

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ $Fe^{2+}$ , МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР В $Fe_2Mo_3O_8$

М. В. Еремин<sup>\*</sup>, К. В. Васин<sup>\*\*</sup>, А. Р. Нурмухаметов<sup>\*\*\*</sup>

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

Поступила в редакцию 30 апреля 2023 г.,  
после переработки 26 июня 2023 г.  
Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Методами операторной теории возмущений выведены эффективные гамильтонианы тонкой структуры термов  $Fe^{2+}(^5D)$  с учетом ковалентных связей ионов железа с ионами кислорода. Получены операторы энергии связи магнитных и электрических дипольных моментов с электрическим полем в пределах состояний мультиплетов  $Fe^{2+}(^5E)$  и  $Fe^{2+}(^5T_2)$  с минимальными наборами параметров. Рассчитаны энергетические спектры низколежащих состояний, параметры магнитной анизотропии и распределение квадрупольных и индуцированных электрических дипольных моментов по всем позициям в элементарной ячейке. Результаты расчета сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными.

*Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой*

DOI: 10.31857/S0044451023100115  
EDN: XLJQFU

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для описания энергетических состояний и вероятностей переходов достаточно хорошо обособленной группы уровней широко применяется метод эффективных гамильтонианов. Они содержат минимально возможное число параметров, многие из которых обладают свойством переносимости при замене одних магнитных ионов на другие [1]. Мотивация нашей работы вызвана недавним обнаружением аномально больших магнитоэлектрических эффектов в кристаллах с орбитальным вырождением [2, 3].

Среди магнитоэлектриков с орбитально вырожденными состояниями магнитных ионов ярко выделяется кристалл  $Fe_2Mo_3O_8$ , демонстрирующий гигантские скачки электрической поляризации при магнитных фазовых переходах, а также при изменении напряженности внешнего магнитного поля [4, 5].  $Fe_2Mo_3O_8$  — сложный железо-молибденовый оксид,

впервые был синтезирован в 1957 г. [6]. Исследованию его структурных и магнитных свойств в прошедшем столетии был посвящен ряд работ [7–11]. В качестве природного минерала этот оксид был обнаружен в Японии в 1975 г. и был зарегистрирован в международном каталоге под названием камеокит (kameokite) [12].

$Fe_2Mo_3O_8$ -камеокит при комнатной температуре — пирозлектрик с вектором электрической поляризации вдоль оси  $c$  кристалла. Симметрия решетки гексагональная, пространственная группа симметрии —  $R\bar{6}_3mc$ . При понижении температуры магнитные моменты железа упорядочиваются антиферромагнитно,  $T_N = 60$  К [7, 11]. При этом электрическая поляризация  $P_{AF}$  изменяется скачком на рекордно большое значение порядка  $3400$  мкКл/м<sup>2</sup> [4, 5]. Упорядочение магнитных моментов при  $T < T_N$  коллинеарное. Последнее обстоятельство исключает возможность объяснения скачка электрической поляризации на основе механизмов, в которых энергия магнитоэлектрической связи записывается через векторные произведения спинов. Важная особенность камеокита состоит в том, что в нем имеются магнитные ионы, находящиеся в орбитально вырожденных состояниях. В  $Fe_2Mo_3O_8$  ионы  $Fe^{2+}$

\* E-mail: meremin@kpfu.ru

\*\* E-mail: krikus.ms@gmail.com

\*\*\* E-mail: srgalex@list.ru

в равных пропорциях занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. В работах [7, 11] и др. эти позиции принято обозначать буквами А и В. Основное состояние иона  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрической позиции — орбитальный дублет  ${}^5\text{E}$ , а в октаэдрической — орбитальный триплет  ${}^5\text{T}_2$ . Из-за взаимодействий орбитальных моментов через поле упругих деформаций и электростатических квадруполь-квадрупольных взаимодействий в обоих соединениях реализуется кооперативный эффект Яна–Теллера. Схема расщеплений  $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$  и  $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2)$ , обусловленная искажениями кристаллической решетки, спин-орбитальными и обменными полями в магнитно-упорядоченных фазах достаточно сложна и в последние годы активно исследуется методами терагерцевой и инфракрасной спектроскопии [4, 5, 13].

Цель данной работы — рассчитать энергетические схемы нижайших мультиплетов ионов железа, прояснить происхождение магнитной анизотропии и особенности взаимосвязи электрической поляризации ионов железа с направлениями магнитных моментов. Как частично уже упоминалось в работе [14], проблема выяснения микроскопического механизма магнитоэлектрической связи в  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  осложнена из-за орбитального вырождения основных мультиплетов ионов железа. Кроме того, кристаллическая решетка этого соединения обладает геометрической фрустрацией. В элементарной ячейке имеются по два иона  $\text{Fe}^{2+}$  в позициях А и В. Тетраэдрические фрагменты  $\text{FeO}_4$  развернуты относительно друг друга на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$  кристалла. Ниже для краткости соответствующие позиции обозначаем как А1 и А2. Аналогично развернуты и октаэдрические фрагменты  $\text{FeO}_6$  — В1 и В2.

Представим последовательность наших расчетов. На первом этапе расчетов получатся эффективные операторы энергии для расчета тонкой структуры термов  $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{D})$ . Новым по сравнению с предшествующими работами на эту тему является исследование роли анизотропных поправок к оператору спин-орбитальной связи, обусловленных эффектами ковалентной связи ионов железа с ионами кислорода. Затем рассчитываются градиенты электрических полей на ядрах железа и, для сопоставления с экспериментами по мессбауэровской спектроскопии, температурные зависимости изомерных сдвигов. Для более ясного понимания происхождения магнитной анизотропии и механизма электрической поляризации, обусловленной магнитным упорядочением, выводятся эффективные операторы энергии в базе мультиплетов  ${}^5\text{E}$  (для позиций А1, А2) и  ${}^5\text{T}_2$  (для позиций В1, В2). В заключительной части

работы рассчитываются индуцированные электрические дипольные моменты на всех позициях ионов железа в элементарной ячейке, т. е. в дополнение к магнитной структуре можно говорить о структуре электрических дипольных моментов. Приводятся результаты расчетов скачков электрической поляризации при фазовых переходах из парамагнитного (PM) в антиферромагнитное (AFM) состояние и из AFM — в ферромагнитное (FRM).

## 2. СХЕМА РАСЩЕПЛЕНИЙ ТЕРМОВ $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{D})$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

В кристалле  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ионы железа занимают две тетраэдрические (А1, А2) и две октаэдрические (В1, В2) позиции, все они имеют тригональную симметрию. Ось квантования выбираем вдоль осей третьего порядка. Операторы кристаллического поля записываются в виде

$$H_{cf} = B_0^{(2)} C_0^{(2)} + B_0^{(4)} C_0^{(4)} + B_3^{(4)} (C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}), \quad (1)$$

где  $C_q^{(k)}$  — компоненты сферического тензора, связанные со сферическими функциями соотношением

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i). \quad (2)$$

Суммирование осуществляется по всем электронам  $3d$ -оболочки  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ). Локальные оси координат на обеих позициях выбраны так, чтобы мнимые части параметров кристаллического поля  $B_3^{(4)}$  обратились в нуль. Ориентация локальных осей  $x, y$  относительно кристаллографических показана на рис. 1. Коор-

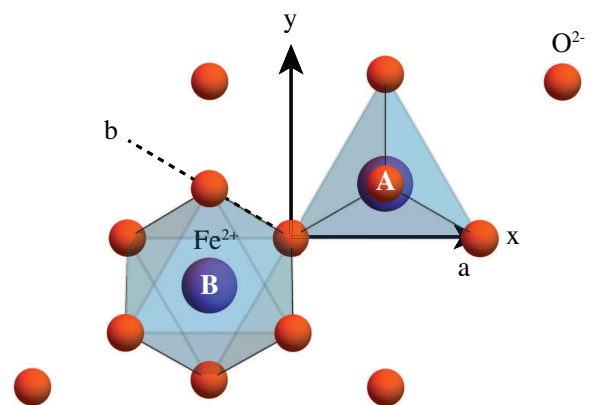


Рис. 1. Кристаллическая структура ближайшего окружения. Показана проекция на плоскость  $ab$  с осью  $x$  вдоль кристаллографической оси  $a$ . Координата  $z(\text{A})$  вершинного кислорода считается положительной

динаты позиций ионов железа в постоянных гексагональной решетки [11, 15] имеют вид

$$A1 (1/3, 2/3, z_1), \quad A2 (2/3, 1/3, z_1 - 1/2), \\ B2 (1/3, 2/3, z_2), \quad B1 (2/3, 1/3, z_2 + 1/2),$$

где  $z_1 = 0.9531$ ,  $z_2 = 0.5126$ .

