05

Электрон-решеточная связь и переход изолятор–квазиметалл в $RNiO_3$

© А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2026 г.
В окончательной редакции 9 марта 2026 г.
Принята к публикации 13 марта 2026 г.

Для описания зарядовой степени свободы в ян-теллеровских магнетиках, неустойчивых относительно диспропорционирования, предложена и развивается модель зарядовых триплетов, предполагающая включение в локальный „рабочий“ мультиплет трех зарядовых состояний; ян-теллеровский d^n-центр, электронный d^{n+1} и дырочный d^{n-1} центры. В рамках новой модели рассмотрен эффективный гамильтониан электрон-решеточного взаимодействия с локальной полносимметричной „дыхательной“ (breathing) модой смещений, позволяющий дать адекватное описание эффектов изменения объема элементарной ячейки и моноклинных искажений при фазовом переходе квазиметалл–изолятор, а также влияния всестороннего давления на температуру фазового перехода.

Ключевые слова: ян-теллеровские магнетики, никелаты, модель зарядовых триплетов, электрон-решеточная связь.

DOI: 10.61011/FTT.2026.07.63649.9HH

1. Введение

Все соединения типа оксидов на основе d-ионов с популярным относительно слабо искаженным окта- или тетраэдрическим окружением можно разделить на три большие группы. Прежде всего это простые системы S-, или A-типа (MnO, MnF_2, NiO, $KNiF_3$, $YCrO_3$, $YFeO_3$, ...) с локальным орбитально-невырожденным основным состоянием A_{1g} или A_{2g} и единственной локальной спиновой степенью свободы. Системы E-типа, или ян-теллеровские (ЯТ) магнетики с основным орбитальным дублетом d-центров E_g являются сложнейшими системами с конкуренцией решеточной, спиновой, орбитальной и зарядовой степеней свободы [1]. Наконец, для систем T-типа с основным орбитальным триплетом d-центров T_{1g} или T_{2g} также характерна конкуренция решеточной, спиновой и орбитальной степеней свободы, однако эффекты взаимодействия с решеткой и межцентровые взаимодействия в них определяются относительно слабыми π-связями t_{2g}-электронов в отличии от сильных σ-связей для e_g-электронов в системах E-типа.

Уже несколько десятилетий традиционным подходом к описанию электронной структуры соединений на основе d-ионов стало использование так называемых *ab initio* методов расчета зонной структуры, основанных на объединении теории функционала плотности DFT (density functional theory) в рамках приближений локальной плотности LDA (local density approximation) или обобщенного градиента GGA (generalized gradient approximation) с подходами, используемыми при решении модели Хаббарда [2]. Между тем, независимо от характера основного состояния все соединения на основе d-ионов являются сильнокоррелированными системами в том смысле, что они не могут быть адекватно описаны в рамках DFT, а точнее DFA (density functional approximation), так как это плохо определенное „стартовое“ приближение для описания локальных и нелокальных корреляций, что практически исключает их адекватный учет (см., например, [3–7]).

Требующие больших затрат времени методы на основе DFT могут дать правдоподобное полуколичественное описание некоторых особенностей электронной структуры сильнокоррелированных соединений на основе d-ионов, однако их количественная точность неизвестна [4] как из-за сомнений в адекватности DFT-описания затравочных некоррелированных орбиталей [4], так и из-за нерешенной проблемы адекватного учета локальных и нелокальных корреляций.

Наиболее общим и эффективным методом описания орбитально-спиновой структуры сильнокоррелированных соединений на основе d-ионов с устойчивой валентностью является метод неприводимых тензорных операторов группы вращений (алгебра Рака) или точечных групп [8], в частности, метод спин-гамильтониана для систем S-типа, или модель Кугеля–Хомского для ЯТ-магнетиков [9,10].

Однако все ян-теллеровские ионы E-типа так или иначе проявляют эффект неустойчивой валентности („valence skipping“), точнее говоря, неустойчивости относительно зарядового диспропорционирования [1], что

приводит к необходимости развития известной модели Кугеля–Хомского, справедливой только для ЯТ-магнетиков как систем орбитально-спиновых центров с устойчивой валентностью. Для описания зарядовой степени свободы в ЯТ-магнетиках, неустойчивых относительно диспропорционирования, нами предложена и развивается модель зарядовых триплетов [1,5–7,11–18], предполагающая включение в „рабочий“ мультиплет трех зарядовых состояний: ян-теллеровский d^n-центр, электронный d^{n+1} и дырочный d^{n-1} центры. В рамках новой модели, вне пределов модели Хаббарда и DFT, удается получить ряд оригинальных результатов, в частности, дать описание сложных фазовых диаграмм квазидвумерных купратов и никелатов на основе ЯТ-систем типа La_2CuO_4 и $RNiO_2$, природу так называемой псевдощелевой фазы и механизм ВТСП как сверхпроводимости локальных бозонов, особенностей фазовых диаграмм ортоманганитов на основе $LaMnO_3$, предсказать спин-триплетную сверхпроводимость Sr_2RuO_4 и RuO_2, ферропниктидов/халькогенидов, объяснить особенности фазовой диаграммы ортоникелатов $RNiO_3$.

