

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУКРАТНО ВЫРОЖДЕННЫХ ЦЕНТРОВ ЧЕРЕЗ ПОЛЕ ДЕФОРМАЦИЙ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ С МАЛОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

*К. В. Васин*<sup>\*</sup>, *М. В. Еремич*<sup>\*\*</sup>

*Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета  
420111, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.,

после переработки 28 июня 2019 г.

Принята к публикации 3 июля 2019 г.

Получены аналитические выражения для взаимодействия двукратно вырожденных состояний ионов через поле деформаций в кубических кристаллах с малой анизотропией. Расположение взаимодействующих пар может быть произвольным. Проведен расчет энергии кооперативного орбитального упорядочения состояний ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  с учетом локального ян-теллеровского и квадруполь-квадрупольного взаимодействий. Найдено, что основной вклад в кооперативный эффект Яна–Теллера вносит взаимодействие через поле деформаций. Оцененная критическая температура фазового перехода по порядку величины соответствует экспериментальным данным.

DOI: 10.1134/S0044451019120095

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания взаимодействия орбитально-вырожденных состояний ионов в кристаллах является актуальной. Кристаллы, содержащие так называемые ян-теллеровские центры, обладают множеством структурных и магнитных фазовых переходов [1, 2]. Это связано с тем, что в таких кристаллах, как правило, имеется ряд взаимодействий примерно одного порядка величины: орбитально-зависимые обменные, квадруполь-квадрупольное, локальное ян-теллеровское [3] и взаимодействие через поле фононов [4–6].

Большое внимание в современных исследованиях продолжают привлекать кристаллы типа перовскита с двукратно вырожденными основными состояниями ионов:  $\text{KCuF}_3$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{KCrF}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ , где ян-теллеровские ионы занимают позиции с октаэдрической координацией. Получены экспериментальные доказательства о переходе орбитального упорядочения в состояние орбитальной жидкости при высоких температурах в  $\text{LaMnO}_3$  [7, 8]. Повышенное внимание в последние годы при-

влекли также кристаллы со структурой шпинели  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ , где двукратно вырожденные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в позициях с тетраэдрической координацией. Обнаружилось, что эти соединения являются мультиферроиками [9–11]. Будучи ферромагнетиками, они сулят хорошие перспективы в практических применениях, так как в отличие от других мультиферроиков, они уже спонтанно намагничены. Замечено, что магнитоэлектрические свойства их проявляются только в орбитально-упорядоченных фазах.

Взаимодействия примесных центров произвольной природы, а также сферически-симметричных частиц в кубической среде через колебания решетки с учетом анизотропии были описаны в работах [12–16] в приближении теории упругости. Такой подход к описанию согласуется с предельным случаем квантовой теории [4, 5]. Обмен акустическими фононами на уровне операторов оказывается эквивалентным взаимодействию через упругие деформации среды. В работе [12] получены точные выражения для случая, когда взаимодействующие центры с двукратным вырождением расположены вдоль осей четвертого порядка<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> В формулах (19а) и (19с) допущены опечатки. Вместо  $+b$  перед последней круглой скобкой в (19а) должно быть  $(-b)$ , а в (19с) вместо  $-6$  должно стоять  $+6$ .

\* E-mail: KVVasin@stud.kpfu.ru

\*\* E-mail: Mikhail.Eremin@kpfu.ru

Ранее исследовались случаи простых кубических решеток и, как правило, учитывалось взаимодействие только с ближайшим окружением. Как известно [17], взаимодействие через поле деформаций довольно далекодействующее, оно обратно пропорционально кубу расстояния между частицами. В этой связи такого приближения при анализе кооперативного упорядочения орбитальных состояний в реальных сложных соединениях, например в шпинелях, оказывается недостаточно.

В данной работе будут получены формулы для расчета энергии взаимодействия двух центров с двукратным вырождением при произвольном расположении в кубической среде со слабой анизотропией. В качестве приложения мы рассмотрим кооперативное орбитальное упорядочение состояний  $Fe^{2+}$  в кристалле  $FeCr_2O_4$ .

Вообще говоря, орбитальное упорядочение в кристаллах со структурой шпинели обсуждалось ранее. Так, в работе [16] рассмотрено упорядочение орбитально-вырожденных ионов, занимающих позиции с октаэдрической координацией. В  $FeCr_2O_4$  орбитально-вырожденные состояния ионов железа занимают позиции в тетраэдрах, образованных ионами кислорода, а октаэдрически координированные ионы Cr находятся в орбитально-невырожденных состояниях.