Фрагменты  $FeO_4$  и  $FeO_6$  с номерами 1 и 2 развернуты относительно друг друга на  $180^\circ$ , поэтому параметры  $B_3^{(4)}$ , соответствующие этим позициям, различаются знаком, т. е.

$$B_3^{(4)}(A2) = -B_3^{(4)}(A1), \quad B_3^{(4)}(B2) = -B_3^{(4)}(B1).$$

Собственные значения оператора (1) в базисе состояний термина  $^5D$  равны

$$E_4 = E_5 = -\frac{1}{14}B_0^{(2)} - \frac{1}{14}B_0^{(4)} + \\ + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{5}{14}B_0^{(4)} - \frac{3}{7}B_0^{(2)} \right)^2 + \frac{5}{63} |B_3^{(4)}|^2 \right]^{1/2}, \\ E_3 = \frac{2}{7}B_0^{(2)} + \frac{2}{7}B_0^{(4)}, \quad (3) \\ E_1 = E_2 = -\frac{1}{14}B_0^{(2)} - \frac{1}{14}B_0^{(4)} - \\ - \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{14}B_0^{(4)} - \frac{3}{14}B_0^{(2)} \right)^2 + \frac{5}{63} |B_3^{(4)}|^2 \right]^{1/2}.$$

Для неискаженных тетраэдрических и октаэдрических координаций

$$B_0^{(2)} = 0, \quad B_3^{(4)} = B_{-3}^{(4)} = \sqrt{10/7}B_0^{(4)}.$$

Как видно из (3), в этом случае  $E_1 = E_2$  и  $E_3 = E_4 = E_5$ , т. е. имеем орбитальный дублет и орбитальный триплет. При тетраэдрической координации основным является орбитальный дублет  $^5E$ , а при октаэдрической — орбитальный триплет  $^5T_2$ . По спектроскопическим данным работы [16] энергетический интервал между мультиплетами (термами)  $^5E$  и  $^5T_2$  в позиции А составляет 0.5–0.6 эВ, а в позиции В — примерно 1.1–1.5 эВ. Значения параметров кристаллического поля  $B_q^{(k)}$  с учетом этих и других экспериментальных данных поля обсуждались в работах [17, 18]. Для позиции А1 (в  $см^{-1}$ )

$$B_0^{(2)} = 1250, \quad B_0^{(4)} = 5500, \quad B_3^{(4)} = 6040,$$

а для позиции В1

$$B_0^{(2)} = 1280, \quad B_0^{(4)} = -10400, \quad B_3^{(4)} = -11500.$$

Рассчитанные значения энергетических интервалов (в  $см^{-1}$ ) между возбужденными и основными состо-

яниями для позиции А1

$$\Delta_3 = E_3 - E_1 = 4156, \quad \Delta_4 = \Delta_5 = E_4 - E_1 = 3490,$$

для позиции В1

$$E_3 - E_4 = 202, \quad E_1 - E_4 = 7104.$$

Отметим, что в формулах (3) фигурирует модуль параметра  $B_3^{(4)}$  и, следовательно, энергетические интервалы для позиций А1 и А2 одинаковы. Аналогичное заключение справедливо для позиций В1 и В2.

### 3. ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И КИСЛОРОДА НА СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3d-ЭЛЕКТРОНОВ

В модели суперпозиции энергия системы равна сумме энергий отдельных пар. Вывод оператора начинаем с отдельной пары металл–лиганд. Для анализа эффектов перекрытия электронных оболочек ионов железа и кислорода воспользуемся методом наложения конфигураций. В представлении вторичного квантования эффективный оператор одностичного типа записывается в виде [19]

$$F_{eff} = \frac{1}{2} \sum a_\eta^\dagger a_{\eta'} \times \\ \times \left\{ \begin{aligned} &(\eta|f|\eta') - 2(\eta|f|\rho)\lambda_{\rho\eta'} + \\ &+ \lambda_{\eta\kappa}(\kappa|f|\rho)\lambda_{\rho\eta'} + \\ &+ (\eta|f|\xi) [S_{\xi\rho}S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho}\gamma_{\rho\eta'}] \end{aligned} \right\} + H.c., \quad (4)$$

где наборы квантовых чисел  $\eta$ ,  $\xi$  относятся к 3d-электрону, а  $\rho$ ,  $\kappa$  — к 2p- и 2s-электронам кислорода,  $S_{\eta\rho}$  — интегралы перекрытия,  $\gamma_{\eta\rho}$  — параметры ковалентности, учитывающие виртуальные процессы переноса 2p- и 2s-электронов от кислорода в 3d-оболочку железа,  $\lambda_{\eta\rho} = S_{\eta\rho} + \gamma_{\eta\rho}$ .

В операторе спин-орбитальной связи выделяем наиболее важные члены [20, 21]:

$$H_{SO} = \sum \zeta_d(r_a) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \sum \zeta_p(r_b) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (5)$$

где индексы  $a$  и  $b$  относятся к ионам железа и кислорода соответственно,  $\zeta_l$  — одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия. Для  $Fe^{2+}$  он равен  $\zeta_d = 404 см^{-1}$  [1, табл. 7.3], для основного термина  $Fe^{2+}(^5D)$   $\lambda = -129 см^{-1}$  [1, табл. 7.6], для кислорода  $\zeta_p = 150 см^{-1}$  [21].

Для получения вида эффективного оператора  $H_{SO}$  в представлении момента количества движе-

ния используем формулу связи операторов вторичного квантования с двойными неприводимыми тензорными операторами  $W_{\pi q}^{(\kappa k)}$  [22]:

$$a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta'} = \sum_{kq\kappa\pi} (-1)^{l+s-m_{\eta}-\sigma_{\eta}} \sqrt{(2k+1)(2\kappa+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_{\eta} & q & m_{\eta'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s & \kappa & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} W_{\pi q}^{(\kappa k)}. \quad (6)$$

После подстановки (6) в (4) сумма по спиновым переменным вычисляется и равна

$$\sum (-1)^{S-\sigma_{\pi}} \begin{pmatrix} s & 1 & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi' & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\ \times (-1)^{S-\sigma_{\eta}} \sqrt{2\kappa+1} \begin{pmatrix} s & \kappa & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} (s||s||s) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{\pi, \pi'} \delta_{\kappa, 1}. \quad (7)$$

Эффективный оператор спин-орбитальной связи приобретает вид

$$H_{SO} = \sum_{k, \pi} \Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} W_{\pi, -\pi}^{(1k)}. \quad (8)$$

Величины  $\Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)}$ , обусловленные эффектами перекрытия и ковалентности для отдельно выделенной пары железо-кислород, оцениваются по формуле

$$\Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} \approx (-1)^{\pi} \sqrt{15} \zeta_d \sum \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ -m_{\eta} & -\pi & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\ \times \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_{\eta} & -\pi & m_{\eta'} \end{pmatrix} (S_{\xi\rho} S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho} \gamma_{\rho\eta'}) - \\ - (-1)^{\pi} \sqrt{3} \zeta_p \sum \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m & -\pi & m' \end{pmatrix} \times \\ \times \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m & -\pi & m' \end{pmatrix} \lambda_{\eta\rho} \lambda_{\rho\eta'}. \quad (9)$$

В параллельных системах координат с общей осью  $z$ , направленной вдоль оси пары Fe-O, имеются интегралы перекрытия

$$S_{\sigma} = \langle 3d, 0 | 2p, 0 \rangle, \\ S_s = \langle 3d, 0 | 2s, 0 \rangle, \\ S_{\pi} = \langle 3d, \pm 1 | 2p, \pm 1 \rangle.$$

Аналогичные правила отбора и у параметров кова-

лентности. Учитывая это, из формулы (9) получаем

$$\Lambda_{0,0}^{(11)} = \frac{\zeta_d}{\sqrt{5}} (S_{\pi}^2 - \gamma_{\pi}^2) + \frac{\zeta_p}{\sqrt{5}} \lambda_{\pi}^2, \\ \Lambda_{-1,1}^{(11)} = \Lambda_{1,-1}^{(11)} = \\ = -\frac{\sqrt{5}}{2} \zeta_d \left[ \frac{3}{5} (S_{\sigma}^2 + S_s^2 - \gamma_{\sigma}^2) + S_{\pi}^2 - \gamma_{\pi}^2 \right] - \\ - \sqrt{\frac{3}{5}} \zeta_p \lambda_{\sigma} \lambda_{\pi}, \quad (10)$$

$$\Lambda_{0,0}^{(13)} = \frac{2}{\sqrt{5}} \zeta_d (\gamma_{\pi}^2 - S_{\pi}^2) - \frac{2}{\sqrt{5}} \zeta_p \lambda_{\pi}^2,$$

$$\Lambda_{-1,1}^{(13)} = \Lambda_{1,-1}^{(13)} = \\ = -\sqrt{\frac{3}{10}} \zeta_d [\gamma_{\sigma}^2 - S_{\sigma}^2 - S_s^2] + \sqrt{\frac{2}{5}} \zeta_p \lambda_{\sigma} \lambda_{\pi}.$$

Для отдельной пары Fe-O оператор (8) имеет осевую симметрию. Для упрощения перехода в кристаллографическую систему координат применим формулу сложения моментов:

$$W_{\pi, -\pi}^{(1k)} = \sum_p (-1)^{1-k} \sqrt{2p+1} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & -\pi & 0 \end{pmatrix} W_0^{(1k)p}. \quad (11)$$

Тогда преобразование поворота системы координат на углы  $\vartheta$  и  $\varphi$  определяется по формуле

$$W_0^{(1k)p} = \sum_t W_t^{(1k)p} (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\vartheta, \varphi). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11) и затем в (8) получаем вид эффективного оператора в кристаллографической системе координат:

$$H_{SO} = \sum_{k,p,t} \Lambda_0^{(1k)p} (R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\vartheta_j, \varphi_j) W_t^{(1k)p}, \quad (13)$$

где индекс  $j$  относится к ближайшим ионам кислорода. Оператор (13) инвариантен относительно операций эрмитового сопряжения и обращения знака времени при четных значениях  $1+k+p$ . В случае тригональной симметрии  $p=0, 2, 4$  и  $t=0, \pm 3$

$$\Lambda_0^{(1k)p} (R_j) = \sqrt{2p+1} \sum_{\pi} \Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} \times \\ \times (-1)^{1-k} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & -\pi & 0 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

При  $p = 0$  тензорный оператор  $W$  связан с оператором спин-орбитальной связи соотношением [22]

$$W_0^{(11)0} = -\frac{\sqrt{2}}{(l||l||l)} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i. \quad (15)$$

Далее, учитывая соотношение

$$\Lambda_0^{(11)0} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \sum (-1)^\pi \Lambda_{\pi, -\pi}^{(11)}, \quad (16)$$