В данной работе, на примере ортоникелатов $RNiO_3$ мы показываем возможности новой модели для объяснения эффектов электрон-решеточной связи, имеющей принципиальное значение для ЯТ-магнетиков как в простой модели Кугеля–Хомского, так и в модели зарядовых триплетов. В разделе 2 рассматриваются элементы теории зарядовых триплетов, псевдоспиновый формализм. Эффективный „псевдоспиновый“ гамильтониан представлен в разделе 3. В разделе 4 рассматривается эффективный гамильтониан электрон-решеточной связи ЯТ-магнетика. В разделе 5 приведены примеры модельного расчета эффектов электрон-решеточной связи в ортоникелатах $RNiO_3$. Краткое заключение приведено в разделе 6.

2. Модель зарядовых триплетов: псевдоспиновый формализм

Принципиально новым в развитии модели Кугеля–Хомского для ЯТ-магнетиков с зарядово-орбитально-спиновой неустойчивостью является включение в „рабочий“ мультиплет трех зарядовых состояний: ян-теллеровский d^n-центр, электронный d^{n+1} и дырочный d^{n-1} центр, которые мы, следуя замечательной идее Райса и Снеддона [19], объединяем в зарядовый триплет и связываем с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma = 1$, $M = 0$, $M = -1$, $M = +1$ соответственно.

Очевидно, эта модель напоминает модель так называемых „полужестких“ (semi-hard-core) бозонов [20], которые описываются расширенной моделью Бозе–Хаббарда, предполагающей сведение локального гильбертова пространства к трем нижним состояниям заполнения $n = 0, 1, 2$ с последующим преобразованием к анизотропной $S = 1$ спиновой модели (см., например, работы [21–23]).

Использование известных соотношений спиновой алгебры позволяет найти псевдоспиновую форму локальных параметров порядка, сконструировать эффективный псевдоспиновый гамильтониан и использовать для описания зарядовой степени свободы ЯТ-магнетика в „координатном“ представлении методы, хорошо зарекомендовавшие себя для спиновых магнетиков [1,5–7,11–18].

Формально локальный псевдоспин $\Sigma = 1$ предполагает наличие восьми (трех „дипольных“ и пяти „квадрупольных“) независимых операторов и соответствующих параметров локального зарядового порядка. В неприводимых компонентах это

$$\widehat{\Sigma}_z;\ \widehat{\Sigma}_\pm = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\widehat{\Sigma}_x \pm i\widehat{\Sigma}_y);\ \widehat{\Sigma}_z^2;\ \widehat{\Sigma}_\pm^2;\ \widehat{T}_\pm = \frac{1}{2}\,\{\widehat{\Sigma}_z, \widehat{\Sigma}_\pm\}.$$

Величина $n_{e_g} = 1 - \langle\widehat{\Sigma}_z\rangle$ — среднее число e_g-электронов на узле, а среднее $\Delta n = \langle\widehat{\Sigma}_z\rangle$ определяет отклонение от „половинного“ заполнения.

Операторы $P_0 = (1 - \widehat{\Sigma}_z^2)$; $\widehat{P}_\pm = \frac{1}{2}\,\widehat{\Sigma}_z^2(1 \pm \widehat{\Sigma}_z)$ являются фактически операторами проектирования на зарядовые состояния с псевдоспиновой проекцией $M = 0, \pm 1$ соответственно, а средние $\langle\widehat{P}_0\rangle$, $\langle\widehat{P}_\pm\rangle$ это фактически локальные плотности для соответствующих зарядовых состояний.

Матрица оператора псевдоспина $\widehat{\boldsymbol{\Sigma}}$ имеет очень простой вид в декартовом базисе $|x, y, z\rangle$:

$$\langle i|\widehat{\Sigma}_k|j\rangle = i\epsilon_{ikj}. \tag{1}$$

Два оператора повышения/понижения $\widehat{\Sigma}_\pm$ и $\widehat{T}_\pm$ меняют проекцию псевдоспина на ± 1, хотя с несколько различными свойствами

$$\langle 0|\widehat{\Sigma}_\pm| \mp 1\rangle = \langle \pm 1|\widehat{\Sigma}_\pm|0\rangle = 1;$$

$$\langle 0|\widehat{T}_\pm| \mp 1\rangle = -\langle \pm 1|(\widehat{T}_\pm|0\rangle = \mp 1. \tag{2}$$

Вместо $\widehat{\Sigma}_\pm$ и $\widehat{T}_\pm$ удобно ввести новые операторы:

$$\widehat{P}_\pm = \frac{1}{2}\,(\widehat{\Sigma}_\pm + \widehat{T}_\pm); \quad \widehat{N}_\pm = \frac{1}{2}\,(\widehat{\Sigma}_\pm - \widehat{T}_\pm),$$

реализующие преобразования $M = 0, \leftrightarrow M = +1$ и $M = 0, \leftrightarrow M = -1$ соответственно. Очевидно, что с помощью этих операторов можно описывать эффекты одночастичного, электронного или дырочного, переноса в системе зарядовых триплетов.

