоновским) между ионами на малых расстояниях. Отталкивание между ионами с электронными оболочками, характерными для атомов инертных газов, аналогично отталкиванию между атомами инертных газов. Притяжение, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, дает относительно малый вклад в энергию связи ионных кристаллов и составляет всего порядка 1-2% этой энергии, Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия.

Если обозначить энергию кулоновского взаимодействия между ионами  $i$  и  $j$  через  $U_{ij} = \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$ , то полная электростатическая энергия кристалла обычно называемая энергией Маделунга будет иметь следующий вид [2]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}$$

Из этого определения следует, что энергия выделенного иона

$$E_i = \sum_j U_{ij}$$

Следовательно, энергия, приходящаяся на одну молекулярную единицу кристалла будет равна сумме по ионам молекулы

$$E = \frac{1}{2} \sum_i E_i$$

В то же время даже вычисление энергии  $E_i$  представляет собой чрезвычайно сложную задачу, которая обычно решается либо методом Эвальда, [3] либо метод Эвьена, либо прямым суммированием.

Метод Эвальда.

Выражение для потенциала формируем в виде

$$U(\mathbf{r}) = U_1(\mathbf{r}) + U_2(\mathbf{r})$$

Интегральная часть  $U_1(\mathbf{r})$  не содержит внутренних ограничений, что позволяет использовать теорему Крацера-Прима. После выполнения интегрирований получаем

$$U_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi} \sum_h \frac{F(\mathbf{h})}{|\mathbf{h}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{h}|^2}{\mu^2} + 2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}\right) - \left\{ \frac{2\mu q_j}{\sqrt{\pi}} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{b}_j}$$

После интегрирования по  $u$ , потенциал  $U_2(\mathbf{r})$  становится равным

$$U_2(\mathbf{r}) = \sum_i \int \frac{p(\mathbf{r}') \operatorname{erfc}(\mu |\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|) d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|},$$

где введена функция ошибок:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \exp(-u^2) du .$$

## 2.Общая теория

Для вычислений возьмем волновую функцию s-состояния в гауссовом виде из одной экспоненты ( все величины приведены в атомных единицах).

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} a \exp(-\alpha r^2), \quad a=2\left(\frac{8\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Тогда, согласно работе [4]

$$E_j = -\frac{4\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} G_j(\mathbf{g}) \frac{1}{g^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{8\alpha}\right)$$

$$E_0 = -2 \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

Где  $\mathbf{g}$ -вектор обратной решетки

$$G_j(\mathbf{g}) = \cos(\mathbf{g}r_j) F_1(\mathbf{g}) + \sin(\mathbf{g}r_j) F_2(\mathbf{g})$$

$$F_1(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \cos(\mathbf{g}r_p),$$