находим, что изменение параметра спин-орбитальной связи свободного иона определяется выражением

$$\Delta H_{SO} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \Lambda_{00}^{(11)} - \Lambda_{-11}^{(11)} - \Lambda_{1-1}^{(11)} \right] \frac{1}{\sqrt{15}} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i, \quad (17)$$

следовательно

$$\Delta \zeta = \sum_j \left[ \frac{\zeta_d}{5} (S_\sigma^2 + S_s^2 - \gamma_\sigma^2 + 2S_\pi^2 - 2\gamma_\pi^2) + \frac{\zeta_p}{15} \lambda_\pi (\lambda_\pi + 2\sqrt{3}\lambda_\sigma) \right]. \quad (18)$$

Величины  $\Lambda_0^{(1k)p}$  определяются по формулам

$$\Lambda_0^{(11)2} (R_j) = \sqrt{\frac{3}{10}} \zeta_d [\gamma_\sigma^2 + \gamma_\pi^2 - S_\sigma^2 - S_s^2 - S_\pi^2] + \sqrt{\frac{2}{15}} \zeta_p \lambda_\pi [\lambda_\pi - \sqrt{3}\lambda_\sigma],$$

$$\Lambda_0^{(13)2} (R_j) = \sqrt{\frac{12}{35}} \zeta_d [S_\sigma^2 + S_s^2 + S_\pi^2 - \gamma_\sigma^2 - \gamma_\pi^2] + \frac{2}{\sqrt{35}} \zeta_p \lambda_\pi [\lambda_\pi \sqrt{3} + 2\lambda_\sigma], \quad (19)$$

$$\Lambda_0^{(13)4} (R_j) = \frac{3}{\sqrt{35}} \zeta_d \left[ S_\sigma^2 + S_s^2 - \frac{4}{3} S_\pi^2 - \gamma_\sigma^2 + \frac{4}{3} \gamma_\pi^2 \right] - \frac{2}{\sqrt{35}} \zeta_p \lambda_\pi [2\lambda_\pi - \sqrt{3}\lambda_\sigma].$$

Для расчета матричных элементов оператор (13) представляем в виде

$$\begin{aligned} V_{SO} = & \left[ 2W_{00}^{(11)} + W_{1,-1}^{(11)} + W_{-1,1}^{(11)} \right] v_1 + \\ & + \left[ -\sqrt{\frac{3}{7}} W_{00}^{(13)} + \sqrt{\frac{2}{7}} (W_{1,-1}^{(13)} + W_{-1,1}^{(13)}) \right] v_2 + \\ & + \left[ \sqrt{\frac{4}{7}} W_{00}^{(13)} + \sqrt{\frac{3}{14}} (W_{1,-1}^{(13)} + W_{-1,1}^{(13)}) \right] v_3 + \\ & + \left[ W_{03}^{(13)} + W_{0,-3}^{(13)} + \sqrt{3} (W_{12}^{(13)} + W_{-1,-2}^{(13)}) \right] v_4, \quad (20) \end{aligned}$$

**Таблица 1.** Расчитанные изменения параметров спин-орбитального взаимодействия из-за эффектов перекрытия и ковалентной связи

$w$ , см <sup>-1</sup>	Позиция А	Позиция В
$\Delta \zeta$	-27.6	-18.9
$w_1$	25.2	21.8
$w_2$	108.7	97.8
$w_3$	27.9	-114.5
$w_4$	-36.9	-85.9

**Таблица 2.** Значения интегралов перекрытия для пар Fe-O

$R$ , Å	1.9456	2.0040	2.0694	2.1588
$s_{3d\sigma}$	-0.0721	-0.0680	-0.0634	-0.0571
$s_{3d\pi}$	0.0575	0.0523	0.0470	0.0408
$s_{3ds}$	-0.0769	-0.0697	-0.0623	-0.0534

где введены обозначения

$$\begin{aligned} v_1 &= \sum_j \frac{1}{\sqrt{6}} \Lambda_0^{(11)2} (R_j) C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j), \\ v_2 &= \sum_j \Lambda_0^{(13)2} (R_j) C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j), \\ v_3 &= \sum_j \Lambda_0^{(13)4} (R_j) C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j), \\ v_4 &= \sum_j \frac{1}{2} \Lambda_0^{(13)4} (R_j) \text{Re} C_3^{(4)}(\mathbf{n}_j). \end{aligned} \quad (21)$$

Приведенные матричные элементы и в нашем случае равны

$$\begin{aligned} \langle d^{6^5D} \| W^{(11)} \| d^{6^5D} \rangle &= \frac{3}{2} \sqrt{5}, \\ \langle d^{6^5D} \| W^{(13)} \| d^{6^5D} \rangle &= -\frac{1}{2} \sqrt{105}. \end{aligned} \quad (22)$$

Расчитанные значения величин

$$\begin{aligned} w_1 &= \langle d^{6^5D} \| W^{(11)} \| d^{6^5D} \rangle v_1, \\ w_2 &= \langle d^{6^5D} \| W^{(13)} \| d^{6^5D} \rangle v_2, \\ w_3 &= \langle d^{6^5D} \| W^{(13)} \| d^{6^5D} \rangle v_3, \\ w_4 &= \langle d^{6^5D} \| W^{(13)} \| d^{6^5D} \rangle v_4 \end{aligned} \quad (23)$$

приведены в табл. 1.

Интегралы перекрытия  $3d$ -оболочки иона железа с  $2p$ - и  $2s$ -электронами кислорода  $s_{3d\sigma}$ ,  $s_{3d\pi}$  и  $s_{3ds}$  приведены в табл. 2. Они были рассчитаны на хартри-фоковских радиальных волновых функциях, взятых из таблиц [23]. Параметры ковалентной связи с ближайшими ионами кислорода при

$R_{\text{Fe-O}} = 2.0694 \text{ \AA}$  приняты равными  $\gamma_{3d\sigma} = -0.23$ ,  $\gamma_{3d\pi} = 0.216$  и  $\gamma_{3ds} = -0.027$  на основании данных по магнитному резонансу оксидов [24, 25]. Для других значений  $R_{\text{Fe-O}}$  они пересчитывались с учетом того, что их зависимость от межионного расстояния пропорциональна изменению соответствующих интегралов перекрывания. Отметим, что роль анизотропных поправок к оператору  $V_{SO}$  в формировании тонкой структуры термов  $\text{Fe}^{2+} (^5D)$  ранее не исследовалась. Между тем, как видно из табл. 1, значения параметров  $w_i$  оказались сравнимыми с величиной  $\Delta\zeta$ , которая обычно вводится при феноменологическом учете изменения параметра спин-орбитальной связи  $3d$ -электрона по сравнению с его значением для свободного иона. Однако, как мы показываем, не только происходит изменение параметра  $\zeta$ , но появляются еще и довольно значительные анизотропные поправки.

#### 4. ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ ЖЕЛЕЗА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОМЕРНОГО СДВИГА

Как отмечалось в работе [7], важная информация о тонкой структуре основных мультиплетов ионов железа получается в результате анализа температурной зависимости изомерного сдвига. Этот сдвиг обусловлен взаимодействием квадрупольного момента ядра железа с градиентом электрического поля. Величина градиента определяется двумя вкладками [7]: от эффективных зарядов кристаллической решетки и от валентных электронов. Температурная зависимость первого вклада связана с термическим расширением решетки и сравнительно слаба. Основная зависимость от температуры связана с изменением заселенности низколежащих состояний ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Эффективный оператор взаимодействия квадрупольного момента ядра с  $3d$ -электронами имеет вид [26]

$$\begin{aligned}
 H_Q(l) = & -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (1 - \gamma_\infty) \times \\
 & \times \sum \frac{Z_j}{R_j^3} Q_q^{(2)} (-1)^q C_{-q}^{(2)}(\mathbf{n}_j) - \\
 & -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l (l \| c^{(2)} \| l) \times \\
 & \times \sum_k q^{(2k_1)k}(R_j) \left\{ Q^{(2)} U^{(k_1)} \right\}_q^{(k)} \times \\
 & \times (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\mathbf{n}_j). \quad (24)
 \end{aligned}$$

В первом слагаемом  $\gamma_\infty = -8.71$  — параметр ан-

тиэкранирования [27]. Среднее значение, рассчитанное нами на хартри-фоковских радиальных волновых функциях, взятых из таблиц [23], равно  $\langle 1/r^3 \rangle_{3d} = 5.081$  ат. ед.,  $Z_j|e|$  — заряды ионов окружения,  $\mathbf{n}_j$  — единичный вектор, фиксирующий направление выделенной пары металл-лиганд относительно кристаллографической системы координат.  $Q_q^{(2)}$  — компоненты тензора квадрупольного момента ядра, определенные выражениями (25) [1]. Эффекты перекрывания волновых функций  $3d$ -электронов с волновыми функциями  $2p$ - и  $2s$ -электронов кислорода описываются вторым слагаемым в (24). Приведенные матричные элементы  $\langle l \| u^{(k_1)} \| l \rangle = 1$ :

$$\begin{aligned}
 Q_0^{(2)} &= \frac{1}{2} (3I_z^2 - I(I+1)), \\
 Q_{\pm 1}^{(2)} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8}} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \quad (25) \\
 Q_{\pm 2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2.
 \end{aligned}$$

Величины  $q^{(2k_1)k}(R_j)$  рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned}
 q^{(2k_1)k}(R_j) = & \sum (-1)^{2-k_1} \sqrt{2k+1} \times \\
 & \times \begin{pmatrix} 2 & k_1 & k \\ -q_1 & q_1 & 0 \end{pmatrix} q_{-q_1 q_1}^{(2k_1)}(R_j), \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{-q_1 q_1}^{(2k_1)}(R_j) = & (-1)^{q_1} Q_{-q_1}^{(2)} (2k_1 + 1) \times \\
 & \times \sum \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m_\eta & q_1 & m_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k_1 & 2 \\ -m_\eta & q_1 & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\
 & \times (S_{\xi\rho} S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho} \gamma_{\rho\eta'}), \quad (27)
 \end{aligned}$$