Операторы повышения/понижения $\widehat{\Sigma}_\pm^2$ меняют проекцию псевдоспина на ± 2 и описывают переходы электронный центр $\leftrightarrow$ дырочный центр, то есть являются операторами рождения/уничтожения электронной пары, или эффективного локального композитного бозона.

Соответствующие локальные средние $\langle\Sigma_\pm\rangle$, $\langle T_\pm\rangle$, $\langle\Sigma_\pm^2\rangle$ будут описывать межконфигурационные взаимодействия и различные варианты „недиагонального“ зарядового порядка, в частности, два типа когерентных металлических и сверхпроводящее состояния.

Учитывая спиновые и орбитальные состояния для зарядовых компонент (зарядовых конфигураций), мы должны расширить локальное гильбертово пространство до „псевдоспин-орбитально-спинового мультиплета“

$$|\Sigma M;\, \Gamma\mu;\, Sm\rangle = |1M;\, \Gamma\mu;\, Sm\rangle. \qquad (3)$$

Так, для ортоникелатов $RNiO_3$ получаем октет, включающий спин-орбитальный ЯТ-квартет $|10; E_g\mu; 1/2\nu\rangle$ с $M = 0$ и спин-зарядовый квартет с $M = \pm 1$, включающий синглет $|1+1; A_{1g}0; 00\rangle$ и триплет $|1{-}1; A_{2g}0; 1m\rangle$, где $\mu = 0, 2$, $\nu = \pm 1/2$, $m = 0, \pm 1 (|E_g 0\rangle \propto d_{z^2}; |E_g 2\rangle \propto d_{x^2-y^2})$.

В общем случае ЯТ-магнетик нужно рассматривать как систему таких псевдоспин-орбитально-спиновых мультиплетов, что позволяет в наиболее общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

3. Эффективный псевдоспин-гамильтониан

Используя свойства псевдоспиновых операторов мы можем сконструировать эффективный псевдоспиновый гамильтониан ЯТ-магнетика, описывающий зарядовую, как правило ведущую, степень свободы. Такой гамильтониан должен включать учет внутрицентровых (локальных) и межцентровых (нелокальных) корреляций, коррелированного одночастичного переноса, а также двухчастичного переноса, или переноса эффективных композитных бозонов. Ограничиваясь для простоты взаимодействием ближайших соседей представим псевдоспиновый гамильтониан в виде [1,5–7,11–18]

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{pot} + \widehat{H}^{(1)}_{kin} + \widehat{H}^{(2)}_{kin}, \qquad (4)$$

$$\widehat{H}_{pot} = \frac{1}{2} U \sum_i \Sigma^2_{iz} - \mu \sum_i \Sigma_{iz} + V \sum_{i<j} \Sigma_{iz}\Sigma_{jz}, \qquad (5)$$

$$\widehat{H}^{(1)}_{kin} = -t_p \sum_{i<j} [\widehat{P}_{i+}\widehat{P}_{j-} - t_n \sum_{i<j} \widehat{N}_{i+}\widehat{N}_{j-} - t_{pn} \sum_{i<j} (\widehat{P}_{i+}\widehat{N}_{j-} + \widehat{P}_{i-}\widehat{N}_{j+}) + h.c.], \qquad (6)$$

$$\widehat{H}^{(2)}_{kin} = -t_b \sum_{i<j} (\widehat{\Sigma}^2_{i+}\widehat{\Sigma}^2_{j-} + \widehat{\Sigma}^2_{i-}\widehat{\Sigma}^2_{j+}), \qquad (7)$$

С точки зрения формальной спиновой аналогии эффективный псевдоспиновый гамильтониан напоминает спин-гамильтониан сильноанизотропного магнетика с аксиальной одноионной анизотропией, билинейной и биквадратичной двухионной анизотропией во внешнем поле вдоль z-оси. Однако очевидно, что в отличии от настоящих спиновых операторов их псевдоспиновые аналоги инвариантны относительно обращения времени, что отражается в появлении в гамильтониане $\widehat{H}^{(1)}_{kin}$ слагаемых, запрещенных в реальных спин-гамильтонианах.