$$F_2(\mathbf{g}) = \sum_p \mathbf{g}_p \sin(\mathbf{g}r_p)$$



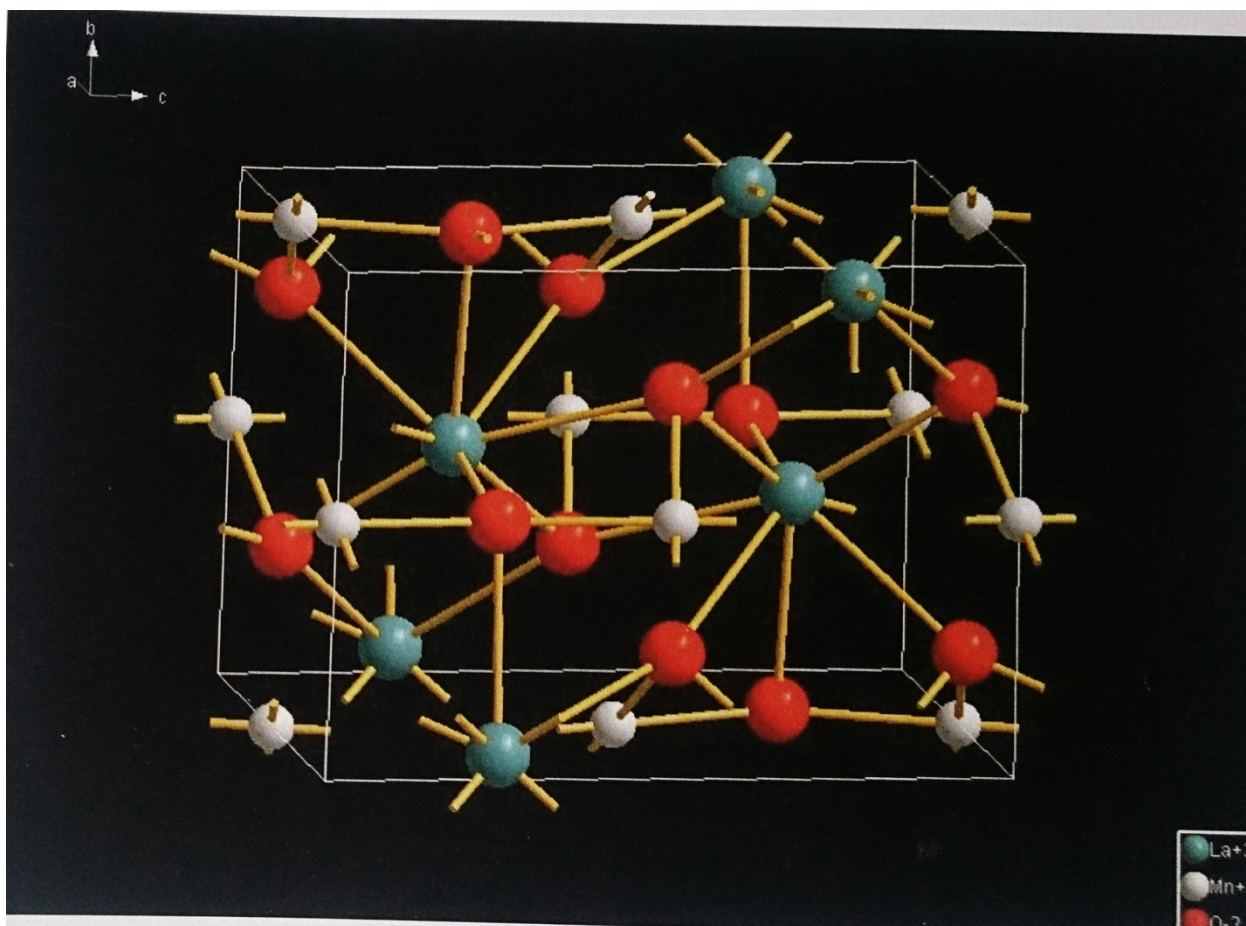
Где  $r_j$  радиус вектор иона элементарной ячейки,  $q_p$  - с радиусом вектором  $r_p$ .  
Функцию  $G_j(\mathbf{g})$  назовем структурным фактором.

Формула  $E_j$  содержит взаимодействие рассматриваемого s- электрона с ионом, находящимся в том же узле. Поэтому для нахождения энергии взаимодействия с окружением из  $E_j$  нужно вычесть это взаимодействие. Обозначим взаимодействие рассматриваемого электрона с окружением  $E_j(s)$ . Тогда

$$E_j(1s) = E_j - q_j E_0$$

### 3. Вычисления структурных факторов

Элементарная ячейка  $\text{LaMnO}_3$ , в кристаллографических обозначениях  $z=4$ , это значит, что в элементарную ячейку входит 4 таких формульных единиц, т.е. элементарная ячейка содержит 20 ионов.



a, b, c-постоянные решетки

Исходя из данных рентгенно-структурного анализа [5], были вычислены радиусы векторы ионов элементарной ячейки для температур 292К (вариант1), 575К (вариант2), 775К (вариант3).

Вариант 1

$$a=5.5367(1), \quad b=5.7473(1), \quad c=7.6929(2)$$

$$La_1$$

$$\mathbf{r}_1 = -0.00781\mathbf{i} + 0.04901\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2 = 0.42548\mathbf{i} + 0.98743\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3 = 0.92548\mathbf{i} + 0.51257\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4 = 0.57452\mathbf{i} + 0.01257\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$$O_1$$

$$\mathbf{r}_1 = 0.07452\mathbf{i} + 0.48743\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2 = 0.42548\mathbf{i} + 0.98743\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3 = 0.92548\mathbf{i} + 0.51257\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4 = 0.57452\mathbf{i} + 0.01257\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$$O_2$$

