

ПАМЯТИ ЛЕОНИДА ВЕНИАМИНОВИЧА КЕЛДЫША

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции

С.В. Стрельцов, Д.И. Хомский

*Обсуждаются различные эффекты, связанные с орбитальными степенями свободы. Основное внимание уделяется рассмотрению тех явлений, которые интенсивно исследуются в современной физике конденсированного состояния, при этом по большей части за рамками рассмотрения остаются такие аспекты, как сверхобменный механизм кооперативных ян-теллеровских искажений и различные свойства модели Кугеля – Хомского. После достаточно общего введения излагается концепция эффективного понижения размерности за счёт орбитальных степеней свободы, а затем обсуждаются такие эффекты, как орбитально-индуцированный эффект Пайерлса, формирование небольших кластеров вблизи моттовского перехода, которые ведут себя как "молекулы", внедрённые в твёрдое тело. Вторая большая часть обзора посвящена орбитально-селективным эффектам, таким как орбитально-селективный моттовский переход и подавление магнетизма за счёт формирования молекулярных орбиталей на части орбиталей. В заключении обсуждается активно развивающаяся область так называемых спин-орбитальных соединений на основе переходных металлов, в том числе такие вопросы, как взаимосвязь спин-орбитального взаимодействия и эффекта Яна – Теллера, моттовский и пайерлсовский переходы, проходящие с содействием спин-орбитального взаимодействия, формирование китаевского обменного взаимодействия и экситонный магнетизм в соединениях 4d- и 5d-переходных металлов.*

**Ключевые слова:** орбитальное упорядочение, спин-орбитальное упорядочение, оксиды переходных металлов

PACS numbers: 71.20.Bc, 71.70.-d, 75.10.-b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.08.038196>

## Содержание

1. Введение (1205).
2. Основные концепции описания электронов в твёрдом теле (1206).
3. Основные эффекты, связанные с орбитальными степенями свободы (1209).
  - 3.1. Расщепление кристаллическим полем, переходы с изменением спинового состояния.
  - 3.2. Орбитальные степени свободы и магнетизм.
  - 3.3. Двойной обмен.
  - 3.4. Эффект Яна – Теллера.
  - 3.5. Спин-орбитальное взаимодействие.
4. Эффективное понижение размерности за счёт орбитальных степеней свободы и его следствия (1217).

**С.В. Стрельцов.** Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УРО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620108 Екатеринбург, Российская Федерация; Уральский федеральный университет им. Первого Президента Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Российская Федерация  
E-mail: [streltsov@imp.uran.ru](mailto:streltsov@imp.uran.ru)  
**Д.И. Хомский.** University of Cologne, Institute of Physics II, Zùlpicher Str. 77, D-50937, Cologne, Germany  
E-mail: [khomskii@ph2.uni-koeln.de](mailto:khomskii@ph2.uni-koeln.de)

Статья поступила 17 июля 2017 г.,  
после доработки 1 августа 2017 г.

- 4.1. Появление низкоразмерного магнетизма за счёт орбитального упорядочения.
  - 4.2. "Одномеризация" электронного спектра и орбитально-индуцированный переход Пайерлса.
  - 4.3. Новые состояния вблизи моттовского перехода: "молекулы" в твёрдых телах.
  5. Орбитально-селективные эффекты (1223).
    - 5.1. Орбитально-селективный моттовский переход.
    - 5.2. Орбитально-селективное поведение и частичное подавление магнетизма.
  6. Эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием (1228).
    - 6.1. Спин-орбитальное взаимодействие и эффект Яна – Теллера.
    - 6.2. Спин-орбитальное взаимодействие и формирование "молекул" в твёрдых телах.
    - 6.3. Моттовский переход, стимулируемый спин-орбитальным взаимодействием.
    - 6.4. Пайерлсовский переход, вызванный спин-орбитальным взаимодействием.
    - 6.5. Китаевское обменное взаимодействие.
    - 6.6. Экситонный или синглетный магнетизм.
  7. Заключение (1233).
- Список литературы (1234).

## 1. Введение

Сильнокоррелированные системы, в особенности на основе ионов переходных металлов (ПМ), представляют собой очень интересный и чрезвычайно богатый

класс материалов (см., например, [1, 2]). К таким системам, в частности, принадлежат металлы, диэлектрики (особого вида), системы с переходом металл–диэлектрик. В данных материалах наблюдаются различные типы упорядочения (магнитное, зарядовое и орбитальное), кооперативный эффект Яна–Теллера и, наконец, высокотемпературная сверхпроводимость. Всё это богатство физических свойств соединений ПМ в основном связано с сильными кулоновскими корреляциями и существованием внутренней взаимосвязи между зарядовыми, спиновыми и орбитальными степенями свободы, конечно, с участием кристаллической решётки, с которой все они сильно взаимодействуют.

Ключевой общей особенностью систем ПМ является важная роль электрон-электронного взаимодействия, которое определяет основные свойства данных материалов, делает их отличными от обычных металлов и диэлектриков, которые могут быть описаны в рамках стандартной зонной теории. Именно кулоновские корреляции приводят к локализации электронов на соответствующих узлах в знаменитых моттовских или мотт-Хаббардовских изоляторах. В большинстве случаев подобная электронная локализация вызывает возникновение локальных магнитных моментов, которые затем определяют магнитные свойства данных систем, а иногда — появление зарядового упорядочения. Существование двух различных режимов, в одном из которых электроны являются локализованными, а в другом ведут себя как слабовзаимодействующие частицы, приводит к возможности фазового перехода между этими двумя состояниями при изменении температуры, давления или вследствие легирования (так называемый моттовский переход металл–диэлектрик).

Кроме зарядовых и спиновых степеней свободы при описании реальных соединений ПМ необходимо также учитывать, что электроны могут занимать различные орбитали, а это иногда приводит к необычным последствиям, например к существованию орбитального упорядочения, к зависимости от направления многих физических свойств или к нетривиальным эффектам, связанным со спин-орбитальным взаимодействием. Обсуждению подобных новых явлений и посвящён настоящий обзор.

Например, тот факт, что пространственно орбитали сильно анизотропны (в дальнейшем мы будем говорить, что они имеют определённую направленность), может приводить к спонтанному понижению размерности — такие трёхмерные системы, как  $\text{KCuF}_3$  или  $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , начинают вести себя как одномерные. Этот эффект вместе в другим интересным явлением — формированием небольших кластеров, в которых электроны практически делокализованы, хотя система как целое всё ещё не проводит электрический ток, — обсуждаются в разделе 4. Данная концепция "молекул в твёрдых телах", приводящая к пошаговому моттовскому переходу, является альтернативой обычному однородному переходу Мотта.

Другой важный аспект моттовской физики обсуждается в разделе 5. Это так называемый орбитально-селективный моттовский переход, происходящий в случае, когда вследствие определённой направленности орбиталей часть из них сильно перекрывается, тогда как амплитуда перескока (а значит, и ширина соответствующей зоны) между другими орбиталями оказывается

гораздо меньше, так что они становятся гораздо более восприимчивыми к моттовскому переходу, который опять же происходит пошагово, но теперь уже в импульсном пространстве — сначала для узких, а затем и для более широких зон. Более того, даже если моттовского перехода не происходит, то это разделение на более и менее локализованные орбитали (в действительности, конечно, здесь необходимо говорить не об орбиталях, а о заполняющих их электронах) может довольно сильно влиять на магнитные свойства системы, вызывая, в частности, подавление двойного обменного взаимодействия, которое является одним из важнейших механизмов, приводящих к ферромагнетизму.

Наконец, существует большая группа связанных со спин-орбитальным взаимодействием эффектов (см. раздел 6), которые особенно интенсивно изучаются в настоящее время, что уже привело к открытию таких явлений, как моттовский переход, проходящий при содействии спин-орбитального взаимодействия, китаевский и экситонный магнетизмы.

Настоящий обзор посвящён общему описанию основных концепций в "орбитальной физике", но акцент будет сделан на новых результатах, полученных в этой достаточно большой области физики конденсированного состояния. В обзоре не только обсуждаются описанные выше явления, но и приводится много примеров реальных веществ, физические свойства которых могут быть объяснены на основе данных концепций. Для полноты, чтобы сделать данный обзор более самодостаточным, в него включены два вводных раздела, в которых даётся общее описание основных концепций в области сильно-коррелированных систем на основе соединений ПМ, при этом особое внимание обращается на роль орбитальных степеней свободы. Более полное изложение этого материала можно найти в монографиях [1, 3–5] и обзорах [6–9]. В настоящем обзоре детально не обсуждаются возможные типы и механизмы орбитального упорядочения и обширная литература, посвящённая модели Кугеля–Хомского и компасной модели. Для изучения вопросов, связанных с орбитальным упорядочением, можно обратиться к достаточно давнему, но всё ещё не устаревшему обзору [7] и более новой книге [1]. Остальные аспекты орбитальной физики обсуждаются в обзорах [10, 11].

## 2. Основные концепции описания электронов в твёрдом теле

Начнём с рассмотрения основных подходов, которые позволяют описывать электронные свойства твёрдых тел в различных ситуациях. Самое простое приближение, с которого обычно начинается описание электронных свойств, — это приближение свободных электронов. В данном представлении электроны, движущиеся в периодическом потенциале решётки кристалла, "не замечают" друг друга, т.е. электрон-электронным взаимодействием пренебрегается (или оно учитывается только в рамках теории среднего поля). Таким образом формируются энергетические зоны — интервалы разрешённых энергий электронов, которые в общем случае разделены промежутками запрещённых состояний — энергетическими щелями.

Можно выделить два основных метода описания энергетических зон: приближение слабой связи, в кото-

ром периодический потенциал решётки действует в виде возмущения, и приближение сильной связи. Для дальнейших рассуждений, в частности при рассмотрении d-электронов, второе приближение является более удобным. С помощью заполнения разрешённых состояний электронами можно получить как диэлектрическое, так и металлическое решения. В соответствии с принципом Паули на каждый энергетический уровень помещается по одному электрону со спином "вверх" и по одному со спином "вниз". Если возникнет ситуация, в которой некоторые зоны окажутся частично заполненными, то тогда получится металлическое состояние, как в Na или Al. Если же некоторые зоны будут целиком заполнены и отделены энергетической щелью от лежащих выше по энергии пустых зон, то соединение будет диэлектриком или полупроводником, как Ge или Si.

В приближении сильной связи формирование зон происходит за счёт перескоков электронов с узла на узел между различными ионными состояниями, например 1s-состояниями водорода или 3d-состояниями ионов ПМ. В решётке из  $N$  узлов каждая (невыврожденная) зона будет включать в себя  $N$  электронных состояний, в каждое из которых можно поместить два электрона. Таким образом, каждая зона может вместить  $2N$  электронов, например 1s-зона в цепочке, составленной из равноудалённых ионов водорода (протонов) (рис. 1а). Соответствующие электроны в приближении сильной связи могут быть описаны гамильтонианом

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (1)$$

где  $c_{i\sigma}^\dagger$  и  $c_{j\sigma}$  — операторы рождения и уничтожения электрона на узлах  $i$  и  $j$ . Матричный элемент  $t$ , называемый интегралом или параметром перескока, является положительным для s-орбиталей. Суммирование в (1) идёт по всем неэквивалентным парам соседних узлов  $i$  и  $j$ . В импульсном представлении гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

и дисперсия  $\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t \cos(k_x a)$ . Если на узел приходится нечётное или дробное число электронов, например один электрон на решётке, состоящей из ионов водорода, то зона будет частично (наполовину) заполненной, а система — металлической. Только в случае когда имеется несколько электронов на узле, система может

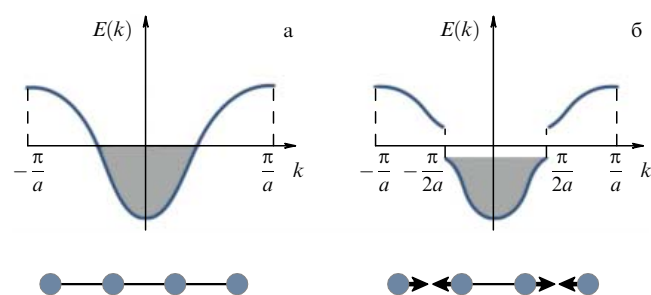


Рис. 1. Пайерлсовский переход в одномерной цепочке, сопровождающийся открытием щели в электронном спектре  $E(k)$ ,  $a$  — расстояние между узлами в недимеризованной цепочке.

стать обычным диэлектриком (но даже в такой ситуации можно получить металл или полуметалл, если зоны перекрываются).

В зонной картине можно также получить переходы металл–диэлектрик, которые могут быть вызваны структурными переходами с искажениями кристаллической решётки, открывающими щель в точности на поверхности Ферми. Самым простым примером такого механизма открытия щели является переход Пайерлса в одномерном (1D) случае. Для регулярной цепочки (например, атомов водорода) с одним электроном на узел 1s-зона будет наполовину заполненной (рис. 1а). Димеризация этой цепочки (представляющей собой первый шаг в формировании молекул водорода,  $H_2$ , из цепочки атомов водорода) приведёт к появлению энергетической щели на поверхности Ферми и понизит электронную энергию (рис. 1б). Такое уменьшение электронной энергии даст больший вклад, чем потери, обусловленные деформацией решётки, т.е. подобная цепочка будет неустойчива по отношению к димеризации (см., например, [12]). Стоит сразу отметить, что такая неустойчивость возникает не только для наполовину заполненной зоны, но и для зон при других заполнениях. В случае заполнения зоны на одну или две трети может возникнуть тримеризация, а для заполнения на одну четверть — тетрамеризация. В разделе 4.2 рассмотрено несколько реальных веществ, в которых наблюдаются искажения подобного рода.

Такие переходы металл–диэлектрик в зонной картине могут наблюдаться не только для одномерных или квазиодномерных систем, но и в более сложных случаях. Основное условие для подобных явлений — наличие так называемого нестинга поверхности Ферми, когда её некоторые части переходят одна в другую при сдвиге на определённый вектор  $\mathbf{Q}$ . В этом случае возможно формирование сверхструктуры с данным вектором  $\mathbf{Q}$  — волны зарядовой плотности в случае эффективного электронного притяжения (через фононы) или волны спиновой плотности для электронного отталкивания. Если щель, которая появляется при таких образованиях, рассеет всю поверхность Ферми, то произойдёт переход металл–диэлектрик. Примеры таких переходов встречаются в дихалькогенидах, таких как  $TaS_2$ .

Таким образом, в соответствии с зонной теорией в недимеризованном случае регулярная решётка атомов водорода с одним электроном на узле должна иметь наполовину заполненную зону и быть металлом независимо от расстояния между атомами или величины матричного элемента перескока электрона  $t$  с узла на узел, который становится экспоненциально малым для больших расстояний между узлами. Это, конечно, противоречит здравому смыслу: в случае больших межатомных расстояний данную систему следует рассматривать скорее как набор отдельных атомов с локализованными на узлах электронами.

Причина локализации электронов на узлах была понята [13] достаточно давно (см. также приложение А.1 в [1]): электроны отталкиваются друг от друга, а значит, если начать с ситуации, в которой на каждом из узлов находится по одному электрону, и затем попробовать создать носители тока, перемещая электроны с узла на узел, то отталкивание между электронами будет противодействовать такому зарядовому переносу. В результате рассматриваемая система будет представлять собой

диэлектрик, в котором электроны локализованы каждый на своём узле. Именно такие системы называются моттовскими или мотт-хаббардовскими диэлектриками. Тот факт, что моттовская система является диэлектриком, объясняется электрон-электронным взаимодействием, а не наличием периодического потенциала решётки, в котором движутся независимые друг от друга электроны, как в случае зонных изоляторов, рассмотренных в начале этого раздела.

Для описания такого состояния необходимо обобщить уравнения (1), (2), включив в рассмотрение электрон-электронное взаимодействие, по крайней мере кулоновское отталкивание между электронами на одном узле. Соответствующая модель, называемая моделью Хаббарда,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (3)$$

где  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  — электронная плотность, в настоящее время является одной из основных моделей для описания физики систем с сильным электрон-электронным взаимодействием или, что то же самое, с сильными электронными корреляциями.

В соответствии с обсуждавшейся выше физической картиной, которая описывается моделью Хаббарда (3), состояние системы характеризуется двумя параметрами: усреднённой электронной плотностью  $n = N_{\text{el}}/N$  и эффективным взаимодействием  $U/t$ , или  $U/W$ , где  $W = 2zt$  — ширины зон (для простых решёток, таких как линейная цепочка, квадратная или кубическая решётки,  $z$  — число ближайших соседей). Здесь  $N$  — число узлов в решётке,  $N_{\text{el}}$  — число электронов в системе. Если  $U/t \ll 1$ , то мы имеем предел слабо взаимодействующих электронов, и в этом случае применима стандартная зонная теория, электрон-электронное взаимодействие учитывается с помощью теории возмущений, например с использованием диаграммной техники Фейнмана и т.д. Аналогично в случае  $U \gg t$  при  $n \neq 1$  система может остаться металлом, возможно необычным, особым металлом, с присущими ему сильными корреляциями (такое металлическое состояние может быть в принципе достаточно чувствительным и неустойчивым к любым внешним возмущениям — дальнедействующим взаимодействиям и т.д.). Однако это описание, по крайней мере в простых случаях, включает в себя главную физическую особенность: появление нового состояния — моттовского диэлектрика с локализованными электронами для наполовину заполненных зон (один электрон на узле  $n = 1$ ) с сильным взаимодействием  $U/t \gg 1$ . В этом состоянии одновременно с локализацией электронов появляются и локализованные магнитные моменты: каждый электрон размещается на соответствующем узле, что даёт локальный магнитный момент, соответствующий спину  $S = 1/2$ .

Если в такой ситуации учитывать только доминирующий член в гамильтониане (3), описывающий взаимодействие электронов на одном и том же узле,  $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ , то направление спинового момента не будет иметь значения и система будет парамагнетиком (с разупорядоченными локализованными спинными моментами). Однако если кроме этого рассматривать перескоки электронов с узла на узел — первый член в (3), то эти перескоки снимают вырождение по спину во втором порядке теории возмущений по  $t/U \ll 1$ , что приводит к антиферромагнитному

взаимодействию локализованных спинных моментов  $\sim t^2/U$ , т.е. низкоэнергетические состояния системы могут быть эффективно описаны моделью Гейзенберга (более детально см. в разделе 3.2):

$$H = J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = \frac{2t^2}{U} \sum_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (4)$$

где  $\mathbf{S}_i$  — спинный оператор, действующий на узле  $i$ , а  $J$  определяет обменную связь между спинами на двух таких узлах, которая в принципе может быть различной для разных пар узлов (в последнем случае  $J \rightarrow J_{ij}$ ). Основное состояние такой системы представляет собой моттовский диэлектрик с антиферромагнитным упорядочением. Если рассматривать только два узла и два электрона, то основное состояние будет соответствовать синглету

$$\Psi_{\text{HL}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (5)$$

Такая волновая функция в теории химической связи называется гайтлер-лондоновской (HL).

Заметим, что в случае невзаимодействующих электронов, описываемых простым гамильтонианом (1), основное состояние также будет синглетом, металлом с поверхностью Ферми, с каждым состоянием, заполненным электронами, со спином вверх и вниз. Для двух узлов и двух электронов основное состояние также будет синглетом:

$$\Psi_{\text{MO}} = \frac{1}{2} (c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger)(c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (6)$$

Такое состояние в теории химической связи называется состоянием Хунда – Малликена или молекулярной орбиталью (МО), иногда в литературе используется обозначение МО ЛКАО — молекулярные орбитали – линейная комбинация атомных орбиталей.

В квантовой химии достаточно быстро было осознано, что обе волновые функции, и МО (6), и HL (5), описывают предельные случаи и для реальных расчётов скорее необходимо использовать линейную комбинацию гомеополарных состояний, полученную из функции (5) и ионных вкладов  $c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger$ , но (в отличие от таковых в МО) с некоторым вариационным коэффициентом:

$$\Psi_{\text{CF}} = \left[ \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) + \frac{\cos \theta}{\sqrt{2}} (c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) \right] |0\rangle. \quad (7)$$

Волновую функцию  $\Psi_{\text{CF}}$  часто называют функцией Колсона – Фишера [14]. Эти понятия являются важными для дальнейшего изложения.

В заключение данного раздела отметим, что дихотомия описания химической связи в молекулах с помощью молекулярных орбиталей или же посредством гайтлер-лондоновских волновых функций во многом аналогична той двойственности, которую проявляют электроны в твёрдых телах: они могут быть коллективизированными (и, соответственно, описываться зонной теорией) или же локализованными в моттовских диэлектриках с сильными электронными корреляциями. Однако при описании молекул с увеличением силы электронных корреляций мы постепенно переходим от молекулярных орбиталей к гайтлер-лондоновским волновым функциям (см.,

например, форму записи функции Колсона – Фишера (7)), в то время как в случае твёрдых тел мы имеем дело с двумя разными термодинамическими состояниями с резким хорошо определённым переходом между ними — моттовским переходом. Этот переход может быть вызван просто изменением параметра  $U/t$  (во многих системах данное отношение может изменяться под действием давления, которое приводит к увеличению параметра перескока  $t$ , а в некоторых интересных случаях — вследствие изменения температуры, уровня легирования и т.д.). Свойства системы, находящейся в состоянии, близком к переходу между локализованными и коллективизированными электронами, оказываются очень интересными и нетривиальными (см. раздел 5.2).

### 3. Основные эффекты, связанные с орбитальными степенями свободы

#### 3.1. Расщепление кристаллическим полем, переходы с изменением спинового состояния

Когда общие концепции физики конденсированного состояния, рассмотренные в разделе 2, применяются к соединениям переходных металлов, приходится учитывать несколько важных дополнительных "ингредиентов", которые, с одной стороны, делают описание ПМ более реалистичным, а с другой — приводят к появлению совершенно новых эффектов. Наиболее интересные с точки зрения физических свойств соединения ПМ имеют частично заполненные d-зоны. Пять d-состояний являются вырожденными в случае изолированных ионов или атомов, но расщепляются, если их поместить в кристалл. Эти расщеплённые состояния необходимо классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии кристалла. Так, если ион ПМ находится внутри октаэдра, состоящего из лигандов, как часто бывает в соединениях ПМ (например, NiO, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, LaCoO<sub>3</sub> и т.д.), то его d-уровни расщепляются на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -подуровни:  $e_g$ -орбитали направлены насколько это возможно на лиганды, тогда как  $t_{2g}$ -орбитали направлены не на лиганды, а ориентированы по диагоналям между ними (рис. 2). Такой эффект называется расщеплением кристаллическим полем.

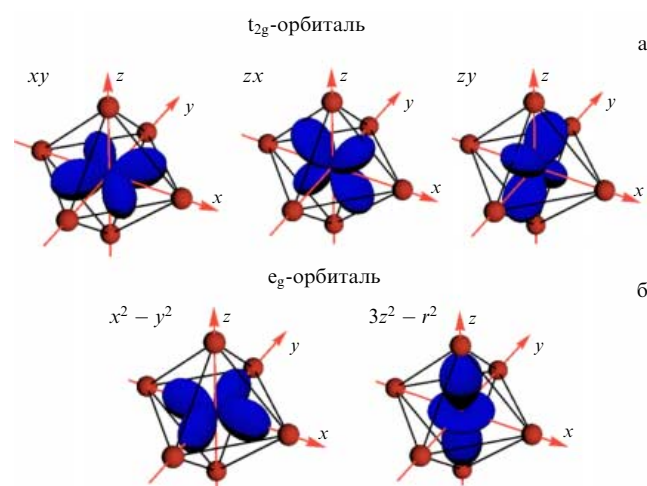


Рис. 2. Изображённые в октаэдрическом окружении кубические гармоники, соответствующие d-орбиталям.

Существуют два важных вклада в расщепление кристаллическим полем. Во-первых, уровни расщепляются под действием электростатического поля, создаваемого окружающими ион ПМ лигандами. Отрицательно заряженные лиганды отталкивают (отрицательную) электронную плотность, соответствующую d-орбиталям. Такое отталкивание больше для  $e_g$ -орбиталей, которые направлены на лиганды, и эти орбитали сильнее уходят вверх по энергии, чем  $t_{2g}$ -орбитали. Однако имеется и другой вклад в расщепление кристаллическим полем, связанный с гибридизацией d-орбиталей с p-орбиталями лигандов. В обычных соединениях переходных металлов лигандные p-орбитали лежат ниже по энергии, чем d-орбитали ПМ, и гибридизация между ними сдвигает d-орбитали ещё выше. В случае октаэдрического окружения этот сдвиг больше для  $e_g$ -орбиталей. Таким образом, видим, что оба эффекта обычно действуют в одну сторону.