где  $k_1 = 2, 4$ ;  $k = 0, 2, 4, 6$ . Для описания экспериментальных данных использовался оператор [7]

$$H_Q(3d) = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} V_Q [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (28)$$

где  $V_Q$  — градиент электрического поля на ядре железа. Оператор градиента электрического поля получаем из (24), опустив в нем все члены, содержащие операторы  $Q_q^{(2)}$  с  $q \neq 0$ . По формуле (27) находим необходимые выражения:

$$\begin{aligned}
 q_{00}^{(22)}(R_j) &= \frac{2}{7} Q_q^{(2)} [s_\sigma^2 + s_\pi^2 + s_s^2 - \gamma_\sigma^2 - \gamma_\pi^2], \\
 q_{00}^{(24)}(R_j) &= -\frac{18}{35} Q_q^{(2)} \left[ s_\sigma^2 + s_s^2 - \right. \\
 & \left. - \gamma_\sigma^2 - \frac{4}{3} (s_\pi^2 - \gamma_\pi^2) \right]. \quad (29)
 \end{aligned}$$

Затем по формулам (24), (26) получаем вид части оператора градиента электрического поля, обусловленного пространственным распределением 3*d*-электронов, от сферических координат ближайших ионов кислорода:

$$V_Q(3d) = - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left( 2 \left\| c^{(2)} \right\| 2 \right) \left[ v_{10} U_0^{(2)} + v_{20} U_0^{(4)} \right], \tag{30}$$

где

$$\begin{aligned} v_{10} &= \frac{1}{2}(1 - R_Q) + \\ &+ \sum_j \left[ \frac{1}{10} + \frac{1}{7} C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j) + \frac{9}{35} C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j) \right] \times \\ &\quad \times q_{00}^{(22)}(R_j), \\ v_{20} &= \sum_j \left[ \frac{1}{7} C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{20}{77} C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j) + \frac{5}{22} C_0^{(6)}(\mathbf{n}_j) \right] \times \\ &\quad \times q_{00}^{(24)}(R_j). \end{aligned} \tag{31}$$

При расчете используем значение параметра экранирования  $R_Q = 0.053$  из работы [27]. С помощью значений интегралов перекрытия из табл. 2 осуществим суммирование по ближайшим ионам кислорода по формулам (31). Для тетраэдрической и октаэдрической координаций соответственно получаем

$$\begin{aligned} V_Q(A) &= - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left\{ 0.4597 U_0^{(2)} - 0.0052 U_0^{(4)} \right\}, \\ V_Q(B) &= - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left\{ 0.4781 U_0^{(2)} + 0.0007 U_0^{(4)} \right\}. \end{aligned} \tag{32}$$

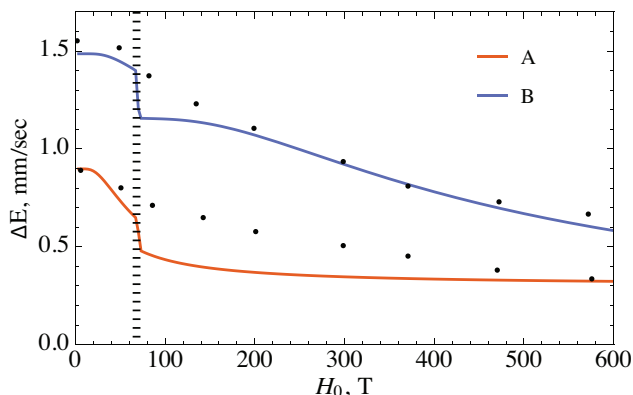
Приведенные матричные элементы равны

$$\left\langle d^6, {}^5D \left| U^{(2)} \right| d^6, {}^5D \right\rangle = \left\langle d^6, {}^5D \left| U^{(4)} \right| d^6, {}^5D \right\rangle = 1. \tag{33}$$

Из-за наличия операторов 4-го ранга в формулах (32) температурная зависимость

$$V_Q = \frac{1}{Z} \sum_E q_E \exp \left( - \frac{E}{k_B T} \right)$$

в общем случае может отличаться от модели, учитывающей только слагаемое с оператором  $U_0^{(2)}$ . Однако в нашем случае, как видно из (32), поправка из-за появления оператора  $U_0^{(4)}$  оказалась сравнительно малой и не превышает точности экспериментальных измерений. Сопоставление расчета с экспериментальными данными показано на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость изомерного сдвига от температуры. Точки — экспериментальные данные из работы [8]. Красным и синим цветом представлены рассчитанные нами графики с использованием формул (32) для позиций А и В соответственно. Численные значения подобранных нами коэффициентов в двухпараметрической аппроксимации, предложенной в работе [8], равны (в мм/с)  $\Delta E(A) = 0.30 - 24.5V_Q(A)$ ,  $\Delta E(B) = -18.0V_Q(B)$ . Скачкообразные изменения в графиках при температуре Нееля  $T_N = 60$  К связаны с использованием приближения молекулярного поля

Отметим, что согласно нашим расчетам при температуре фазового перехода имеется скачок. Он связан с резким изменением энергетического спектра в нашем расчете. В экспериментальных данных такой скачок не виден. Качественно это можно объяснить температурной перестройкой энергетической схемы уровней из-за монотонного увеличения намагниченности окружающих ионов при  $T < T_N$ . Отметим, что при  $T \ll T_N$  согласие с экспериментом имеется, а это свидетельствует в пользу правильности наших представлений об энергетической схеме уровней ионов железа в антиферромагнитной фазе.

Интересна особенность формирования температурной зависимости у позиций  $Fe^{2+}(A)$ . Она появляется благодаря влиянию спин-орбитального взаимодействия. В идеальном тетраэдрическом окружении основным состоянием является мультиплет  ${}^5E$ . В базисе волновых функций орбитального дублета  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$  матричные элементы от оператора  $U_0^{(2)}$  одинаковы, что соответствует лишь постоянному сдвигу величины градиента, который не зависит от температуры и магнитного упорядочения. Зависимость от температуры и типа магнитного упорядочения появляется при учете спин-орбитального взаимодействия, которое примешивает состояния возбужденного мультиплета  ${}^5T_2$  к основному  ${}^5E$ . Эффективный оператор квадрупольного взаимодействия в пределах состояний основного мультиплета

получается во втором порядке теории возмущений путем перемножения матриц:

$$-\frac{1}{\Delta} \left\langle {}^5E, M_s \left| U_0^{(2)} \right| {}^5T_2, M_s \right\rangle \times \left\langle {}^5T_2, M_s \left| \lambda LS \right| {}^5E, M_{s'} \right\rangle + \text{н.с.} \quad (34)$$

В итоге эффективный оператор градиента электрического поля оказывается пропорциональным произведению операторов:

$$V_Q(A) \sim -2\sqrt{\frac{2}{35}} \frac{\lambda}{\Delta} S_z U_\theta. \quad (35)$$

Здесь  $\Delta$  — энергетический интервал между мультиплетами  ${}^5T_2$  и  ${}^5E$ ,  $U_\theta = |\psi_2\rangle \langle \psi_2| - |\psi_1\rangle \langle \psi_1|$ . Из (35) видно, что температурная зависимость градиента электрического поля позволяет селективно тестировать температурную зависимость намагниченности подсистемы ионов железа в тетраэдрических позициях. Эта интересная возможность не отмечалась ранее в литературе. На позициях (B) такой особенности не наблюдается. Матричные элементы соответствующего оператора получаются уже в первом порядке теории возмущения и в первом приближении не зависят от спиновых переменных. В первом приближении эффективный оператор градиента записывается в виде

$$V_Q(B) \sim -\frac{1}{\sqrt{70}} [3l^2 - l(l+1)]. \quad (36)$$

### 5. ОПЕРАТОР ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Октаэдрическая позиция иона железа довольно сильно искажена и, как и тетраэдрическая, не имеет центра инверсии. Взаимодействие с электрическим полем в обеих позициях описываем эффективным гамильтонианом [28, 29]

$$H_E = \sum_{p,t,k} \left\{ E^{(1)} U^{(k)} \right\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}. \quad (37)$$

Здесь фигурные скобки обозначают прямое произведение сферических компонент электрического поля

$$E_0^{(1)} = E_z, \quad E_{\pm 1}^{(1)} = \pm(E_x \pm iE_y)/\sqrt{2}$$

и единичного тензорного оператора  $U_q^{(k)}$ . Индексы суммирования принимают значения  $k = 0, 2, 4$ ,  $p = 1, 3, 5$ ,  $t = 0, \pm 3$ . В системах координат с  $\text{Im } B_3^{(4)} = 0$  параметры

$$\text{Im } D_3^{(12)3} = \text{Im } D_3^{(14)3} = \text{Im } D_3^{(14)5}$$

тоже равны нулю.

Величины  $D_t^{(1k)p}$  определяются двумя вкладками:

$$D_t^{(1k)p} = D_t^{(1k)p}(\text{cf}) + D_t^{(1k)p}(\text{cov}). \quad (38)$$

Первый обусловлен перемешиванием состояний основной электронной конфигурации  $3d^6$  с возбужденной конфигураций противоположной четности  $3d^54p$ . Аналитическое выражение для  $D_t^{(1k)p}(\text{cf})$ , при дополнительном учете фактора Лоренца  $(\epsilon + 2)/3$  такое же, как и в теории вынужденных электрических дипольных переходов [30, 31]. Нечетное кристаллическое поле, приводящее к перемешиванию состояний  $3d^6$  и  $3d^54p$  на ионах железа в  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , рассчитано в работе [17]. Второй вклад обусловлен примешиванием состояний возбужденных конфигураций с переносом заряда от ионов кислорода в  $3d$ -оболочку ионов железа. Влияние процессов переноса заряда (ковалентности) обычно учитывается методом молекулярных орбиталей, применение которого для наших целей по ряду причин затруднено. Ниже мы воспользуемся, как и при выводе оператора спин-орбитальной связи, методом наложения конфигураций с применением техники вторичного квантования [19].