Первое слагаемое в (5) описывает эффекты „затравочного“ псевдоспинового расщепления, или локальные корреляции. Параметр локальных корреляций U аккумулирует вклады электрон-электронных взаимодействий типа U_d, U_p, U_{pd}, $p{-}d$-гибридизации, эффектов электрон-электронной и электрон-решеточной релаксации (экранировки). Очевидно, что эффективный параметр U в кластерной модели не имеет прямого отношения к параметру локальных корреляций U_d традиционной модели Хаббарда. Положительные значения параметра $U > 0$ стабилизируют систему ЯТ-центров, соответствующих проекции псевдоспина $M = 0$, тогда как отрицательные значения $U < 0$ стабилизируют диспропорционированную систему зарядовых центров, соответствующих проекции псевдоспина $M = \pm 1$. Положительная величина параметра локальных корреляций $U > 0$ имеет очевидный физический смысл энергии диспропорционирования. Экспериментальную информацию о знаке параметра локальных корреляций может дать исследование эффекта Яна–Теллера для примесных ЯТ-ионов в изоструктурной диамагнитной матрице. Так, эффект Яна–Теллера наблюдался для ионов Ni^{3+} в перовските $LaAlO_3$ [24,25], что позволяет сделать вывод о положительном знаке параметра U в ортоникелатах $RNiO_3$.

Во втором слагаемом в (5) μ это химический потенциал. Нелокальные зарядовые корреляции вносят, возможно, основной вклад в стабилизацию зарядово-диспропорционированной CD-фазы в ее классическом варианте зарядового упорядочения (CO). Действительно, в простейшем случае короткодействующего nn-взаимодействия с очевидно положительным знаком параметра нелокальных корреляций $V > 0$ оператор $\widehat{H}_{nloc}$ непосредственно стабилизирует CO-фазу с „антиферро“-упорядочением G-типа электронных $(M = -1)$ и дырочных $(M = +1)$ центров. При положительном знаке параметра локальных корреляций $U > 0$ формирование классического зарядового порядка в идеализированном кубическом перовските с учетом взаимодействия только ближайших соседей происходит при $V > V_{cr}$, где в приближении молекулярного поля $V_{cr} = U/z = \frac{1}{6}U$ (z — число ближайших соседей) [6,7]. Гамильтониан $\widehat{H}_{pot}$ определяет так называемый атомный предел модели, в котором полностью пренебрегается как однотак и двухчастичным транспортом. Подчеркнем, что в модели зарядовых триплетов высокотемпературная квазиметаллическая (bad metal) фаза ассоциируется с неупорядоченной (NO) фазой, как результатом разрушения (melting) диэлектрической CO-фазы зарядового порядка [6,7].

Гамильтониан $\widehat{H}^{(1)}_{kin}$ описывает три типа „одночастичного“ коррелированного переноса и представляет собой очевидное расширение обычной модели Хаббарда. Первое слагаемое PP-типа описывает процессы переноса дырочных $(M = +1)$ центров в решетке, образованной родительскими $(M = 0)$ ЯТ-центрами (p-тип носителей соответственно) или перенос центров $M = 0$ в решетке,

образованной дырочными центрами (n-тип носителей соответственно). Второй член NN-типа в (6) описывает процессы переноса электронных ($M=-1$) центров в решетке, образованной родительскими центрами (носителями n-типа) или движение центров $M=0$ в решетке, образованной электронными центрами (носителями p-типа). Третий член NP-типа в (6) описывает процесс локального диспропорционирования/рекомбинации, или рождения/аннигиляции электронно-дырочной пары.

4. Электрон-решеточное взаимодействие

В отличии от магнетиков S-типа с относительно слабым спин-решеточным взаимодействием, для ЯТ-магнетиков включение орбитальных и зарядовых флуктуаций приводит к принципиально важной роли электрон-решеточного взаимодействия в формировании фазовых состояний. Как одночастичный, так и особенно двухчастичный перенос заряда сопровождаются аномально большими решеточными флуктуациями, что указывает на принципиальную возможность формирования специфических связанных электрон-решеточных фаз. В отличии от активной ян-теллеровской моды Q^{E_g} флуктуации локальной зарядовой плотности прежде всего связываются с особенностями локальной полносимметричной (breathing) моды $Q^{A_{1g}}$ смещений ближайших к ян-теллеровскому катиону лигандов.

Эффективный гамильтониан линейного электрон-решеточного взаимодействия включает два принципиально важных вклада для зарядовых состояний с проекцией псевдоспина $M=0$, то есть для ЯТ-центра, и $M=\pm1$, то есть для электронного/дырочного центров соответственно

$$\widehat{H}_{e-l}=V_E\sum_i \widehat{P}_0(\widehat{v}_i^E\cdot Q_i^E)\widehat{P}_0-\sum_i\left(a/2\,\widehat{\Sigma}_{iz}^2-g\widehat{\Sigma}_{iz}\right)Q_i^{A_{1g}}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\Delta V_{ij}\left(Q_i^{A_{1g}},Q_j^{A_{1g}},\theta_{ij}\right)\widehat{\Sigma}_{iz}\widehat{\Sigma}_{jz}, \qquad (8)$$