$$\mathbf{r}_1 = 0.72559\mathbf{i} + 0.30658\mathbf{j} + 0.0384\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2 = 0.77441\mathbf{i} + 0.80658\mathbf{j} + 0.0384\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3=0.77441\mathbf{i}+0.80658\mathbf{j}+0.4616\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4= 0.72559\mathbf{i}+0.30658\mathbf{j}+0.4616\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_5=0.22559\mathbf{i}+0.19342\mathbf{j}+0.5384\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_6=0.27441\mathbf{i}+0.69342\mathbf{j}+0.5384\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_7=0.27441\mathbf{i}+0.69342\mathbf{j}+0.9616\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_8=0.22559\mathbf{i}+0.19342\mathbf{j}+0.9616\mathbf{k};$$

*Mn<sub>1</sub>*

$$\mathbf{r}_1= 0.5\mathbf{i}; \quad \mathbf{r}_2= 0.5\mathbf{i}+0.5\mathbf{k}; \quad \mathbf{r}_3= 0.5\mathbf{j}+0.5\mathbf{k}; \quad \mathbf{r}_4= 0.5\mathbf{j};$$

Вариант 2

$$a= 5.5520(2), \quad b= 5.7269(2), \quad c= 7.7365(2)$$

*La<sub>1</sub>*

$$\mathbf{r}_1= -0.00629\mathbf{i}+0.04431\mathbf{j}+0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2= 0.50629\mathbf{i}+0.54431\mathbf{j}+0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3=0.49371\mathbf{i}+0.45569\mathbf{j}+0.75\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4 = 0.00629\mathbf{i} + 0.01147\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$O_1$

$$\mathbf{r}_1 = 0.07251\mathbf{i} + 0.48853\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2 = 0.42749\mathbf{i} + 0.98853\mathbf{j} + 0.25\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3 = 0.92749\mathbf{i} + 0.51147\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4 = 0.57251\mathbf{i} + 0.01147\mathbf{j} + 0.75\mathbf{k};$$

$O_2$

$$\mathbf{r}_1 = 0.72571\mathbf{i} + 0.30357\mathbf{j} + 0.0378\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_2 = 0.77429\mathbf{i} + 0.98853\mathbf{j} + 0.0378\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_3 = 0.77429\mathbf{i} + 0.80277\mathbf{j} + 0.4622\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_4 = 0.72571\mathbf{i} + 0.30377\mathbf{j} + 0.4622\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_5 = 0.22571\mathbf{i} + 0.19623\mathbf{j} + 0.5378\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_6 = 0.27429\mathbf{i} + 0.69623\mathbf{j} + 0.5378\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_7 = 0.27429\mathbf{i} + 0.69623\mathbf{j} + 0.9622\mathbf{k};$$

$$\mathbf{r}_8 = 0.22571\mathbf{i} + 0.19623\mathbf{j} + 0.9622\mathbf{k};$$

$Mn_1$

$$\mathbf{r}_1 = 0.5\mathbf{i}; \quad \mathbf{r}_2 = 0.5\mathbf{i} + 0.5\mathbf{k}; \quad \mathbf{r}_3 = 0.5\mathbf{j} + 0.5\mathbf{k}; \quad \mathbf{r}_4 = 0.5\mathbf{j};$$

В выражение для структурных факторов  $G_j(\mathbf{g})$  входят косинусы и синусы скалярного произведения векторов обратной решетки на радиусы векторы положений ионов. Ниже приведем полученные выражения для косинусов и синусов

Вариант 1

La

$$\text{Cos}(\mathbf{g}\mathbf{r}_1): \cos[2\pi(-0.00781n_x + 0.04901n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(-0.00781n_x + 0.04901n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{g}\mathbf{r}_2): \cos[2\pi(0.50781n_x + 0.54901n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.50781n_x + 0.54901n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{g}\mathbf{r}_3): \cos[2\pi(0.50781n_x + 0.54901n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.50781n_x + 0.54901n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{g}\mathbf{r}_4): \cos[2\pi(-0.00781n_x + 0.04901n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.99219n_x + 0.54901n_y + 0.25n_z)]$$