Оператор (37) можно переписать в виде

$$H_E = -\frac{\epsilon' + 2}{3} \sum (-1)^q \hat{d}_q^{(1)} E_{-q}^{(1)}, \quad (39)$$

где  $\hat{d}_q^{(1)}$  имеет смысл циклических компонент оператора электрического дипольного момента.

Для вывода оператора взаимодействия с электрическим полем используем общую формулу для оператора одночастичного типа (4). В качестве оператора  $f$  подставляем (39). Поскольку этот оператор не зависит от спиновых переменных, можно воспользоваться формулой

$$a_{\eta'}^\dagger a_{\eta'} = \sum (2k+1) (-1)^{l-m_\eta} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\eta & q & m_{\eta'} \end{pmatrix} U_q^{(k)}. \quad (40)$$

Здесь  $U_q^{(k)}$  — неприводимый тензорный оператор, его приведенные одноэлектронные матричные элементы определены по формуле

$$\left( l || u^{(k)} || l \right) = 1.$$

В результате преобразований, аналогичных тем, что были описаны в разд. 3, получаем

$$D_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_k d^{(1k)p}(R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\mathbf{n}_j). \quad (41)$$

Здесь  $C_{-t}^{(p)}$  — сферический тензор,  $\mathbf{n}_j$  — единичный вектор, направленный вдоль пары Fe-O<sub>j</sub> относительно выбранной системы координат, сумма  $1 + k + p$



четна. Для диэлектрической постоянной используем значение  $\epsilon' = 9.1$  [4]. Величины  $d^{(1k)p}(R_j)$  рассчитываются в локальных системах координат с общей осью  $z$ , направленной вдоль оси пары Fe–O, по формулам

$$d^{(1k)p}(R_j) = -\frac{\epsilon' + 2}{3} \times \sum (-1)^{1-k} \sqrt{2p+1} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \times d_{-q,q}^{(1k)}(R_j), \quad (42)$$

$$d_{-qq}^{(1k)} = (-1)^q \sum (2k+1)(-1)^{l-m_\eta} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\eta & q & m_\eta \end{pmatrix} \times \left\{ \lambda_{\eta\kappa} \left( \kappa \left| d_q^{(1)} \right| \rho \right) \lambda_{\rho\eta'} - 2 \left( \eta \left| d_q^{(1)} \right| \rho \right) \lambda_{\rho\eta'} \right\}. \quad (43)$$

Отметим, что из (43) следует, что  $k$  принимает только четные значения. В результате расчета получаем

$$d_{00}^{(10)} \approx -\sqrt{\frac{1}{5}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\pi^2 + \lambda_\sigma^2 + 2\lambda_s^2 - 2S_\pi\lambda_\pi - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s \right\},$$

$$d_{00}^{(12)} \approx \sqrt{\frac{10}{7}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\pi^2 + \lambda_\sigma^2 + \lambda_s^2 - S_\pi\lambda_\pi - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s \right\},$$

$$d_{00}^{(14)} \approx -3\sqrt{\frac{18}{35}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\sigma^2 + \lambda_s^2 - \frac{4}{3}\lambda_\pi^2 - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s + \frac{4}{3}S_\pi\lambda_\pi \right\}, \quad (44)$$

$$d_{-11}^{(12)} = -\sqrt{\frac{10}{21}} |e|\lambda_\pi\lambda_s \langle r \rangle_{2s,2p},$$

$$d_{-11}^{(14)} = 2\sqrt{\frac{9}{7}} |e|\lambda_\pi\lambda_s \langle r \rangle_{2s,2p}.$$

Для иона кислорода в формуле (44)  $\langle r \rangle_{2s,2p} = -1.198$  ат. ед. [32]. Это значение было получено на радиальных хартри-фоковских волновых функциях из работы [33]. Рассчитанные нами значения величин  $D_t^{(1k)p}$  приведены в табл. 3.

### 6. ТОНКАЯ СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ ${}^5E$ И ${}^5T_2$

Тонкая структура мультиплетов  ${}^5E$  и  ${}^5T_2$  обусловлена влиянием низкосимметричной компоненты кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия  $H_{SO}$ , обменных (молекулярных) полей

**Таблица 3.** Рассчитанные значения вкладов (38) в параметры эффективного дипольного момента для обеих позиций  $Fe^{2+}$  (в ат. ед.)

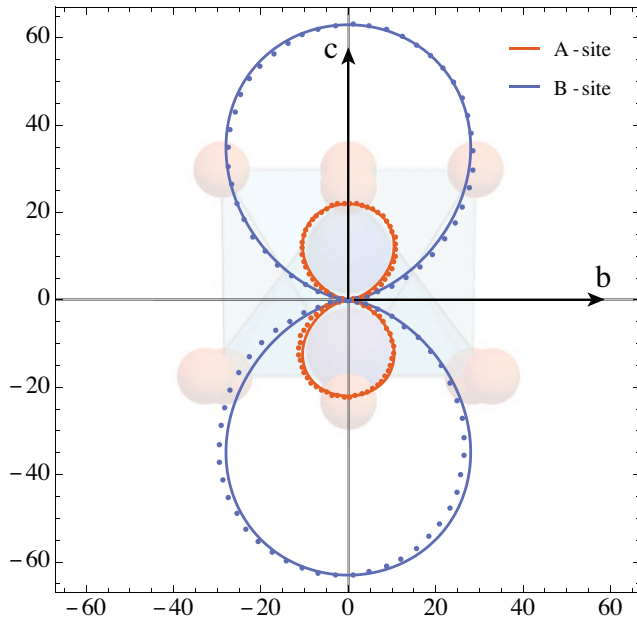
$D_t^{(1k)p}$	$Fe^{2+}(A)$		$Fe^{2+}(B)$	
	cf	cov	cf	cov
$D_0^{(10)1}$	0	-0.2509	0	0.0772
$D_0^{(12)1}$	0.3366	-0.3237	-0.5991	0.0787
$D_0^{(12)3}$	0.3574	-3.9606	-0.0810	0.8647
$D_0^{(14)3}$	2.4920	-0.3957	-0.5644	0.0507
$D_0^{(14)5}$	-0.0982	0.4705	-0.0107	0.0858
$D_3^{(12)3}$	-0.1893	1.9073	-0.0622	0.5161
$D_3^{(14)3}$	-1.3201	0.1806	-0.4347	-0.0032
$D_3^{(14)5}$	0.0590	0.2285	0.0589	-0.1533

$H_{EX}^{(A)} = I_A S_Z$  и  $H_{EX}^{(B)} = I_B S_Z$ , а также действием спин-спинового взаимодействия и внешнего магнитного поля. Поскольку параметры этих взаимодействий много меньше энергетического интервала между центрами тяжести мультиплетов  ${}^5E$  и  ${}^5T_2$ , для уменьшения числа параметров тонкой структуры удобно применить метод эффективного гамильтониана.

#### 6.1. Эффективные операторы для мультиплета $Fe^{2+}({}^5E)$

Расчет с использованием операторной формы теории возмущений приводит к следующей формуле для эффективного оператора тонкой структуры мультиплета  $Fe^{2+}({}^5E)$ :

$$H_A = \lambda (c_1^2 - 2c_2^2) S_z U_\vartheta + V_{SO} - \frac{\lambda^2}{\Delta_4} \left[ 9c_1^2 c_2^2 S_2^2 U_A + \frac{1}{4} \left( 3\frac{\Delta_4}{\Delta_3} c_1^2 + 2 \right) \times \right. \\ \left. \times (S_+ S_- + S_- S_+) U_A - \frac{1}{4} \left( 3c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} - 2 \right) U_\vartheta (S_+ S_- - S_- S_+) + \right. \\ \left. + \frac{3}{4} c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} (S_+^2 + S_-^2) U_\epsilon - i \frac{3}{4} c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} (S_+^2 - S_-^2) U_\alpha + \right. \\ \left. + 3c_1 c_2 \left( \frac{iU_\alpha + U_\epsilon}{2} (S_z S_+ + S_+ S_z) - \frac{iU_\alpha - U_\epsilon}{2} (S_z S_- + S_- S_z) \right) \right] + \\ + I_z S_z + \mu_B (c_1^2 - 2c_2^2) U_\vartheta B_z + 2\mu_B (\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}). \quad (45)$$



**Рис. 3.** Диаграмма энергии магнитной анизотропии  $E_A(\mathbf{r})$  для различных значений направления спина в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Красные точки соответствуют основному состоянию эффективного оператора (45), синие точки — оператора (55); сплошные линии — аппроксимация формулами (48) с постоянными (в  $\text{см}^{-1}$ )  $K_1^{(A)} \approx 36$ ,  $K_2^{(A)} \approx -14$  и  $K_1^{(B)} \approx 90$ ,  $K_2^{(B)} \approx -27$

Коэффициенты волновых функций орбитального дублета в базе состояний  $|M_L\rangle$  для позиции A1

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= c_1 |1\rangle - c_2 |-2\rangle, \\ |\psi_2\rangle &= c_1 |-1\rangle + c_2 |2\rangle \end{aligned} \quad (46)$$

равны  $c_1 = 0.8462$ ,  $c_2 = 0.5329$ . Эффективные операторы в пространстве состояний орбитального дублета определены следующим образом:

$$\begin{aligned} U_A &= |\psi_1\rangle \langle \psi_1| + |\psi_2\rangle \langle \psi_2|, \\ U_\vartheta &= |\psi_1\rangle \langle \psi_1| - |\psi_2\rangle \langle \psi_2|, \\ U_\epsilon &= |\psi_1\rangle \langle \psi_2| + |\psi_2\rangle \langle \psi_1|, \\ U_\alpha &= -i(|\psi_1\rangle \langle \psi_2| - |\psi_2\rangle \langle \psi_1|). \end{aligned} \quad (47)$$

Оператор  $I_z S_z$  соответствует энергии взаимодействия спина с обменным (молекулярным) полем, действующим со стороны окружающих ионов железа. При этом используется приближение молекулярного поля. Последние два слагаемых учитывают взаимодействие орбитального и спинового моментов с внешним магнитным полем.