где первое слагаемое — ян-теллеровский вклад взаимодействия с локальной модой смещений Q^E ($Q^{E0}\propto d_{z^2};Q^{E2}\propto d_{x^2-y^2}$), V_E — константа ЯТ-взаимодействия, а матрицы $\widehat{v}^{E0}$, $\widehat{v}^{E2}$ на базисе состояний $|E_g0\rangle$ и $|E_g2\rangle$ совпадают с матрицами Паули σ_z и σ_x соответственно [9]. Второе слагаемое это взаимодействие с локальной полносимметричной (breathing) модой смещений для зарядовых состояний с проекцией псевдоспина $M=\pm1$, a и g — константы электрон-решеточного взаимодействия. Константа a определяет перенормировку эффективного параметра локальных корреляций, константа g определяет билинейный вклад в эффективное „псевдомагнитное“ поле $gQ_i^{A_{1g}}$, индуцируемое решеткой, природа которого связана со связью между размером ЯТ-кластера и электронной плотностью [26,27]. Третье слагаемое — нелокальное электрон-решеточное взаимодействие. Параметр нелокальных корреляций V_{ij}, в отличии от локальных электронных вкладов, зависит не только от $Q_i^{A_{1g}}$ и $Q_j^{A_{1g}}$, но и от угла сверхобменной связи $\mathrm{Ni}_i-\mathrm{O}-\mathrm{Ni}_j$.

Естественно, что учет электрон-решеточного взаимодействия требует включения в гамильтониан ЯТ-магнетика и упругой энергии

$$E_{lat}=\frac{1}{2}\sum_{i\Gamma\nu}K_\Gamma(Q_i^{\Gamma\nu})^2+\frac{1}{2}\sum_{i>j}k_{ij}Q_i^{A_{1g}}Q_j^{A_{1g}}+\ldots, \qquad (9)$$

где мы выделили только вклад локальных мод и нелокальный вклад полносимметричной „дыхательной“ (breathing) моды. Отметим, что этот нелокальный вклад может быть ответственен за структурный фазовый переход в ЯТ-магнетиках с перовскитной структурой типа $Pbnm$ (orthorhombic) $\Rightarrow P2_1/n$ (monoclinic), сопровождаемый так называемым диспропорционированием связей (bond disproportionation), и чисто решеточный вклад в переход металл-изолятор в редкоземельных ортоникелатах [28].

Очевидно, что энергия ЯТ-стабилизации [9,29]

$$E_{JT}=\frac{V_E^2}{2K_E}$$

является важнейшим энергетическим фактором стабилизации ЯТ-центра в решетке.

5. Электрон-решеточное взаимодействие в никелатах

Многочисленные экспериментальные данные указывают если не на решающую, то на весьма существенную роль электрон-решеточного взаимодействия в переходе изолятор–квазиметалл в ортоникелатах. Влияние решетки было подтверждено дифракционными исследованиями, которые выявили заметное увеличение объема элементарной ячейки с небольшим нарушением симметрии от орторомбической $Pbnm$ к моноклинной $P2_1/n$ ниже $T_{CO}=T_{IbMT}$ [30,31], которое расщепляет единый Ni-центр высокотемпературной фазы квазиметалла на два неэквивалентных Ni-центра с немного различающимиися средними расстояниями Ni–O. Важнейшим аргументом, указывающим на сильную электрон-решеточную связь, является обнаружение аномально сильного влияния всестороннего давления на понижение температуры перехода изолятор–квазиметалл T_{IbMT} в ряде ортоникелатов [32,33].

Одним из наиболее ярких проявлений сильного электрон-решеточного взаимодействия в ортоникелатах считается наблюдение гигантского изотопического эффекта при замещении $^{16}\mathrm{O}\rightarrow{}^{18}\mathrm{O}$ [34], приводящего к сдвигу температуры перехода квазиметалл–изолятор на величину $\geq 10\,\mathrm{K}$ в системе $La_{0.1}Pr_{0.9}NiO_3$. Авторы

работы [34] объяснили эффект на основе некоторой подгонки, предполагающей учет ян-теллеровской редукции ширины зоны. Однако, на наш взгляд, как и во многих других сильнокоррелированных $3d$-окислах (см., например, работы [35–38]), этот эффект является прямым указанием на фазовое расслоение в ортоникелатах и перколяционную природу IbMT-перехода. Тем не менее влияние изотопического замещения на фазовое расслоение фактически также является результатом учета электрон-решеточной связи.