Однако могут быть исключения из этого правила. Например, если некоторые из p-орбиталей лигандов лежат *выше*, чем d-орбитали, то гибридизация будет опускать эти d-состояния вниз, а кулоновская сила — толкать их вверх (обе сильнее для  $e_g$ -орбиталей). Если гибридизация выиграет, то связывающие уровни  $e_g$ -симметрии (в действительности это будет смесь d- и p-состояний) окажутся *ниже*, чем  $t_{2g}$ . Именно это происходит в соединении Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> [15], и можно ожидать, что то же будет наблюдаться и в других системах с отрицательной энергией зарядового переноса  $\Delta_{CT}$ , которая представляет собой затраты по энергии на осуществление "реакции"  $d^n p^6 \rightarrow d^{n+1} p^5$ . Режим с отрицательной энергией зарядового переноса может реализовываться в случае необычно высокой степени окисления ПМ, когда система не может позволить себе такое сильное перераспределение заряда от металла к лиганду, как того требует химическая формула. Именно поэтому на p-орбиталях лигандов (расположенных выше, чем некоторые d-орбитали) появляются дырки. Такова ситуация, например, в SrO<sub>2</sub> (где Sr номинально имеет валентность 4+, а O — валентности 2–): достаточно невыгодно переносить четыре электрона от иона Sr к O; вместо этого ионы хрома становятся Sr<sup>3+</sup>, а в 2p-зоне O появляются дырки [16].

Расщепление кристаллическим полем ( $\Delta_{CFs}$ ) иногда оказывает определяющее действие на магнитные свойства соединений ПМ. Из атомной физики известно, что состояние, в котором находится изолированный ион с частично заполненной оболочкой, определяется правилами Хунда. По сути, эти правила говорят, что состояние многоэлектронной системы должно быть таким, чтобы сначала полный спин  $S_{tot} = \sum_i s_i$ , а затем и полный орбитальный момент  $L_{tot} = \sum_i l_i$  иона принимали максимальные возможные значения. Это, в частности, означает, что, например, ион Co<sup>3+</sup> с конфигурацией 3d<sup>6</sup> должен иметь  $S_{tot} = 2$ . Однако это не всегда так. Если ион ПМ поместить в октаэдрическое окружение, то кристаллическое поле, создаваемое лигандами, расщепит d-уровни, делая заполнение высоколежащих  $e_g$ -состояний энергетически невыгодным, что может привести к нарушению первого правила Хунда. Классическим при-

<sup>1</sup> Если  $\Delta_{CT} > 0$ , как в обычных оксидах переходных металлов, то энергия теряется при переносе электрона от лиганда к ПМ, тогда как для  $\Delta_{CT} < 0$  такой перенос происходит сам по себе, чтобы минимизировать энергию системы.



мером такой ситуации является соединение  $\text{LaCoO}_3$ , в котором наблюдается переход с изменением спинового состояния (в химии его часто называют спиновым кроссовером) из низкоспинового ( $S_{\text{tot}} = 0$ ,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ) в промежуточное ( $S_{\text{tot}} = 1$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ) состояние или в смесь низкоспинового и высокоспинового ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) состояний [17–20]. На модельном уровне в приближении среднего поля правило Хунда можно описать, например, гамильтонианом следующего вида:

$$H_{\text{Hund}} = -J_{\text{H}} \sum_{m \neq m'} \left( \frac{1}{2} + 2S_m^z S_{m'}^z \right), \quad (8)$$

где  $m$ ,  $m'$  — номера орбиталей, а  $J_{\text{H}}$  — параметр внутриаомного обменного взаимодействия. Легко увидеть, что при такой форме записи, для того чтобы найти хундовскую энергию для каждой атомной конфигурации, надо просто подсчитать число неповторяющихся пар электронов с одной и той же проекцией спина (например, для иона  $\text{Co}^{3+}$  низкоспиновое состояние будет иметь  $E_{\text{Hund}} = -6J_{\text{H}}$ , промежуточное —  $E_{\text{Hund}} = -7J_{\text{H}}$ , а высокоспиновое —  $E_{\text{Hund}} = -10J_{\text{H}}$ ).

Переходы с изменением спинового состояния встречаются во многих других соединениях на основе таких ионов ПМ, как  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Важно упомянуть в связи с этим два момента. Во-первых, переходы с изменением спинового состояния более типичны для 3d-ионов, но не для 4d- и 5d-ионов ПМ. В 3d-системах  $t_{2g}$ – $e_g$ -расщепление  $\Delta_{\text{CFS}} \sim 1,5$ – $2$  эВ легко может конкурировать с внутриаомным обменным взаимодействием, которое задаётся параметром  $J_{\text{H}} \sim 1$  эВ и которое упорядочивает электроны в соответствии с правилом Хунда. За счёт большего главного квантового числа 4d- и 5d-орбитали имеют гораздо большую пространственную протяжённость, чем 3d-орбитали [3]. В результате и кинетический, и кулоновский вклады в расщепление кристаллическим полем становятся больше и расщепление  $t_{2g}$ – $e_g$  в этих системах достигает 3–4 эВ [21].

В результате 4d- и 5d-элементы обычно сразу находятся в низкоспиновом состоянии, в котором все возможные электроны размещаются на нижних  $t_{2g}$ -уровнях. Нельзя полностью исключить возможность того, что даже в этом случае не возникнет дальнейшего перехода с изменением спинового состояния вследствие расщепления  $t_{2g}$ -уровней некубическим кристаллическим полем (например, переход из низкоспинового состояния  $\text{Ru}^{4+}(t_{2g}^4)$  с  $S = 1$  в "сверхнизкоспиновое" состояние с конфигурацией  $xz^2yz^2xy^0$  с  $S = 0$ ). Однако такой сценарий маловероятен, так как соответствующее расщепление, как правило, существенно меньше, чем  $J_{\text{H}}$ . В последнее время было сделано несколько попыток описать магнитные свойства различных материалов с помощью расщепления кристаллическим полем внутри  $t_{2g}$ -оболочки, но все они оказались не соответствующими действительности [22–25]. Можно всё-таки надеяться, что такой вариант развития событий может реализовываться в 5d-ПМ из начала шестого периода таблицы Менделеева, для которых параметр  $J_{\text{H}}$  достаточно мал,  $\sim 0,3$ – $0,5$  эВ, и  $\Delta_{\text{CFS}}$  внутри  $t_{2g}$ -уровней может достигать величины  $\sim 0,5$  эВ.

### 3.2. Орбитальные степени свободы и магнетизм

Хотя маловероятно, что расщепление внутри  $t_{2g}$ - или  $e_g$ -подзон (не основное расщепление между  $t_{2g}$  и  $e_g$ !) может

привести к переходу с изменением спинового состояния, оно (и тем более "главное" расщепление  $t_{2g}$ – $e_g$ ) может оказать сильное влияние на магнитные свойства посредством самых разнообразных механизмов. В сильнокоррелированных системах даже небольшое расщепление кристаллическим полем может локализовать электрон на некоторой орбитали и вызвать открытие щели в зонном спектре за счёт хаббардовского отталкивания  $U$ . Причём оказывается, что магнитные свойства системы могут сильно зависеть от того, на какой конкретно орбитали находится электрон. Существуют так называемые правила Гуденафа–Канамори–Андерсона (ГКА) [3], которые иллюстрируют связь между орбитальной и магнитной структурами в системах с локализованными электронами. При их описании мы будем говорить о заполненных (имея в виду орбитали с двумя электронами), наполовину заполненных (один электрон) и пустых орбиталях, показывая, как данные правила необходимо применять в случае различных геометрий.

Проще всего начать со случая, когда d-орбитали перекрываются напрямую (прямое обменное взаимодействие или, иначе, *прямой обмен*), и уже затем перейти к более типичному для соединений ПМ случаю, в котором данные ионы разделены лигандами так, что перекрытие между соответствующими d-орбиталями практически равно нулю и все процессы перескоков электронов происходят через p-орбитали лигандов (сверхобменное взаимодействие, или *сверхобмен*).

*Прямой обмен. Случай 1: обменное взаимодействие между двумя наполовину заполненными орбиталями является сильным и антиферромагнитным.*

Данный случай показан на рис. 3а. В пределе большой величины  $U$ ,  $U \gg t$ , электроны в основном находятся на узлах ПМ. Если два электрона имеют различные проекции спина, т.е. связаны антиферромагнитно (АФМ), то они, несмотря на большую величину  $U$ , могут иногда перепрыгивать с узла на узел, и система в целом за счёт этого выигрывает в кинетической энергии. Можно легко оценить поправку к энергии основного состояния, обусловленную такими перескоками, используя второй порядок теории возмущения, считая величину  $t/U$  малой:  $\delta E_{\text{AFM}} = -2t^2/U$ . Множитель 2 здесь появляется, потому что прыгать могут оба электрона.  $U$  — энергия промежуточного возмущённого состояния (в котором оба электрона находятся на одном и том же узле) относительно энергии основного состояния  $E_0$ . В противоположном случае ферромагнитно (ФМ) связанных спинов электроны, согласно принципу Паули, перепрыгивать не могут. Таким образом, обменный параметр

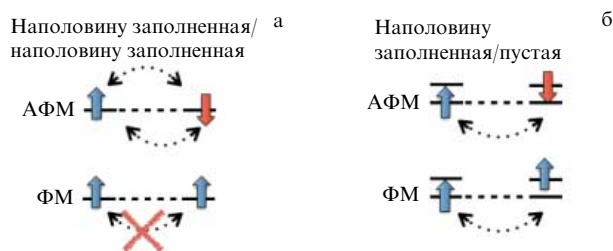


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая процессы перескока в случае прямого обменного взаимодействия между (а) двумя наполовину заполненными орбиталями и (б) наполовину заполненной и пустой d-орбиталями.

оказывается положительным (АФМ-упорядочение):

$$J_1 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}} = E_0 - \left( E_0 - \frac{2t^2}{U} \right) = \frac{2t^2}{U} \quad (9)$$

(ср. с формулой (15)).

*Прямой обмен. Случай 2: обменное взаимодействие между перекрывающимися наполовину заполненной и пустой орбиталями является слабым и ферромагнитным.*

Во-первых, поскольку только одна наполовину заполненная орбиталь может быть направлена вдоль линии, соединяющей два узла (иначе имелось бы перекрытие этих двух наполовину заполненных орбиталей), лишь один электрон будет участвовать в процессах перескока и, следовательно, исчезнет множитель 2 в выражении для обменного интеграла. Во-вторых, в этом случае принцип Паули не ограничивает никаких перескоков, а значит, энергия обоих решений (и АФМ, и ФМ) будет за счёт них уменьшаться (рис. 3б). Легко заметить, тем не менее, что такое понижение энергии больше в случае ФМ, так как энергия возбуждённого (виртуального) состояния с двумя электронами на узел в этом случае меньше, что следует из правила Хунда, в данном состоянии оба электрона имеют одинаковую проекцию спина, а следовательно, его энергия равна  $U - J_H$ , а не  $U$  как в АФМ-случае. Соответствующий обменный параметр является ферромагнитным (отрицательным):

$$J_2 = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}} = E_0 - \frac{t^2}{U - J_H} - E_0 + \frac{t^2}{U} \sim -\frac{t^2 J_H}{U^2} \quad (10)$$

(при  $J_H < U$ , что почти всегда справедливо). Аналогичный результат получается при перекрытии полностью заполненной и наполовину заполненной орбиталей. Для этого необходимо лишь рассматривать дырки вместо электронов.

Важно отметить, что для 3d-ионов ПМ  $J_H \sim 1$  эВ, а  $U \sim 5-10$  эВ [1]. Поэтому  $|J_2|$ , как правило, гораздо меньше, чем  $J_1$ , определяемое согласно (9). Из этого достаточно простого результата следуют весьма общие выводы. Мы видим, что ФМ-вклады в обменное взаимодействие обычно гораздо меньше, чем АФМ-вклады:  $J_1/|J_2| \sim U/J_H$ . Именно поэтому диэлектрические соединения ПМ с локализованными электронами, как правило, антиферромагнитные, а не ферромагнитные (металлы, наоборот, в основном ферромагнетики). Должны иметь место специальные условия, благодаря которым ферромагнитный вклад  $J_2$  станет по модулю больше, чем  $J_1$  (например, при небольшой величине  $U$ , особой геометрии или заполнения d-оболочек, которые "выключают" АФМ-вклады). Более того, даже если ФМ-вклады преобладают, температура Кюри в этом случае оказывается, как правило, достаточно низкой, существенно меньшей температуры Нееля в антиферромагнетике. Так, например, антиферроорбитальное упорядочение (приводящее к перекрытию разных орбиталей: наполовину заполненной и пустой) действительно стабилизирует ферромагнетизм в  $\text{YTiO}_3$ , но температура Кюри  $T_C \sim 30$  К, хотя в антиферромагнетике  $\text{LaTiO}_3$  ферроорбитальное упорядочение (перекрытие одинаковых наполовину заполненных орбиталей) даёт температуру Нееля  $T_N \sim 150$  К [26–28]. Значения температуры Кюри в ферромагнетиках  $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$  ( $T_C \sim 6$  К [29]) или в

$\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$  ( $T_C \sim 7$  К [30]) намного меньше типичных значений  $T_N$  в антиферромагнитных оксидах ПМ.

Относительно уравнений (9), (10) необходимо отметить, что они получены для случая одного или двух электронов на узел. В реальных веществах заполнение d-состояний может быть совершенно иным, и данные формулы необходимо изменить соответствующим образом. Для этого требуется аккуратно вычислить энергии промежуточных (виртуальных) состояний. Например, для трёх электронов на узел и взаимного перекрытия наполовину заполненных орбиталей  $J_1 = 2t^2/(U + 2J_H)$  (для одной из орбиталей): в первоначальном состоянии прыгающий электрон испытывает хундовское "притяжение" к двум другим электронам на том же самом узле. Эта энергия теряется в промежуточном состоянии, когда данный электрон переносится на соседний узел.

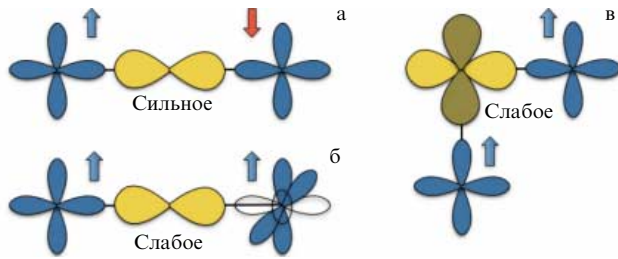
Аналогично при получении выражений для различных обменных параметров обычно используется одно и то же значение  $U$  для разных орбитальных конфигураций. В действительности величины кулоновского взаимодействия для двух электронов на одной и той же ( $U$ ) и на разных орбиталях ( $U'$ ) различаются. В случае  $t_{2g}$ -оболочки можно применить так называемую параметризацию Канамори [31]:  $U' = U - 2J_H$ , а в общем случае необходимо использовать полное описание, например, с помощью параметров Рака  $A$ ,  $B$  и  $C$  [32]. Всё это может изменить точные выражения и численные значения для обменных параметров, но общие правила, сформулированные Гуденафом, Канамори и Андерсоном (правила ГКА), остаются справедливыми.

До сих пор мы обсуждали прямое перекрытие между d-орбиталями. Однако в действительности такая ситуация является скорее исключением, чем правилом, для соединений ПМ, в которых между ионами ПМ зачастую располагаются лиганды, а сами ионы находятся достаточно далеко друг от друга. Поскольку параметр перескока между d-орбиталями изменяется по закону [33, 34]

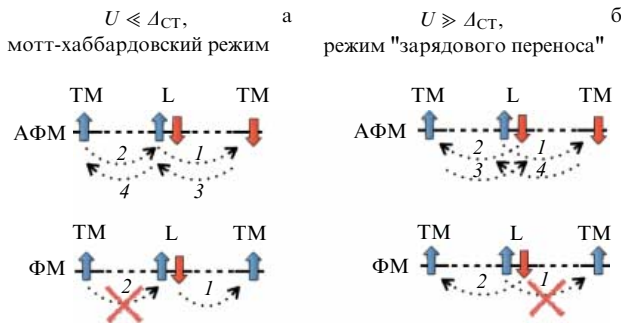
$$t_{dd} \sim r^{-(2l+1)} \sim r^{-5}, \quad (11)$$

где  $r$  — расстояние между ионами ПМ, прямое обменное взаимодействие во многих случаях становится неэффективным. В этой ситуации перескоки происходят через p-орбитали лигандов, а соответствующее обменное взаимодействие называют сверхобменным. Общие правила, связывающие типы перекрытия (между заполненными, наполовину заполненными и пустыми орбиталями), остаются теми же, но анализ становится значительно сложнее, так как теперь приходится иметь дело с более высокими порядками теории возмущений, учитывающими изменение заполнения p-оболочки лигандов и существование различных обменных путей через эти p-орбитали.

В данном обзоре детально будет рассмотрен только простейший случай сверхобменного взаимодействия между двумя наполовину заполненными d-орбиталями через p-орбитали лигандов, расположенные между ионами ПМ, как показано на рис. 4а (см. также [1], где проведён более полный анализ). Обозначим через  $t_{pd}$  амплитуду перескока с d-орбитали иона ПМ на p-орбиталь лиганда. Существует несколько возможностей для таких перескоков (рис. 5). Хотя энергия промежуточного состояния одинакова —  $\Delta_{\text{CT}}$ , процессы перескока на шагах 2 и 3 различаются.



**Рис. 4.** (В цвете онлайн.) Три основных типа сверхобменного взаимодействия: (а) АФМ-сверхобменное взаимодействие между двумя наполовину заполненными d-орбиталями через одну и ту же p-орбиталь (см. формулу (15)); (б) ФМ-сверхобменное взаимодействие между наполовину заполненной и пустой d-орбиталями через одну и ту же p-орбиталь (см. формулу (16)); (в) ФМ-сверхобменное взаимодействие между двумя наполовину заполненными d-орбиталями через разные p-орбитали (см. формулу (17)); d-орбитали ионов ПМ (наполовину заполненные) показаны синим цветом, а пустые — белым, лигандные p-орбитали показаны жёлтым цветом. Здесь представлены только  $e_g$ -орбитали, соответствующие схемы для  $t_{2g}$ -орбиталей можно найти, например, в работе [35].



**Рис. 5.** Схематическая иллюстрация процессов перескока при сверхобменном взаимодействии между наполовину заполненными орбиталями в двух режимах: (а) мотт-халлбардовском и (б) "зарядового переноса". L — лиганд, ТМ — ион переходного металла. Порядок перескоков обозначен цифрами 1–4.

Если халлбардовская величина  $U$  меньше энергии зарядового переноса  $\Delta_{СТ}$ ,  $U \ll \Delta_{СТ}$ , то тогда на втором шаге d-электрон переместится на вакантное место в p-оболочке лиганда (энергия такого состояния  $U$ ), а процессы 3 и 4 вернут его в исходное состояние. Соответствующее выражение для параметра обменного взаимодействия будет иметь вид

$$J \sim \frac{t_{pd}^4}{\Delta_{СТ} U \Delta_{СТ}} = \frac{(t_{dd}^{eff})^2}{U}. \quad (12)$$

Здесь намеренно введён эффективный интеграл перескока между d-орбиталями через p-орбитали лиганда,

$$t_{dd}^{eff} = \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{СТ}}, \quad (13)$$

для того чтобы продемонстрировать, что сверхобменное взаимодействие в этом случае имеет точно такой же вид, как и обычный прямой обмен (см. (4), (9)).

В противоположном случае,  $U \gg \Delta_{СТ}$ , гораздо выгоднее на втором шаге переместить второй электрон с лиганда на ион ПМ. Тогда

$$J \sim \frac{t_{pd}^4}{\Delta_{СТ}(\Delta_{СТ} + U_{pp}/2) \Delta_{СТ}} = \frac{(t_{dd}^{eff})^2}{\Delta_{СТ} + U_{pp}/2}. \quad (14)$$

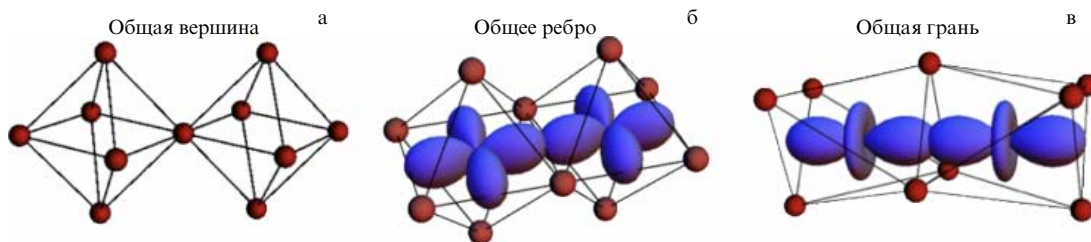
Здесь  $U_{pp}$  — одноузловое кулоновское взаимодействие двух дырок на p-оболочке лиганда (оно также учитывает внутриатомное обменное взаимодействие).

Предел  $U \ll \Delta_{СТ}$  соответствует мотт-халлбардовскому диэлектрику, а  $U \gg \Delta_{СТ}$  — изолятору с механизмом формирования щели за счёт зарядового переноса. Однако во многих материалах  $U$  и  $\Delta_{СТ}$  оказываются одного порядка, и тогда необходимо учитывать оба механизма:

$$J \sim (t_{dd}^{eff})^2 \left( \frac{1}{U} + \frac{1}{\Delta_{СТ} + U_{pp}/2} \right). \quad (15)$$

Не вдаваясь в детали, ниже перечислим основные вклады в обменное взаимодействие в случае трёх основных геометрий, когда соседние  $MO_6$ -октаэдры имеют общие вершины, рёбра и грани (рис. 6).

**Общая вершина.** Типичными кристаллическими структурами с такой геометрией являются перовскиты (обычные, двойные, четвертные и слоистые). Так как между ионами переходных металлов (М) в этом случае имеется лиганд (L), доминирующим будет 180-градусное сверхобменное взаимодействие (15). Самым сильным является АФМ-обменное взаимодействие между наполовину заполненными  $e_g$ -орбиталями через  $\sigma(p-d)$ -связь, характеризующуюся интегралом перескока  $t_{pd\sigma}$  (рис. 4а). Кроме того, возможно среднее по величине сверхобменное АФМ-взаимодействие между наполовину заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями, такими как  $xz$  и  $yz$ , через одну и ту же p-орбиталь (описывается (15)), но с другим обменным параметром:  $t_{dd}^{eff} = t_{pd\sigma}^2 / \Delta_{СТ}$  (см. (13)). Этот обменный параметр также будет антиферромагнитным, но несколько более слабым, чем через  $\sigma$ -связь, так как  $\pi$ -связь гораздо слабее  $\sigma$ -связи ( $t_{pd\pi} \approx 2t_{pd\sigma}$  [34]). Кроме того, в данной ситуации при соответствующем орбитальном заполнении можно ожидать слабых ФМ-вкладов, связанных с



**Рис. 6.** (В цвете онлайн.) Три основных типа упаковки октаэдров в соединениях переходных металлов: (а) общая вершина, (б) общее ребро и (в) общая грань. На рисунках б, в показаны также d-орбитали с максимальным прямым перекрытием. Лиганды изображены коричневыми кружками.



обменным взаимодействием между наполовину заполненной и пустыми d-орбиталями (рис. 5б):

$$J \sim -(t_{dd}^{\text{eff}})^2 \left( \frac{J_H}{U^2} + \frac{J_H}{(\Delta_{\text{СТ}} + U_{\text{pp}}/2) \Delta_{\text{СТ}}} \right). \quad (16)$$

*Общее ребро.* Такой тип связи имеют пироксены, де-лафосситы, шпинели ( $\text{AM}_2\text{L}_4$ ), гексагональные 213-системы ( $(\text{Li, Na})_2\text{MO}_3$ ) (см. также разделы 4.3 и 6.5). В этом случае, если расстояние между ионами ПМ мало, имеется значительное прямое перекрытие  $t_{2g}$ -орбиталей (рис. 6б). Если эти орбитали наполовину заполнены, то обменное взаимодействие является сильным и антиферромагнитным и описывается (9). В конфигурации "общее ребро" будет также "работать"  $90^\circ$ -ное сверхобменное взаимодействие, в которое могут вносить вклад:

— во-первых, среднее по величине сверхобменное АФМ-взаимодействие через одну и ту же p-орбиталь (см. рис. 28 в разделе 6.5), для описания которого можно использовать (15) с соответствующим выбором  $t_{\text{pd}}$ ;

— во-вторых, возможное довольно типичное сверхобменное ФМ-взаимодействие между наполовину заполненными и пустыми d-орбиталями (показанное на рис. 4 в [35]), которое может быть описано выражением (16);

— наконец, сверхобменное ФМ-взаимодействие между двумя наполовину заполненными  $e_g$ -орбиталями (или  $t_{2g}$ -орбиталями) через две различные p-орбитали, как показано на рис. 4в (случай с  $t_{2g}$ -орбиталями представлен на рис. 5 в [35]),

$$J \sim -\frac{(t_{dd}^{\text{eff}})^2 J_H^{\text{p}}}{(\Delta_{\text{СТ}} + U_{\text{pp}}/2) \Delta_{\text{СТ}}}, \quad (17)$$

где  $J_H^{\text{p}}$  — хундовское внутриатомное обменное взаимодействие на лиганде.