O

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{11}): \cos[2\pi(0.07452n_x + 0.048743n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.07452n_x + 0.048743n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{12}): \cos[2\pi(0.42548n_x - 0.01257n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.42548n_x + 0.98743 + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{13}): \cos[2\pi(0.07452n_x + 0.048743n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.07452n_x + 0.048743n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{14}): \cos[2\pi(0.42548n_x - 0.01257n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.42548n_x - 0.01257n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{21}): \cos[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658n_y + 0.0384n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.72559n_x + 0.30658n_y + 0.0384n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{22}): \cos[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + 0.0384n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.77441n_x + 0.80658n_y + 0.0384n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{23}): \cos[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + 0.4616n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.77441n_x + 0.80658n_y + 0.4616n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{24}): \cos[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658n_y + 0.4616n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.72559n_x + 0.30658n_y + 0.4616n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{25}): \cos[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + 0.4616n_z)]$$

$$-\sin\left[2\pi(0.77441n_x + 0.80658n_y + 0.4616n_z)\right]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{26}): \cos\left[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658n_y + 0.4616n_z)\right]$$

$$-\sin\left[2\pi(0.72559n_x + 0.30658n_y + 0.4616n_z)\right]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{27}): \cos\left[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658n_y + 0.0384n_z)\right]$$

$$-\sin\left[2\pi(0.72559n_x + 0.30658n_y + 0.0384n_z)\right]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{28}): \cos\left[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + 0.0384n_z)\right]$$

$$-\sin\left[2\pi(0.77441n_x + 0.80658n_y + 0.0384n_z)\right]$$

$$\text{Mn}_1 : \cos \pi n_x$$

$$\sin \pi n_x$$

$$\text{Mn}_2 : \cos \pi (n_x + n_z)$$

$$\sin \pi (n_x + n_z)$$

$$\text{Mn}_3 : \cos \pi (n_y + n_z)$$

$$\sin \pi (n_y + n_z)$$

$$\text{Mn}_4 : \cos \pi n_y$$

$$\sin \pi n_y$$

Вариант 2

La

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_1): \cos\left[2\pi(-0.00629n_x + 0.04431n_y + 0.25n_z)\right]$$

$$\sin\left[2\pi(-0.00629n_x + 0.04431n_y + 0.25n_z)\right]$$



$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_2): \cos[2\pi(0.50629n_x + 0.54431n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.50629n_x + 0.54431n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_3): \cos[2\pi(0.50629n_x + 0.54431n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.50629n_x + 0.54431n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_4): \cos[2\pi(-0.00629n_x + 0.04431n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(-0.00629n_x + 0.04431n_y + 0.25n_z)]$$

O

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{11}): \cos[2\pi(0.07251n_x + 0.048853n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.07251n_x + 0.048853n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{12}): \cos[2\pi(0.42749n_x - 0.01147n_y + 0.25n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.42749n_x - 0.98853n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{13}): \cos[2\pi(0.07251n_x + 0.048853n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.42749n_x - 0.98853n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{14}): \cos[2\pi(0.42749n_x - 0.01147n_y + 0.25n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.42749n_x - 0.98853n_y + 0.25n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{21}): \cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377n_y + 0.0378n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.72571n_x + 0.30377n_y + 0.0378n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{22}): \cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + 0.0378n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.77429n_x + 0.80377n_y + 0.378n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{23}): \cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.77429n_x + 0.80377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{24}): \cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\sin[2\pi(0.72571n_x + 0.30377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{25}): \cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + 0.4622n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.77429n_x + 0.80377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{26}): \cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.72571n_x + 0.30377n_y + 0.4622n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{27}): \cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377n_y + 0.0378n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.72571n_x + 0.30377n_y + 0.0378n_z)]$$

$$\text{Cos}(\mathbf{gr}_{28}): \cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + 0.0378n_z)]$$

$$-\sin[2\pi(0.77429n_x + 0.80377n_y + 0.378n_z)]$$

$$\text{Mn}_1: \cos \pi n_x$$

$$\sin \pi n_x$$

$$\text{Mn}_2: \cos \pi(n_x + n_z)$$

$$\sin \pi(n_x + n_z)$$

$$\text{Mn}_3: \cos \pi(n_y + n_z)$$

$$\sin \pi(n_y + n_z)$$

$$Mn_4 : \cos \pi n_y$$

$$\sin \pi n_y$$

Перейдем к вычислению функций  $F_j$ , входящих в структурный фактор. Для этого удобно сгруппировать слагаемые выражения  $F_j$  из соображения симметрии.