В рамках двухподрешеточной (A,B) модели ортоникелата введем аналогично параметру зарядового порядка (CO)

$$l = \frac{1}{2}\left(\langle\widehat{\Sigma}_{zA}\rangle - \langle\widehat{\Sigma}_{zB}\rangle\right),$$

две комбинации локальных дыхательных мод $Q_{A_{1g}} = Q$ для A(B)-подрешеток

$$Q_{\pm} = \frac{1}{2}\left(Q_A \pm Q_B\right), \qquad (10)$$

связанные с объемным однородным сжатием/расширением решетки (Q_+ мода) и „знаменитой“ модой Q_- антиферро-типа, описывающей диспропорционирование связей Ni–O (bond-disproportionation, BD) соответственно. Взаимодействием с BD-модой Q_- многие авторы объясняют как механизм, так и особенности перехода изолятор–металл в ортоникелатах $RNiO_3$ [26,27,39], „забывая“ с одной стороны о всего лишь слабых эффектах моноклинности и минимальных величинах BD-моды в монокристаллах ортоникелатов [31], а с другой стороны о сильных эффектах объемного сжатия/расширения решетки, сопровождающих переход изолятор–металл (см., например, работу [34]), и аномально сильном влиянии всестороннего давления [32,33]. Основным структурным фактором, определяющим падение температуры перехода изолятор–квазиметалл в ряду $LuNiO_3$–$LaNiO_3$ является угол связи Ni–O–Ni [40], что автоматически указывает на ведущую роль нелокальных корреляций в определении зависимости $T_{IbMT}(R)$. С другой стороны, резкое понижение температуры перехода при приложении всестороннего давления [32,33,40–42] связано не только с ростом угла связи Ni–O–Ni, но и сжатием октаэдров NiO_6 [40,41]. Ниже мы будем предполагать, что интегральный эффект нелокального электрон-решеточного взаимодействия в минимальной теории модельного ортоникелата будет определяться вкладом однородного объемного сжатия/расширения решетки Q_+, так что параметры $\Delta V_{ij}(\theta_{ij})$ в (8) могут быть представлены как

$$\Delta V_{ij}(\theta_{ij}) \to \Delta V_{nn}(\theta_{ij}) = bQ_+. \qquad (11)$$

При таком предположении единственным механизмом, объясняющим одновременное появление диспропорционирования зарядов и связей Ni–O будет билинейное слагаемое $-g\widehat{\Sigma}_{iz}Q_i^{A_{1g}}$ в $\widehat{H}_{e-l}$.

В рамках двухподрешеточной модели гамильтониан локального центра $\mathcal{H}_\alpha$, где $\alpha = A, B$ (см. работы [6,7]) с учетом электрон-решеточного взаимодействия примет вид

$$\mathcal{H}_\alpha = \frac{1}{2}\left(U - aQ_\alpha\right)\widehat{\Sigma}_{z\alpha}^2 - \left(h_\alpha + gQ_\alpha\right)\widehat{\Sigma}_{z\alpha}, \qquad (12)$$

где h_α — молекулярное поле [6,7]. Для иллюстрации эффектов электрон-решеточного взаимодействия мы провели в рамках модели молекулярного поля две серии расчетов зависимости свободной энергии $f(Q, l)$ модельного никелата от параметра зарядового CO-порядка антиферро-типа l и двух различных мод смещений для октаэдра NiO_6 при $V = 0.15$ $U < V_{cr}$, то есть в предположении, что без учета V_{e-l} фаза CO энергетически невыгодна. В соответствии с оценками работы [27] упругую константу в (9) выберем равной $K = 40\,\text{eV/Å}^2$, энергетические параметры U, V выбираем в единицах eV ($U \approx 1\,\text{eV}$), параметры электрон-решеточного взаимодействия выбираем в единицах eV/Å (a, b, g порядка нескольких единиц), температуру задаем в энергетических единицах (eV).

На верхней панели рис. 1 представлен эффект однородной моды Q_+ расширения/сжатия решетки, причем для простоты мы ограничились учетом влияния электрон-решеточного взаимодействия на перенормировку параметра локальных корреляций, положив параметр $b = 0$. Рис. 1, *a* иллюстрирует ситуацию с „выключенным“ электрон-решеточным взаимодействием ($T = 0.01$), когда зависимость от Q_+ определяется только упругой энергией. Рис. 1, *b*–*e* показывают, что „включение“ электрон-решеточного взаимодействия при $a = 5$ ($T = 0.01$) приводит к формированию CO-фазы с $|l| = 1$ и $Q_+ \approx 0.06$, энергетически выгодной до температуры $T_{CO} = T_{IbMT} \approx 0.03$, но устойчивой и при более высоких температурах. Рис. 1, *f* показывает влияние всестороннего давления (сжатия) $E_{press} = pQ_+$ на разрушение зарядового порядка и переход CO–NO при $p = 0.4$, $T = 0.01$. В целом данные рисунка прекрасно иллюстрируют эффект влияния электрон-решеточного взаимодействия на формирование зарядового CO-порядка, сопровождаемого заметным объемным расширением решетки, и его разрушения приложением всестороннего давления.