*Общая грань.* Типичными структурами в данном случае являются одномерные или димеризованные системы, такие как  $\text{BaRuO}_3$ ,  $\text{CsCuCl}_3$ , или, например, 6Н-перовскиты с общей формулой  $\text{Ba}_3(M1)(M2)_2\text{O}_9$  (где  $M1$  и  $M2$  — металлы). Можно ожидать, что наиболее сильным будет обменное взаимодействие между  $a_{1g}$ -орбиталями ( $a_{1g} = (xy + yz + zx)/\sqrt{3}$  в локальной системе координат, где оси направлены на лиганды) (рис. 6в). Это обменное взаимодействие будет сильным и антиферромагнитным. Особенно существенным оно будет для 4d- и 5d-ПМ, волновые функции которых гораздо более протяжённые, чем для 3d-ПМ. Интересно, что спин-орбитальный гамильтониан, описывающий взаимосвязь между спиновыми и орбитальными степенями свободы, в этой геометрии будет иметь необычно высокую симметрию —  $\text{SU}(4)$  [36, 37].

В заключение отметим, что в принципе возможно сверхобменное взаимодействие не через один, а через несколько промежуточных ионов. Иногда такой тип обменного взаимодействия называют сверхсверхобменным [38–40].

### 3.3. Двойной обмен

Обратимся теперь к обменным взаимодействиям в металлах. Будем рассматривать только те металлы, в которых локальные магнитные моменты всё ещё существуют. Более того, будем изучать ситуацию, когда имеются два набора электронов — одни обеспечивают локальные магнитные моменты, а другие придают

проводимости металлический характер. В некотором смысле это предельный случай, так как в обычных металлах одни и те же электроны одновременно могут быть электронами проводимости и иметь магнитный момент. Однако во многих соединениях, например в манганитах [41], данное приближение действительно является хорошим: часть электронов благодаря сильному хаббардовскому взаимодействию  $U$  локализована, в то время как другие (металлические) электроны могут быть добавлены в систему, например, посредством легирования. Можно предположить, что электроны этих двух типов взаимодействуют между собой посредством внутриатомного хундовского обмена  $J_H$ :

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_H \sum_i S_i c_{i\sigma}^\dagger \sigma c_{i\sigma} + J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j. \quad (18)$$

Здесь  $\sigma$  — вектор из матриц Паули, а индекс  $\sigma$  обозначает спин. Первый член в правой части (18) задаёт зонный спектр подвижных электронов (описываемых операторами  $c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma}$ ), второй — отвечает за взаимодействие между мобильными и локализованными электронами (спин которых обозначен через  $S_i$ ). Последний член представляет собой обменное взаимодействие между локализованными спинами соседних узлов.

В случае малого уровня легирования все подвижные электроны находятся на дне зоны, ширина  $W$  которой определяется интегралом перескока  $t$  и числом ближайших соседей  $z$ :  $W \sim 2zt$ . Таким образом, можно значительно понизить энергию системы (на  $\sim xW/2$ , где  $x$  — концентрация подвижных электронов), если подвижные электроны будут распространяться по решётке. Однако если локализованные спины АФМ-упорядочены, то внутриатомное хундовское обменное взаимодействие препятствует такому распространению (или по крайней мере сильно подавляет его), поскольку есть узлы, на которых спины подвижных и локализованных электронов направлены взаимно противоположно (рис. 7). Таким образом, в отличие от прямого и сверхобменного взаимодействий, рассмотренных в разделе 3.2, данный механизм, называемый *двойным обменом* (двойным обменным взаимодействием), стремится стабилизировать ферромагнитное состояние. Соответствующая модель, описываемая гамильтонианом (18) (иногда последний член опускают, полагая, что  $J_H$  много больше других параметров системы), называется моделью двойного обмена или ферромагнитной решёточной моделью Кондо. Детальное обсуждение данного обменного механизма и модели двойного обмена можно найти в обзоре [42] и оригинальных статьях [43–47].

Здесь хотелось бы отметить ряд моментов. Прежде всего приведём несколько примеров систем, в которых двойной обмен эффективен. В частности, к этим систе-

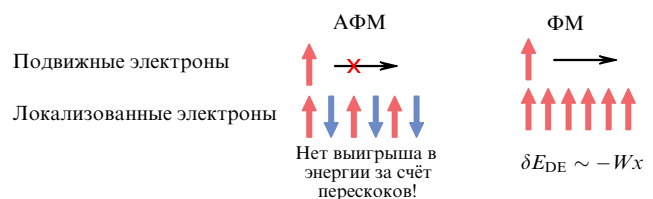


Рис. 7. Схематическая иллюстрация установления ферромагнитного порядка в результате механизма двойного обмена.

мам относят манганиты, такие как  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , в которых электроны в узких  $t_{2g}$ -зонах рассматриваются в качестве локализованных (и имеющих локальные магнитные моменты). С помощью легирования можно добавить дырки или электроны в значительно более широкую  $e_g$ -зону. Электроны или дырки в этой зоне играют роль коллективизированных носителей [43]. Другим примером может служить система  $\text{CrO}_2$ , в которой не требуется никакого легирования для "включения" двойного обмена. В этой системе локализованные электроны в  $xz$ -зоне обеспечивают наличие локальных магнитных моментов, а коллективизированные электроны  $xz/yz$ -зон, перепрыгивая с узла на узел, обеспечивают ферромагнетизм [16].

Кроме того, в дополнение к двойному обмену в системах, подобных указанным выше, между локализованными спинами может существовать обычное прямое или сверхобменное взаимодействие, которое соответствует последнему члену в правой части (18) и обычно имеет АФМ-характер, как описано в разделе 3.2. Конкуренция между АФМ-сверхобменом и двойным ФМ-обменом может привести к скошенным магнитным структурам с углом  $\theta$  между соседними спинами,  $\cos(\theta/2)/(4JS^2)$  [46], при концентрации  $x$  электронов проводимости (см. также обсуждение в [47, 48]). Другой, более вероятный, сценарий состоит в том, что при малом легировании вместо однородного скашивания в системе может возникнуть фазовое расслоение на нелегированную антиферромагнитную матрицу и ферромагнитные капли, содержащие все легированные электроны [49]. Есть экспериментальные указания на то, что такое фазовое расслоение действительно существует в слаболегированных манганитах [50].

Наконец, важным является вопрос о том, что происходит с двойным обменом, когда появляется малая зонная щель, которая препятствует распространению коллективизированных электронов. Другими словами, как концепция двойного обмена может быть соотнесена с картиной сверхобмена в случае нескольких орбиталей. Хотя эта проблема до сих пор полностью не решена, недавно было показано, что двойной обмен "выживает" даже в диэлектрическом режиме, если  $J_H$  достаточно велико [51, 52]. Более того, для определённого диапазона параметров появляется фаза с частично подавленной полной намагниченностью. Понятно, что естественным обобщением модели двойного обмена будет картина, в которой сохранится разделение электронов на более локализованные и более коллективизированные, но которая не будет предполагать металлического характера проводимости. Очевидно, что такое разделение может быть достигнуто пространственным упорядочением соответствующих орбиталей. В разделе 5.2 на примере димеризованных систем обсуждается взаимосвязь между орбитально-селективным поведением и магнетизмом, в частности возможное подавление двойного обмена путём формирования орбитально-селективных "молекулярных" состояний.

### 3.4. Эффект Яна–Теллера

Другим требующим упоминания важным фактором, который может влиять на свойства системы, является возможность существования орбитального вырождения для симметрии некоторых типов и определённого заполнения  $d$ -оболочки. Именно такова, например, ситуация

для иона ПМ с четырьмя  $d$ -электронами со спинами вверх ( $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{2+}$ ) в октаэдрической координации. В этом случае три электрона заполняют  $t_{2g}$ -оболочку, которая оказывается наполовину заполненной, а четвёртый уходит в  $e_g$ -состояния. Но  $e_g$ -уровни двукратно вырождены. Таким образом, этот дополнительный электрон может заполнить любое из этих состояний:  $3z^2 - r^2$ ,  $x^2 - y^2$  — или любую их линейную комбинацию. Это приводит к хорошо известной нестабильности, известной как эффект Яна–Теллера (ЯТ), который состоит в том, что системе оказывается выгодным понизить симметрию локального окружения, например, искажив  $O_6$ -октаэдр вокруг иона ПМ, что вызовет расщепление  $d$ -уровней и позволит за счёт этого несколько уменьшить полную энергию системы.

Такое расщепление в случае тетрагонального удлинения  $O_6$ -октаэдра показано на рис. 8а. Хорошо видно, что данное искажение расщепляет  $e_g$ -уровни, так что четвёртый электрон в рассматриваемой нами ситуации займёт самый нижний  $e_g$ -уровень, вследствие чего понизится полная энергия. Это понижение оказывается линейным по искажению  $u$ , т.е.  $\delta E_{\text{kin}} \sim -gu$ , где  $g$  — параметр, характеризующий взаимодействие между электронной системой и решёткой,  $u$  — величина деформации. Конечно, эти искажения приводят к увеличению упругой энергии, которое, однако, квадратично по искажению,  $\delta E_{\text{elast}} \sim Bu^2/2$ , где  $B$  — модуль упругости. Линейный член в энергии всегда выигрывает, и энергия достигает минимума при некоторых конечных искажениях, в данном случае  $u = \pm g/B$ . Именно в этом и состоит сущность теоремы Яна–Теллера (которая, по словам Теллера, была подсказана ему Л.Д. Ландау (см. приложение А.2 в [1])).

Для изолированных центров ян-теллеровская нестабильность приводит к очень интересным квантовым эффектам, включая существование геометрической фазы

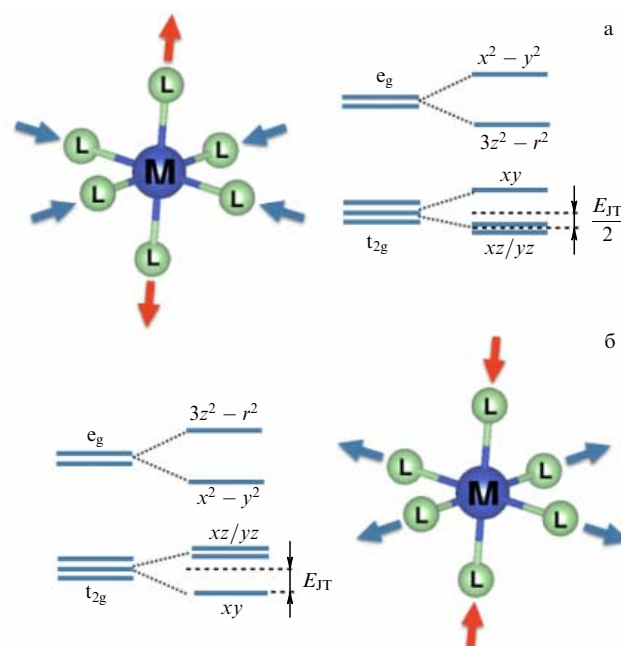


Рис. 8. Тетрагональное удлинение (а) и сжатие (б) лигандного (L) октаэдра, окружающего ион металла (М), и соответствующие расщепления  $d$ -уровней. Для того чтобы объём кристалла не менялся, растяжение (сжатие) вдоль одной из осей сопровождается сжатием (удлинением) вдоль двух других.

(фазы Берри) (упоминание которой впервые появилось в литературе именно в этом контексте [53], задолго до знаменитых работ М. Берри). Но для нас более важно то, что в твёрдых телах в этом случае возможен структурный фазовый переход с соответствующим орбитальным упорядочением (см., например, [7]). Более того, до конца непонятно, что является причиной, а что следствием: ян-теллеровские искажения приводят к орбитальному упорядочению или наоборот. В самом деле кроме электрон-фононного механизма эффекта ЯТ, описанного выше, существует и другой, так называемый сверхобменный, механизм (известный как механизм Кугеля–Хомского [7]). Система может получить выигрыш в обменной энергии, если установится определённый тип орбитального упорядочения (например, при заполнении перекрывающихся наполовину заполненных орбиталей будет достигнут выигрыш в полной энергии, пропорциональный (15)), а кристаллическая решётка отреагирует на это соответствующими (ян-теллеровскими) искажениями. В действительности, конечно, надо говорить не о реальном орбитальном упорядочении в неискажённой высокотемпературной фазе, а скорее о короткодействующих орбитальных корреляциях, которые могут оказаться движущей силой кооперативных ян-теллеровских искажений.

Зонные расчёты показывают, что действительно даже в отсутствие ян-теллеровских искажений возможно орбитальное упорядочение только за счёт сверхобменного механизма, и если разрешить релаксацию кристаллической решётки, то она релаксирует к ян-теллеровски искажённому решению при учёте одноузельного кулоновского отталкивания (при расчётах методом  $LDA + U$  [54]<sup>2</sup>; хаббардовское взаимодействие  $U$  здесь необходимо для локализации электронов) [55, 56]. Более сложные  $LDA + DMFT$ -расчёты<sup>3</sup> (учитывающие частотную зависимость собственно-энергетической части), однако, показывают, что оба механизма (и электрон-фононный, и сверхобменный) являются важными и совместно определяют температуру ян-теллеровского перехода [57–59]. Мы не будем подробно обсуждать эту большую и интересную тему в данном обзоре, но ещё раз отметим, что при рассмотрении систем с орбитальным вырождением необходимо всегда принимать во внимание возможность ян-теллеровских искажений, которые приводят к формированию орбитального упорядочения.

### 3.5. Спин-орбитальное взаимодействие

При рассмотрении соединений ПМ, особенно на основе 4d- и 5d-металлов, необходимо учитывать релятивистское спин-орбитальное взаимодействие, которое становится особенно важным, т.е. сравнимым с другими параметрами, в случае 5d-систем. Конечно, даже в этом случае константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  ( $\sim 0,5$  эВ для таких ионов, как Ir или Pt) меньше  $t_{2g}-e_g$ -расщепления кристаллическим полем  $\Delta_{CFS}$ , которое для 5d-оксидов составляет  $\sim 3-4$  эВ. Для  $e_g$ -электронов кристаллическое поле замораживает орбитальный момент и спин-орбитальное взаимодействие. Поэтому существенных эффектов, связанных со спин-орбиталь-

ным взаимодействием, можно ожидать только для систем с частично заполненной  $t_{2g}$ -оболочкой. Но к таким системам относится подавляющее большинство 4d- и 5d-систем, так как 4d- и 5d-ПМ, как правило, находятся в низкоспиновом состоянии (см. раздел 3.1).

Для трёхкратно вырожденной  $t_{2g}$ -оболочки можно применять теорему Вигнера–Экарта и описывать данные орбитали, используя эффективный орбитальный момент  $l_{eff} = 1$ . Действительно, матричные элементы орбитального момента для трёх  $t_{2g}$ -орбиталей с точностью до знака совпадают с теми, которые получаются для  $l = 1$  [60]. В дальнейшем мы будем использовать именно этот удобный для описания 4d- и 5d-систем язык, а индекс  $eff$  для краткости будем опускать. При переходе к эффективному моменту надо не забывать сменить знак и следить за величиной константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ .

При этом сразу же сделаем два замечания. Во-первых, когда мы включаем спин-орбитальное взаимодействие, нарушается электрон-дырочная симметрия. Без спин-орбитального взаимодействия свойства систем с одним и пятью или с двумя и четырьмя  $t_{2g}$ -электронами были бы эквивалентными при замене электронов дырками. Поэтому можно легко "транслировать" результаты, полученные, например, для одного электрона, на случай пяти электронов (или одной дырки) в  $t_{2g}$ -оболочке. Это, однако, не так в случае сильного спин-орбитального взаимодействия.

Во-вторых, коснёмся того, как рассматривается спин-орбитальное взаимодействие многоэлектронных атомов или ионов. В принципе это сложная многочастичная задача. Детальный анализ структуры атомных термов с реальными атомными параметрами (параметрами Рака  $A$ ,  $B$  и  $C$  или внутриорбитальным и межорбитальным хаббардовскими параметрами  $U$  и  $U'$  и хундовским внутриатомным обменом  $J_H$ ) проведён, например, в [32, 60]. В общем случае в атомной физике обычно рассматривается два предельных случая или два приближения. Из уравнения Дирака получается спин-орбитальное взаимодействие для одного электрона,  $\zeta l_i s_i$  [61], с положительной константой  $\zeta$  (её величина зависит от атомного номера (см. ниже)). Для многоэлектронных атомов и ионов со слабым спин-орбитальным взаимодействием (слабее, чем внутриатомное хундовское взаимодействие, задаваемое  $J_H$ ) обычно используется  $LS$ -связь, или рассел-саундеровская связь. В этом случае в соответствии с правилом Хунда (см., например, [1]) сначала формируется полный спин  $S = \sum_i s_i$  и полный орбитальный момент  $L = \sum_i l_i$ , а затем спин-орбитальное взаимодействие выражается для этих полных моментов как

$$H_{SOC} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (19)$$

Энергия спин-орбитального взаимодействия может быть выражена через полный момент  $\mathbf{J}$ , определяемый как  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ :

$$E_{SOC} = \langle \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{\lambda}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)),$$

так как  $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ . Константа спин-орбитального взаимодействия выражается как  $\lambda = \pm \zeta / (2S)$ , где знак плюс берётся для менее чем наполовину заполненной оболочки, а минус — для более чем наполовину заполненной. В итоге это приводит ко второму (или третьему) правилу Хунда, в соответствии с которым для

<sup>2</sup> LDA (Local Density Approximation) — приближение локальной плотности.

<sup>3</sup> DMFT (Dynamic Mean-Field Theory) — теория динамического среднего поля.

менее чем наполовину заполненной оболочки ( $\lambda > 0$ ) порядок мультиплетов является нормальным (термы с меньшим  $J$  имеют более низкую энергию  $E_{\text{SOC}}$ ), тогда как для более чем наполовину заполненной оболочки термы становятся инвертированными (наименьшей энергией обладает терм с максимальным значением  $J$ ).

Когда мы имеем дело с эффективным моментом  $l = 1$  и эффективным спин-орбитальным взаимодействием в  $t_{2g}$ -оболочке, знак  $\lambda$  оказывается противоположным [1, 60], так что необходимо поменять порядок следования мультиплетов на обратный: мультиплеты с наибольшим  $J$  лежат ниже по энергии для менее чем наполовину заполненной  $t_{2g}$ -оболочки, тогда как для более чем наполовину заполненной оболочки мы имеем нормальный порядок мультиплетов. Именно это приводит к электрон-дырочной асимметрии. Так, согласно указанным правилам, для конфигурации  $d^1$  с  $L = 1$  и  $S = 1/2$  возможными значениями полного момента являются  $J = 1/2$  и  $J = 3/2$ , и исходя из правил, сформулированных выше, наименьшим будет кватер с  $J = 3/2$ . Однако для пяти  $d$ -электронов (одна дырка в  $t_{2g}$ -оболочке) порядок будет обратным, так что основным состоянием такого иона будет дублет  $J = 1/2$ . Это состояние в настоящее время часто используют в связи с соединениями на основе ионов  $\text{Ir}^{4+}$  ( $t_{2g}^5$ ) (см. ниже).

Такое рассмотрение применимо для лёгких элементов с относительно слабым спин-орбитальным взаимодействием. В противоположном пределе сильного спин-орбитального взаимодействия, которое реализуется, например, в редкоземельных металлах и актинидах, обычно используется другое приближение — так называемая  $jj$ -схема (которая применима, когда константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  существенно больше внутриатомного обменного взаимодействия  $J_H$ ). В этой схеме сначала спиновый и орбитальный моменты для каждого из электронов складываются в полный момент,

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i, \quad (20)$$

а затем формируется полный момент из моментов индивидуальных электронов:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (21)$$

В рассматриваемой схеме сильное спин-орбитальное взаимодействие расщепляет  $d$ -уровень на  $j = 5/2$  и  $j = 3/2$  (для  $t_{2g}$ -оболочки с  $l_{\text{eff}} = 1$  эффективные моменты будут  $j_{\text{eff}} = 3/2$  и  $j_{\text{eff}} = 1/2$ ), а затем уже остальные взаимодействия могут снять вырождение этих уровней. Отметим, что тем самым из-за спин-орбитального взаимодействия нарушается правило Хунда (предполагается, что спин-орбитальное взаимодействие сильнее обменного хундовского). Общая схема  $d$ -уровней при учёте кубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия показана на рис. 9.

Соединения  $3d$ -ПМ, без сомнения, лучше описываются  $LS$ -связью (руссел-саундеровской связью), и, возможно, такое же утверждение справедливо для  $4d$ -систем. Но в соединениях на основе  $5d$ -ПМ ситуация до конца не ясна. Вероятно, они находятся в промежуточном режиме между  $LS$ - и  $jj$ -вариантами связи.

Для некоторого числа  $d$  электронов обе схемы дают качественно одинаковые (или похожие) результаты, но в

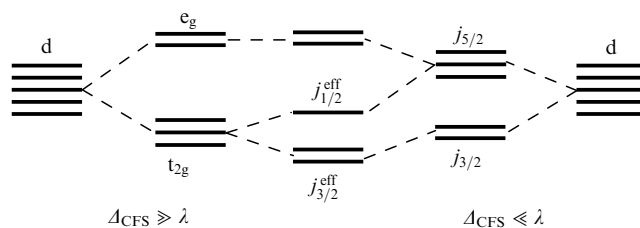


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая расщепления уровней при наличии кубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

других случаях результаты могут быть совершенно противоположными. Например, основное состояние в случае низкоспинового состояния конфигурации  $d^4$  в  $LS$ -схеме будет характеризоваться  $L = 1, S = 1$ , а следовательно, будет являться синглетом,  $J = 0$ . Такой же результат получается и в случае  $jj$ -связи, в которой имеются одноэлектронные состояния в форме низколежащего кватерта  $j = 3/2$  и расположенного выше дублета  $j = 1/2$  (рис. 10). Тогда четыре  $d$ -электрона будут занимать все состояния кватерта  $j = 3/2$ , т.е. полный момент  $J$  также будет равен нулю.

То же самое справедливо для наиболее обсуждаемого в настоящее время случая конфигурации  $d^5$ , как в  $\text{Ir}^{4+}$ . В  $LS$ -схеме, как упоминалось выше,  $L = 1, S = 1/2$  и основное состояние является крамерсовским дублетом,  $J = 1/2$ . В  $jj$ -схеме уровни заполняются имеющимися пятью электронами, как показано на рис. 10, так что нижний кватер будет полностью заполненным, а пятый электрон окажется на дублете  $j = 1/2$ , как и в  $LS$ -схеме. Но, например, для конфигурации  $d^3$  ситуация будет совершенно иной. В  $LS$ -схеме эти три электрона заполнят  $t_{2g}$ -уровни таким образом, что полный орбитальный момент станет равным нулю,  $L = 0$ , и ион будет обладать только спиновым моментом  $S = 3/2$ , на который никак не влияет спин-орбитальное взаимодействие. В  $jj$ -схеме три электрона заполняют кватер, но не кватер  $S = 3/2$ , а кватер  $j = 3/2$  (см. рис. 10). Следовательно, форма соответствующих волновых функций, значения  $g$ -факторов и т.д. могут быть совершенно иными (см., например, [62]). Совсем недавно эти явления наблюдались в  $5d^3$ -системах  $\text{Ca}_3\text{LiOsO}_6$  и  $\text{Ba}_2\text{YOsO}_6$  [63].

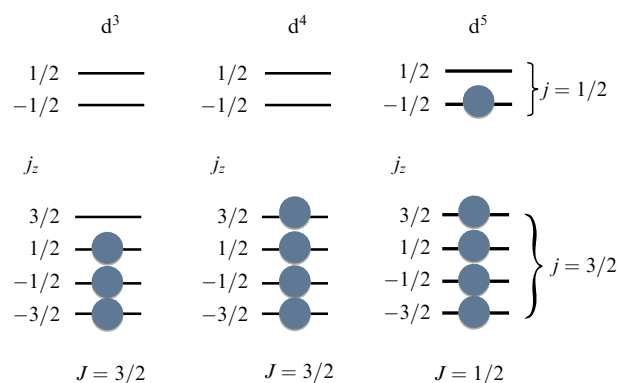


Рис. 10. Схема уровней в случае  $jj$ -связи для конфигураций  $d^3$ ,  $d^4$  и  $d^5$  (предполагается, что расщепление  $t_{2g}-e_g$  велико, так что все электроны занимают  $t_{2g}$ -уровни).



Важно отметить, что все зонные расчёты на основе теории функционала плотности [64] в действительности оперируют с одноэлектронными состояниями (один слэтеровский детерминант). В этом смысле они эффективно описывают спин-орбитальное взаимодействие в  $jj$ -схеме, которое также "работает" с одноэлектронными состояниями, из которых уже затем складывается состояние с полным  $J$ . Таким же образом экспериментаторы часто используют описание с картиной энергетических уровней, похожей на приведённую на рис. 10. Необходимо принимать во внимание, что реальные атомные термы, реальные мультиплеты являются многоэлектронными состояниями, особенно в  $LS$ -схеме.