Напомним, что при отсутствии тригональных искажений

$$c_1 = \sqrt{2/3}, \quad c_2 = \sqrt{1/3}.$$

В этом случае первое слагаемое в эффективном операторе (45) обращается в нуль. В нашем случае

$$c_1^2 - 2c_2^2 = 0.1481$$

и так как параметр спин-орбитальной связи довольно большой,  $\lambda = -90 \text{ см}^{-1}$ , то получается, что первое слагаемое в (45) дает важный вклад в параметр энергии одноионной магнитной анизотропии, равный  $13 \text{ см}^{-1}$ , что сравнимо с рекордно большим значением параметра магнитной анизотропии в  $\text{RbMnVO}_4$  [34].

Расчитанные нами значения оператора энергии (45) при различных направлениях спина (см. рис. 3) показывают явно выраженную анизотропию типа легкая ось. Ее принято описывать выражением [35]

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (48)$$

где  $\theta$  — угол между легкой осью и направлением спина,  $K_i$  — феноменологические константы анизотропии, получаемые из эксперимента или микроскопической модели.

Отметим, что рассчитанное значение магнитного момента  $4.30 \mu_B$  близко к экспериментальному  $4.21 \mu_B$ , полученному методами мессбауэровской спектроскопии [7].

Эффективный оператор взаимодействия электронных состояний иона  $\text{Fe}^{2+}(^5E)$  с электрическим полем получается во втором порядке теории возмущений и имеет вид

$$H_{eff} = [G_1 S_z E_z + G_2 (S_+ E_- + S_- E_+)] U_\vartheta, \quad (49)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{3\lambda c_1 c_2}{\Delta_4} \left\{ \langle \psi_4 | H_E^{(z)} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_E^{(z)} | \psi_4 \rangle \right\}, \\ G_2 &= \frac{\lambda}{2\Delta_1 \sqrt{2}} \left\{ \langle \psi_5 | H_E^{(-1)} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_4 | H_E^{(1)} | \psi_2 \rangle \right\} + \\ &+ \frac{\lambda \sqrt{3}}{4\Delta_3} c_1 \left\{ \langle \psi_1 | H_E^{(-1)} | \psi_3 \rangle + \langle \psi_2 | H_E^{(1)} | \psi_3 \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (50)$$

Волновые функции возбужденного орбитального триплета определены следующим образом:

$$\begin{aligned} |\psi_3\rangle &= |M_L = 0\rangle, \\ |\psi_4\rangle &= C_1 |-2\rangle + C_2 |1\rangle, \\ |\psi_5\rangle &= C_1 |2\rangle - C_2 |-1\rangle. \end{aligned} \quad (51)$$

**Таблица 4.** Уровни энергии  $Fe^{2+}(^5E)$  (в  $см^{-1}$ ).  
 Параметры гамильтониана (в  $см^{-1}$ ):  $\lambda = -90$ ,  
 $B_0^{(2)} = 1250$ ,  $B_0^{(4)} = 5500$ ,  $B_3^{(4)} = 6040$

PM, $V_{SO} = 0$	PM, $V_{SO} \neq 0$	AFM, $I_z = 70$
0	0	0
3.5	3.2	45.1
18.7	15.5	82.3
18.7	15.5	106.1
36.4	30.1	163.5
36.4	30.1	163.6
46.7	38.5	223.6
67.3	55.0	239.4
67.3	55.0	288.4
68.3	56.7	326.2

В формулах (50) использованы обозначения

$$\begin{aligned}
 H_E^{(z)} &= -d_0^{(1)} = H_E/E_z, \\
 H_E^{(1)} &= d_{-1}^{(1)} = H_E/E_1^{(1)} = \\
 &= -\sqrt{2}H_E/(E_x + iE_y), \quad (52) \\
 H_E^{(-1)} &= d_1^{(1)} = H_E/E_{-1}^{(1)} = \\
 &= \sqrt{2}H_E/(E_x - iE_y).
 \end{aligned}$$

Отметим, что при обсуждении вопроса об эрмитовости и инвариантности оператора (49) относительно обращения знака времени следует принять во внимание следующее соотношение:

$$U_\vartheta = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| - |\psi_2\rangle\langle\psi_2| = -\frac{1}{24c_1c_2} (L_+^3 + L_-^3), \quad (53)$$

где

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y.$$

Результаты расчета уровней энергии представлены в табл. 4.

### 6.2. Энергетическая схема уровней мультиплета $Fe^{2+}(^5T_2)$ в октаэдрических позициях

Для качественной интерпретации структуры нижайших уровней энергии удобно использовать представление эффективного орбитального момента  $l = 1$ . Волновые функции начального приближения запишем в виде [36]

$$\begin{aligned}
 |m = 1\rangle &= \sqrt{1/3} |1\rangle + \sqrt{2/3} |-2\rangle, \\
 |m = 0\rangle &= |0\rangle, \\
 |m = -1\rangle &= \sqrt{1/3} |-1\rangle - \sqrt{2/3} |2\rangle.
 \end{aligned} \quad (54)$$

**Таблица 5.** Уровни энергии  $Fe^{2+}(^5T_2)$  (в  $см^{-1}$ ).  
 Параметры гамильтониана (в  $см^{-1}$ ):  $\lambda = -100$ ,  
 $\rho = 0.18$ ,  $B_0^{(2)} = 1280$ ,  $B_0^{(4)} = -10100$ ,  
 $B_3^{(4)} = -11500$

PM, $V_{SO} = 0$	PM, $V_{SO} \neq 0$	AFM, $I_z = 21$
0	0	0
0	2.0	81.2
39.0	39.1	96.8
137.6	130.6	184.5
186.5	174.5	221.1
186.5	185.4	236.0
281.5	273.9	292.5
281.5	274.1	351.3
438.2	407.9	404.0
438.2	407.9	508.0
693.3	671.2	672.5
693.3	673.5	740.7
727.6	711.2	761.9
727.6	721.3	776.2
737.4	724.1	791.0

В базисе состояний (54) эффективный оператор энергетической схемы уровней энергии мультиплета  $^5T_2$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 H_B &= b_0^{(2)} [3l_z^2 - l(l+1)] + V_{SO} - \lambda(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) + \\
 &+ \rho(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L})^2 + \mu_B(2\mathbf{S} - \mathbf{L}) \cdot \mathbf{H} + I_c S_z. \quad (55)
 \end{aligned}$$

Параметр  $b_0^{(2)}$  является комбинацией величин

$$\begin{aligned}
 b_0^{(2)} &= -\frac{1}{7}B_0^{(2)} - \frac{20}{189}B_0^{(4)} + \\
 &+ \frac{1}{27}\sqrt{\frac{10}{7}} (B_3^{(4)} - B_{-3}^{(4)}). \quad (56)
 \end{aligned}$$

При указанных в табл. 5 параметрах  $b_0^{(2)} = -132 \text{ см}^{-1}$ .

Обратим внимание на необычное происхождение магнитной анизотропии. Она определяется первым слагаемым в (55), т. е. фиктивным орбитальным моментом, а не спиновым. Ось магнитной анизотропии направлена вдоль оси  $c$  кристалла. Этот вывод соответствует экспериментальным данным [7]. Учитывая, что  $\lambda \sim -100 \text{ см}^{-1}$  [18], мы заключаем, что из-за магнитной анизотропии стабилизируются состояния  $|m_l = 1\rangle|M_s = -2\rangle$  и  $|m_l = -1\rangle|M_s = 2\rangle$ . Интересно отметить, что наличие двух вариантов направления магнитных моментов согласовано с антиферромагнитным упорядочением этих магнитных момен-

тов из-за обменного взаимодействия. Далее, из (55) следует, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к формированию мультиплетов с фиктивным моментом  $j = 1, 2, 3$ . Поскольку  $\lambda < 0$ , нижним оказывается мультиплет с  $j = 1$ . Этот наш результат объясняет применимость описания трех нижних состояний иона моделью эффективного спина  $S = 1$ , которая была использована в работе [37] для доказательства того, что группа трех линий поглощения в терагерцевом спектре обусловлена возбуждениями иона железа, а не коллективными спиновыми возбуждениями (электромагнонами), как это предполагалось в работе [38]. Происхождение довольно большого отличия магнитного момента от чисто спинового значения, измеренного методами мессбауэровской спектроскопии в работе [7], объясняется следующим образом. Из вида оператора взаимодействия с магнитным полем в формуле (55) следует, что фактор Ланде спин-орбитальных мультиплетов в нашем случае определяется формулой

$$\Lambda(j) = 2 - 3 \frac{j(j+1) + l(l+1) - S(S+1)}{2j(j+1)}. \quad (57)$$

При  $j = 1$  магнитный момент равен  $7/2 \mu_B$ . Дополнительно надо учесть, что первое слагаемое в (55) примешивает к основному возбужденные состояния. Учитывая правила отбора для матричных элементов от оператора кристаллического поля  $\Delta j = 0$ , заключаем, что основным состояниям соответствуют волновые функции

$$\begin{aligned} |1\rangle &= c_1|-1, 2\rangle + c_2|0, 1\rangle + c_3|1, 0\rangle, \\ |-1\rangle &= c_1|1, -2\rangle + c_2|0, -1\rangle + c_3|-1, 0\rangle. \end{aligned} \quad (58)$$

При значениях параметров (в  $\text{см}^{-1}$ )  $b_0^2 = -132$ ,  $\lambda = -100$ ,  $\rho = 0.18$ ,  $I_z = 21$  в результате диагонализации оператора (55) получаем  $c_1 = 0.9518$ ,  $c_2 = -0.2418$ ,  $c_3 = 0.1880$  и, следовательно,  $\mu_z(B1) = -4.75\mu_B$ ,  $\mu_z(B2) = 4.75\mu_B$ , что достаточно близко к экспериментальным данным для антиферромагнитной фазы ( $\pm 4.83\mu_B$ ) [7].