Отметим, что положительный знак параметра локального электрон-решеточного взаимодействия $a > 0$ соответствует понижению параметра локальных корреляций с увеличением объема октаэдра NiO_6.

На нижней панели рис. 1, *a* представлен эффект неоднородной BD-моды Q_-. Как и выше рис. *a* представляет ситуацию с „выключенным“ электрон-решеточным взаимодействием ($T = 0.01$). Учет билинейного локального электрон-решеточного взаимодействия $(-g\widehat{\Sigma}_{iz})Q_i^{A_{1g}})$ при относительно небольшой величине параметра $g = 2$ приводит к понижению энергии диспропорционированной CO-фазы, но основное состояние остается за NO-фазой. Однако при $g = 3$ основное состояние меняется на диспропорционированную как по зарядам, так и

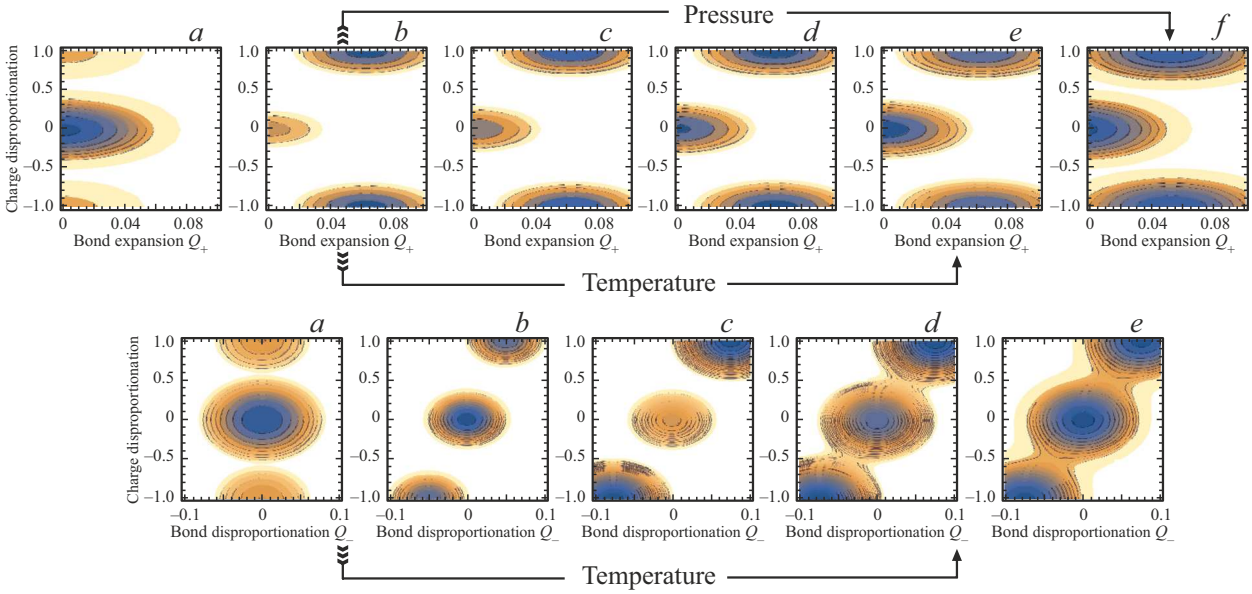


Рис. 1. Верхняя панель: контурные графики зависимости свободной энергии $f(Q, l)$ модельного никелата от параметра зарядового порядка антиферро-типа l (charge disproportionation) и однородной моды смещений Q_+ (bond expansion) при различных температурах: a — $a = 0$; $p = 0$; $T = 0.01$; b — $a = 5$; $p = 0$; $T = 0.01$; c — $a = 5$; $p = 0$; $T = 0.02$; d — $a = 5$; $p = 0$; $T = 0.03$; e — $a = 5$; $p = 0$; $T = 0.04$; f — $a = 5$; $p = 0.4$; $T = 0.01$. Нижняя панель: контурные графики зависимости свободной энергии $f(Q, l)$ модельного никелата от параметра зарядового порядка антиферро-типа l (charge disproportionation) и антиферро-моды смещений Q_- (bond disproportionation) при различных температурах: a — $g = 0$; $T = 0.01$; b — $g = 2$; $T = 0.01$; c — $g = 3$; T= 0.01; d — $g = 3$; $T = 0.05$; e — $g = 3$; $T = 0.075$.

по Ni–O связям CO-фазу, энергетически выгодную до температуры $T_{CO} = T_{lbMT} \approx 0.075$, но устойчивой и при более высоких температурах.

Мы пока не ставили целью количественное описание экспериментальных данных по никелатам, эта задача требует специального анализа, но, тем не менее определенные количественные оценки могут быть сделаны. Так, при выбранных нами величинах K, a, g при $U = 1\,\text{eV}$ мы получаем для температур перехода CO–NO вполне разумные величины ($T_{CO} = T_{lbMT} \approx 330\,\text{K}$ и $825\,\text{K}$ соответственно для данных на верхней и нижней панели рисунка.