Вариант 1

$$\begin{aligned} (La_1 + La_2) + (La_4 + La_3) &= 2\{\cos[2\pi(-0.00781n_x + 0.04901n_y + \\ & 0.25n_z)] + \\ & + \cos[2\pi(0.50781n_x + 0.54901n_y + \\ & 0.25n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.59802n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.51562n_x + \frac{n_y}{2}\right)\right] \\ (O_{11} + O_{12}) + (O_{13} + O_{14}) &= 2\{\cos[2\pi(0.07452n_x + 0.048743n_y + \\ & 0.25n_z)] + \\ & + \cos[2\pi(0.42548n_x - 0.01257n_y + \\ & 0.25n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.47486n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.35096n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \\ (O_{22} + O_{21}) + (O_{28} + O_{27}) &= 2\{\cos[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + \\ & 0.384n_z)] + \\ & + \cos[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658 + \end{aligned}$$

$$0.0384n_z)]\}=4\cos\left[\pi\left(0.11316n_y + +0.0768n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.04882n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right]$$

$$(O_{23} + O_{24}) + (O_{25} + O_{26}) = 2\{\cos[2\pi(-0.22559n_x - 0.19342n_y + 0.4616n_z)] +$$

$$+\cos[2\pi(-0.27441n_x + 0.30658 +$$

$$0.4616n_z)]\}=4\cos\left[\pi\left(0.11316n_y + +0.9232n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.04882n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right]$$

$$Mn_1 + Mn_2 + Mn_3 + Mn_4 = \cos\pi n_x + \cos\pi(n_x + n_z) + \cos\pi(n_y + n_z) + \cos\pi n_y = (-1)^{n_x} + (-1)^{n_x + n_z} + (-1)^{n_y + n_z} + (-1)^{n_y} = [1 + (-1)^{n_z} | (-1)^{n_x} + (-1)^{n_y}]$$

$$(O_{22} + O_{21}) + (O_{28} + O_{27}) + (O_{23} + O_{24}) + (O_{25} + O_{26}) = 4 \cos\left[\pi\left(0.04882n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \left\{ \cos\left[\pi\left(0.11316n_y + +0.0768n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right] + \cos\left[\pi\left(0.11316n_y + +0.9232n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right] \right\} = 8 \cos\left[\pi\left(0.04882n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \cos\left[\pi\left(0.11316n_y + \frac{n_z - n_x}{2}\right)\right] \cos[0.4232\pi n_z]$$

Вариант 2

$$(La_1 + La_2) + (La_4 + La_3) = 2\{\cos[2\pi(-0.00629n_x + 0.04431n_y + 0.25n_z)] +$$

$$\begin{aligned}
& +\cos[2\pi(0.50629n_x + 0.54431n_y + \\
& 0.25n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.58862n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.51258n_x + \frac{n_y}{2}\right)\right] \\
(O_{11} + O_{12}) + (O_{13} + O_{14}) &= 2\{\cos[2\pi(0.07251n_x + 0.048853n_y + \\
& 0.25n_z)] + \\
& +\cos[2\pi(0.42749n_x - 0.01147n_y + \\
& 0.25n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.47706n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.35498n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \\
(O_{22} + O_{21}) + (O_{28} + O_{27}) &= 2\{\cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + \\
& 0.0378n_z)] + \\
& +\cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377 + 0.0378n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.10754n_y + \right. \right. \\
& \left. \left. +0.0756n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.04858n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \\
(O_{23} + O_{24}) + (O_{25} + O_{26}) &= 2\{\cos[2\pi(-0.22571n_x - 0.19623n_y + \\
& 0.4622n_z)] + \\
& +\cos[2\pi(-0.27429n_x + 0.30377 + \\
& 0.4622n_z)]\} = 4\cos\left[\pi\left(0.10754n_y + +0.9244n_z - \right. \right. \\
& \left. \left. \frac{n_x}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.04858n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \\
Mn_1 + Mn_2 + Mn_3 + Mn_4 &= \cos\pi n_x + \cos\pi(n_x + n_z) + \cos\pi(n_y + \\
& n_z) + \cos\pi n_y = (-1)^{n_x} + (-1)^{n_x+n_z} + (-1)^{n_y+n_z} + (-1)^{n_y} = [1 + \\
& (-1)^{n_z} | (-1)^{n_x} + (-1)^{n_y}] \\
(O_{22} + O_{21}) + (O_{28} + O_{27}) + (O_{23} + O_{24}) + (O_{25} + O_{26}) &= 4 \\
\cos\left[\pi\left(0.04858n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \{ \cos\left[\pi\left(0.10754n_y + +0.0756n_z - \frac{n_x}{2}\right)\right] +
\end{aligned}$$