В заключение можно отметить ещё один момент. Выше отмечалось, что спин-орбитальное взаимодействие становится сильнее с увеличением атомного номера элемента  $Z$  и именно благодаря этому тяжёлые элементы, такие как 5d-переходные металлы, по-видимому, близки к тому, чтобы их можно было описывать в рамках  $jj$ -схемы. Очень часто в литературе даётся следующая оценка величины спин-орбитального взаимодействия:  $\lambda \sim Z^4$ , и это уже стало общепринятой точкой зрения. Но в знаменитом курсе теоретической физики Ландау и Лифшица показано, что в действительности это соотношение должно иметь вид  $\lambda \sim Z^2$  [61]! Сравнение с экспериментальными данными показывает, что такая оценка в самом деле гораздо ближе к действительности, чем общепринятая (хотя, разумеется, обе являются, по сути, оценками "по порядку величины"). Например, сравним Ir и V. Ir имеет атомный номер  $Z=77$  и  $\lambda=400$  мэВ [65], а у V атомный номер  $Z=23$  и  $\lambda \sim 30$  мэВ [60]. В результате  $\lambda_{\text{Ir}}/\lambda_{\text{V}} = 13,3$ . Оценка "по Ландау" даёт  $(Z_{\text{Ir}}/Z_{\text{V}})^2 = 11,2$ , тогда как общепринятое "правило"  $\lambda \sim Z^4$  приводит к величине  $(Z_{\text{Ir}}/Z_{\text{V}})^2 = 125$  — намного большей, чем наблюдаемая в эксперименте! Таким образом, по-видимому, правильной является зависимость  $\lambda \sim Z^2$ .

#### 4. Эффективное понижение размерности за счёт орбитальных степеней свободы и его следствия

Первоначально исследования в области орбитальной физики в твёрдых телах были сосредоточены на изучении эффектов, связанных с орбитальным вырождением и соответствующими фазовыми переходами (его снимающими), — кооперативном эффекте ЯТ или орбитальном упорядочении (как отмечалось в разделе 3.4, указанные эффекты фактически означают одно и то же явление, при этом подчёркивались, однако, его разные стороны). Эти эффекты обсуждались во многих книгах и обзорах (см., например, [7, 78, 79] и приведённые там ссылки). Позднее некоторые новые аспекты орбитальной физики привлекли пристальное внимание и вышли на передний фронт исследований.

В настоящем обзоре мы сосредоточимся на рассмотрении этих новых результатов; обсуждение "классических" аспектов орбитальной физики можно найти в литературе, указанной выше.

Мы начнём с явления, которое приводит ко многим интересным результатам и относительно недавно стало рассматриваться как отдельный эффект. Речь идёт об эффективном понижении размерности электронной и магнитной подсистем, которое является результатом

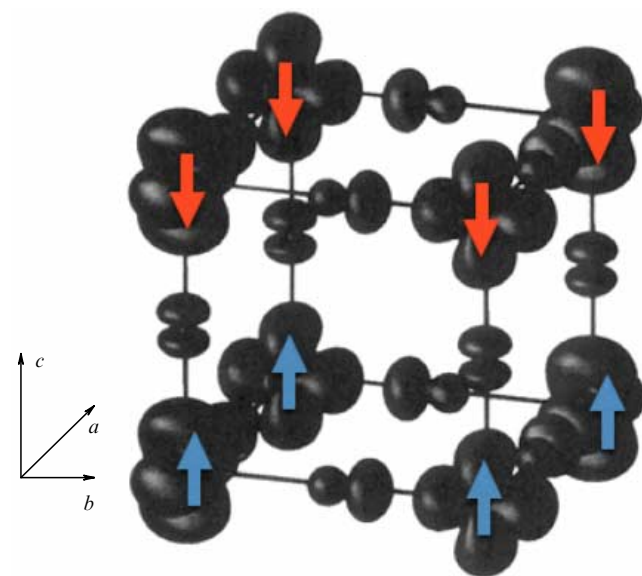
**Таблица 1.** Примеры соединений, в которых наблюдается эффективное понижение размерности за счёт орбитальных степеней свободы

Тип понижения размерности	Соединение	Литература
1D $\rightarrow$ 0D, зигзагообразные цепочки $\rightarrow$ димеры, $S=0$	NaTiSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[35, 66]
1D $\rightarrow$ 0D, цепочки $\rightarrow$ димеры	TiOCl	[67]
2D $\rightarrow$ 0D, треугольные слои $\rightarrow$ изолированные треугольники ( $S=0$ )	LiVO <sub>2</sub>	[68, 69]
3D $\rightarrow$ 0D, шпинель $\rightarrow$ гептамеры, $S=0$	AlV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[70, 71]
3D $\rightarrow$ 0D, шпинель $\rightarrow$ октамеры, $S=0$	CuIr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[72, 73]
3D $\rightarrow$ 1D, шпинель $\rightarrow$ тетрамеризованные цепочки ( $S=0$ )	MgTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[73, 74]
3D $\rightarrow$ 1D, 3D-перовскит $\rightarrow$ АФМ-цепочки $S=1/2$	KCuF <sub>3</sub>	[75, 76]
3D $\rightarrow$ 1D, 3D-пирохлор $\rightarrow$ халдейновские цепочки	Tl <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[77]

определённой направленности d-орбиталей (см. рис. 2). Это явление будет обсуждаться на примере нескольких реальных материалов. В таблице 1 дан список соединений (далеко не полный), в которых понижение эффективной размерности наблюдалось экспериментально.

##### 4.1. Появление низкоразмерного магнетизма за счёт орбитального упорядочения

Простейшим примером является возникновение низкоразмерного магнетизма в материалах с трёхмерной кристаллической структурой. Возможно, наиболее впечатляющим примером является KCuF<sub>3</sub> — диэлектрик с кристаллической структурой перовскита и, по сути, с кубической решёткой, содержащий классический ян-теллеровский ион Cu<sup>2+</sup> ( $t_{2g}^6 e_g^3$ ) с одной дыркой на двукратно вырожденном  $e_g$ -уровне. За счёт электрон-решёточного (ян-теллеровского) взаимодействия [78] и сверхобменного механизма [7, 75] в KCuF<sub>3</sub> устанавливается орбитальное упорядочение, представленное на рис. 11 (показана наполовину заполненная дырочная орбиталь  $x^2 - y^2$ -типа).



**Рис. 11.** Распределение спиновой плотности, полученное в расчёте методом LDA+ $U$  для KCuF<sub>3</sub> [54]. Ионы меди находятся в вершинах куба, а ионы фтора — посередине его рёбер. Единственная дырка локализуется на орбиталях  $x^2 - y^2$  и  $y^2 - z^2$ . Это приводит к одномерному антиферромагнетизму (АФМ-цепочки по оси  $c$ ), показанному стрелками, и в итоге к структуре типа А.



Вспоминая правила ГКА, которые обсуждались в разделе 3.2, можно ожидать, что в данной системе должно существовать сильное антиферромагнитное взаимодействие вдоль оси  $c$ , т.е. по направлению, вдоль которого наполовину заполненные орбитали перекрываются (через соответствующие  $p$ -орбитали F). Обменное взаимодействие в плоскости  $ab$  является слабым и ферромагнитным — наполовину заполненные орбитали в этом случае ортогональны друг другу и имеется только перекрытие между наполовину заполненными и пустыми (в дырочном представлении) орбиталями. И в самом деле магнитные свойства  $\text{KCuF}_3$  полностью соответствуют ожидаемым: данная система оказывается квазиодномерным антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным взаимодействием между АФМ-цепочками, которое в конце концов приводит к магнитному упорядочению А-типа (ФМ-слои, упакованные антиферромагнитно (см. рис. 11)). В результате эта система, которая имеет, по сути, кубическую решётку, оказывается одномерной с точки зрения магнетизма [76]! Этот эффект полностью обусловлен соответствующим орбитальным упорядочением с сильноанизотропными параметрами перескоков и обменными интегралами.

Существуют также другие материалы, в которых орбитальное упорядочение приводит к формированию низкоразмерного магнетизма, например, пирохлор  $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . В этом, также трёхмерном с точки зрения кристаллической структуры, соединении с ионами  $\text{Ru}^{4+}$  ( $S = 1$ ) в низкотемпературной фазе (ниже критической температуры  $T_c = 120$  К) появляется состояние со щелью в спектре спиновых возбуждений. Тем не менее структурные исследования не обнаружили появления каких-либо искажений, которые могли бы привести к формированию синглетных димеров. Объяснение, предложенное в [77], состоит в том, что орбитальное упорядочение, появляющееся в  $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  при температурах ниже  $T_c$ , приводит к формированию магнитных квазиодномерных структур, цепочек со спином  $S = 1$ . Такие объекты — цепочки с целым спином, которые хорошо изучены в "спиновой науке", носят название халдейновских. Эти цепочки знамениты тем, что спектр спиновых возбуждений в них, в отличие от такового цепочек с полуцелым спином, имеет щель [80, 81].

#### 4.2. "Одномеризация" электронного спектра и орбитально-индуцированный переход Пайерлса

Существуют и другие вещества с понижением размерности магнитной подсистемы, похожим на описанное в разделе 4.1. Но гораздо более радикальные изменения возможны в электронной подсистеме. Последние, как правило, связаны со специфическими свойствами низкоразмерных, в особенности одномерных, систем — в частности, в ряде таких систем возникает пайерлсовская неустойчивость.

В таблице 1 представлены материалы, в которых орбитальные степени свободы приводят к понижению эффективной размерности электронной подсистемы, в частности к появлению пайерлсовской неустойчивости. Конечно, в рамках краткого обзора невозможно рассмотреть все примеры подобных систем, поэтому мы сосредоточимся на обсуждении наиболее показательных случаев (которые, кроме того, легко объяснить "на пальцах").

Вероятно, наиболее ярким примером является формирование экзотических сверхструктур в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  (спи-

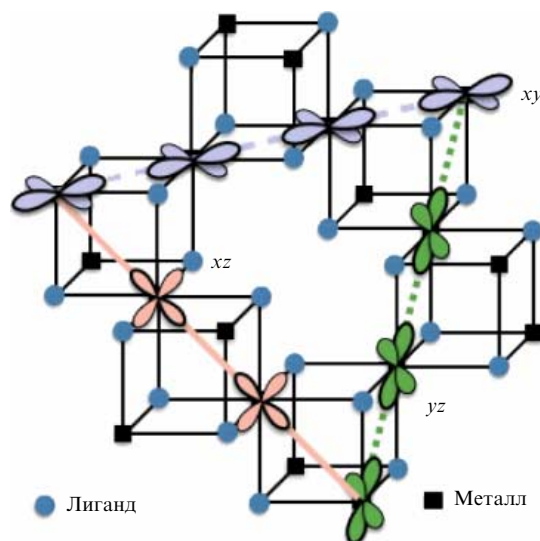


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Формирование одномерных цепочек в шпинелях благодаря орбитальным степеням свободы. Ионы переходных металлов (обозначены квадратами) находятся в В-узлах шпинели  $\text{AB}_2\text{L}_4$ .

рали) [74] и  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  (октамеры) [72]. С точки зрения кристаллической структуры эти системы являются шпинелями, в которых ионы ПМ находятся в В-узлах (рис. 12). В обоих соединениях наблюдаются с понижением температуры структурные фазовые переходы из кубической фазы в тетрагональную. При этом возникают дополнительные искажения, приводящие к появлению необычных сверхструктур. В низкотемпературной фазе  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  короткие (фиолетовые) и длинные (красные) связи (рис. 13а)  $\text{Ti-Ti}$  формируют странные "спирали".

Ещё более необычные сверхструктуры обнаружены в  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  [72]: при температурах ниже 230 К в данной системе возникает зарядовое упорядочение ионов Ir (средняя валентность иридия  $3.5+$ ), связанное с появлением ионов  $\text{Ir}^{4+}(t_{2g}^5)$  и немагнитных (находящихся в низкоспиновом состоянии) ионов  $\text{Ir}^{3+}(t_{2g}^6)$ , которое можно представить как появление октамеров (рис. 13б). Кроме того, в октамерах  $\text{Ir}^{4+}$  возникает дополнительная диме-

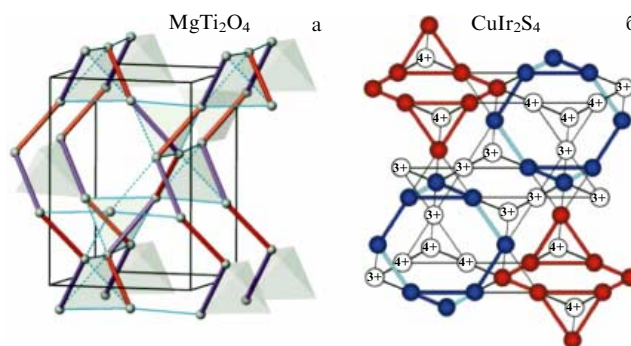


Рис. 13. (В цвете онлайн.) Кристаллические структуры  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  в искажённой низкотемпературной фазе (из работ [72, 74]). Ионы переходных металлов изображены кружками. На рисунке а короткие связи изображены фиолетовым цветом, а длинные — красным. На рисунке б красными кружками показаны ионы  $\text{Ir}^{5+}$ , синими — ионы  $\text{Ir}^{4+}$ , светло-голубым цветом обозначены связи в димерах  $\text{Ir}^{4+} - \text{Ir}^{4+}$ .

ризация с формированием коротких синглетных димеров  $\text{Ir}^{4+} - \text{Ir}^{4+}$  (светло-голубые связи на рис. 136), что приводит к тому, что  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  оказывается немагнитным материалом.

В исходных работах [72, 74] не представлено объяснения механизма формирования описанных выше сверхструктур. Однако такое объяснение легко получить, если учесть зависимость электронной структуры в этих шпинелях от орбитальных степеней свободы [73].

В обеих рассматриваемых системах  $t_{2g}$ -оболочка частично заполнена. Как видно из рис. 12, в шпинелях с ПМ в В-узлах октаэдра, окружающие ион ПМ, имеют общее ребро. В этом случае существует прямое перекрытие некоторых  $t_{2g}$ -орбиталей в определённых направлениях: например, орбиталь  $x_y$  на одном из узлов сильно перекрывается с такой же орбиталью вдоль направления  $x_y$ , но не с другими  $t_{2g}$ -орбиталями. Точно так же орбиталь  $y_z$  перекрывается с  $y_z$ -орбиталями в направлении  $y_z$  (см. рис. 12). Таким образом, структура, получающаяся из В-узлов, может быть представлена как набор цепочек вдоль направлений  $x_y$ ,  $x_z$  и  $y_z$ . Это может показаться достаточно искусственной конструкцией, но для  $t_{2g}$ -орбиталей она имеет реальное значение. Электроны, имеющиеся на  $x_y$ -орбиталях, при перескоках остаются на той же самой орбитали в  $x_y$ -цепочке. Ситуация с  $x_z$ - и  $y_z$ -орбиталями абсолютно аналогична. В результате, если рассматривать только прямое перекрытие между d-орбиталями, то электронная структура этих, по сути, кубических систем может быть представлена как набор одномерных  $x_y$ -,  $x_z$ - и  $y_z$ -зон.

Тогда с точки зрения эффекта Пайерлса это металлическое состояние одномерной системы неустойчиво по отношению к формированию сверхструктур, которые открывают щель на уровне Ферми (см. раздел 2). Хорошо известно, что для наполовину заполненных зон это приведёт к димеризации. Но точно такая же неустойчивость существует и для других заполнений. Так, на четверть заполненные зоны дали бы тетрамеризацию, заполненные на треть — тримеризацию и т.д. Именно такое объяснение предложено в [73] для объяснения сверхструктур, наблюдаемых в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ . Легко увидеть, что в обоих этих случаях имеются на четверть заполненные зоны: двукратно вырожденные  $x_z$ - и  $y_z$ -зоны в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ , и также на четверть (или скорее на три четверти) заполненные зоны в  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ .

Таким образом, экзотические сверхструктуры, которые наблюдались в работах [72, 74], могут быть легко объяснены, если посмотреть на их электронную структуру "под правильным углом зрения" и учесть появление одномерных зон, определяющих их зонную структуру. В обоих случаях происходит простейшая тетрамеризация вдоль прямых цепочек: в направлениях  $x_z$  и  $y_z$  в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  и вдоль всех цепочек в  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ . В итоге такое довольно упрощённое рассмотрение (в котором пренебрегается, например, возможными перескоками через лиганды — кислород и серу), даёт очень естественное объяснение необычных сверхструктур, наблюдаемых в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  [73].

Существуют и другие материалы, в которых может "работать" орбитально-индуцируемый эффект Пайерлса. Например, похожей может быть ситуация в шпинелях на основе V, таких как  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  [82, 83]. Система  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  вызвала широкий резонанс в теоретическом сообществе, было предложено несколько моделей для описания

сверхструктур, которые в ней наблюдаются [84–88]. Окончательный вариант объяснения свойств данного материала всё ещё не согласован, но каждая из высказанных гипотез основана на важной роли орбитальных степеней свободы.

#### 4.3. Новые состояния вблизи моттовского перехода: "молекулы" в твёрдых телах

В разделе 4.2 мы видели, что в твёрдых телах с коррелированными электронами могут появляться кластеры, например димеры, в которых электроны в действительности практически делокализованы, тогда как параметры перескока между кластерами относительно невелики. Часто такие кластеры можно описать, используя формализм, разработанный для молекул. В концентрированных твёрдых телах такие объекты могут возникать в случаях, когда система находится вблизи перехода между состояниями с коллективизированными и локализованными электронами, т.е. вблизи моттовского перехода.

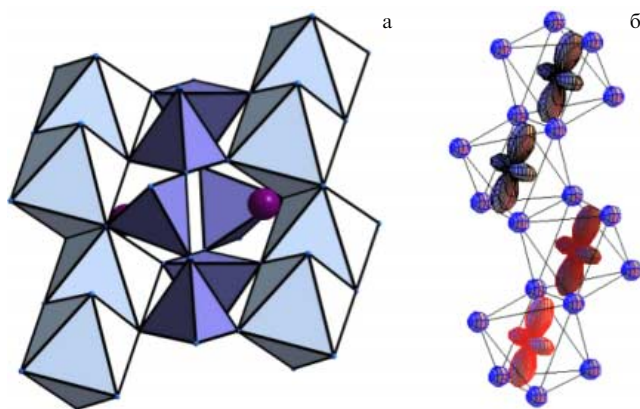
Обычно при рассмотрении моттовского перехода считают, что по одну сторону перехода имеется однородный моттовский диэлектрик, а по другую — однородный металл, который может быть описан, например, с помощью теории ферми-жидкости Ландау. Однако опыт последних лет показывает, что это не единственная возможность. Оказывается, во многих реальных системах делокализация электронов может происходить сначала в конечных кластерах — димерах, тримерах, а иногда и в гораздо больших по размеру кластерах, хотя перескоки электронов между этими кластерами всё ещё слабы и система как целое остаётся диэлектрической. И лишь гораздо позднее, например при более высоких давлениях, материал в целом становится металлическим.

Для того чтобы выяснить, находится ли система в металлическом состоянии или нет, можно сравнить расстояния металл–металл в рассматриваемой системе и в чистом металле,  $D_{\text{met}}$  (табл. 2). Если какие-то расстояния близки к  $D_{\text{met}}$  или меньше, чем  $D_{\text{met}}$ , то это может быть признаком того, что в данной системе сформировались "молекулы".

В качестве первого примера формирования "молекул" в твёрдых телах вследствие орбитального упорядочения можно упомянуть пироксен  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ . Пироксены представляют собой большой класс материалов, которые до настоящего времени не были популярными объектами исследования в физике конденсированного состояния, но которые чрезвычайно важны в геологии: эти силикаты — одни из основных минералов, формирующих скальные породы. По некоторым оценкам их доля в составе земной коры и верхней мантии может достигать 30 % [89]. Эти квазиодномерные системы содержат зигзагообразные цепочки  $\text{MO}_6$ -октаэдров (со-

Таблица 2. Расстояния металл–металл  $D_{\text{met}}$  [Å] в чистых металлах

3d	Ti 2,896	V 2,622	Cr 2,498	Mn 2,734	Fe 2,482	Co 2,506	Ni 2,492	Cu 2,556
4d	Zr 3,180	Nb 2,858	Mo 2,726	Tc —	Ru 2,650	Rh 2,690	Pd 2,752	Ag 2,890
5d	Hf 3,128	Ta 2,860	W 2,740	Re 2,742	Os 2,676	Ir 2,714	Pt 2,746	Au 2,884



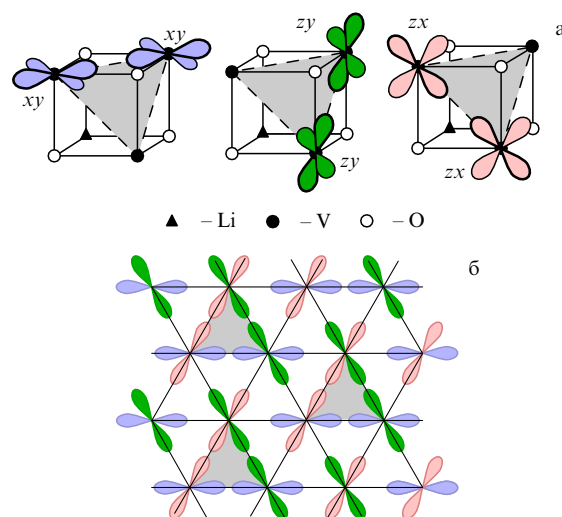
**Рис. 14.** (а) Кристаллическая структура пироксенов. Ионы металлов находятся внутри октаэдров, которые формируют зигзагообразные цепочки. (б) Орбитальное упорядочение, которое появляется в низкотемпературной фазе  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ .

седние октаэдры связаны через общие рёбра), разделённые тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  (или  $\text{GeO}_4$ ) (рис. 14а).

Соединение, которое хотелось бы обсудить в настоящем обзоре, — это  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ , где  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ).  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$  является парамагнетиком с магнитной восприимчивостью в высокотемпературной области, которая может быть с хорошей точностью описана модельной (боннер-фишерской) кривой для одномерного антиферромагнетика с  $S = 1/2$ . Однако такое поведение нарушается при  $T_c = 210$  К — при температурах, меньших  $T_c$ , система является практически диамагнитной [90].

Зонные расчёты показали, что, хотя в области высоких температур единственный d-электрон Ti заполняет все три  $t_{2g}$ -состояния более или менее одинаково, при  $T < T_c$  возникает ферроорбитальное упорядочение (рис. 14б) [35]. Видно, что после такого упорядочения система практически разделяется на слабосвязанные димеры: обменное взаимодействие внутри димеров является сильным и антиферромагнитным,  $J \sim 400$  К, тогда как между ними — слабым и, вероятно, ферромагнитным [35]. В результате система, которая являлась одномерным антиферромагнетиком при  $T > T_c$ , оказывается разделённой на синглетные димеры при температурах ниже  $T_c$ . Важным является то, что это происходит вследствие орбитального упорядочения; причём даже нет необходимости сдвигать ионы (но в действительности, конечно, расстояния Ti–Ti внутри и между димерами оказываются совершенно разными). Это один из примеров понижения размерности за счёт формирования синглетных "молекул", благодаря тому что d-орбитали имеют направленный характер (соответствующее им распределение электронной плотности пространственно анизотропно), а также вследствие установления орбитального упорядочения определённого типа.

Другим примером является  $\text{LiVO}_2$ . Его кристаллическую структуру легче всего представить, если взять гипотетический VO со структурой каменной соли, в котором половина ионов V замещена немагнитными ионами Li, ионы V и Li в этом случае упорядочены в чередующихся слоях [111], и в результате система становится квазидвумерной с ионами  $\text{V}^{3+}$  ( $d^2$ ), формирующими треугольные плоскости, разделённые похожими слоями немагнитных ионов Li (рис. 15а).



**Рис. 15.** (В цвете онлайн.) (а) В соединении  $\text{LiVO}_2$  из трёх  $t_{2g}$ -орбиталей на каждом из атомов ванадия имеется две, которые направлены на соседние узлы V и перекрываются друг с другом. Два "активных" лепестка (выделены жирным контуром) любой из этих орбиталей, отвечающих за перекрывание, лежат в треугольных слоях V, в то время как два других лепестка перпендикулярны этой плоскости. (б) Орбитальное упорядочение (показаны только "активные" лепестки), которое приводит к тримеризации в  $\text{LiVO}_2$ .

$\text{LiVO}_2$  является диэлектриком. При  $T_c \sim 460$  К в нём происходит структурный фазовый переход, при температурах ниже  $T_c$  магнитная восприимчивость  $\text{LiVO}_2$  сильно уменьшается и он становится практически диамагнитным, в то время как при  $T > T_c$   $\text{LiVO}_2$  является парамагнетиком [68]. В работе [91] высказано предположение, что такое поведение — это результат возникновения орбитального упорядочения с последующими структурными искажениями. Обычно считается, что треугольные слои являются фрустрированными, поскольку такая решётка не является бипартитной (т.е. её невозможно разделить на две подрешётки так, чтобы ближайшие соседи одной из них принадлежали другой). Но в случае  $\text{LiVO}_2$  имеется два d-электрона на каждый ион V, которые заполняют трёхкратно вырожденные  $t_{2g}$ -орбитали, так что с "орбитальной точки зрения"  $\text{LiVO}_2$  — трёхкратно вырожденная система. Эти три  $t_{2g}$ -орбитали показаны разными цветами на рис. 15.