## 2. ОПЕРАТОР СВЯЗИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ С ПОЛЕМ ДЕФОРМАЦИЙ

Взаимодействие локализованных электронов через акустические колебания решетки можно рассчитать по теории упругости [12].

В общем случае, энергия взаимодействия двух частиц произвольной природы через поле деформаций определяется по формуле [17]

$$H^{ij} = \sigma_{\alpha\beta}^i \sigma_{\gamma\eta}^j \nabla_{\beta}^i \nabla_{\eta}^j G_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (1)$$

где  $G_{\alpha\delta}$  — тензор Грина — решение основного уравнения теории упругости [18]. В отсутствие локальных вращений компоненты тензора  $\sigma_{\alpha\beta}$  симметричны. Взаимодействие  $i$ -й частицы со средой записывают в виде

$$H^i = \sigma_{\alpha\beta}^i e_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

где  $e_{\alpha\beta}$  — компоненты тензора деформации. Для центров в состоянии орбитального дублета оператор взаимодействия (2) обычно представляют в виде [3]

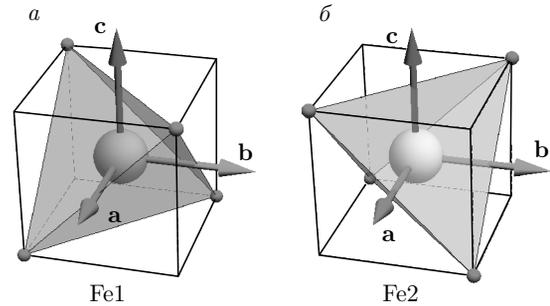


Рис. 1. Два типа тетраэдрически координированных позиций — Fe1 и Fe2 в шпинели  $FeCr_2O_4$ . В вершинах тетраэдра находятся ионы кислорода. Векторы  $a, b, c$  направлены вдоль кристаллографических осей

$$\hat{H}^i = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_{\theta}^i (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{\sigma}_{\varepsilon}^i (e_{xx} - e_{yy}) + \hat{\sigma}_a^i (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}). \quad (3)$$

В соединении  $FeCr_2O_4$  имеются два типа центров Fe, тетраэдрически координированных ионами кислорода. Фрагменты Fe1 и Fe2 развернуты относительно друг друга на 90 градусов вокруг оси  $c$  кристалла, как это поясняется на рис. 1. В формуле (3) считается, что локальные оси координат сонаправлены с кристаллографическими, как для Fe1. Компоненты  $\hat{\sigma}_{\theta}, \hat{\sigma}_{\varepsilon}, \hat{\sigma}_a$  выражаются через эффективные операторы [3]

$$U_a = |\theta\rangle\langle\theta| + |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon|, \quad U_{\theta} = |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon| - |\theta\rangle\langle\theta|,$$

$$U_{\varepsilon} = |\theta\rangle\langle\varepsilon| + |\varepsilon\rangle\langle\theta|$$

в пространстве орбитального дублета  $|\theta\rangle$  и  $|\varepsilon\rangle$ .

При тетраэдрическом окружении<sup>2)</sup> для операторов  $\hat{\sigma}_{\theta}, \hat{\sigma}_{\varepsilon}$  справедливы соотношения

$$\hat{\sigma}_a = \frac{2}{3} RV_a U_a, \quad \hat{\sigma}_{\theta} = \frac{2\sqrt{2}}{3} RV U_{\theta}, \quad (4)$$

$$\hat{\sigma}_{\varepsilon} = \frac{2\sqrt{2}}{3} RV U_{\varepsilon}.$$

В (4)  $R$  — расстояние от иона Fe до иона кислорода,  $V, V_a$  — постоянные электрон-решетчатой связи [3], связанные с внутренними параметрами теории кристаллического поля  $a^{(2)}$  и  $a^{(4)}$  соотношениями

$$V_a = \frac{2}{9} \frac{\partial a^{(4)}}{\partial R}, \quad V = \frac{4\sqrt{2}}{63} \frac{1}{R} (5a^{(4)} - 9a^{(2)}). \quad (5)$$

<sup>2)</sup> Формулы для октаэдрического окружения приведены в работе [3].