$$\cos \left[ \pi \left( 0.10754n_y + 0.9244n_z - \frac{n_x}{2} \right) \right] = 8 \cos \left[ \pi \left( 0.04858n_x - \frac{n_y}{2} \right) \right] \\ \cos \left[ \pi \left( 0.10754n_y + \frac{n_z - n_x}{2} \right) \right] \cos [0.4244\pi n_z]$$

И подставляя полученные выше выражения в  $F_j$ , получим

$$F_1 = \sum_p q_p \cos(\mathbf{g}, \mathbf{r}_p)$$

$$F_2 = \sum_p q_p \sin(\mathbf{g}, \mathbf{r}_p)$$

$$F_2 = 0$$

Вариант 1

$$F_1 = 12 \cos \left[ \pi \left( 0.59802n_y + \frac{n_x + n_z}{2} \right) \right] \cos \left[ \pi \left( 0.51562n_x + \frac{n_y}{2} \right) \right] - \\ - 8 \cos \left[ \pi \left( 0.47486n_y + \frac{n_x + n_z}{2} \right) \right] \cos \left[ \pi \left( 0.35096n_x - \frac{n_y}{2} \right) \right] - \\ - 16 \cos \left[ \pi \left( 0.04882n_x - \frac{n_y}{2} \right) \right] \\ \cos \left[ \pi \left( 0.11316n_y + \frac{n_z - n_x}{2} \right) \right] \cos [0.4232\pi n_z] + 3[1 + \\ (-1)^{n_z}][(-1)^{n_x} + (-1)^{n_y}]$$

Вариант 2

$$\begin{aligned}
F_1 = & 12 \cos\left[\pi\left(0.58862n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.51258n_x + \frac{n_y}{2}\right)\right] - \\
& -8 \cos\left[\pi\left(0.47706n_y + \frac{n_x+n_z}{2}\right)\right]\cos\left[\pi\left(0.35498n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] - \\
& -16 \cos\left[\pi\left(0.04858n_x - \frac{n_y}{2}\right)\right] \\
& \cos\left[\pi\left(0.10754n_y + \frac{n_z-n_x}{2}\right)\right]\cos[0.4244\pi n_z] + 3[1 + \\
& (-1)^{n_z}][(-1)^{n_x} + (-1)^{n_y}]
\end{aligned}$$

4. Вычисления энергии электростатического взаимодействия, приходящейся на одну молекулярную единицу

Вычислим энергию  $E_j$

Вариант 1.

$$La_1, La_2, La_3, La_4: E_{La} = -5.73257616348828$$

$$O_{11}, O_{12}, O_{13}, O_{14}: E_{O1} = 3.68689110512869$$

$$O_{21}, O_{22}, O_{23}, O_{24}, O_{25}, O_{26}, O_{27}, O_{28}: E_{O2} = 3.69732657874026$$

$$Mn_1, Mn_2, Mn_3, Mn_4: E_{Mn} = -5.42568083617428$$

Вариант 2.

$$La_1, La_2, La_3, La_4: E_{La} = -5.73641812725757$$

$$O_{11}, O_{12}, O_{13}, O_{14}: E_{O1} = 3.69055128020096$$

$$O_{21}, O_{22}, O_{23}, O_{24}, O_{25}, O_{26}, O_{27}, O_{28}: E_{O2} = 3.699886839975772$$

$$Mn_1, Mn_2, Mn_3, Mn_4: E_{Mn} = -5.42626736638200$$

Вариант 3.



$$La_1, La_2, La_3, La_4: E_{La} = -5.74197327517858$$

$$O_{11}, O_{12}, O_{13}, O_{14}: E_{O1} = 3.70234530783867$$

$$O_{21}, O_{22}, O_{23}, O_{24}, O_{25}, O_{26}, O_{27}, O_{28}: E_{O2} = 3.70249925380126$$

$$Mn_1, Mn_2, Mn_3, Mn_4: E_{Mn} = -5.42442532816706$$

$$\text{Вычислим } E_0 \text{ для } \alpha=2, E_0 = -2.25675833419102$$

Подставляя полученные значения в формулу

$$E_j(s) = E_j - q_j E_0,$$

Найдем энергию взаимодействия рассматриваемого электрона с бесконечной кристаллической решеткой.