Таким образом, хотя треугольные плоскости нельзя разделить на две подрешётки, их можно разделить на три! Именно это и происходит в  $\text{LiVO}_2$  при температурах ниже  $T_c$ . Орбитальное упорядочение, предложенное для  $\text{LiVO}_2$  в работе [91], показано на рис. 15б. Видно, что за счёт орбитального упорядочения система может быть разделена на треугольники из сильно связанных ионов V (показанные серым цветом на рис. 15б). Согласно правилам ГКА обменное взаимодействие в этих тримерах должно быть сильным и антиферромагнитным (обменное взаимодействие между наполовину заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями), тогда можно ожидать, что связь между тримерами будет слабой и, вероятно, ферромагнитной. Антиферромагнитное взаимодействие ( $J > 0$ ) между ионами V в этих треугольниках, каждый из которых имеет  $S = 1$  (два d-электрона на ион V), даст спин-синглетное основное состояние. Действительно, если  $J > 0$ , то, представляя модель Гейзенберга (4) для выбранного



треугольника следующим образом:

$$H = 2J(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3) = J(S_1 + S_2 + S_3)^2 - J \sum_{i=1}^3 S_i^2 = JS_{\text{tot}}^2 - J \sum_{i=1}^3 S_i^2, \quad (22)$$

легко увидеть, что энергия в этом случае достигает минимума именно для полного синглета с  $S_{\text{tot}} = 0$ .

К подобному заключению можно прийти также, если рассматривать d-электроны в тримерах как коллективизированные. В этом случае тримеры будут представлять собой обычные молекулы с синглетной связью (за счёт соответствующих орбиталей) на каждом из рёбер треугольника (рис. 15б), так что в основном состоянии  $S_{\text{tot}} = 0$ . Такая картина была бы более адекватной, если бы эффективный параметр перескока между d-орбиталями внутри тримера был больше хундовского обменного взаимодействия на узле V, т.е.  $t > J_{\text{H}} = 0,8-0,9$  эВ. Какая из предложенных моделей лучше описывает то, что в действительности происходит в  $\text{LiVO}_2$ , является открытым вопросом. Результаты спектроскопических измерений, казалось бы, свидетельствуют в пользу первой интерпретации (локализованные электроны, формирующие спин  $S = 1$  на каждом из узлов V, которые связаны антиферромагнитно, чтобы полный спин тримера был нулевым) [91]. Однако структурные искажения, сопровождающие переход при  $T_c$  в  $\text{LiVO}_2$ , приводят к формированию очень коротких связей V–V в таких тримерах — с расстоянием V–V 2,56 Å, которое даже меньше соответствующего расстояния в металлическом ванадии (2,62 Å [92])! С этой точки зрения можно ожидать, что более подходящее описание тримеров V можно получить, рассматривая электроны как делокализованные внутри каждого из тримеров. Для разрешения этой дилеммы необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

Важную информацию о формировании кластеров вблизи моттовского перехода удалось получить группе Такаги [69]. Авторы [69] продолжили экспериментальные исследования этого явления, перейдя от соединения  $\text{LiVO}_2$  к  $\text{LiVS}_2$ , а затем и к  $\text{LiVSe}_2$ . Данные системы имеют такую же, как и  $\text{LiVO}_2$ , кристаллическую структуру, но ковалентность в них заметно сильнее, чем в оксиде (рис. 16). В  $\text{LiVS}_2$  также имеется переход из неискажённой структуры в диамагнитное состояние с такими же, как и в  $\text{LiVO}_2$ , тримерами. Но в  $\text{LiVS}_2$  это реальный переход металл–диэлектрик:  $\text{LiVS}_2$  является металлом при температуре выше  $T_c$ , но становится диэлектриком в тримеризованной фазе при  $T < T_c$ . Переходя к  $\text{LiVSe}_2$ , мы наблюдаем металлическое состояние, которое существует при температурах вплоть до  $T = 0$ . Таким образом, в этих системах имеется полный набор решений: переход диэлектрик–диэлектрик в  $\text{LiVO}_2$ , переход металл–диэлектрик в  $\text{LiVS}_2$  и однородное металлическое состояние в  $\text{LiVSe}_2$ . Очевидно, формирование тримеров с сильно связанными ионами V в  $\text{LiVO}_2$  и  $\text{LiVS}_2$  внутренне обусловлено близостью к переходу, при котором изменяется характер электронов — от локализованного до коллективизированного.

Пример  $\text{LiVO}_2$  также ясно показывает, что "молекулы", которые формируются вблизи моттовского перехода, могут быть не только димерами, как в  $\text{VO}_2$  [2] или  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$  [90], но и кластерами большего размера — в

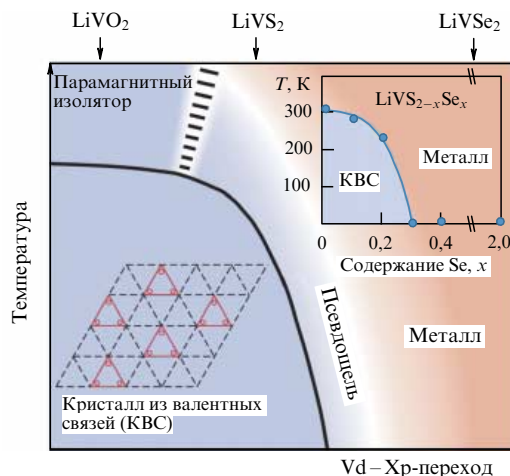


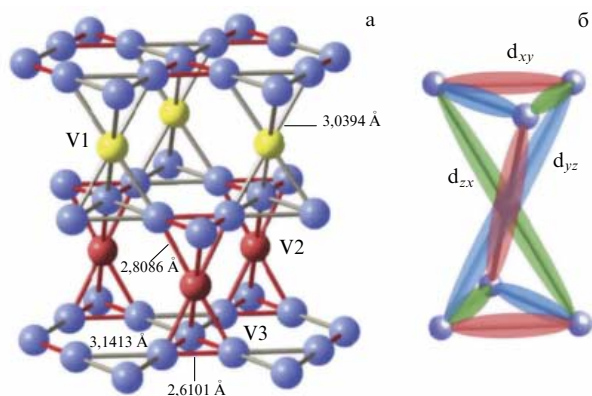
Рис. 16. (В цвете онлайн.) Схематическая фазовая диаграмма  $\text{LiVL}_3$ , где  $L = \text{O}, \text{S}$  или  $\text{Se}$ . (Из работы [69].)

рассматриваемом случае тримерами  $V_3$ . Существуют также примеры молекулярных кластеров ещё большего размера, например тетрамеры в соединении  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [93]. Можно также говорить о формировании тетрамерных молекул в лакунарных шпинелях, таких как соединение  $\text{GaV}_4\text{O}_8$ , которое можно представить как искажённую шпинель с вакансиями в A-узлах:  $\text{Ga}_{1/2}(\text{вакансия})_{1/2}\text{V}_2\text{O}_4$ . Электронная структура в этом случае может быть описана с помощью молекулярных орбиталей на соответствующих кластерах, и такие "молекулы" могут даже образовывать моттовский диэлектрик с молекулами, играющими роль узлов в мотт-хаббардовских системах [94, 95]. В действительности похожая ситуация наблюдается также в чистых и легированных фуллеренах, например в  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ , где электроны находятся на молекулярных орбиталях  $\text{C}_{60}$  и в зависимости от заполнения соответствующих молекулярных уровней возникают либо синглетные ("низкоспиновые") состояния, либо состояния с магнитным моментом, локализованным на таких молекулах [96]. При определённых условиях тогда возможен переход металл–диэлектрик, а в металлическом состоянии такие материалы могут быть даже сверхпроводниками [97].

Существуют и другие примеры систем с похожими свойствами. Так, ещё большие молекулярные кластеры формируются в шпинели  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ , где вблизи перехода металл–диэлектрик появляются структурные искажения, которые приводят к возникновению гептамеров — кластеров, состоящих из семи ионов V (рис. 17) [70]. И так же, как и в  $\text{LiVO}_2$ , по крайней мере часть связей V–V в этих "молекулах" короче, чем в металлическом ванадии.

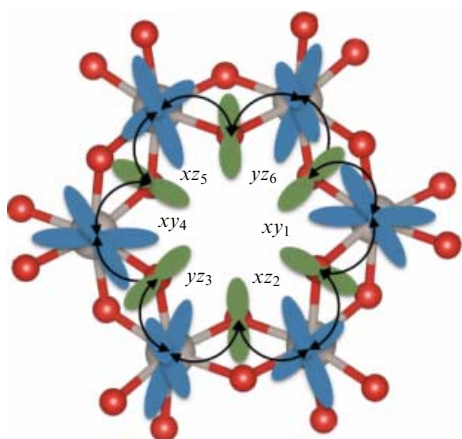
Иногда можно использовать концепцию "молекул" в твёрдых телах и для систем, в кристаллической структуре которых нет никаких выделенных кластеров. Оказывается, что даже в этом случае электронная структура может быть описана с использованием понятия "молекула".

Очень интересна с этой точки зрения геометрия типа "пчелиные соты". Рассмотрим ионы ПМ, имеющие октаэдрическое окружение и неполностью заполненную  $t_{2g}$ -оболочку. В решётке типа пчелиные соты эти октаэдры связаны через общее ребро, как, например, в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  или  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$ . Если учитывать только перескоки



**Рис. 17.** (В цвете онлайн.) (а) Кристаллическая структура  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  (показаны только ионы V). Гептамеры ванадия, состоящие из коротких связей V–V (длины связей 2,61 и 2,81 Å), показаны красным цветом. (б) Молекулярные орбитали, которые приводят к образованию таких гептамеров. (Из работы [70].)

через р-орбитали лигандов, то в такой геометрии за счёт разных знаков волновых функций d-электроны могут перепрыгивать с узла на узел только в пределах одного конкретного шестиугольника и не могут попасть на соседний узел, как видно из рис. 18. То есть, если начать, например, с орбитали  $x_{y1}$  на узле 1, то электрон может перепрыгнуть только на орбитали  $x_{z2}$  и  $y_{z6}$  соседних ионов ПМ внутри некоторого шестиугольника (индексы нумеруют ионы ПМ). Но если электрон оказался на этих орбиталях, то он не может покинуть данный шестиугольник  $\text{TM}_6$ , так как он может перейти только на орбитали  $y_{z3}$  и  $x_{z5}$  и т.д. Таким образом, природа электронов в данном случае двойственна [98]. С одной стороны, это коллективизированные электроны, так как они распределены между узлами шести ионов ПМ, но, с другой стороны, они локализованы на некоторых квазимолекулярных орбиталях (КМО) [99]. Интересно, что КМО дают зонный спектр, сильно напоминающий электронный спектр молекулы бензола.

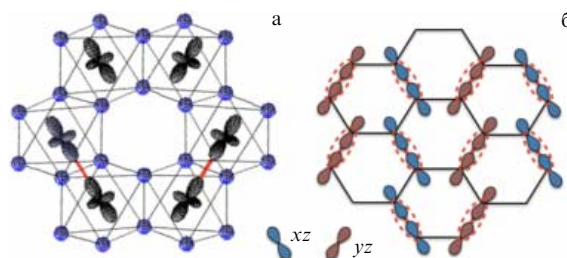


**Рис. 18.** (В цвете онлайн.) Формирование квазимолекулярных орбиталей на решётке типа "пчелиные соты" посредством р–d-перескоков в  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$ . Ионы переходных металлов показаны серыми кружками, а лиганды — красными. Если электрон находится на одной из  $t_{2g}$ -орбиталей (показанных голубым цветом), то он оказывается "зажатым" внутри одного из шестиугольников, если возможны только перескоки между d-орбиталями через р-орбитали лигандов (показанных зелёным цветом).

Такой тип описания электронной структуры оксидов ПМ с решёткой "пчелиные соты" впервые был предложен для  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  [99, 100]. Однако позднее выяснилось, что электронную структуру иридатов эта модель всё-таки описывает недостаточно хорошо, существенным оказывается "смешивание" этих КМО вследствие прямых перескоков между d-орбиталями и спин-орбитального взаимодействия (см. также раздел 6.5). Но эта концепция гораздо лучше "работает" в случае  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  [98]. Можно ожидать, что существование таких КМО окажет значительное влияние на оптические свойства  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  [101] и может быть важным для описания его необычных магнитных свойств, в частности чрезвычайно высокой для слоистого материала температуры Нееля ( $T_N \sim 560$  K) [102, 103].

Ясно, что прямые d–d-перескоки и перескоки через р-орбитали лигандов (т.е. р–d-перескоки) на решётке типа пчелиные соты будут стабилизировать совершенно различные состояния. Перескоки р–d могут привести к формированию КМО, которые центрированы на шестиугольниках (см. рис. 18), тогда как прямое перекрытие d-орбиталей способствует сильной связи между двумя ионами ПМ (рис. 19). Понятно, что в этом случае электрон, находящийся на такой  $t_{2g}$ -орбитали, будет прыгать на соседний ион ПМ и обратно. Таким образом, эффективная размерность в этом случае уменьшится от 2D до 0D. Это явный пример понижения размерности за счёт орбитального упорядочения, которое обсуждалось в разделе 4.1. В самом деле, в геометрии типа "общее ребро" на каждом из узлов есть только одна направленная на соседний ион ПМ  $t_{2g}$ -орбиталь, которая даст сильную связь между ближайшими ионами ПМ (рис. 6б).

Относительная важность перескоков d–d и р–d зависит от конкретной ситуации. В случае большого расстояния между переходными металлами наибольший интеграл перескока будет через р-орбитали лигандов (так как  $t_{dd}$  резко уменьшается с увеличением расстояния (см. (11)), но для коротких связей металл–металл прямые d–d-перескоки будут доминировать. По-видимому,  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  принадлежит первому классу систем (в котором р–d-перескоки являются наиболее важными), тогда как  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , с меньшим ионом Li, вероятно, уже "находится на полпути" ко второму случаю, в котором преобладают d–d-перескоки. Это, в частности, может быть причиной более сложной магнитной структуры  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  по сравнению со структурой  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  [104]. Искажения октаэдров, окружающих ион ПМ, и спин-орбитальное взаимодей-



**Рис. 19.** (а) Орбитали, имеющие максимальное перекрытие (наибольшие d–d-перескоки), вследствие чего формируется спин-синглетное основное состояние в  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ . Результаты расчётов в приближении обобщённого градиента (general gradient approximation, GGA). (б) Распределение синглетов "ёлочкой", которое наблюдается в низкотемпературной фазе  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  [105, 106].



ствие могут также оказывать определённое влияние на магнитные свойства этих соединений.

Говоря о системах с решёткой типа пчелиные соты, интересно сравнить ситуацию в 213-иридатах, таких как  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , и похожем на них соединении на основе рутения —  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ , являющимся примером системы второго типа, в которой прямое d–d-перекрывание может быть важнее перескоков через кислород. Хотя  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  остаётся неискажённым и только в области низких температур в нём устанавливается дальний магнитный порядок [104], при  $T_c \sim 540$  К в  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  происходит структурный фазовый переход, в результате которого в низкотемпературной области формируются диамагнитные димеры из ионов Ru [105, 106]. Расстояние Ru–Ru в димерах совсем невелико —  $2,57 \text{ \AA}$  [105], меньше чем в металлическом рутении (см. табл. 2). Эти димеры при температурах ниже  $T_c$  упорядочиваются в виде "ёлочки". Формирование таких димеров, как объясняется в [107], является результатом орбитального упорядочения, в появлении которого основная роль отводится прямым d–d-перескокам (см. рис. 19). Результаты зонных расчётов в целом поддерживают такую интерпретацию, хотя перескоки через ионы кислорода не являются пренебрежимо малыми. Интересно, что димеризованные "молекулы" Ru–Ru, упорядоченные в  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  при температурах ниже 540 К, являются очень стабильными и существуют даже при температурах, превышающих  $T_c$ , в "усреднённой" гексагональной фазе. Анализ парных корреляционных функций с помощью метода рентгеновской дифракции показывает, что димеры существуют локально по крайней мере при температурах вплоть до  $\sim 650^\circ\text{C}$ , формируя, вероятно, динамически разупорядоченное состояние, которое может быть описано как жидкость димеров [108]. Результаты исследований с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) также показывают наличие термически активированных процессов, вероятно, связанных с "перетеканием" димеров [109]. Результаты изучения этой системы при различных составах (стехиометрии) поддерживают такое заключение [110].

Общий вопрос о том, в каком случае в соединениях с геометрией типа пчелиные соты решётка остаётся неискажённой (и в области низких температур появляется дальний магнитный порядок), а когда предпочтительным оказывается состояние, в котором возникают и каким-то образом упорядочиваются на решётке немагнитные димеры, остаётся открытым. Можно лишь предложить качественную аргументацию, что в случае, когда доминируют прямые d–d-перескоки, образование "молекулярного" состояния энергетически более выгодно (другое название такого состояния — кристалл из валентных связей (valence bond crystal), по аналогии с жидкостью валентных связей (valence bond liquid) [111]). Преобладание перескоков через лиганды, наоборот, будет стабилизировать менее локализованные состояния, хотя понятие молекулярных или, точнее, квазимолекулярных орбиталей в этом случае также применимо.

В любом случае все эти примеры показывают, что вблизи перехода, в результате которого изменяется характер упорядочения электронов — от локализованного до коллективизированного, могут появляться новые состояния, так что моттовский переход происходит "пошагово". Сначала электроны делокализуются внутри конечных кластеров — происходит формирование

"молекул", в то же время перескоки между такими молекулами ещё малы и система в целом остаётся диэлектриком. И только позднее, например при более высоких давлениях, система становится однородным металлом, в котором электроны оказываются по-настоящему коллективизированными. Конечно, это лишь один из возможных вариантов перехода, и вероятность его реализации зависит от многих факторов, в частности от геометрии решётки (например, такой тип перехода менее вероятен для перовскитов, в которых октаэдры  $\text{MO}_6$  имеют общую вершину).

## 5. Орбитально-селективные эффекты

### 5.1. Орбитально-селективный моттовский переход

В общем случае разделение электронов на коллективизированные и локализованные может происходить не только в прямом пространстве в виде формирования кластеров конечных размеров. Система может оставаться однородной даже на малых масштабах, но содержать электроны, имеющие сильно различный характер: "диэлектрический" и "металлический". Другими словами, моттовский переход может происходить не одновременно для всех зон, а поочерёдно, т.е. являться орбитально-селективным. Термин "орбитально-селективный моттовский переход" впервые был предложен в работе [113] при описании электронных свойств соединения  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ , в котором было обнаружено, что переход в диэлектрическое состояние в узких  $xz/yz$ -зонах происходит при значительно меньших значениях параметра  $U$ , чем для  $xy$ -зоны, имеющей большую ширину. Таким образом, в режиме большого  $U$  вся система вследствие корреляционных эффектов оказывается диэлектрической, для малых  $U$  она находится в металлическом состоянии, а в промежуточном режиме часть электронов является локализованной, тогда как другие электроны остаются коллективизированными.

Поскольку имеется два сорта сильно различающихся электронов, для описания системы необходимо использовать модель Хаббарда с несколькими неэквивалентными орбиталями (зонами). Простейшим вариантом является двухзонная модель Хаббарда с различными параметрами перескока между ближайшими соседями  $t_m$ :

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle m \sigma} t_m c_{im\sigma}^\dagger c_{jm\sigma} + U \sum_{im} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + U' \sum_{i \atop m \neq m' \sigma \sigma'} n_{im\sigma} n_{im'\sigma'} - J_H \sum_{i \sigma \sigma' m m'} c_{im\sigma}^\dagger c_{im'\sigma'}^\dagger c_{im'\sigma} c_{im\sigma}, \quad (23)$$

где  $i, j$  и  $m, m'$  — индексы узлов и орбиталей,  $U$  и  $U' = U - 2J_H$  — внутриорбитальное и межорбитальное кулоновское взаимодействие,  $J_H$  — хундовское обменное взаимодействие (можно также рассматривать ситуацию, когда и энергии этих двух d-уровней различаются, например, из-за эффектов кристаллического поля (см. ниже)). Фазовая диаграмма такой модели в случае  $J_H = 0$ , половинного заполнения (т.е. когда на один узел приходится два электрона) и квадратной решётки представлена на рис. 20а [112]. На фазовой диаграмме есть три основных области: 1) однородное металлическое состояние, когда  $t_2/t_1 \rightarrow 1$  и  $U$  мало; 2) диэлектрическая

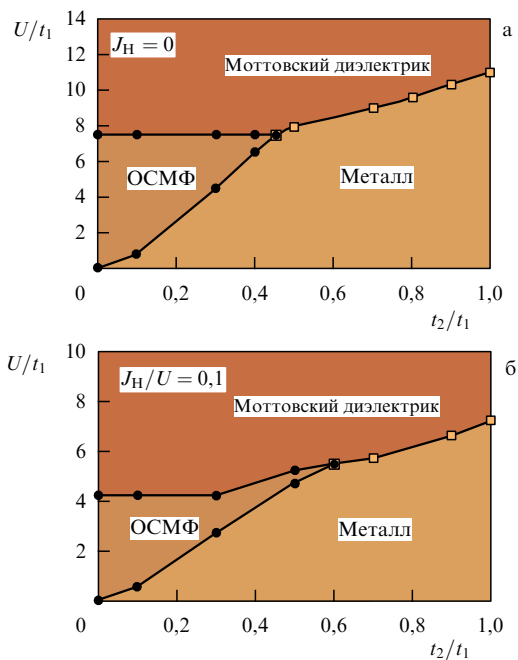


Рис. 20. Фазовая диаграмма двухзонной невырожденной модели Хаббарда на квадратной решётке, иллюстрирующая появление орбитально-селективной моттовской фазы (ОСМФ), при (а)  $J_H = 0$  и (б)  $J_H/U = 0,1$ . (Из работы [112].)

моттовская фаза, когда  $U$  велико; 3) промежуточная фаза (в этом случае пренебрегается возможными осложнениями, такими как, например возникновение состояния с волной спиновой плотности в результате нестинга поверхности Ферми, который может происходить даже при малом  $U$ ).

Важно отметить, что фазовая диаграмма, представленная на рис. 20, получена для идеального случая, когда в члене, описывающем кинетическую энергию, не учитывается смешивание между различными орбиталями. Любая их гибридизация, т.е. наличие членов вида  $t_{mm'}, ij c_{im\sigma}^\dagger c_{jm\sigma}$  с  $m \neq m'$ , будет подавлять орбитально-селективное состояние. Члены такого рода всегда появляются в реальных системах и препятствуют формированию данной фазы. Однако есть и другие факторы, которые, наоборот, стабилизируют орбитально-селективное моттовское состояние. Прежде всего, внутриатомный хундовский обмен подавляет любые орбитальные флуктуации независимо от величины  $U$  и, соответственно, способствует образованию орбитально-селективного состояния, что видно из сравнения рис. 20а с рис. 20б. Имеются и другие факторы, которые помогают расцепить различные орбитали. Например, в работе [114] показано, что орбитально-селективная моттовская фаза может появляться даже в случае, когда две зоны имеют одинаковую ширину (т.е.  $t_1 = t_2$ ), но в системе имеется расщепление кристаллическим полем, поддерживаемое внутриатомным хундовским обменным взаимодействием.

Так же как и при формировании "молекул" в твёрдых телах (см. раздел 4.3), орбитально-селективная моттовская фаза является предтечей фазового перехода. Важно отметить, что данная фаза представляет собой не просто некоторый теоретический изыск: орбитальная селективность может сильно влиять на физические свойства. Так,

орбитально-селективная локализация приводит к неферми-жидкостному поведению [115]. Более того, хорошо известно, что диэлектрическое состояние в модели Хаббарда можно получить только для целочисленных заполнений и любое легирование может сделать систему металлической. Напротив, оказывается, что орбитально-селективная моттовская фаза слабо восприимчива по отношению к легированию [116]. Это легко объяснить: так как легирование изменяет положение химического потенциала  $\mu$  в металлической зоне, которую формируют коллективизированные электроны, орбитально-селективная фаза является стабильной до тех пор, пока полное изменение  $\mu$  не превосходит щели, которая определяется локализованными электронами.

Недавно было рассмотрено влияние электрон-фонового взаимодействия на орбитально-селективное моттовское состояние в рамках модели Хаббарда–Холстейна с двумя электронными зонами, имеющими разные ширины ( $t_1/t_2 = 5$ ) [117]. В частности, удалось выяснить, что при изменении величины электрон-фонового взаимодействия,  $\lambda$ , переход из однородного металлического состояния в фазу с волной зарядовой плотности также происходит через орбитально-селективную фазу (с волной зарядовой плотности, центрированной на узлах (не на связях)).

Как упоминалось, идея орбитальной селективности недавно использовалась задолго до появления работы [113]. Действительно, например, для того чтобы объяснить механизм двойного обмена, необходимо рассматривать часть электронов как коллективизированные, движущиеся "на фоне" локальных магнитных моментов, создаваемых другими электронами, которые, по сути, не прыгают с узла на узел (см. раздел 3.3). Именно такая модель всегда применялась, например, для описания колоссального магнетосопротивления в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [41]. В этих системах электроны наполовину заполненной  $t_{2g}$ -оболочки ( $t_{2g}^3$ ) рассматривались как локализованные, а  $e_g$ -электроны — как коллективизированные. Такая физическая картина обсуждалась в разделе 3.3. В неё в принципе можно добавить корреляционные эффекты также и для  $e_g$ -электронов, но даже пренебрегая этими эффектами, рассматривая  $e_g$ -электроны только как зонные, можно получить разумное описание многих свойств манганитов [118]. Такое рассмотрение ( $t_{2g}$ -электроны — локализованные,  $e_g$ -электроны — коллективизированные) можно применять и для других систем с перовскитной или перовскитоподобной решёткой. Идеи, подобные концепции орбитально-селективного состояния, ранее использовались в физике эффекта Кондо и, например, при описании соединений с тяжёлыми фермионами, для которых, как правило, электроны различных оболочек рассматривались как локализованные (обычно  $f$ -электроны) или же как зонные ( $s, p, d$ ).