Рассчитанные нами уровни энергии мультиплета  ${}^5T_2$  приведены в табл. 5.

Матричные элементы оператора взаимодействия с электрическим полем (37) в базисе состояний (51) воспроизводятся оператором

$$H'_E = \sum_{k,p,t} T_t^{(1k)p} \left\{ E^{(1)} u^{(k)} \right\}_t^{(p)}. \quad (59)$$

Здесь взаимодействие эффективного орбитального момента  $l = 1$  с электрическим полем описывается тремя параметрами  $T_0^{(12)1}$ ,  $T_0^{(12)3}$ ,  $\text{Re} T_3^{(12)3}$ , а  $\text{Im} T_3^{(12)3} = 0$ .

Отметим, что из-за асимметрии перекрытия состояний  $3d$ -электрона с волновыми функциями ионов кислорода отличен от нуля также параметр  $T_0^{(10)1}$ . Однако соответствующее слагаемое в (59) не изменяется при изменении ориентации магнитных моментов. При анализе магнитоэлектрических эффектов, обусловленных переориентацией спинов, оно может быть опущено из рассмотрения. Для составления матрицы оператора (59) в базисе состояний  $|lm\rangle$  достаточно рассчитать три матричных элемента:

$$\begin{aligned} \langle 0 | H'_E | 0 \rangle &= -2 \langle \pm 1 | H'_E | \pm 1 \rangle = \\ &= \frac{2}{5} \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} T_0^{(12)1} - \frac{1}{\sqrt{2}} T_0^{(12)3} \right] E_0^{(1)}, \\ \langle 1 | H'_E | 0 \rangle &= -\langle 0 | H'_E | -1 \rangle = \\ &= - \left[ \frac{\sqrt{3}}{10} T_0^{(12)1} + \frac{\sqrt{2}}{10} T_0^{(12)3} \right] E_{-1}^{(1)}, \end{aligned} \quad (60)$$

$$\langle 1 | H'_E | -1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} T_3^{(12)3} E_1^{(1)}.$$

Первый из них описывает энергию поляризации вдоль оси  $z$ , второй и третий — в плоскости  $xy$ . Теоретические оценки величин матричных элементов (60) получаются через значения параметров оператора (37). Так, сравнивая (37) и (39), находим необходимое нам в данной работе выражение для матричного элемента эффективного оператора электрического дипольного момента:

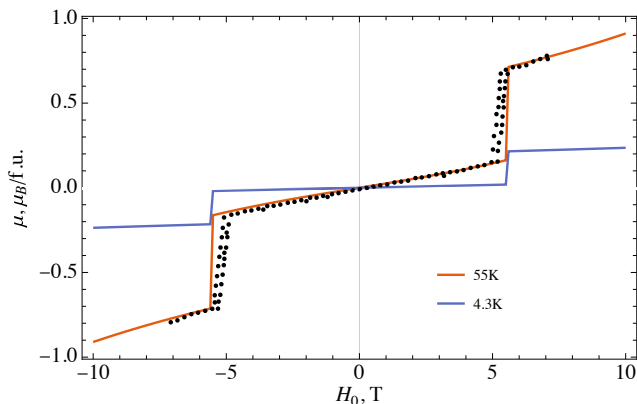
$$\begin{aligned} \langle 0 | d_z | 0 \rangle &= -\frac{2}{5} \sqrt{\frac{1}{7}} D_0^{(12)1} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{6}{7}} D_0^{(12)3} + \\ &+ \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{35}} D_0^{(14)3} - \sqrt{\frac{2}{63}} D_0^{(14)5}. \end{aligned} \quad (61)$$

## 7. ОЦЕНКА ИОННОГО МЕХАНИЗМА ПОЛЯРИЗАЦИИ

Суммарный дипольный момент ионов элементарной ячейки рассчитываем по формуле [4]

$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i. \quad (62)$$

Координаты всех ионов в ячейке приведены в работе [15] при двух температурах: 275 К и 1.7 К. Первая соответствует парамагнитной фазе, вторая — антиферромагнитной. В результате расчета получаем следующие значения для компонент электрической поляризации:  $P_a = P_b = 0$ ,  $P_c(275) = -13.774 \text{ мкКл/см}^2$ ,

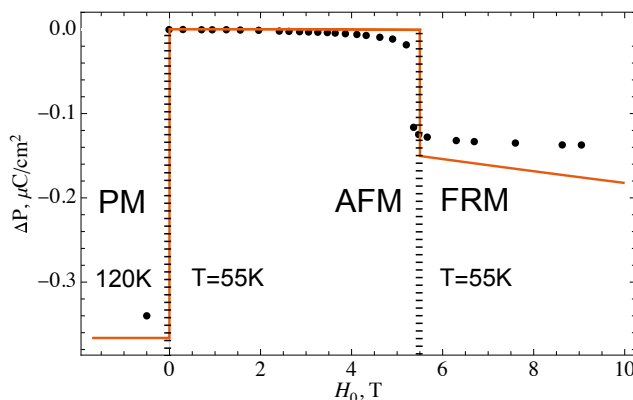


**Рис. 4.** Зависимости намагниченности от величины приложенного магнитного поля вдоль оси  $c$  кристалла в фазах AFM ( $|H_0| < H_{cr} = 5.5$  Тл) и FRM ( $|H_0| > H_{cr}$ ). Черные точки — экспериментальные значения из работы [4] (при  $T = 55$  К)

$P_c(1.7) = -13.937$  мкКл/см<sup>2</sup>, следовательно,  $P_c(1.7) - P_c(275) = -1625$  мкКл/м<sup>2</sup>. Эта оценка дает представление об изменении величины электрической поляризации из-за теплового расширения решетки при изменении объема элементарной ячейки от  $V_{275K} = 291.105 \text{ \AA}^3$  до  $V_{1.7K} = 290.661 \text{ \AA}^3$ . Температурная зависимость постоянных решетки при  $T_N = 60$  К тщательно исследована в работе [15]. Оказалось, что параметр решетки  $a$  изменяется непрерывно. Изменение параметра решетки  $c$  при  $T = T_N$  составляет величину всего лишь порядка  $10^{-5}$  с. В этой связи логично заключить, что изменение электрической поляризации из-за магнито-стрикции при фазовом переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную составляет порядка 50 мкКл/м<sup>2</sup>. Таким образом, мы приходим к выводу, что ионный механизм поляризации не объясняет скачка электрической поляризации 3400 мкКл/м<sup>2</sup>, обнаруженного в работах [4, 5] при переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную.

### 8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Фазовый переход из антиферромагнитной фазы в фазу ферромагнетика происходит при наложении внешнего магнитного поля  $B_z > 5$  Тл, при этом  $P_z(\text{FRM}) - P_z(\text{AFM}) = -1400$  мкКл/м<sup>2</sup> [4, 5]. Изменение магнитного момента на формульную единицу составляет  $-0.5 \mu_B$ . Рассчитанная нами полевая зависимость намагниченности образца приведена на рис. 4.



**Рис. 5.** Полевая и температурная зависимости изменения электрической поляризации при фазовом переходе из PM- в AFM- и в FRM-фазу. Черные точки — экспериментальные значения из работы [4]. Линии из горизонтальных штрихов определяют границы фаз: PM–AFM при 0 Тл (меняется температура) и AFM–FRM при  $\sim 5.5$  Тл

При расчете изменений дипольных моментов ионов железа в позициях A2 и B2 учитываем изменение знаков параметров  $B_3^{(4)}$ ,  $d_t^{(1k)p}$ ,  $I_z$ , соответствующих позициям A1 и B1, соответственно. При изменении знака  $I_z$  автоматически меняется знак  $\mu_z$ , но величины приращений электрических дипольных моментов  $\Delta p_z$  остаются неизменными. Это связано с тем, что изменения в знаках  $B_3^{(4)}$  и  $d_3^{(1k)p}$  взаимно компенсируются.

Оператор квадрупольного момента имеет вид ( $\langle r^2 \rangle = 1.393$  ат. ед.)

$$Q_{zz} = -\frac{2}{21} |e| \langle r^2 \rangle [3L_z^2 - L(L+1)]. \quad (63)$$

Численные значения  $Q_{zz}$ , приведенные в табл. 6, могут быть использованы в дальнейшем для расчета квадруполь-квадрупольных взаимодействий, которые вместе с взаимодействием орбитальных моментов через поле деформаций определяют особенности кооперативного эффекта Яна–Теллера в этом кристалле.

Значение электрической поляризации в расчете на единицу объема получается путем суммирования вкладов по всем четырем позициям железа внутри элементарной ячейки. Рассчитанное нами изменение поляризации элементарной ячейки, индуцированное магнитным упорядочением, приведено на рис. 5.