В модели обменных зарядов [19] величины  $a^{(2)}$  и  $a^{(4)}$  оцениваются по формулам

$$a^{(2)} = \frac{\langle r^2 \rangle e^2 |Z|}{R^3} + \frac{e^2 G}{R} (S_s^2 + S_\sigma^2 + S_\pi^2), \quad (6)$$

$$a^{(4)} = \frac{\langle r^4 \rangle e^2 |Z|}{R^5} + \frac{9e^2 G}{5R} \left( S_s^2 + S_\sigma^2 - \frac{4}{3} S_\pi^2 \right). \quad (7)$$

В формулах (6), (7) эффективный заряд иона кислорода  $Z = -2$ . Первые слагаемые соответствуют кулоновскому взаимодействию, вторые — обменному.  $S_\pi, S_\sigma, S_s$  — интегралы перекрывания  $3d$ -состояний с  $2p$ - и  $2s$ -оболочками кислорода, определенные в локальной системе координат с осью  $z$  вдоль пары Fe–O. Параметр  $G$  имеет смысл полусуммы эффективных зарядов остовов ионов Fe и O [20].

Средние значения  $\langle r^2 \rangle, \langle r^4 \rangle$  и интегралы перекрывания рассчитывались на хартри-фоковских функциях для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , приведенных в работах [21, 22], а параметр  $G \approx 4.3$  уточнялся по величине расщепления основного термина иона  $\text{Fe}^{2+}$  в неискаженном тетраэдре  $\Delta = \frac{20}{27} a^{(4)}$ , которая по оценке [23] составляет около  $4000 \text{ см}^{-1}$ .

В результате мы получили  $a^{(2)} \approx 1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $a^{(4)} \approx 5500 \text{ см}^{-1}$  и  $V \approx -5000 \text{ см}^{-1}/\text{Å}$ .

Можно заметить в (5), что параметр электрон-решетчатой связи  $V$  определяется разностью больших величин. В этой связи была проведена дополнительная оценка с привлечением полуэмпирических данных о параметрах ян-теллеровской связи для тетраэдрических комплексов [24]  $[\text{MnO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CrO}_4]^{3-}$ . Согласно [24] для оксидов отношение  $a^{(4)}/a^{(2)} \approx 1.4$ , что при  $\Delta \approx 4000 \text{ см}^{-1}$  приводит к значению  $V \approx -3500 \text{ см}^{-1}/\text{Å}$ .

### 3. ОПЕРАТОР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУКРАТНО ВЫРОЖДЕННЫХ ЦЕНТРОВ

Для вывода оператора взаимодействия центров (1) необходимо решить основное уравнение для тензора Грина  $G_{\alpha\beta}$  [17]

$$\frac{\partial^2 G_{mn}(\mathbf{r})}{\partial X_j \partial X_l} \lambda_{ijml} + \delta_{in} \delta(\mathbf{r}) = 0 \quad (8)$$

с упругими постоянными вида

$$\lambda_{ijkl} = a \delta_{ij} \delta_{kl} + b (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) + d \delta_{ijkl}. \quad (9)$$

Аналитические выражения для компонент  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  как функций декартовых координат для кубических сред со слабой анизотропией известны [13–15]. Однако прямое вычисление по формулам

(1), (8) приводит к довольно громоздким выражениям. Более эффективным оказывается метод расчета с использованием фурье-преобразования

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int G_{\alpha\beta}(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} dp^3 \quad (10)$$

и применением формулы разложения по сферическим функциям

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(pr) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_r, \phi_r), \quad (11)$$

где  $j_l(pr)$  — сферические функции Бесселя. В процессе расчета по формуле (1) или (8) операции дифференцирования по координатам частиц выполняются под знаком интеграла (10), а при последующем интегрировании используется соотношение ортогональности сферических функций  $Y_{lm}$ .

Случай сферически-симметричных частиц был рассмотрен в работе [15]. В данной работе получено аналитическое выражение для оператора взаимодействия ионов с двукратно вырожденными орбитальными состояниями. Таким образом, учитываются как анизотропия кубической среды, так и анизотропия взаимодействия двукратно вырожденного центра со средой. В системе координат с осями  $x, y, z$ , ориентированными вдоль осей четвертого порядка кубической среды, оно имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{df}^{ij} = & \frac{3}{16\pi r^3} \left[ V_{ES}^2 U_\theta^i U_\theta^j \Phi_{\theta\theta}(\hat{\mathbf{r}}) + \right. \\ & + V_{ES}^2 (U_\theta^i U_\varepsilon^j + U_\varepsilon^i U_\theta^j) \Phi_{\theta\varepsilon}(\hat{\mathbf{r}}) + V_{ES}^2 U_\varepsilon^i U_\varepsilon^j \Phi_{\varepsilon\varepsilon}(\hat{\mathbf{r}}) + \\ & + V_{ES} V_{AS} (U_\theta^i U_a^j + U_a^i U_\theta^j) \Phi_{\theta a}(\hat{\mathbf{r}}) + \\ & + V_{ES} V_{AS} (U_\varepsilon^i U_a^j + U_a^i U_\varepsilon^j) \Phi_{\varepsilon a}(\hat{\mathbf{r}}) + \\ & \left. + V_{AS}^2 U_a^i U_a^j \Phi_{aa}(\hat{\mathbf{r}}) \right], \quad (12) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  и  $V_{ES} = 2\sqrt{2}RV/3$ ,  $V_{AS} = 2RV_a/3$  для тетраэдрически координированных ионов (4). Общий вид оператора (12) такой же, как и в ранней работе для случая изотропной среды [4]. Новыми являются аналитические формулы для функций  $\Phi$ :