## 5.2. Орбитально-селективное поведение и частичное подавление магнетизма

В разделах 4.2, 4.3 показано, что формирование молекулярных орбиталей может ослабить и даже полностью подавить магнетизм в некоторых материалах, например в  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  и  $\text{LiVO}_2$ .

Однако можно представить ситуацию, в которой электроны на одной из орбиталей формируют синглетное состояние, в то время как другие электроны всё ещё

остаются локализованными и дают вклад в магнетизм, хотя магнитный момент в этом случае оказывается сильно уменьшенным, или эти другие электроны могут являться делокализованными, но не формировать синглетного состояния. Такая ситуация в некотором смысле аналогична орбитально-селективному поведению, рассмотренному в разделе 5.1. Её можно описать с помощью достаточно простой модели, которая, как показано ниже, в действительности неплохо описывает экспериментальную ситуацию, наблюдаемую во многих реальных материалах.

Рассмотрим димер с двумя орбиталями (обозначим их через  $c$  и  $d$ ) и двумя электронами на каждом из узлов. Пусть параметр перескока  $t_c$  для одной из орбиталей достаточно велик, а для другой  $t_d$  мал или равен нулю,

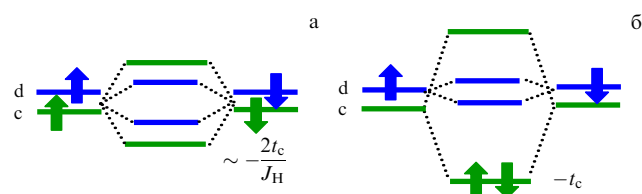
$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (t_c c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + t_d d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}) - J_H \sum_i \left( \frac{1}{2} + 2S_{id}^z S_{ic}^z \right).$$

Если внутриатомное обменное взаимодействие  $J_H$  является наибольшим параметром в системе, то сначала оба электрона на каждом из узлов в соответствии с первым правилом Хунда сформируют состояние со спином  $S = 1$  (рис. 21а). Затем обменное взаимодействие за счёт виртуальных перескоков  $c$ -электронов между соседними узлами упорядочит эти спины антиферромагнитно, и обменный интеграл примет вид  $J \sim 2t_c^2/J_H$  (см., например, (9) для обменного взаимодействия в модели Хаббарда) (здесь пока не учитывается хаббардовское отталкивание  $U$ , поэтому энергия виртуального состояния, когда электрон переносится на соседний узел, равна  $J_H$ ; именно эта величина оказывается в знаменателе в выражении для  $J$  вместо хаббардовского  $U$  в (9)). Если  $t_d = 0$ , то энергия такого состояния выражается как

$$E_{LS} = -2J_H - \frac{2t_c^2}{J_H}. \quad (24)$$

Но для малых  $J_H$  и достаточно большого  $t_c$  существует и другое решение (рис. 21б): можно составить синглет из  $c$ -электронов, разрушая состояние с  $S = 1$  на каждом из узлов, которое стабилизируется хундовским обменным взаимодействием. Тогда теряется большая часть хундовской энергии, но зато возникает выигрыш в энергии за счёт образования молекулярных орбиталей для  $c$ -электронов:  $-2t_c$ . Энергия такого состояния будет иметь вид

$$E_{OS} = -2t_c - J_H \quad (25)$$



**Рис. 21.** Схема уровней, иллюстрирующая формирование орбитально-селективного состояния. (а) Обычное состояние со спином  $S = 1$  на узел (когда доминирующим является хундовское внутриатомное обменное взаимодействие). (б) Орбитально-селективное состояние в случае двух орбиталей и двух электронов.

в случае  $t_d = 0$  (часть хундовской энергии всё-таки остаётся, когда  $c$ - и  $d$ -электроны оказываются на одном и том же узле и их спины параллельны). В любом случае сравнение выражений (24) и (25) показывает, что второе состояние с двумя  $c$ -электронами на молекулярных орбиталях оказывается предпочтительным, если

$$t_c > \frac{J_H}{2}. \quad (26)$$

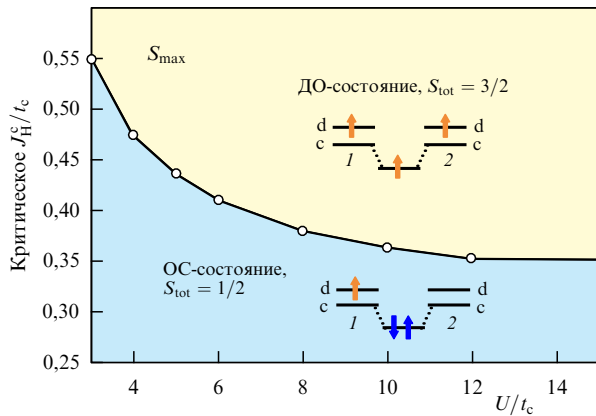
В этом состоянии оставшиеся  $d$ -электроны будут "жить своей жизнью" независимо от  $c$ -электронов. Например, оставшиеся  $d$ -электроны могут быть связаны обменным взаимодействием, которое будет приводить к магнитному упорядочению, но с сильно подавленным (в данном случае в два раза) магнитным моментом: спин  $1/2$  на узел вместо спина  $1$  в случае доминирующего хундовского обменного взаимодействия. Именно поэтому данное состояние может быть названо орбитально-селективным (ОС) [119].

Ранее уже упоминалось, что идея орбитальной селективности лежит в основе двойного обмена (ДО), но каким образом может происходить это разделение на  $c$ - и  $d$ -орбитали? В действительности именно такая ситуация естественным образом возникает во многих геометриях и она обеспечивается за счёт орбитальных степеней свободы. Например, параметр перескока между орбиталями  $xu$  в геометрии типа "общее ребро" будет гораздо больше, чем между  $xz$ - или  $yz$ -орбиталями (рис. 6б). Аналогично орбитали  $a_{1g}$  перекрываются гораздо сильнее, чем  $e_g^*$ -орбитали, в случае, когда соседние октаэдры имеют общую грань (рис. 6в). Именно этим объясняется то, что орбитальная селективность представляет собой нередкое явление.

Например, рассмотрим  $\alpha$ - $\text{MoCl}_4$ , в котором ионы  $\text{Mo}^{4+}$  имеют электронную конфигурацию  $4d^2$ . Можно предположить, что эффективный момент в теории Кюри–Вейса в этом случае  $\mu_{\text{eff}} \sim 2,8\mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора, но в действительности он гораздо меньше:  $\mu_{\text{eff}} \sim 0,9\mu_B$  [120, 121]. Причина этого — большое перекрытие между орбиталями  $xu$  ( $c$ -орбиталями), которые формируют молекулярные орбитали, а магнитный момент определяется только электронами, находящимися на  $xz/yz$ -орбиталях ( $d$ -орбиталях) [122].

Другим примером соединений, в которых проявляется такое поведение, могут служить  $\text{VO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ , имеющие структуру рутила. В  $\text{VO}_2$  ( $V^{4+}$ ,  $d^1$ ) знаменитый переход металл–диэлектрик при температуре  $68^\circ\text{C}$  сопровождается (или вызывается) формированием димеров  $V-V$  в цепочках вдоль оси  $c$ , где соседние октаэдры  $\text{VO}_6$  имеют общее ребро. Молекулярные орбитали образуются за счёт  $xu$ -орбиталей (в локальной системе координат). Наоборот,  $\text{MoO}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$ ,  $d^2$ ) остаётся металлом при температурах вплоть до  $T = 0$ . Тем не менее структурно в  $\text{MoO}_2$  образуются точно такие же димеры из ионов ПМ, как и в  $\text{VO}_2$  при температурах ниже  $T_c$ ! Очевидно, электроны на орбиталях  $xu$  в  $\text{MoO}_2$  формируют точно такие же молекулярные орбитали, как и в  $\text{VO}_2$ , но другие электроны (по одному дополнительному электрону на каждый атом  $\text{Mo}$ ) ведут себя совершенно иным образом, образуя металлические зоны. Это явный пример орбитально-селективного поведения.

Важно отметить, что орбитально-селективное поведение может наблюдаться не только в случае целого числа электронов на узел, но и при других заполнениях.



**Рис. 22.** Фазовая диаграмма для димера с двумя орбиталями и 1,5 электронами на узел в координатах  $U$  (одноузельное хаббардовское отталкивание) и  $J_H$  (внутриатомное обменное взаимодействие). Результаты точной диагонализации при  $T = 0$  [52].

Например, для изолированного димера с тремя электронами (1,5 электрона на центр) можно легко найти энергии двух следующих решений. Во-первых, как показано на верхней части вставки рис. 22, это "молекулярный" вариант двойного обмена: с-электрон перепрыгивает с узла на узел и "заставляет" d-электроны иметь ту же, что и у него, проекцию спина (для простоты полагаем  $t_d = 0$ ):

$$E_{DE} = -J_H - t_c. \quad (27)$$

Это состояние имеет максимально возможный полный спин  $S_{\text{tot}} = 3/2$  (что соответствует ферромагнитному упорядочению в обычном двойном обмене).

Однако возможно и другое состояние, с  $S_{\text{tot}} = 1/2$ , показанное на нижней части вставки рис. 22. В этом случае два электрона находятся на связывающей орбитали, которая образована двумя с-орбиталями. Это состояние стабилизируется большим параметром перескока  $t_c$  между с-орбиталями. Такое состояние является орбитально-селективным в том смысле, что только часть орбиталей (d) даёт вклад в магнитный момент, тогда как электроны на других орбиталях (с) образуют спиновый синглет. Энергия этого состояния

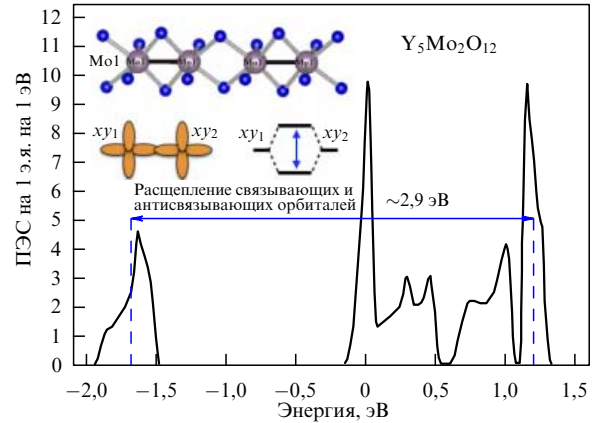
$$E_{OS} = -\frac{J_H}{2} - 2t_c. \quad (28)$$

Очевидно, что эти два состояния будут конкурировать между собой и полный спин системы может быть подавлен, если

$$2t_c > J_H \quad (29)$$

(ср. с (26)). В обычном рассмотрении двойного обмена предполагается, что  $J_H$  — доминирующий параметр; в этом случае условие (29) не выполняется. Однако в реальных материалах оно может быть легко выполнено. Как отмечалось выше, именно такая ситуация наблюдается в ряде 4d- и 5d-систем, в которых хундовское обменное взаимодействие слабо, а протяжённость волновых функций и величины параметров перескока  $t$  существенно больше, чем в аналогичных 3d-системах.

Одним из примеров таких систем является  $Y_5Mo_2O_{12}$ , кристаллическая структура которого представляет собой



**Рис. 23.** Плотность электронных состояний (ПЭС) на одну элементарную ячейку (э.я.), полученная в зонном расчёте в приближении обобщённого градиента для  $Y_5Mo_2O_{12}$  [88]. На вставке изображены кристаллическая структура и 4d-орбитали Мо, которые сильно перекрываются (с-орбитали).

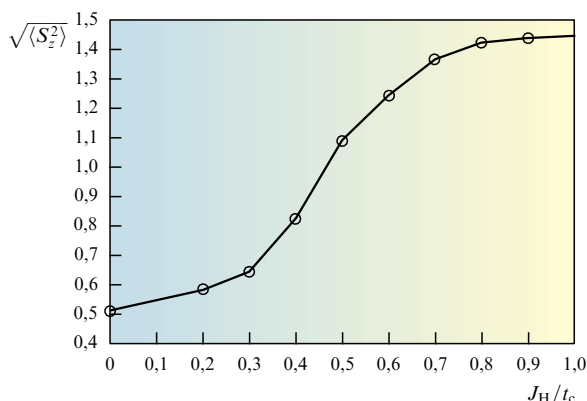
димеризованные цепочки [123], а ион Мо имеет в точности такую же электронную конфигурацию, как описано выше, —  $4d^{1.5}$ . Соседние октаэдры  $MoO_6$  имеют общее ребро (см. вставку к рис. 23). Как отмечалось ранее, в этом случае есть сильное перекрытие между  $xy$ -орбиталями на соседних узлах. Соответствующее расщепление связь–антисвязь достигает величины 2,9 эВ и  $t_{xy/xy} \sim 1,4$  эВ, тогда как  $t_{xz,yz/xz,yz} \sim 0,3$  эВ [88]. Таким образом,  $2t_c \approx 2,8$  эВ существенно больше, чем любое возможное значение хундовского обменного параметра  $J_H$  (как правило,  $\sim 0,5–0,7$  эВ для 4d). В результате, как и в рассмотренной модельной ситуации, орбитали  $xy$  формируют синглетное состояние на димере, что приводит к значительному уменьшению наблюдаемого магнитного момента:  $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1,7\mu_B$  на атом Мо [123], что значительно меньше, чем  $\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}} = 2,3\mu_B$  на атом Мо, ожидаемое для иона  $Mo^{4.5+}$ .

Весьма похожая ситуация реализуется и в  $Y_5Re_2O_{12}$  с точно такой же кристаллической структурой, как и у  $Y_5Mo_2O_{12}$  [124]. В  $Y_5Re_2O_{12}$  валентность иона Re равна  $4,5+$  (электронная конфигурация  $d^2/d^3$ ) и магнитный момент снова сильно подавляется, ещё сильнее, чем в  $Y_5Mo_2O_{12}$ : он соответствует  $S = 1/2$  на димер, вместо значения  $S = 5/2$ , которого можно было бы ожидать в случае реализации состояния "по типу ДО". В рассматриваемой ситуации два электрона на ион Re формируют синглетную связь пары металл–металл и только один электрон на димер остаётся магнитным.

Рассмотрение орбитально-селективного формирования "молекул", проведённое выше, является скорее качественным, так как оно не учитывает наличия сильного хаббардовского отталкивания, типичного для ионов ПМ. Однако такое рассмотрение может быть легко обобщено для димера. Результаты точной диагонализации для изолированного димера, описываемого гамильтонианом

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (t_c c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + t_d d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}) + U \sum_{im} n_{im\uparrow} n_{im\downarrow} + \\ + U' \sum_{im \neq m'} n_{im\uparrow} n_{im'\downarrow} + \frac{U' - J_H}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{im'\sigma'},$$



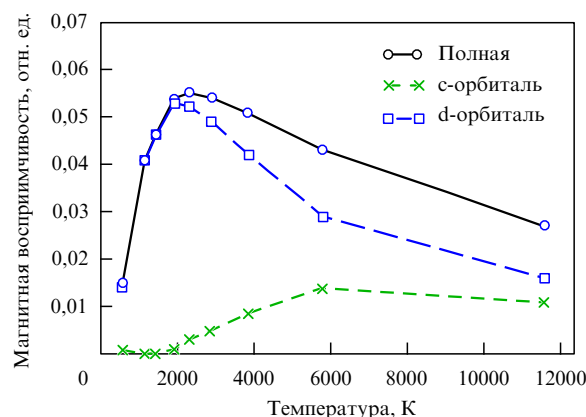


**Рис. 24.** Результаты расчётов методом кластерного DMFT для димеризованной цепочки с двумя орбиталями и 1,5 электронами на узел (детали расчёта приведены в [52]). Видно, что в данном случае имеется широкая переходная область, в которой полный спин на димер может иметь любое значение между  $S_{\text{tot}} = 1/2$  (соответствует орбитально-селективному состоянию) и  $S_{\text{tot}} = 3/2$  (соответствует решению типа ДО).

представлены на рис. 22. Эти результаты показывают, что критическое отношение параметров  $J_H/t$  для подавления состояния типа двойного обмена зависит от величины хаббардовского  $U$  (как и выше, предполагается, что  $U' = U - 2J_H$  [31]).

Как мы видели на примере  $Y_5Mo_2O_{12}$ , подавление магнитного момента вследствие орбитальной селективности происходит не только для изолированных кластеров, но и в случае димеризованных систем, которые можно рассматривать как промежуточный шаг между кластерами и однородными твёрдыми телами. Можно ожидать, что этот механизм будет играть важную роль и в случае твёрдых тел, но, разумеется, в них он будет гораздо менее выраженным. Хотя в димере переход из состояния двойного обмена в орбитально-селективное состояние является скачкообразным (так как они соответствуют разным квантовым числам), в случае димеризованной системы этот переход превращается в плавный кроссовер, а величина измеряемой намагниченности будет зависеть от конкретных параметров рассматриваемой системы (рис. 24).

В связи с этим представляет интерес упомянуть системы с общей формулой  $Ba_3MRu_2O_9$ , где  $M = \text{In, Y, La, Lu, Nd}$  и т.д. Ионы Ru находятся в октаэдрах  $RuO_6$ , которые формируют димеры, упорядоченные в треугольную решётку. Поскольку валентность Ru равна 4,5+, можно ожидать, что локальный магнитный момент на Ru составит  $\sim 2,5\mu_B$ . Однако, хотя кристаллические структуры этих систем практически не различаются [125, 126], их магнитные свойства совершенно различны [127, 128], и ни одна из них не напоминает систему с локальным магнитным моментом  $\sim 2,5\mu_B$ . Например, в  $Ba_3YRu_2O_9$  локальный магнитный момент составляет лишь  $\sim 0,5\mu_B$ , тогда как в  $Ba_3LaRu_2O_9$  он имеет величину  $\sim 1,4\mu_B$  [126]. Для объяснения магнитных свойств соединений данной серии привлекались различные модели, включая зарядовое упорядочение (т.е. разделение на  $Ru^{4+}$  и  $Ru^{5+}$ ) [128] и двойное обменное взаимодействие [126]. В действительности магнитные свойства таких соединений можно объяснить на основе концепции орбитально-селективного поведения соединений с



**Рис. 25.** Магнитная восприимчивость, полученная в кластерном DMFT-расчёте для димеризованной цепочки с двумя орбиталями (с и d,  $t_c \gg t_d$ ) и двумя электронами на узел (подробнее см. в [130]).

кристаллической структурой, играющей роль некоторого регулятора, изменяющего расщепление между различными молекулярными и локализованными орбиталями и тем самым воздействующего на величину наблюдаемого магнитного момента [129].

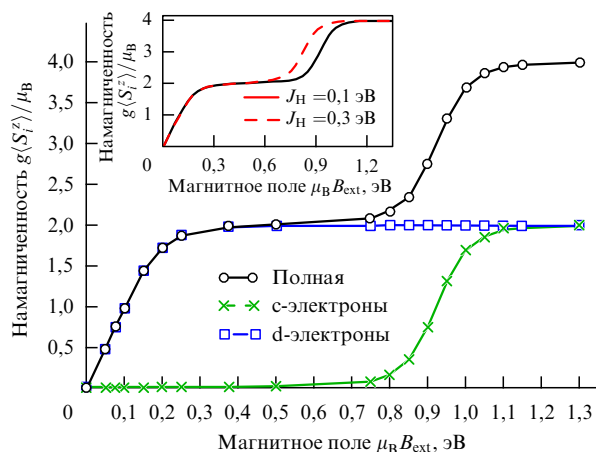
Можно ожидать различных проявлений орбитальной селективности. Например, так как существуют орбитали двух типов, одна из которых (с) имеет тенденцию к формированию молекулярных орбиталей, а на другой (d) электроны, наоборот, ведут себя как локализованные, эти орбитали могут по-разному реагировать на внешние возмущения.

На рисунке 25 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная в расчётах, выполненных в рамках кластерного DMFT, для димеризованной цепочки с двумя (с и d) орбиталями (и снова при условии  $t_c \gg t_d$ ) и двумя электронами на узел. Как видно из рисунка, низкотемпературный отклик (который, в частности, характеризует величину щели в спектре спиновых возбуждений) определяется только локализованными d-электронами, а "молекулярные" с-электроны находятся в синглетном состоянии, так что они начинают реагировать на поле при гораздо более высоких температурах. Такое поведение также может приводить к появлению плато на зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля (рис. 26) [130].

Однако в реальных материалах ситуация оказалась сложнее. Например, можно было бы ожидать появления орбитально-селективного поведения в  $Li_2RuO_3$ , который обсуждался в разделе 4.3. В геометрии типа общее ребро сильно перекрывающиеся  $x_y$ -орбитали (рис. 6б) играют роль с-орбиталей, а орбитали  $x_z, y_z$  — локализованных d-орбиталей, так что  $t_{xy/xy} \gg \{t_{yz,yz}, t_{xz,xz}\}$ . Однако LDA + DMFT-расчёты для этой системы показывают лишь умеренное различие между вкладами от различных орбиталей в магнитную восприимчивость [109]. Это происходит из-за достаточно низкой симметрии (значительных искажений кристаллической структуры), которая приводит к смешиванию орбиталей и к частичному подмагничиванию орбиталей  $x_y$ .

Хотя изучение таких тонких эффектов, как появление разных вкладов от разных орбиталей в полную магнитную восприимчивость, требует дальнейших исследований, общая концепция орбитальной селективности ока-





**Рис. 26.** Результат кластерного DMFT-расчёта. Зависимость намагниченности от приложенного поля в орбитально-селективном режиме. Видно, что сначала на магнитное поле реагируют локализованные d-электроны и только затем к ним присоединяются "молекулярные" s-электроны (детали расчёта см. в [130]).

залься применимой и в случае димеризованных систем. В таблице 3 приведены примеры реальных димеризованных систем, в которых теоретическое значение магнитного момента, полученное исходя из ионной конфигурации иона ПМ, намного больше экспериментального. Как видно из таблицы, формирование молекулярных орбиталей приводит к значительному подавлению магнитных моментов по сравнению с их номинальными значениями в случае ионной конфигурации иона переходного металла. Согласие между теорией и экспериментом можно получить только при учёте орбитально-селективного формирования молекулярных орбиталей, которое значительно уменьшает теоретический магнитный момент.

Большая часть ионов ПМ в табл. 3 — это 4d- и 5d-ионы, а не 3d-ионы. Основная причина, которая обсуждалась выше, состоит в гораздо большей пространственной протяжённости 4d- и 5d-волновых функций по сравнению с протяжённостью 3d-волновой функции (за счёт большего главного квантового числа (см., например, [3])). С одной стороны, это приводит к увеличению параметров перескока, а с другой — к уменьшению хундовского внутриатомного обменного взаимодействия. Внутридимерный параметр перескока может достигать величины 3 эВ [88], тогда как типичная величина  $J_H$  для 3d-ПМ порядка 1 эВ, а для 4d-ПМ  $J_H \sim 0,5–0,7$  эВ и  $J_H \sim 0,5$  эВ в случае 5d-ПМ [1]. Обе эти тенденции являются одно-

направленными, стабилизируя орбитально-селективные состояния.

## 6. Эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием

### 6.1. Спин-орбитальное взаимодействие и эффект Яна – Теллера

Как отмечалось в разделе 3.5, можно ожидать, что спин-орбитальное взаимодействие будет наиболее существенным в случае не целиком заполненной  $t_{2g}$ -оболочки, для которой орбитальный момент не заморожен. В этом случае имеется трёхкратное орбитальное вырождение и эффект ЯТ вызывает структурные искажения, понижающие симметрию и снимающие данное орбитальное вырождение. Но спин-орбитальное взаимодействие в свою очередь стремится заполнить орбитали (удобным ему образом), что также приводит к снятию орбитального вырождения. Важным при этом является вопрос о взаимном влиянии эффекта Яна – Теллера и спин-орбитального взаимодействия.

**6.1.1. Классическое рассмотрение.** Во многих случаях, например для систем с большим спином, можно провести упрощённое описание роли спин-орбитального взаимодействия и взаимного влияния между спин-орбитальным взаимодействием и орбитальным упорядочением, если вместо (19) рассматривать спин-орбитальное взаимодействие на классическом уровне или в рамках приближений типа среднего поля, сохраняя только члены вида  $\lambda/l^2 s^z$ . Так можно поступить с некоторыми 3d-ионами из конца ряда, которые, как правило, находятся в высокоспиновом состоянии. В этом случае одновременно имеются и частично заполненные  $t_{2g}$ -зоны, и большой полный спин. Такова, например, ситуация для ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ,  $S = 3/2$ ) или  $\text{Fe}^{2+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ). Несложно показать, что в этом случае для частично заполненных  $t_{2g}$ -уровней спин-орбитальное взаимодействие и ЯТ-искажения приводят к различному расщеплению d-уровней и противоположным искажениям октаэдров  $\text{ML}_6$ .