Вариант 1.

$$E_{La}(s) = 1.03769883908478$$

$$E_{O1}(s) = -0.82662556325335$$

$$E_{O2}(s) = -0.81619008964178$$

$$E_{Mn}(s) = 1.34459416639879$$

Вариант 2.

$$E_{La}(s)=1.03385687531549$$

$$E_{O1}(s)=-0.82296538818108$$

$$E_{O2}(s)=-0.81364826862432$$

$$E_{Mn}(s)=1.34400763619106$$

Вариант 3.

$$E_{La}(s)=1.02830172739449$$

$$E_{O1}(s)=-0.81117136054337$$

$$E_{O2}(s)=-0.81101741458078$$

$$E_{Mn}(s)=1.34584967440601$$

Используя полученные значения  $E_j(s)$ , найдем энергию электростатического взаимодействия, приходящуюся на одну молекулярную единицу  $E_\mu$ .

$$E_\mu = -\frac{1}{8} \sum_j q_j E_j(s) = -\frac{1}{2} [q_{La} E_{La}(s) + q_{O1} E_{O1}(s) + 2q_{O2} E_{O2}(s) + q_{Mn} E_{Mn}(s)]$$

Вариант 1

$$E_{1\mu} = -6.03244525076226 \text{ a.u.}$$

Вариант 2

$$E1_{\mu} = -6.017058692689545 \text{ a.u.}$$

Вариант 3

$$E1_{\mu} = -5.994433292405681 \text{ a.u.}$$

Вычислим разности энергии, приходящейся на одну молекулярную единицу для температур 292К ( вариант 1), 575К ( вариант 2), 775К (вариант3).

$$\Delta_{32} = E3_{\mu} - E2_{\mu} = 0.022625400283864394 \text{ a. .u} \approx 0.616 \text{ e V} \approx 4966 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta_{21} = E2_{\mu} - E1_{\mu} = 0.015386558072719936 \text{ a. .u} \approx 0.419 \text{ e V} \approx 3377 \text{ см}^{-1}$$

## Заключение.

Показано преимущество предлагаемого метода в сравнении с имеющимися в литературе, т.е. методом Эвальда и тем более с прямыми методами.

Вычислены энергии Маделунга ионов элементарной ячейки  $LaMnO_3$  и энергии, приходящиеся на одну молекулярную единицу для температур 292К, 575К, 775К. Полученные разности энергии сопоставимы по порядку величины с энергией Яна-Теллера, равной  $2400 \text{ см}^{-1}$  [6] и которая считается ответственной за понижение энергии кристалла. Наши оценки показывают, что в понижении энергии кристалла заметную роль играет дальнедействующее кулоновское взаимодействие, которое необходимо учитывать при вычислениях. Полученные нами значения являются тестовыми и в дальнейшем необходимо вычисление взаимодействия орбиталей ионов с бесконечной кристаллической решеткой.

## Литература

[1] M. Tovar, G. Alejandro

Phys. Rev. B, V 60, N. 14, p. 1099

[2] Маделунг О. Теория твердого тела / О.Маделунг.- М.:Наука, 1980.- 416 с.

[3] Ewald, P.P. // Ann.der Physik – 1921- V.64- N.3.- P.253-287.

[4] Anikeenok O.A., Magn.Resonance in Solids. EJ.- 2011.- V.13.-N.2.- P.27-35.

[5] E.Radzhabov, A.Nepomnyaschikh. Solid State Communications.- 2008.- V.146.- N.9. P. 376-379.

[6] A.Trokiner A., S. Verkhovskii, A. Gerashenko. Phys.Rev.B.- 2013.- V.87.- N.12- P.125142(1-6).