$$\begin{aligned} \Phi_{\theta\theta} = & \frac{A_2 P_{2,0}}{77} + \frac{(12A_1 + 7B_1)P_{4,0} + \sqrt{70}B_1 P_{4,4}}{2002} + \\ & + \frac{((C_3 + 6C_2)P_{6,0} - \sqrt{14}(2C_1 + C_2)P_{6,4})}{22} + \\ & + \frac{3C_1}{286} \left( 98P_{8,0} + 3\sqrt{154}P_{8,4} \right), \quad (13) \end{aligned}$$

$$\Phi_{\theta\varepsilon} = -\frac{\sqrt{2}A_2P_{2,2}}{77} + \frac{\sqrt{30}A_1P_{4,2}}{1001} - \frac{\sqrt{7}C_2}{44} \times + \sqrt{\frac{2}{35}} \frac{(-5B_1 + 96C_1 + 39C_2)P_{4,4}}{143} +$$

$$\times \left( \sqrt{5}P_{6,2} + \sqrt{11}P_{6,6} \right) + + \frac{1}{22}(-C_1 + C_2) \left( 7P_{6,0} + \sqrt{14}P_{6,4} \right), \quad (16)$$

$$+ \frac{3C_1(15\sqrt{105}P_{8,2} + 7\sqrt{143}P_{8,6})}{572}, \quad (14)$$

$$\Phi_{\varepsilon\varepsilon} = -\frac{A_2P_{2,0}}{77} + = -\frac{2\sqrt{2}(5A_1 - 65A_2 - 5B_1 + 157C_2 + 118C_3)P_{2,2}}{5005} -$$

$$+ \frac{(2A_1 + 7B_1)P_{4,0} + \sqrt{70}(2A_1 + B_1)P_{4,4}}{2002} - - \sqrt{\frac{6}{5}} \frac{2(5B_1 - 87C_2 - 48C_3)P_{4,2}}{1001} + \quad (17)$$

$$- \frac{1}{11} \left( (C_1 - C_3)P_{6,0} + \sqrt{14}(C_1 + C_2)P_{6,4} \right) + + \frac{\sqrt{7}(-C_1 + C_2)}{22} \left( \sqrt{5}P_{6,2} + \sqrt{11}P_{6,6} \right),$$

$$+ \frac{3C_1}{572} \left( 35P_{8,0} + 8\sqrt{154}P_{8,4} + 7\sqrt{1430}P_{8,8} \right), \quad (15)$$

$$\Phi_{aa} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} B_2 \left( P_{4,4} + \sqrt{\frac{7}{10}} P_{4,0} \right),$$

$$\Phi_{\theta a} = -\frac{2(5A_1 - 65A_2 - 5B_1 + 236C_1 + 39C_2)P_{2,0}}{5005} +$$

$$+ \frac{(5B_1 - 96C_1 - 39C_2)P_{4,0}}{1001} +$$

где  $P_{l,m} = (C_m^l + C_m^{l*})$  — комбинация сферических тензорных компонент  $C_m^l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}$  [25], зависящих от углов, которые определяют ориентацию пары центров относительно кристаллографической системы координат,

$$A_1 = \frac{3a^2(143b - 70d) + 9ab(143b - 90d) + b^2(858b - 457d)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (18)$$

$$A_2 = \frac{a^2(33b - 14d) + 8ab(22b - 9d) + 4b^2(55b - 31d)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad B_1 = \frac{d(27a^2 + 132ab + 248b^2)}{b^2(a + 2b)^2}, \quad (19)$$

$$B_2 = \frac{3d}{(a+2b)^2}, \quad C_1 = \frac{d(a+b)^2}{b^2(a+2b)^2}, \quad (20)$$

$$C_2 = \frac{d(a+6b)(a+b)}{b^2(a+2b)^2}, \quad C_3 = \frac{d(a+b)(a-4b)}{b^2(a+2b)^2}.$$

Величины  $a, b, d$  связаны с упругими постоянными соотношениями [18]  $a = C_{12}, b = C_{44}, d = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ .

В процессе вывода выражений для  $\Phi$  предполагалось, что параметр анизотропии среды  $d < a, b$ . В частных случаях, когда ось пары совпадает с одной из кристаллографических осей, формулы (13)–(17) совпадают с теми, которые получаются из общих выражений в работе [12].

Оператор взаимодействия орбитальных дублетов, полученный в работе [16], содержит только одно слагаемое. Для пар, расположенных по оси четвертого порядка, оно пропорционально произведению операторов  $U_\theta \times U_\theta$ . В нашей формуле (12) он соответствует первому слагаемому. Коэффициент  $\Phi_{\theta\theta}$  в [16] положителен, это приводит к тому, что взаимодействие через поле деформаций способствует

упорядочению орбиталей типа антиферромагнитного (антиферродисторсия). В нашем случае в общей формуле результат зависит как от соотношения между упругими постоянными среды, так и от знака параметра анизотропии  $d$ . На рис. 2, 3 мы привели угловую зависимость коэффициентов  $\Phi_{\theta\theta}, \Phi_{\varepsilon\varepsilon}$  для разных знаков относительного параметра анизотропии  $w = d/(a + 2b)$ .

Сравнивая (12) с формулами, приведенными в работе [16], можно сказать, что в физическом смысле они различаются примерно так же, как оператор модели Изинга отличается от спинового оператора модели Гейзенберга. Основное состояние пары спинов в модели Гейзенберга, в отличие от первой, содержит перепутанные состояния, что, как известно, важно для реализации состояния спиновой жидкости. В этом контексте ясно, что общее выражение для оператора (12) может быть основой для рассмотрения реальных фазовых переходов с орбитальным упорядочением, включая состояния орбитальной жидкости.

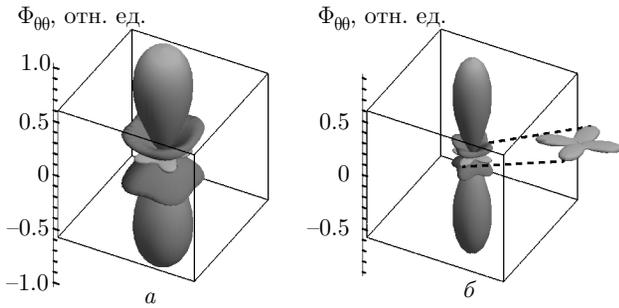


Рис. 2. (В цвете онлайн) Угловая зависимость функции  $\Phi_{\theta\theta}$  относительно осей четвертого порядка в относительных единицах. Области положительных и отрицательных значений отмечены соответственно красным и синим (темным):  $a - w = -0.145$ , как в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $b - w = 0.145$

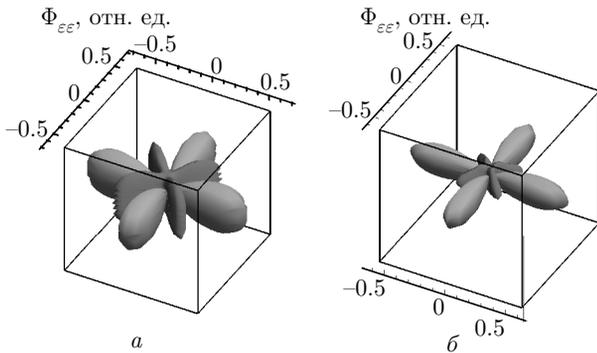


Рис. 3. Угловая зависимость функции  $\Phi_{\epsilon\epsilon}$  относительно осей четвертого порядка:  $a - w = -0.145$ , как в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $b - w = 0.145$

#### 4. КООПЕРАТИВНОЕ ОРБИТАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Структурный фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную наблюдается в интервале температур 135–141 К [27,28]. При этом дублет  $\text{Fe}^{2+}$  расщепляется. В качестве основного для всех ионов оказывается состояние  $|^5E, \theta\rangle$  [28].

Структура ячейки  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в кубической фазе изображена на рис. 4.