Рассмотрим, например, случай одного "лишнего"  $t_{2g}$ -электрона со спином вниз (в дополнение к имеющимся пяти электронам со спином вверх, которые дают большой полный спин рассматриваемого иона), например ион  $\text{Fe}^{2+}$ , находящийся в октаэдрическом окружении и высокоспиновом состоянии. Ян-теллеровские искажения вызовут снятие трёхкратного орбитального вырождения  $t_{2g}$ -уровней таким образом, что двукратно заполненная

**Таблица 3.** Экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов димеризованных систем, в которых наблюдается орбитально-селективное поведение

Система	Ионная конфигурация	Локальный ( $\mu$ ) или эффективный ( $\mu_{\text{eff}}$ ) моменты	
		Номинальное значение	Эксперимент
$\text{Y}_5\text{Mo}_2\text{O}_{12}$	$4d^{1,5}$	$\mu_{\text{eff}} = 2,3\mu_B/\text{Мо}$	$\mu_{\text{eff}} = 1,7\mu_B/\text{Мо}$ [123]
$\text{Nb}_2\text{O}_2\text{F}_3$	$4d^{1,5}$	$\mu_{\text{eff}} = 3,9\mu_B/\text{димер}$	$\mu_{\text{eff}} \approx 2\mu_B/\text{димер}$ [131]
$\alpha\text{-MoCl}_4$	$4d^2$	$\mu_{\text{eff}} = 2,8\mu_B/\text{Мо}$	$\mu_{\text{eff}} \approx 0,9\mu_B/\text{Мо}$ [121]
$\text{Ba}_3\text{YRu}_2\text{O}_9$	$4d^{3,5}$	$\mu = 2,5\mu_B/\text{Ru}$	$\mu = 0,5\mu_B/\text{Ru}$ [126]
$\text{Ba}_3\text{LaRu}_2\text{O}_9$	$4d^{3,5}$	$\mu = 2,5\mu_B/\text{Ru}$	$\mu = 1,4\mu_B/\text{Ru}$ [126]
$\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$	$4d^{4,5}$	$\mu_{\text{eff}} = 3,3\mu_B/\text{димер}$	$\mu_{\text{eff}} \approx 1\mu_B/\text{димер}$ [132, 133]

ху-орбиталь опустится вниз (на  $E_{JT}$ ), а наполовину заполненные хz- и уz-уровни поднимутся вверх (на  $E_{JT}/2$ ). Это будет соответствовать тетрагональному сжатию октаэдров  $ML_6$  (рис. 8б). Мы выигрываем при этом ян-теллеровскую энергию —  $E_{JT}$ . Но заполненная таким образом орбиталь ху имеет  $I_{\text{eff}}^z = 0$ , т.е. в этом случае наличие спин-орбитального взаимодействия в виде  $\lambda I^z s^z$  не принесёт никакой выгоды.

Если же вместо этого октаэдр  $ML_6$  будет локально растянут, то структура уровней окажется совершенно иной (рис. 8а). Двукратно заполненные уровни хz и уz или их комплексные комбинации  $|I^z = \pm 1\rangle = (1/\sqrt{2})(xz \pm iyz)$  уйдут вниз по энергии на величину  $-E_{JT}/2$ . Но теперь спин-орбитальное взаимодействие может дополнительно расщепить эти уровни на величину  $\lambda$ , т.е. энергия основного состояния станет  $E = -E_{JT}/2 - \lambda/2$ . Таким образом, в этом случае искажения кристаллической структуры будут протекать по "ян-теллеровскому сценарию" (локальное сжатие,  $c/a < 1$ ), если  $E_{JT} > \lambda$ , или по "спин-орбитальному сценарию" (локальное удлинение,  $c/a > 1$ ), если  $E_{JT} < \lambda$ . Видно, что в рассматриваемом случае эффект ЯТ и спин-орбитальное взаимодействие приводят к искажениям противоположного знака, при которых заполняются разные орбитали. Можно показать, что точно такая же ситуация имеет место и для других заполнений  $t_{2g}$ -уровней и встречается также при других геометриях, например для тетраэдрического окружения (см. [3]).

Эксперимент показывает, что для "тяжёлых" 3d-элементов, таких как Fe, Co и т.д., как правило, спин-орбитальное взаимодействие выигрывает и искажения развиваются по спин-орбитальному сценарию. Такова, например, ситуация в FeO и CoO или в  $KFeF_3$  и  $KCoF_3$ . Соединение CoO особенно интересно тем, что в нём наблюдается аномально большая магнитострикция именно вследствие данного эффекта. Формирование дальнего магнитного упорядочения при температурах ниже  $T_N \sim 300$  К приводит к кооперативным искажениям решётки с  $c/a < 1$  (в  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) имеется не один лишний электрон в  $t_{2g}$ -оболочке, а одна дырка). Из-за сильного взаимодействия с решёткой сам переход даже становится слабым переходом I рода с небольшим температурным гистерезисом при  $T = T_N$  [134].

Отметим, что выше были рассмотрены тетрагональные искажения. Однако  $t_{2g}$ -уровни могут быть расщеплены и тригональными искажениями. В экспериментах большая часть соединений на основе иона  $Co^{2+}$  искажена тетрагонально, а на основе иона  $Fe^{2+}$  — тригонально. Почему это так, до конца ещё не выяснено.

В 4d- и 5d-системах, в которых ион ПМ находится в низкоспиновом состоянии, а также в 3d-системах с небольшим числом d-электронов, где эти электроны располагаются только на  $t_{2g}$ -уровнях, ситуация становится совершенно иной. В этом случае нельзя ограничиваться только членами вида  $\lambda I^z s^z$  — необходимо учитывать квантовые эффекты, используя полное выражение для спин-орбитального взаимодействия (в которое входят слагаемые вида  $I^+ s^-$  и  $I^- s^+$ ), задаваемое (19). Взаимное влияние эффекта ЯТ и спин-орбитального взаимодействия тогда будет выглядеть иначе, и результат будет сильно зависеть от конкретной ситуации, т.е. от орбитального заполнения. В общем случае, когда понижение полной энергии системы вследствие эффекта ЯТ ( $E_{JT}$ ) и константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  срав-

нимы по величине, необходимо проводить детальные вычисления, однако в пределе сильного спин-орбитального взаимодействия ряд результатов можно получить на качественном уровне.

**6.1.2. Сильное спин-орбитальное взаимодействие: конфигурации  $d^4$  и  $d^5$ .** Рассмотрим сначала случай конфигурации  $d^5$  в низкоспиновом состоянии (см. также раздел 3.5). Такую конфигурацию имеет ион  $Ir^{4+}$ . В отсутствие спин-орбитального взаимодействия это соответствовало бы одной дырке в трёхкратно вырожденной  $t_{2g}$ -зоне и обычный эффект ЯТ привёл бы к тетрагональному удлинению (структура уровней показана на рис. 8а), в результате которого дырка оказалась бы на орбитали ху (также возможны тригональные искажения, когда дырка занимает  $a_{1g}$ -орбиталь). Однако в случае сильного спин-орбитального взаимодействия ( $jj$ -связь)  $t_{2g}$ -уровни расщепляются иначе: основное состояние такого иона — крамерсовский дублет  $J = 1/2$  с волновыми функциями (см. рис. 9):

$$|J_{1/2}, J_{1/2}^z\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|xy \uparrow\rangle + |ixz + yz \downarrow\rangle),$$

$$|J_{1/2}, J_{-1/2}^z\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|xy \downarrow\rangle + |ixz - yz \uparrow\rangle). \quad (30)$$

У крамерсовских дублетов нет дополнительного (орбитального) вырождения, т.е. с помощью эффекта ЯТ невозможно понизить энергию такого состояния. Таким образом, в этом случае сильное спин-орбитальное взаимодействие полностью подавляет ян-теллеровские искажения (и наоборот, если бы такие искажения появились, например удлинение октаэдров  $ML_6$ , то тогда дырка занимала бы орбиталь ху, для которой  $I_{\text{eff}}^z = 0$ , т.е. такие искажения замораживали бы спин-орбитальное взаимодействие). Интересно, что, хотя в данном случае при большом спин-орбитальном взаимодействии нет орбитального вырождения в основном состоянии, но оно всё-таки имеется для возбуждённых состояний [135].

Ситуация с конфигурацией  $t_{2g}^4$  при сильном спин-орбитальном взаимодействии очень похожа. Без спин-орбитального взаимодействия опять имелось бы орбитальное вырождение, которое снималось бы за счёт ян-теллеровских искажений, сжатия октаэдров  $ML_6$  (или похожего тригонального искажения), при котором синглет ху (или  $a_{1g}$ -орбиталь в тригональном случае) опустился бы вниз и был бы заполнен двумя электронами, а на лежащем выше дублете хz, уz (или  $e_g^{\pi}$ -дублете) находились бы два электрона с одинаковой проекцией спина (рис. 8б). Однако спин-орбитальное взаимодействие предпочитает иное заполнение, с основным синглетным состоянием  $J = 0$  (см. рис. 9). Таким образом, и в этом случае сильное спин-орбитальное взаимодействие подавляет эффект ЯТ.

**6.1.3. Сильное спин-орбитальное взаимодействие: конфигурации  $d^1$  и  $d^2$ .** Однако для конфигураций  $d^1$  и  $d^2$  ситуация становится совершенно иной. В этом случае для менее чем наполовину заполненной  $t_{2g}$ -оболочки третье правило Хунда приводит к инверсии мультиплетов и наиминимум по энергии оказывается кваттет  $J = 3/2$  (тот же самый вывод справедлив и для  $jj$ -связи (см. раздел 3.5)). Одноэлектронные состояния кваттета

$J = 3/2$  являются двумя крамерсовскими дублетами:

$$\begin{aligned} |J_{3/2}, J_{3/2}^z\rangle &= |l^z = 1, \uparrow\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|yz, \uparrow\rangle + i|xz, \uparrow\rangle), \\ |J_{3/2}, J_{-3/2}^z\rangle &= |l^z = -1, \downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|yz, \downarrow\rangle - i|xz, \downarrow\rangle), \\ |J_{3/2}, J_{1/2}^z\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |l^z = 0, \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |l^z = 1, \downarrow\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} |xy, \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (yz + ixz), \downarrow \right\rangle, \\ |J_{3/2}, J_{-1/2}^z\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |l^z = 0, \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |l^z = -1, \uparrow\rangle = \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} |xy, \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (yz - ixz), \uparrow \right\rangle. \quad (31) \end{aligned}$$

По существу, в данном случае имеется не только крамерсовское, но и орбитальное вырождение (отметим, что это не трёхкратное вырождение первоначальных  $t_{2g}$ -уровней, а двукратное вырождение — двукратно вырожденные крамерсовские дублеты!). Это дополнительное вырождение также может быть снято за счёт ян-теллеровских искажений.

Можно показать, что в этом случае при  $\lambda \rightarrow \infty$  и удлинение, и сжатие (тетрагональные) октаэдров  $ML_6$  в первом приближении дают одинаковую энергию искажённой структуры (это напоминает образование энергетической поверхности типа "мексиканская шляпа" в теории эффекта ЯТ для случая двукратно вырожденных  $e_g$ -уровней; в случае  $t_{2g}$  ситуация совершенно иная). Большая, но конечная величина  $\lambda$  приведёт к понижению энергии тетрагонально сжатой структуры для конфигурации  $d^1$  и тетрагонально вытянутой структуры для конфигурации  $d^2$ , так же как и в эффекте ЯТ при  $\lambda = 0$ . Однако нелинейные поправки, такие как локальный ангармонизм [136], могут изменить ситуацию.

Таким образом, в случае конфигураций  $d^1$  и  $d^2$  спин-орбитальное взаимодействие не полностью подавляет ян-теллеровские искажения, но всё-таки несколько уменьшает их. За счёт наличия коэффициентов Клебша — Гордана  $\sqrt{2/3}$  и т.д. в выражениях (31) для волновых функций квартета  $J = 3/2$ , выигрыш в ян-теллеровской энергии оказывается вдвое меньшим того, который был бы без спин-орбитального взаимодействия.

**6.1.4. Сильное спин-орбитальное взаимодействие: конфигурация  $d^3$ .** Очень необычная ситуация наблюдается для конфигурации  $d^3$ , в которой  $t_{2g}$ -оболочка наполовину заполнена. В обычной  $LS$ -связи данное состояние имело бы полный спин  $S = 3/2$ , орбитальный момент был бы заморожен,  $L = 0$ , и спин-орбитальное взаимодействие в первом приближении не оказывало бы никакого влияния. Однако ситуация сильно меняется в случае  $jj$ -связи. Как упоминалось в разделе 3.5, для конфигурации  $d^3$  эти два типа связи,  $LS$  и  $jj$ , приводят к совершенно разным состояниям, которые оба являются квартетами:  $S = 3/2$ ,  $L = 0$  в  $LS$ -связи и  $J = 3/2$  в  $jj$ -схеме, но имеют разные волновые функции, что может сказаться на физических свойствах, например даст разные  $g$ -факторы и т.д. С точки зрения эффекта ЯТ эти состояния тоже различаются. В  $LS$ -схеме для наполовину заполненной  $t_{2g}$ -оболочки нет никакого орбитального вырождения, а для

$jj$ -связи — есть. В этом случае опять имеется два крамерсовских дублета:  $|J_{3/2}, J_{\pm 3/2}^z\rangle$  и  $|J_{5/2}, J_{\pm 1/2}^z\rangle$ , с разными волновыми функциями (см. (31)) и с различными (противоположными) локальными ян-теллеровскими искажениями. Если эти уровни заселить тремя электронами, то один из дублетов окажется целиком заполненным, но другой будет заполнен лишь наполовину, так что полные искажения не компенсируются и подобная конфигурация ( $d^3$ ) окажется ян-теллеровски активной, что приведёт к ян-теллеровским искажениям!

Таким образом, здесь в противоположность ситуации, рассмотренной в разделе 6.1.2, спин-орбитальное взаимодействие будет не подавлять ян-теллеровские искажения, а, наоборот, приводить к ним! Представляется интересным подтвердить данное предположение экспериментально. Наличие или отсутствие ян-теллеровских искажений для конфигурации  $d^3$  могло бы служить характерным признаком, позволяющим установить применимость расчёт-саундерсовской  $LS$ - или  $jj$ -связи для конкретных материалов.

## 6.2. Спин-орбитальное взаимодействие и формирование "молекул" в твёрдых телах

Подобно эффекту ЯТ, рассмотренному в разделе 6.1, спин-орбитальное взаимодействие может влиять и на формирование молекулярных орбиталей в твёрдых телах (см. разделы 4.3 и 5.2). Степень такого влияния будет определяться конкретной ситуацией. В общем случае можно ожидать, что сильное спин-орбитальное взаимодействие будет противодействовать формированию связывающих состояний в димерах переходных металлов, но возможны и исключения.

Рассмотрим, например, показанный на рис. 6б случай геометрии с общим ребром. В этом случае только  $xz$ -орбитали могут формировать МО (мы пренебрегаем здесь перескоками между  $xz$ - и  $yz$ -орбиталями через лиганды). Тогда выигрыш в кинетической энергии достигнет максимума в случае, когда электроны заполняют именно эти  $xz$ -орбитали. Однако спин-орбитальное взаимодействие может предпочитать совершенно другие орбитали. Например, при конфигурации  $d^1$  сильное спин-орбитальное взаимодействие стабилизировало бы электрон на квартете  $J = 3/2$  (см. (31)). Тогда крамерсовский дублет  $|J_{3/2}, J_{\pm 3/2}^z\rangle$  вообще не будет формировать связывающие состояния, так как орбиталь  $xz$  не входит в этот дублет. Только дублет  $|J_{3/2}, J_{\pm 1/2}^z\rangle$ , содержащий  $xz$ -компоненту, будет давать вклад в связывающие состояния. Обе  $xz$ -орбитали входят в волновую функцию  $|J_{3/2}, J_{\pm 1/2}^z\rangle$  с весом  $\sqrt{2/3}$  (см. (31)). Соответственно, энергия связи в этом случае будет несколько уменьшена, она будет составлять  $-2t/3$  вместо  $-t$  для "чистых"  $xz$ -орбиталей. Таким образом, в случае сильного спин-орбитального взаимодействия, приводящего к образованию квартета  $J = 3/2$ , наблюдается частичное подавление тенденции образования молекулярных орбиталей.

Точно такое же рассмотрение может быть проведено не только для одного электрона, но и для одной дырки в  $t_{2g}$ -оболочке, как в случае  $Ir^{4+}$ . Согласно (30) "активные"  $xz$ -орбитали входят только в волновые функции  $J = 1/2$  с ещё меньшими коэффициентами,  $\sqrt{1/3}$ , так что энергия связывающего состояния уменьшится ещё в большей степени:  $E_{\text{bond}} = -t/3$ .

Для других электронных конфигураций, таких как, например,  $d^2$  или  $d^3$ , ситуация может оказаться ещё более

запутанной. В этом случае необходимо принять во внимание роль внутриаомного хундовского взаимодействия. Как показано в разделе 5.2, внутриаомное обменное взаимодействие противодействует кинетической энергии, но в общем случае оно может "работать" и против спин-орбитального взаимодействия, так как обменное взаимодействие стабилизирует состояние с максимальным спином  $S$ , в то время как спин-орбитальное — состояние с полным моментом  $J$ . Мы не будем подробно останавливаться на этих случаях, достаточно отметить, что особенности формирования МО в коррелированных материалах, особенно на основе 4d- и 5d-элементов, могут быть чувствительными к спин-орбитальному взаимодействию, и наоборот, сильные межцентровые эффекты в принципе могут подавить спин-орбитальное взаимодействие.

### 6.3. Моттовский переход, стимулируемый спин-орбитальным взаимодействием

Обычно по направлению сверху вниз в одном из столбцов таблицы Менделеева (т.е. в группе), например от Co к Rh и далее к Ir, большая пространственная протяжённость 4d- и 5d-орбиталей (по сравнению с таковой 3d-орбитали) и более сильная ковалентность приводят к большей металличности. Однако в системах  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  тенденция оказывается совершенно иной. В то время как  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  (данное вещество достаточно сложно синтезировать) и  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  — это металлы [137, 138],  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  является диэлектриком [139]. Оказывается, что для объяснения данного эффекта необходимо явным образом учитывать спин-орбитальное взаимодействие.

Электронная конфигурация рассматриваемых ионов ПМ —  $d^5$ . Вследствие большого расщепления кристаллическим полем ( $t_{2g} - e_g$ ) все валентные электроны заполняют  $t_{2g}$ -уровни. Как обсуждалось в разделе 3.5, сильное спин-орбитальное взаимодействие снимает орбитальное вырождение в  $t_{2g}$ -оболочке и основное состояние оказывается кramerсовским дублетом,  $J_{\text{eff}} = 1/2$ . Такую ситуацию можно описать с помощью невырожденной модели Хаббарда (3) с половинным заполнением [140]. Критическое значение параметра  $U_c$  для моттовского перехода для этих состояний с  $J_{\text{eff}} = 1/2$  меньше, чем для всей d-зоны, поскольку, во-первых,  $U_c \sim \sqrt{N}U_{c,0}$  [141], где  $N$  — орбитальное вырождение ( $N_{J_{\text{eff}}} = 1$ , тогда как  $N_{t_{2g}} = 3$ ); во-вторых, ширина зоны  $J_{\text{eff}} = 1/2$  меньше, чем полная ширина  $t_{2g}$ -зоны [140]. Эти соображения объясняют, почему  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  — это диэлектрик (моттовский), тогда как  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  являются металлами [140]. Именно начиная с работы [140] стали проводиться интенсивные исследования коррелированных веществ с сильным спин-орбитальным взаимодействием, которые позволили открыть сразу несколько интересных и нетривиальных физических эффектов — часть из них обсуждается в разделах 6.4–6.6.

### 6.4. Пайерлсовский переход, вызванный спин-орбитальным взаимодействием

После открытия влияния спин-орбитального взаимодействия на моттовский переход стало ясно, что данное взаимодействие может оказаться важным и в случае других физических эффектов, например эффекта Пайерлса. Именно наличие пайерлсовских искажений позволило объяснить необычные и кажущиеся внутренне противоречивыми свойства  $\text{CsW}_2\text{O}_6$ . В этом соеди-

нении ионы W имеют валентность 5,5+ и номинально на каждый из таких ионов должно приходиться по 1/2 электрона. Несмотря на нецелое заполнение, данная система является немагнитным изолятором в низкотемпературной области (ниже 210 K) [142]. Из-за большой ширины  $t_{2g}$ -зоны вольфрама возникновение диэлектрического состояния невозможно объяснить с помощью хаббардовских корреляций [142]. Решение данной проблемы может быть получено посредством учёта спин-орбитального взаимодействия, которое сильно изменяет зонную структуру и делает систему восприимчивой к пайерлсовскому переходу [143]. В этом случае наблюдается нестинг поверхности Ферми, а электронная восприимчивость (по Линдхарду) имеет расходимость на том же самом векторе  $\mathbf{q}$ . Расчёты фононного спектра и последующая оптимизация решётки позволили определить кристаллическую структуру с тетрамеризованными цепочками W–W, "бегущими" вдоль двух ортогональных направлений в плоскостях  $ac$ . В результате, согласно этой картине,  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  является немагнитным зонным изолятором, что даёт возможность объяснить все наблюдаемые экспериментальные факты.

Несмотря на то что выделить одномерные зоны  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  трудно, даже учитывая спин-орбитальное взаимодействие, можно предложить достаточно простую модель, которая объясняет пайерлсовские искажения в данной системе и показывает важность учёта спин-орбитального взаимодействия. Структура  $\beta$ -пирохлора  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  сильно напоминает шпинель (в случае, когда ионы ПМ расположены в В-узлах), в которой, как показано в разделе 4.2, имеется тенденция одномеризации зонного спектра. В  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  октаэдры  $\text{WO}_6$  вытянуты, а следовательно, имеющиеся электроны заполняют вырожденные  $xz/yz$ -зоны. Спин-орбитальное взаимодействие снимает это вырождение, и мы оказываемся в ситуации с 1/2 электрона в двукратно вырожденной (с учётом спина) зоне, что естественным образом объясняет тетрамеризацию, которая была получена в зонном расчёте.

### 6.5. Китаевское обменное взаимодействие

Одним из наиболее интересных следствий сильного спин-орбитального взаимодействия является результат Джакели и Халиуллина [144], состоящий в том, что системы на основе ПМ с электронной конфигурацией  $d^5$  и решёткой типа пчелиные соты (такие, как  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  или  $\alpha\text{-RuCl}_3$ ) могут иметь очень необычный вид обменных взаимодействий, которые в настоящее время называются китаевскими. Оказывается, что они описываются не моделью Гейзенберга (4), а гамильтонианом

$$H = \sum_{ij} K_{ij} S_i^{\gamma} S_j^{\gamma}. \quad (32)$$

Для каждой связи это взаимодействие имеет изинговский характер, но с различными проекциями спина  $S$  (нумеруемыми индексом  $\gamma = \{x, y, z\}$ ), "работающими" на различных связях (рис. 27). Подобная модель, называемая компасной, впервые была введена в [7] при рассмотрении орбитального упорядочения, и анизотропное обменное взаимодействие в ней вызвано тем, что орбитали имеют определённую пространственную направленность (о чём неоднократно упоминалось в настоящем обзоре). Китаев независимо сформулировал эту модель в работе [145] и, что более важно, показал, что

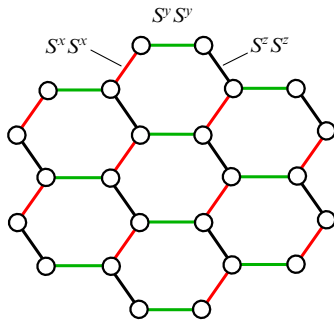


Рис. 27. Модель Китаева на решётке типа "пчелиные соты".

на решётке типа пчелиные соты эта модель может быть решена точно и решение показывает наличие нетривиальных особенностей, таких как появление спиновой жидкости с короткодействующими корреляциями, майорановских фермионов и т.д. Эти результаты привлекли всеобщее внимание (см., например, [146]), в частности, в связи с тем, что эти свойства могут быть использованы для квантовых вычислений [145, 147]. В работе [144] показано, что системы с решёткой типа пчелиные соты и с электронной конфигурацией  $t_{2g}^5$  (ионы  $\text{Ir}^{4+}$  или  $\text{Ru}^{3+}$ ) могут быть примерами реальных материалов с китаевским обменным взаимодействием.