В результате находим, что при фазовых переходах из PM- в AFM-фазу и затем при наложении магнитного поля из AFM- в FRM-фазу (см. рис. 4, 5) для скачков поляризации получаются следующие

**Таблица 6.** Рассчитанные значения  $I_z$ ,  $\mu_z$ ,  $Q_{zz}$  и  $d_z$ . Величины внешних магнитных полей в FRM-фазах равны 6 Тл (при 55 К) и 14 Тл (при 4.2 К). Обозначения: П — позиция, PM, AFM, FRM — фазы

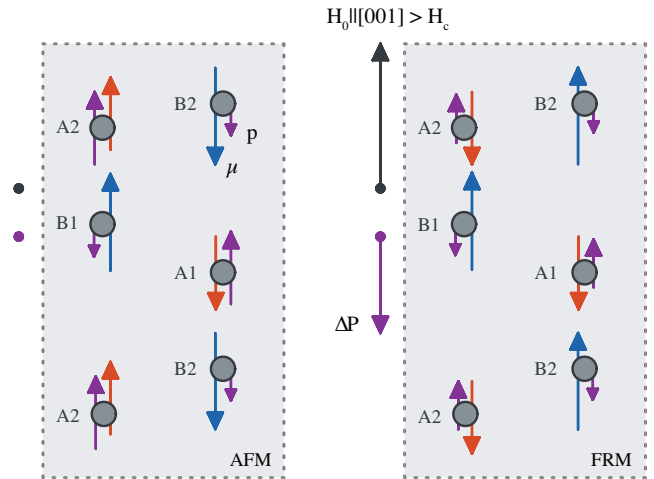
	П	120 K	55 K	55 K	4.2 K	4.2 K
		PM	AFM	FRM	AFM	FRM
$I_z$ , см <sup>-1</sup>	A1	0	70	-29	70	-29
	A2	0	-70	-29	-70	-29
	B1	0	21	29	21	29
	B2	0	-21	29	-21	29
$\mu_z$ , $\mu_B$	A1	0	4.80	-4.15	4.31	-4.17
	A2	0	-4.80	-4.15	-4.31	-4.17
	B1	0	5.83	5.73	4.71	4.77
	B2	0	-5.83	5.73	-4.71	4.77
$Q_{zz}$ , Å <sup>2</sup>  e	A1	0	-0.10	0.06	-0.21	0.18
	A2	0	0.10	0.06	0.21	0.18
	B1	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	B2	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
$d_z$ , 10 <sup>-15</sup> мкКл·Å	A1	1.48	5.74	4.06	5.90	5.28
	A2	1.48	5.74	4.06	5.90	5.28
	B1	8.27	7.60	7.43	7.42	7.28
	B2	8.27	7.60	7.43	7.42	7.28

значения:

$$\begin{aligned}
 |\Delta P_{PM,120K \rightarrow AFM,55K}| &= \\
 &= 0.368 \text{ мкКл/м}^2 (\text{эксп.} \approx 0.34 [4]), \\
 |\Delta P_{AFM,55K \rightarrow FRM,55K}| &= \\
 &= 0.149 \text{ мкКл/м}^2 (\text{эксп.} \approx 0.13 [4]).
 \end{aligned}
 \tag{64}$$

Как видно, рассчитанные значения по знаку и по порядку величины воспроизводят экспериментальные. В этой связи мы делаем вывод, что изменение электрической поляризации при магнитных фазовых переходах главным образом объясняется изменением эффективных обменных (молекулярных) полей, действующих на ионы железа. Изменение молекулярных полей приводит к перестройке энергетической схемы уровней тонкой структуры ионов железа. Меняются волновые функции и, как следствие, изменяется взаимодействие  $3d$ -электронов с электрическим полем.

Рассчитанные величины магнитных и электрических моментов ионов железа для различных фаз приведены в табл. 6 и схематически проиллюстрированы на рис. 6. Как можно заметить из двух последних столбцов табл. 6, эффект скачка поляризации выражен заметно слабее при понижении температуры. Это связано с изменением заселенностей возбужденных состояний ионов железа.



**Рис. 6.** Схематическое распределение магнитных и индуцированных электрических дипольных моментов ионов Fe<sup>2+</sup> в элементарных ячейках (AFM- и FRM-фазы). Красные и синие стрелки соответствуют магнитным моментам [11] в позициях подрешетки А, В. Фиолетовые стрелки — рассчитанные в данной работе индуцированные электрические дипольные моменты электронных оболочек ионов железа. Длины стрелок примерно соответствуют относительным величинам рассчитанных векторов

### 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен электронный механизм взаимосвязи магнитных и электрических структур в подсистеме магнитных моментов ионов железа в Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Кратко он поясняется следующим образом: при магнитных фазовых переходах изменяются обменные (молекулярные) поля, действующие на ионы железа, из-за переориентации магнитных моментов. Это приводит к изменению энергетических уровней и волновых функций. Вследствие этого на ионах железа происходит изменение индуцированных электрических дипольных моментов. При этом можно говорить о связи магнитной структуры и структуры распределения индуцированных электрических дипольных моментов по различным позициям в элементарной ячейке, т. е. о взаимосвязи магнитных и электрических структур. Важным элементом описанного механизма является подробный анализ тонкой структуры основных термов ионов железа. В данной работе получены операторы энергии спин-орбитальной связи, учитывающие эффекты перекрывания электронных орбит  $3d$ -электронов с  $2p$ - и  $2s$ -электронами.

Рассчитанные энергетические спектры низколежащих состояний позволили в рамках единой микроскопической модели объяснить особенности

строения энергетических схем уровней ионов железа в различных фазах, природу магнитной анизотропии, температурную зависимость градиентов электрических полей на ядрах железа и предложить структуру индуцированных электрических дипольных моментов в антиферромагнитной и ферромагнитной фазах. Полученные выражения для эффективных гамильтонианов содержат минимально возможные наборы параметров и могут быть использованы при анализе энергетических схем уровней и магнитоэлектрических эффектов в других соединениях переходных металлов, содержащих ионы с орбитально вырожденными состояниями.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-12-00244).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
2. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172903 (2011).
3. A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O. Lebedev, and S. Turner, *J. Sol. St. Chem.* **195**, 41 (2012).
4. Y. Wang, G. L. Pascut, B. Gao, T. A. Tyson, K. Haulle, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, *Sci. Rep.* **5**, 12268 (2015).
5. T. Kurumaji, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. X* **5**, 031034 (2015).
6. W. H. McCarroll, L. Katz, and R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5410 (1957).
7. F. Varret, H. Czeskleba, F. Hartmann-Boutron, and P. Imbert, *J. Phys. France* **33**, 549 (1972).
8. H. Czeskleba, P. Imbert, and F. Varret, *AIP Conf. Proc.* **5**, 811 (1972).
9. P. Strobel, Y. Le Page, and S. P. McAlister, *J. Sol. St. Chem.* **42**, 242 (1982).
10. Y. Le Page and P. Strobel, *Acta Cryst. B* **38**, 1265 (1982).
11. D. Bertrand and H. Kerner-Czeskleba, *J. Phys. France* **36**, 379 (1975).
12. A. Sasaki, S. Yui, and M. Yamaguchi, *Mineral. J.* **12**, 393 (1985).
13. T. N. Stanislavchuk, A. S. Krylov, A. V. Nikitin, A. V. Suslov, V. A. Gasparov, and A. V. Pronin, *Phys. Rev. B* **102**, 115126 (2020).
14. I. V. Solovyev and S. V. Streltsov, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 114402 (2019).
15. S. Reschke, A. A. Tsirlin, N. Khan, L. Prodan, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, and J. Deisenhofer, *Phys. Rev. B* **102**, 094307 (2020).
16. Y. M. Sheu, Y. M. Chang, C. P. Chang, Y. H. Li, K. R. Babu, G. Y. Guo, T. Kurumaji, and Y. Tokura, *Phys. Rev. X* **9**, 031038 (2019).
17. М. В. Еремин, К. В. Васин, А. Р. Нурмухаметов, *Опт. и спектр.* **131**, 478 (2023).
18. M. Eremin, K. Vasin, and A. Nurmukhametov, *Materials* **15**, 8229 (2022).
19. М. В. Еремин, Автореферат дисс. ... докт. физ.-матем. наук, Казань (1987).
20. A. A. Mrsetich and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **143**, 335 (1966).
21. Du Maolu and Cz. Rudowicz, *Phys. Rev. B* **46**, 8974 (1992).
22. B. Judd, *Second Quantization in Atomic Spectroscopy*, Johns Hopkins Press, Baltimore (1987).
23. E. Clementi and C. Roetti, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
24. P. Freund, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **7**, L33 (1974).
25. P. Freund, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **16**, 5039 (1983).
26. М. В. Еремин, *Опт. и спектр.* **68**, 860 (1990).
27. R. P. Gupta and S. K. Sen, *Phys. Rev. A* **8**, 1169 (1973).
28. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **19**, 52 (1977).
29. М. В. Еремин, *Phys. Rev. B* **100**, 140404(R) (2019).
30. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
31. J. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
32. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **20**, 616 (1978).
33. E. Clementi and A. D. McLean, *Phys. Rev.* **133**, A419 (1964).
34. A. Pankrats, K. Sablina, and M. Eremin, *J. Magn. Magn. Mat.* **414**, 82 (2016).
35. S. Krupička, *Physik der Ferrite und der Verwandten Magnetischen Oxide*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1973).
36. B. R. Hollebone and J. C. Donini, *Theor. Chem. Acta (Berl.)* **37**, 233 (1975).
37. S. Yu, B. Gao, J. W. Kim, S.-W. Cheong, M. K. L. Man, J. Madéo, K. M. Dani, and D. Talbaev, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037601 (2018).
38. T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **95**, 020405 (2017).