Между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  существует также электрическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие. В пространстве орбитального дублета его оператор имеет ту же форму, что и (12):

$$\hat{H}_{qq}^{ij} = \frac{12}{49} \frac{e^2 \langle r_i^2 \rangle \langle r_j^2 \rangle}{r^5} \left[ \sqrt{\frac{5}{6}} P_{4,2} (U_\theta^i U_\epsilon^j + U_\epsilon^i U_\theta^j) + U_\epsilon^i U_\epsilon^j (P_{4,0} + \sqrt{70} P_{4,4}) + U_\theta^i U_\theta^j P_{4,0} \right]. \quad (21)$$

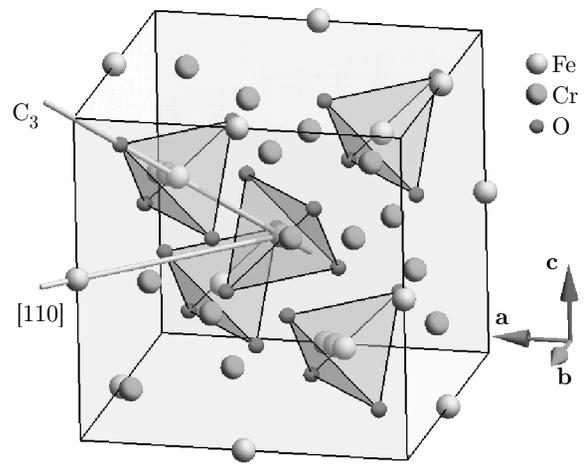


Рис. 4. Расположение тетраэдрически координированных ионов Fe в элементарной ячейке кристалла  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  при  $T > 150 \text{ K}$  [26]

При оценке критической температуры кооперативного орбитального упорядочения мы следуем методу, изложенному в работе [29]. Исходный гамильтониан системы запишем в виде

$$\hat{H} = \lambda \nu (e_\theta^2 + e_\epsilon^2) + \sum_L V_{ES} (U_\theta^L e_\theta + U_\epsilon^L e_\epsilon) + \sum_{i>j} (\hat{H}_{qq}^{ij} + \hat{H}_{df}^{ij}). \quad (22)$$

Первое слагаемое учитывает упругую энергию кристалла, где  $\lambda = (a + b + d)/3$  — упругая постоянная, которая получается из общего выражения для энергии деформации [17],  $\nu$  — объем кристалла,  $e_\theta, e_\epsilon$  — компоненты тензора деформации, фигурирующие в круглых скобках формулы (3). Второе слагаемое учитывает локальные ян-теллеровские искажения [3]. Последнее слагаемое в (22) определяет энергию взаимодействия центров железа; через поле деформаций и электрическое квадруполь-квадрупольное.

Для удобства расчета перепишем сумму операторов (12), (21) в более компактном виде:

$$\sum_{i>j} (\hat{H}_{qq}^{ij} + \hat{H}_{df}^{ij}) = \sum_{i>j}^{\text{Fe}} \left[ Q_{\theta\theta}^{ij} U_\theta^i U_\theta^j + Q_{\theta\epsilon}^{ij} (U_\theta^i U_\epsilon^j + U_\epsilon^i U_\theta^j) + Q_{\epsilon\epsilon}^{ij} U_\epsilon^i U_\epsilon^j + Q_{\theta a}^{ij} (U_\theta^i U_a^j + U_a^i U_\theta^j) + Q_{\epsilon a}^{ij} (U_\epsilon^i U_a^j + U_a^i U_\epsilon^j) \right] + \sum_i^{\text{Fe}} \sum_j^{\text{Cr}} \left[ Q_{\theta a}^{ij} U_\theta^i U_a^j + Q_{\epsilon a}^{ij} U_\epsilon^i U_a^j \right]. \quad (23)$$

**Таблица.** Рассчитанные значения  $Q_{\alpha\beta}^{df}$  и  $Q_{\alpha\beta}^{qq}$  для подрешетки Fe в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

$Q_{\alpha\beta}^{df}, \text{см}^{-1}$	$Q_{\alpha\beta}^{qq}, \text{см}^{-1}$
$Q_{\theta\theta}^{df}$ -70	$Q_{\theta\theta}^{qq}$ -20
$Q_{\theta\varepsilon}^{df}$ 0	$Q_{\theta\varepsilon}^{qq}$ 0
$Q_{\varepsilon\varepsilon}^{df}$ -70	$Q_{\varepsilon\varepsilon}^{qq}$ -20

Явный вид величин  $Q_{\theta\theta}^{ij} = Q_{\theta\theta}^{(df)}(ij) + Q_{\theta\theta}^{(qq)}(ij)$  и т. п. очевиден из сопоставления (23) с формулами (21) и (12).