Причина возникновения изинговского обменного взаимодействия (32), зависящего от направления связи, поясняется на рис. 28. В случае сильного спин-орбитального взаимодействия единственная дырка в  $t_{2g}$ -оболочке находится в состоянии  $J = 1/2$  (см. рис. 9). Из рисунка 28 видно, что в геометрии типа общее ребро с углом металл–лиганд–металл  $90^\circ$  существует два неэквивалентных пути для виртуального перескока (через  $p_z$ -орбитали лигандов) от одного иона Ir к другому, которое обычно приводит к АФМ-сверхобмену. Однако в случае сильного спин-орбитального взаимодействия с волновыми функциями (30) полный эффективный интеграл переноса  $t_{dd}^{\text{eff}}$  через  $p_z$ -орбитали лигандов обращается в нуль из-за наличия мнимой единицы для одной из  $d$ -орбиталей: матричные элементы перескока через орбитали  $p_{z1}$  и  $p_{z2}$  на рис. 28 для состояний (30) взаимно компенсируются. Именно поэтому обычное гейзенберговское сверхобменное взаимодействие (15) не работает в рассматриваемом случае. Если предположить, что прямое обменное взаимодействие между  $t_{2g}$ -орбиталями ( $x_y$ -орбитали) тоже равно нулю, то тогда останутся только процессы более высокого порядка (перескоки в пустые орбитали, для которых важно внутриатомное обменное взаимодействие). Именно такие процессы приведут к изинговскому взаимодействию  $KS_i^z S_j^z$  для  $x_y$ -плакеток (см. рис. 28),  $KS_i^x S_j^x$  для  $yz$ -плакеток и  $KS_i^y S_j^y$  для  $zx$ -связей, где  $S$  — эффективный спин,  $S = 1/2$  для кramerсовского дублета с  $J = 1/2$  [144]. Обменная константа  $K$  в этом случае имеет вид

$$K \sim \frac{t_{pd}^4}{\Delta_{CT}^2 U} \frac{J_H}{U}. \quad (33)$$

Это выражение очень похоже на полученное нами ранее (см. (16)).

В реальных материалах с решёткой типа пчелиные соты, как в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  или  $\alpha\text{-RuCl}_3$ , различные связи Ir–Ir

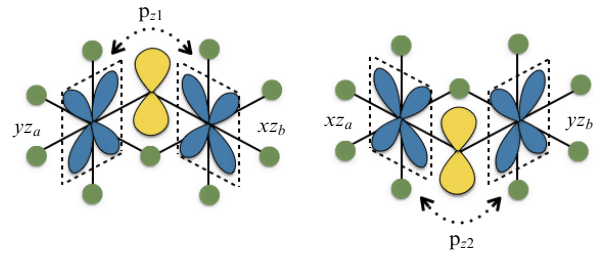


Рис. 28. Изображение  $x_y$ -палетки (ионы ПМ). Общие для двух октаэдров лиганды лежат в плоскости  $xy$ . Показаны возможные обменные пути между двумя  $t_{2g}$ -орбиталями через  $p_z$ -орбитали лигандов в геометрии типа общее ребро.

или Ru–Ru имеют разную ориентацию, так что в результате при переходе от одного иона Ru к другому получаем обменное взаимодействие вида  $S^z S^z$  для одной из связей,  $S^x S^x$  для другой и  $S^y S^y$  для третьей. Обменное взаимодействие в такой ситуации будет описываться моделью Китаева (32).

Отклонение от кубической симметрии или от угла  $90^\circ$  металл–лиганд–металл, а также наличие других обменных процессов, например прямого обменного взаимодействия за счёт прямого перекрытия между  $x_y$ -орбиталями, приведёт к тому, что в обменном гамильтониане появятся гейзенберговские члены и в результате для описания такой системы необходимо использовать модель Гейзенберга–Китаева. Кроме того, для изоляторов с механизмом формирования щели за счёт зарядового переноса важными будут описываемые (14) обменные процессы (показанные на рис. 4б), в которых в виртуальном состоянии имеется две дырки на одном из лигандов. Эти процессы также приведут к появлению гейзенберговских членов (обменные пути для каждого из лигандов в данном случае независимы, так что никакой интерференции не происходит и эффективное значение  $t_{dd}^{\text{eff}}$  не равно нулю (см. также [144])).

Вопрос об относительной важности гейзенберговских и китаевских членов, а также о роли (и форме) обменного взаимодействия в следующих координационных сферах в реальных материалах является предметом активных теоретических и экспериментальных исследований (см., например, [147]).

## 6.6. Экситонный или синглетный магнетизм

Ситуация с  $4d$ - и  $5d$ -ионами с электронной конфигурацией  $d^4$  в случае сильного спин-орбитального взаимодействия заслуживает отдельного рассмотрения. К таким ионам относятся, например,  $\text{Ir}^{5+}$  или  $\text{Ru}^{4+}$ . В соответствии с рассмотрением, проведённым в разделах 3.5 и 6.1.2, указанные ионы в кубическом кристаллическом поле должны иметь немагнитное синглетное основное состояние с  $J = 0$ . Действительно,  $\text{Ir}^{5+}$  — это известный немагнитный ион, который в электронном парамагнитном резонансе используется для "немагнитного разбавления". Однако в принципе данные ионы могут находиться в магнитном состоянии и даже возможно возникновение дальнего магнитного упорядочения (которое встречается в соединениях на основе ионов  $\text{Ru}^{4+}$ , например,  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  — антиферромагнетики в области низких температур [148, 149]). Это может быть типичным примером синглетного магнетизма (см., например, [1, раздел 5.5]).



В самом деле, спин-орбитальное взаимодействие может быть частично заморожено искажениями решётки, приводящими к некубическому кристаллическому полю. Тогда обменное взаимодействие с соседними ионами может быть достаточно сильным для того, чтобы преодолеть первоначальное расщепление между синглетным,  $J = 0$ , и триплетным возбуждённым,  $J = 1$ , состояниями: если зеемановское расщепление такого триплета (за счёт внутреннего обменного поля всех остальных ионов) достигает величины расщепления между состояниями с  $J = 1$  и  $J = 0$  (задаётся  $\lambda$ ), то магнитное состояние становится ниже по энергии. Это типичная ситуация в случае синглетного магнетизма, хорошо известная в редкоземельных системах, например, на основе Rg.

Данная тематика стала популярной после опубликования работы Г. Халиуллина [150], согласно которой многие  $d^4$ -системы, например, на основе  $Ru^{4+}$ , могут быть описаны такой моделью. Магнитное состояние было названо в [150] экситонным.

Отметим, что феноменологическое описание магнетизма в таких системах, как  $Ca_2RuO_4$ , всё-таки возможно с помощью обычного обменного гамильтониана с  $S = 1$ , но с учётом анизотропных членов [151–153]. Недавно было предсказано существование новых спин-волновых мод для "мягких" спинов, которые могут быть названы хиггсовскими. Именно такие возбуждения, вероятно, наблюдались в  $Ca_2RuO_4$  [153].

## 7. Заключение

Взаимосвязь между спиновыми, зарядовыми и решёточными степенями свободы в соединениях переходных металлов приводит к возникновению важных физических эффектов, таких как гигантское магнетосопротивление, высокотемпературная сверхпроводимость и многих других. Учёт определённой пространственной направленности орбиталей дополнительно обогащает многие физические явления, наблюдаемые в соединениях переходных металлов.

Оказывается, что во многих случаях орбитали играют роль переносчика, транзитера, посредством которого устанавливается связь между магнитными, электронными и упругими свойствами. Но, кроме того, иногда они представляют собой механизм подстройки, с помощью которого такая связь регулируется.

В качестве примера первого "амплуа" орбиталей можно привести эффект Яна–Теллера, в котором они устанавливают связь между электронными и решёточными свойствами, а также приводят к появлению магнитной анизотропии, как правило, связанной со спин-орбитальным взаимодействием. Другая роль, которую орбитали могут играть в качестве "настройщика", становится всё более важной в последнее время. Например, как показано в настоящем обзоре, именно орбитальные степени свободы подстраивают обменное взаимодействие в системах с решёткой типа пчелиные соты ( $Na_2IrO_3$ ,  $\alpha$ - $RuCl_3$  и др.) таким образом, чтобы оно описывалось моделью Китаева и имело спин-жидкостное основное состояние и крайне необычный спектр возбуждений. Примечательно, что первоначально Китаевым было получено решение этой экзотической модели и исследованы некоторые её свойства и лишь затем, гораздо позднее, удалось выяснить, что именно орбитальные степени свободы могут модифицировать

обменное взаимодействие в системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием и решёткой типа пчелиные соты таким образом, чтобы системы стали соответствовать модели Китаева. Можно ожидать, что именно эта роль орбиталей как инструмента, используемого для подстройки свойств различных систем в нужном направлении, будет становиться всё более важной как для фундаментальной науки, так и при решении прикладных задач, в частности с целью использования такой подстройки в качестве "орбитальной инженерии" на поверхностях, интерфейсах и т.д.

Другой тенденцией в орбитальной физике, которую необходимо упомянуть, является смена общего направления исследований. Ранее наибольшие усилия были направлены на изучение спин-орбитального запутывания в моделях типа Кугеля–Хомского за счёт сверхобменного взаимодействия, на анализ магнитных свойств различных материалов с использованием знаменитых правил Гуденафа–Канамори–Андерсона или на исследование связи между орбитальными и решёточными степенями свободы через эффект Яна–Теллера. В последние годы активно исследуется совершенно иной класс явлений: во-первых, явления, вызванные "геометрической" направленностью орбиталей, приводящей к низкоразмерным квантовым эффектам; во-вторых, влияние орбитальных степеней свободы на "классические" эффекты, такие как моттовский и пайерлсовский переходы. И наконец, всё больший интерес привлекают эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием. Обнаружено, что спин-орбитальное взаимодействие может оказаться важным при описании практически любого эффекта, известного в физике конденсированного состояния: сверхпроводимости, эффектов Яна–Теллера и Пайерлса, моттовского перехода, и может приводить, как и в случае сверхобмена, к спин-орбитальному запутыванию, а также являться причиной ярко выраженной обменной анизотропии. Можно ожидать, что со временем список этих явлений будет только расширяться.

В настоящем обзоре мы постарались описать новые тенденции и разработки в области орбитальной физики. Эта часть физики конденсированного состояния, хотя и не является совершенно новой, представляет собой область, в которой ведутся активные исследования и от которой можно ожидать новых сюрпризов.

Работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта 17-12-01207.

\*\*\*

Лишь в прошлом году мы опубликовали статью в специальном выпуске *ЖЭТФ*, посвящённом 85-летию Леонида Вениаминовича Келдыша. К большому сожалению, этот обзор уже публикуется в выпуске *УФН*, посвящённом памяти Л.В. Келдыша. Один из нас (Д.И. Хомский) был в числе его первых аспирантов, а позднее в течение многих лет — сотрудником его сектора в теоретическом отделе Физического института им. П.Н. Лебедева. Взаимодействие с Л.В. Келдышем на протяжении многих лет было решающим для его развития. Оба автора выражают глубокое сожаление в связи с этой невозможной утратой и уверены, что память о Леониде Вениаминовиче и как об исключительно талантливом физике, и как о прекрасном человеке останется с нами на многие годы.

## Список литературы

1. Khomskii D I *Transition Metal Compounds* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2014)
2. Imada M, Fujimori A, Tokura Y *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039 (1998)
3. Goodenough J B *Magnetism and the Chemical Bond* (New York: Interscience Publ., 1963)
4. Fazekas P *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (Ser. in Modern Condensed Matter Physics, Vol. 5) (Singapore: World Scientific, 1999)
5. Khomskii D I *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2010)
6. Хомский Д И *ФММ* **29** 31 (1970)
7. Кугель К И, Хомский Д И *УФН* **136** 621 (1982); Kugel' K I, Khomskii D I *Sov. Phys. Usp.* **25** 231 (1982)
8. Зайцев Р О, Кузьмин Е В, Овчинников С Г *УФН* **148** 603 (1986); Zaitsev R O, Kuz'min E V, Ovchinnikov S G *Sov. Phys. Usp.* **29** 322 (1986)
9. Изюмов Ю А, Скрыбин Ю Н *УФН* **171** 121 (2001); Izyumov Yu A, Skryabin Yu N *Phys. Usp.* **44** 109 (2001)
10. Nussinov Z, van den Brink J *Rev. Mod. Phys.* **87** 1 (2015)
11. Oleś A M *J. Phys. Condens. Matter* **24** 313201 (2012)
12. Булаевский Л Н *УФН* **115** 263 (1975); Bulaevskii L N *Sov. Phys. Usp.* **18** 131 (1975)
13. Mott N F, Peierls R *Proc. Phys. Soc.* **49** 72 (1937)
14. Coulson C A, Fischer I *Philos. Mag.* **40** 386 (1949)
15. Ushakov A V, Streltsov S V, Khomskii D I *J. Phys. Condens. Matter* **23** 445601 (2011)
16. Korotin M A, Anisimov V I, Khomskii D I, Sawatzky G A *Phys. Rev. Lett.* **80** 4305 (1998)
17. Señaris-Rodríguez M A, Goodenough J B *J. Solid State Chem.* **116** 224 (1995)
18. Korotin M A et al. *Phys. Rev. B* **54** 5309 (1996)
19. Haverkort M W et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 176405 (2006)
20. Kuneš J, Krápek V *Phys. Rev. Lett.* **106** 256401 (2011)
21. Streltsov S V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **86** 064429 (2012)
22. Khalifah P et al. *Science* **297** 2237 (2002)
23. Wu H et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 256402 (2006)
24. Zhou H D et al. *Phys. Rev. B* **85** 041201(R) (2012)
25. Streltsov S V *Phys. Rev. B* **88** 024429 (2013)
26. Hester J R et al. *Acta Cryst. B* **53** 739 (1997)
27. Cwik M et al. *Phys. Rev. B* **68** 060401(R) (2003)
28. Streltsov S V et al. *Phys. Rev. B* **71** 245114 (2005)
29. Vasiliev A N et al. *Phys. Rev. B* **72** 012412 (2005)
30. Erickson A S et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 016404 (2007)
31. Kanamori J *Prog. Theor. Phys.* **30** 275 (1963)
32. Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (New York: Academic Press, 1970)
33. Andersen O K, Klose W, Nohl H *Phys. Rev. B* **17** 1209 (1978)
34. Harrison W A *Elementary Electronic Structure* (Singapore: World Scientific, 1999)
35. Streltsov S V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **77** 064405 (2008)
36. Kugel K I, Khomskii D I, Sboychakov A O, Streltsov S V *Phys. Rev. B* **91** 155125 (2015)
37. Khomskii D I, Kugel K I, Sboychakov A O, Streltsov S V *ЖЭТФ* **149** 562 (2016); *JETP* **122** 484 (2016)
38. Daoud-Aladine A et al. *Phys. Rev. B* **80** 220402(R) (2009)
39. Reynaud M et al. *Inorg. Chem.* **52** 10456 (2013)
40. Markina M M et al. *Phys. Rev. B* **89** 104409 (2014)
41. Tokura Y, Tomioka Y *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1 (1999)
42. Изюмов Ю А, Скрыбин Ю Н *УФН* **171** 121 (2001); Izyumov Yu A, Skryabin Yu N *Phys. Usp.* **44** 109 (2001)
43. Zener C *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
44. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
45. Yosida K *Phys. Rev.* **106** 893 (1957)
46. de Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
47. Kubo K, Ohata N *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 21 (1972)
48. Нараев Э Л *ЖЭТФ* **57** 1274 (1970); Nagaev E L *JETP* **30** 693 (1970)
49. Kagan M Yu, Khomskii D I, Mostovoy M V *Eur. Phys. J. B* **12** 217 (1999)
50. Dagotto E *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 136) (New York: Springer, 2003)
51. Nishimoto S, Ohta Y *Phys. Rev. Lett.* **109** 076401 (2012)
52. Streltsov S V, Khomskii D I *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 10491 (2016)
53. Longuet-Higgins H C et al. *Proc. R. Soc. London A* **244** 1 (1958)
54. Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J *Phys. Rev. B* **52** R5467 (1995)
55. Streltsov S V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **86** 035109 (2012)
56. Streltsov S V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **89** 201115(R) (2014)
57. Pavarini E, Koch E, Liechtenstein A *Phys. Rev. Lett.* **101** 266405 (2008)
58. Leonov I et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 096405 (2008)
59. Pavarini E, Koch E *Phys. Rev. Lett.* **104** 086402 (2010)
60. Abragam A, Bleaney B *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford: Clarendon Press, 1970); Пер. на русск. яз.: Абрагам А, Блени Б *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М.: Мир, 1972, 1973)
61. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Физматлит, 2004); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1965)
62. Matsuura H, Miyake K *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 073703 (2013)
63. Taylor A E et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 207202 (2017)
64. Kohn W *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253 (1999); Кон В *УФН* **172** 336 (2002)
65. Friedel J, in *The Physics of Metals Vol. 1 Electrons* (Ed. J M Ziman) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1969) p. 340
66. van Wezel J, van den Brink J *Europhys. Lett.* **75** 957 (2006)
67. Seidel A et al. *Phys. Rev. B* **67** 020405(R) (2003)
68. Kobayashi K, Kosuge K, Kachi S *Mater. Res. Bull.* **4** 95 (1969)
69. Katayama N et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 146405 (2009)
70. Horibe Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 086406 (2006)
71. Uehara A, Shinaoka H, Motome Y *Phys. Rev. B* **92** 195150 (2015)
72. Radaelli P G et al. *Nature* **416** 155 (2002)
73. Khomskii D I, Mizokawa T *Phys. Rev. Lett.* **94** 156402 (2005)
74. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 056402 (2004)
75. Кугель К И, Хомский Д И *ЖЭТФ* **64** 1429 (1973); Kugel K I, Khomskii D I *Sov. Phys. JETP* **37** 725 (1973)
76. Satija S K et al. *Phys. Rev. B* **21** 2001 (1980)
77. Lee S et al. *Nature Mater.* **5** 471 (2006)
78. Gehring G A, Gehring K A *Rep. Prog. Phys.* **38** 1 (1975)
79. Tokura Y, Nagaosa N *Science* **288** 462 (2000)
80. Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **50** 1153 (1983)
81. Affleck I J. *Phys. Condens. Matter* **1** 3047 (1989)
82. Reehuis M et al. *Eur. Phys. J. B* **35** 311 (2003)
83. Lee S-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 156407 (2004)
84. Tsunetsugu H, Motome Y *Phys. Rev. B* **68** 060405(R) (2003)
85. Tchernyshyov O *Phys. Rev. Lett.* **93** 157206 (2004)
86. Maitra T, Valenti R *Phys. Rev. Lett.* **99** 126401 (2007)
87. Pardo V et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 256403 (2008)
88. Streltsov S V *J. Magn. Magn. Mater.* **383** 27 (2015)
89. Anderson D L *New Theory of the Earth* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007)
90. Isobe M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 1423 (2002)
91. Pen H F et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 1323 (1997)
92. Straumanis M E, James W J, Custead W C *J. Electrochem. Soc.* **107** 502 (1960)
93. Korotin M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 1387 (1999)
94. Abd-Elmeguid M M et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 126403 (2004)
95. Harris S *Polyhedron* **8** 2843 (1989)
96. Fabrizio M, Tosatti E *Phys. Rev. B* **55** 13465 (1997)
97. Palstra T T M et al. *Solid State Commun.* **93** 327 (1995)
98. Streltsov S, Mazin I I, Foyevtsova K *Phys. Rev. B* **92** 134408 (2015)
99. Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 197201 (2012)
100. Foyevtsova K et al. *Phys. Rev. B* **88** 035107 (2013)
101. Pchelkina Z V, Streltsov S V, Mazin I I *Phys. Rev. B* **94** 205148 (2016)
102. Hiley C I et al. *Phys. Rev. B* **92** 104413 (2015)
103. Tian W et al. *Phys. Rev. B* **92** 100404(R) (2015); arXiv:1504.03642
104. Biffin A et al. *Phys. Rev. B* **90** 205116 (2014)
105. Miura Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 033705 (2007)

106. Miura Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 094706 (2009)
107. Jackeli G, Khomskii D I *Phys. Rev. Lett.* **100** 147203 (2008)
108. Kimber S A J et al. *Phys. Rev. B* **89** 081408(R) (2014)
109. Arapova I Yu et al. *Письма в ЖЭТФ* **105** 356 (2017); *JETP Lett.* **105** 375 (2017)
110. Park J et al. *Sci. Rep.* **6** 25238 (2016)
111. Sachdev S *Quantum Phase Transitions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2011)
112. Tocchio L F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 105602 (2016)
113. Anisimov V I et al. *Eur. Phys. J. B* **25** 191 (2002)
114. de' Medici L et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 126401 (2009)
115. Biermann S, de' Medici L, Georges A *Phys. Rev. Lett.* **95** 206401 (2005)
116. Koga A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 216402 (2004)
117. Li S, Khatami E, Johnston S *Phys. Rev. B* **95** 121112(R) (2017); arXiv:1703.03985
118. Efremov D V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **72** 012402 (2005)
119. Castellani C, Natoli C R, Ranninger J *Phys. Rev. B* **18** 4967 (1978)
120. Larson M L, Moore F W *Inorg. Chem.* **3** 285 (1964)
121. Kepert D L, Mandyczewsky R *Inorg. Chem.* **7** 2091 (1968)
122. Korotin D M, Anisimov V I, Streltsov S V *Sci. Rep.* **6** 25831 (2016)
123. Torardi C C et al. *J. Solid State Chem.* **60** 332 (1985)
124. Chi L, Britten J F, Greedan J E *J. Solid State Chem.* **172** 451 (2003)
125. Doi Y et al. *J. Solid State Chem.* **161** 113 (2001)
126. Senn M S et al. *Phys. Rev. B* **87** 134402 (2013)
127. Rijssenbeek J et al. *Phys. Rev. B* **58** 10315 (1998)
128. Doi Y, Matsuhira K, Hinatsu Y *J. Solid State Chem.* **165** 317 (2002)
129. Ziat D et al. *Phys. Rev. B* **95** 184424 (2017)
130. Streltsov S V, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **89** 161112(R) (2014)
131. Tran T T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** 636 (2015)
132. Terzic J et al. *Phys. Rev. B* **91** 235147 (2015)
133. Streltsov S V, Cao G, Khomskii D I *Phys. Rev. B* **96** 014434 (2017)
134. Kanamori J *Prog. Theor. Phys.* **17** 197 (1957)
135. Plotnikova E M et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 106401 (2016)
136. Khomskii D, van den Brink J *Phys. Rev. Lett.* **85** 3329 (2000)
137. Matsuno J et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 167202 (2004)
138. Kim B J et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 106401 (2006)
139. Crawford M K et al. *Phys. Rev. B* **49** 9198 (1994)
140. Kim B J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402 (2008)
141. Gunnarsson O, Koch E, Martin R M *Phys. Rev. B* **54** R11026 (1996)
142. Hirai D et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 166402 (2013)
143. Streltsov S V et al. *Phys. Rev. B* **94** 241101(R) (2016)
144. Jackeli G, Khaliullin G *Phys. Rev. Lett.* **102** 017205 (2009)
145. Kitaev A *Ann. Physics* **321** 2 (2006)
146. Trebst S, in *Lecture Notes of the 48th IFF Spring School "Topological Matter — Topological Insulators, Skyrmions and Majoranas"*, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2017
147. Kitaev A Yu *Usp. Fiz. Nauk* **171** (Suppl.) 131 (2001); *Phys. Usp.* **44** (Suppl.) 131 (2001)
148. Braden M et al. *Phys. Rev. B* **58** 847 (1998)
149. Wang J C et al. *Phys. Rev. B* **90** 161110(R) (2014)
150. Khaliullin G *Phys. Rev. Lett.* **111** 197201 (2013)
151. Kunkemöller S et al. *Phys. Rev. Lett.* **115** 247201 (2015)
152. Kunkemöller S et al. *Phys. Rev. B* **95** 214408 (2017)
153. Jain A et al. *Nature Phys.* **13** 633 (2017)

## Orbital physics in transition metal compounds: new trends

S.V. Streltsov<sup>(1,2)</sup>, D.I. Khomskii<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. S. Kovalevskoi 18, 620108 Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>(2)</sup> Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, ul. Mira 19, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>(3)</sup> University of Cologne, Institute of Physics II, Zùlpicher Str. 77, D-50937, Cologne, Germany  
E-mail: <sup>(1,2)</sup>streltsov@imp.uran.ru, <sup>(3)</sup>khomskii@ph2.uni-koeln.de

In the present review different effects related to the orbital degrees of freedom are discussed. Leaving aside such aspects as the superexchange mechanism of the cooperative Jahn–Teller distortions and different properties of "Kugel–Khomskii"-like models, we mostly concentrate on other phenomena, which are in the focus of modern condensed matter physics. After a general introduction, we start with the discussion of the concept of effective reduction of dimensionality due to orbital degrees of freedom and consider such phenomena as the orbitally-driven Peierls effect and the formation of small clusters of ions in the vicinity of the Mott transition, which behave like "molecules" embedded in a solid. The second large section is devoted to the orbital-selective effects such as the orbital-selective Mott transition and the suppression of magnetism due to the fact that part of the orbital start to form singlet molecular orbitals. At the end the rapidly growing field of the so-called "spin-orbit-dominated" transition metal compounds is briefly reviewed including such topics as the interplay between the spin-orbit coupling and Jahn–Teller effect, the formation of the spin-orbit driven Mott and Peierls states, the role of orbital degrees of freedom in generation of the Kitaev exchange coupling, and the singlet (excitonic) magnetism in 4d and 5d transition metal compounds.

**Keywords:** orbital ordering, spin-orbit coupling, transition-metal oxides

PACS numbers: 71.20.Be, **71.70.–d**, **75.10.–b**

Bibliography — 153 references

Received 17 July 2017, revised 1 August 2017

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (11) 1205–1235 (2017)

*Physics–Uspekhi* **60** (11) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.08.038196>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.08.038196>