В качестве критерия наиболее выгодного орбитального упорядочения принимается критическая температура фазового перехода. В наших расчетах наиболее высокой оказалась температура, соответствующая ферроупорядочиванию орбиталей. В этом случае промежуточные выражения записываются наиболее просто. Оператор энергии (22) в расчете на одну позицию железа имеет вид

$$\hat{H} = K_\theta U_\theta + K_\varepsilon U_\varepsilon + W, \quad (24)$$

где введены обозначения (через  $\nu_c$  обозначен объем ячейки кристалла)

$$\begin{aligned} K_\theta &= V_{ES} e_\theta + \langle U_\theta \rangle \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\theta}^{ij} + \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\varepsilon}^{ij} + \\ &+ \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta a}^{ij} + \sum_j^{\text{Cr}} Q_{\theta a}^{ij}, \\ K_\varepsilon &= V_{ES} e_\varepsilon + \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\varepsilon\varepsilon}^{ij} + \\ &+ \langle U_\theta \rangle \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\varepsilon}^{ij} + \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\varepsilon a}^{ij} + \sum_j^{\text{Cr}} Q_{\varepsilon a}^{ij}, \\ W &= \frac{1}{8} \nu_c \lambda (e_\theta^2 + e_\varepsilon^2) - \frac{1}{2} \langle U_\theta \rangle^2 \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\theta}^{ij} + \\ &- \frac{1}{2} \langle U_\varepsilon \rangle^2 \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\varepsilon\varepsilon}^{ij} - \langle U_\theta \rangle \langle U_\varepsilon \rangle \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\varepsilon}^{ij}. \end{aligned} \quad (25)$$

Рассчитанные вклады в коэффициенты  $Q_{\theta\theta}^{(\text{Fe})} = \sum_j^{\text{Fe}} Q_{\theta\theta}^{ij}$  и т. п., обусловленные взаимодействием через поле деформаций и электрическим квадруполь-квадрупольным взаимодействием, приведены в таблице.

Отметим, что вклад в энергию молекулярного поля  $Q_{\theta a}^{(\text{Fe})}$ ,  $Q_{\theta a}^{(\text{Cr})}$  и др., связанный с полносимметричной деформацией от центров Fe и Cr, оказался

ничтожно малым, поэтому в таблице он не приводится.

Свободная энергия в расчете на одну позицию Fe записывается в виде

$$\mathcal{F} = -kT \ln Z. \quad (26)$$

Оператор энергии (24) легко диагонализуется. Таким образом, находим

$$\mathcal{F} = W - kT \ln 2 \operatorname{ch} \left( \frac{1}{kT} \sqrt{K_\theta^2 + K_\varepsilon^2} \right). \quad (27)$$

Условие экстремума свободной энергии приводит к системе уравнений для определения  $\langle U_\theta \rangle$ ,  $\langle U_\varepsilon \rangle$ ,  $e_\theta$ ,  $e_\varepsilon$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e_\theta} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e_\varepsilon} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle U_\theta \rangle} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle U_\varepsilon \rangle} = 0. \quad (28)$$

При взятии производных в (28) от логарифма статистической суммы  $Z$  возникает функция вида  $\beta = \operatorname{th}(E/kT)/E$ . Система (28) приобретает вид

$$\begin{aligned} e_\theta (2\gamma - V_{ES}^2 \beta) - V_{ES} \beta \langle U_\theta \rangle Q_{\theta\theta} &= 0, \\ e_\varepsilon (2\gamma - V_{ES}^2 \beta) - V_{ES} \beta \langle U_\varepsilon \rangle Q_{\varepsilon\varepsilon} &= 0, \\ V_{ES} \beta e_\theta + \langle U_\theta \rangle \beta Q_{\theta\theta} + \langle U_\theta \rangle &= 0, \\ V_{ES} \beta e_\varepsilon + \langle U_\varepsilon \rangle \beta Q_{\varepsilon\varepsilon} + \langle U_\varepsilon \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (29)$$

где введено обозначение  $\gamma = \nu_c \lambda / 8$ . Уравнения (29) позволяют получить аналитические выражения для термодинамических средних  $\langle U_\theta \rangle$ ,  $\langle U_\varepsilon \rangle$ :

$$\langle U_\theta \rangle = -\frac{\beta V_{ES} e_\theta}{1 + \beta Q_{\theta\theta}}, \quad \langle U_\varepsilon \rangle = -\frac{\beta V_{ES} e_\varepsilon}{1 + \beta Q_{\varepsilon\varepsilon}}. \quad (30)$$

В высокотемпературном приближении функция  $\beta$  раскладывается в ряд и, с точностью до линейного члена, оказывается равной  $\beta \approx 1/kT$ . Это позволяет оценить критическую температуру фазового перехода

$$T_{cr} = \frac{V_{ES}^2 - 2\gamma Q_{\theta\theta}}{2k\gamma}. \quad (31)$$

Коэффициенты  $Q_{\theta\theta} = Q_{\theta\theta}^{df} + Q_{\theta\theta}^{qq}$  и др. приведены в таблице. Видно, что взаимодействие через поле деформаций преобладает над квадруполь-квадрупольным.

Используя  $V \approx -3500 \text{ см}^{-1}/\text{\AA}$  (см. разд. 2) и  $a = 1.4370 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ ,  $b = 1.1670 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ ,  $d = -0.5460 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$  из работы [30], по формуле (31) находим  $T_{cr} \approx 250 \text{ К}$ . Вычисленное значение температуры фазового перехода по порядку величины соответствует экспериментальному [28] (135–141 К).

## 5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В данной работе в рамках теории упругости введен оператор взаимодействия двукратно вырожденных центров произвольной природы в кубических кристаллах со слабой анизотропией. Получены общие аналитические формулы для параметров взаимодействия  $\Phi$  (13)–(17) в линейном приближении по  $d$ . Они рассчитываются через упругие постоянные среды и также могут быть выражены через скорости продольного и поперечного звука. Используя модель обменных зарядов в теории кристаллического поля, мы оценили параметры линейной янтеллеровской связи состояний орбитального дублета с колебаниями ионов в вершинах тетраэдра. В качестве конкретного примера рассчитаны параметр связи основного дублета  $\text{Fe}^{2+}$  ( ${}^5E$ ) с полем деформаций в  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и орбитальное упорядочение состояний  $\text{Fe}^{2+}$  с учетом как взаимодействия через поле деформаций, так и электростатического взаимодействия квадрупольных моментов. Найдено, что взаимодействие через поле упругости превалирует над квадруполь-квадрупольным. Наиболее выгодным оказалось орбитальное упорядочение типа ферромагнитного. Рассчитанная критическая температура в приближении среднего поля по порядку величины соответствует определенной экспериментально.

Найдено, что анизотропия среды играет существенную роль, меняется угловая зависимость параметров в операторе взаимодействия. Полученные аналитические выражения применимы для широкого класса соединений, ориентация пар взаимодействующих центров в кристалле может быть произвольной.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского национального фонда (грант № 19-12-00244).

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
2. D. I. Khomskii and K. I. Kugel, Phys. Rev. B **67**, 134401 (2003).
3. A. Abragam and B. Bleaney, *Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970) [А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Том 2, Мир, Москва (1972)].
4. Л. К. Аминов, Б. И. Кочелаев, ЖЭТФ **42**, 1303 (1962).
5. R. Orbach and M. Tachiki, Phys. Rev. **158**, 524 (1967).
6. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **38**, 1 (1975).
7. A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, and L. Pinsard-Gaudart, Phys. Rev. B **87**, 125142 (2013).
8. S. Schaile, H. A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, M. V. Eremin, Y. Tokura, and A. Loidl, Phys. Rev. B **90**, 054424 (2014).
9. J. Bertinshaw, C. Ulrich et al, Sci. Rep. **4**, 6079 (2014).
10. K. Singh, A. Maignana, C. Simon, and C. Martin, Appl. Phys. Lett. **99**, 172903 (2011).
11. Q. Zhang et al., Phys. Rev. B **85**, 054405 (2012).
12. М. В. Еремин, А. Ю. Завидонов, Б. И. Кочелаев, ЖЭТФ **90**, 537 (1985).
13. П. Н. Остапчук, ФТТ **54**, 92 (2012).
14. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, Р. С. Телятник, ФТТ **58**, 941 (2016).
15. М. В. Еремин, К. В. Васин, ЖЭТФ **154**, 6 (2018).
16. R. Englman and B. Halperin, Phys. Rev. B **2**, 1 (1970).
17. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).
18. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ **9**, 183 (1947).
19. B. Z. Malkin, *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, ed. by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, Amsterdam, Elsevier Science Publishers (1987), Vol. 21, Ch. 2, p. 13.
20. M. V. Eremin and A. A. Kornienko, Phys. Stat. Sol. B **79**, 775 (1977).
21. E. Clementi and A. D. McLean, Phys. Rev. A **133**, 419 (1964).
22. E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14** (1974), p. 177.
23. F. Hartmann-Boutron and P. Imbert, J. Appl. Phys. **39**, 775 (1968).
24. K. Wissing and J. Degen, Mol. Phys. **95**, 51 (1998).
25. Д. А. Варшавович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Москва (1975).

26. M. H. Francombe, *Phys. Chem. Sol.* **3**, 37 (1957).
27. S. Ohtani et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 176003 (2010).
28. K. Tsuda et al., *Phys. Rev. B* **81**, 180102(R) (2010).
29. Б. З. Малкин, *Квантовая теория парамагнетизма. Конспект лекций*, Казан. ун-т, Казань (2015).
30. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Edition, CRC Press (2011), p. 12.