6. Заключение

В рамках модели зарядовых триплетов, предполагающей включение в локальный „рабочий“ мультиплет ЯТ-магнетика трех зарядовых состояний; ян-теллеровский d^n-центр, электронный d^{n+1} и дырочный d^{n-1} центры, и псевдоспинового формализма нами рассмотрен эффективный гамильтониан электрон-решеточного взаимодействия, включающий как известное ян-теллеровское слагаемое, так и взаимодействие с локальной полносимметричной „дыхательной“ (breathing) модой смещений. В приближении молекулярного поля показано, что новая модель позволяет дать адекватное описание эффектов изменения объема элементарной ячейки и моноклинных искажений при фазовом переходе квазиметалл–изолятор в ортоникелатах $RNiO_3$, а также влияния всестороннего давления на температуру фазового перехода.

Благодарности

Автор благодарен Ю.Д. Панову за ценные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта FEUZ-2026-0014 Министерства Образования и Науки Российской Федерации.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Moskvin. Jahn-Teller Magnets. Magnetochemistry **9**, 224 (2023).
[2] И.В. Леонов. Исследование электронной структуры, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных электронных соединений комбинированным методом на основе теории функционала плотности и динамического среднего поля / И.В. Леонов // Диссертация на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07, Москва (2018).
[3] А.С. Москвин. Оптика и спектроскопия **121**, 515–526 (2016).

[4] A.B. Georgescu, A. J. Millis.Commun. Phys. **5**, 135 (2022).
[5] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **65**, 1129–1135 (2023).
[6] А.С. Москвин. ПЖЭТФ **121**, 431–440 (2025).
[7] А.С. Москвин. ЖЭТФ **167**, 412–429 (2025).
[8] А.С. Москвин. Атомы в кристаллах : учеб. Пособие. Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург (2018). 399 с. http://elar.urfu.ru/handle/10995/65226
[9] K.I. Kugel, D.I. Khomskii. Physics-Uspekhi **25**, 231–256 (1982).
[10] А.С. Москвин. ФММ **126**, 1121–1132 (2025).
[11] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **69**, 214505 (2004)
[12] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
[13] A.S. Moskvin. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 085601 (2013).
[14] A.S. Moskvin. JETP **121**, 477–490 (2015).
[15] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn. **32**, 61–84 (2019).
[16] A.S. Moskvin, Y. Panov. Condens. Matter. **6**, 24 (2021).
[17] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. J. Magn. Magn. Mater. **550**, 169004 (2022).
[18] А.С. Москвин. Оптика и спектроскопия **131**, 491–501 (2023).
[19] T.M. Rice, L. Sneddon. Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).
[20] A.S. Moskvin. ЖЭТФ **121**, *3*, 477 (2015).
[21] E. Altman, A. Auerbach. Phys. Rev. Lett. **89**, *25*, 250404 (2002).
[22] E. Berg, E.G. Dalla Torre, T. Giamarchi, E. Altman. Phys. Rev. B **77**, *24*, 245119 (2008).
[23] L. Mazza, M. Rizzi, M. Lewenstein, J.I. Cirac. Phys. Revi. A **82**, *4*, 043629 (2010).
[24] Т.А. Иванова, В.Е. Петрашень, Н.В. Чежина, Ю.В. Яблоков. ФТТ **44**, 1407–1409 (2002).
[25] M.N. Sanz-Ortiz, F.O. Rodriguez, J. Rodriguez, G. Demazeau. J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 415501 (2011).
[26] A.B. Georgescu, O.E. Peil, A.S. Disa, A. Georges, A.J. Millis. Proc. Natl Acad. Sci. USA **116**, 14434 (2019).
[27] O.E. Peil, A. Hampel, C. Ederer, A. Georges. Phys. Rev. B **99**, 245127 (2019).
[28] G.G. Guzmán-Verri, R.T. Brierley, P.B. Littlewood. Nature **576**, 429–432 (2019).
[29] I.B. Bersuker. The Jahn-Teller Effect, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA (2006).
[30] M.L. Medarde. J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 1679–1707 (1997).
[31] Y.M. Klein, M. Kozłowski, A. Linden, P. Lacorre, M. Medarde, D.J. Gawryluk. Cryst. Growth Des. **21**, 4230–4241 (2021).
[32] X. Obradors, L.M. Paulius, M.B. Maple, J.B. Torrance, A.I. Nazzal, J. Fontcuberta, X. Granados. Phys. Rev. B **47**, 12353(R) (1993).
[33] P.C. Canfield, J.D. Thompson, S-W. Cheong, L.W. Rupp. Phys. Rev. B **47**, 12357(R) (1993).
[34] M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, A. Furrer. Phys. Rev. Lett. **80**, 2397 (1998).
[35] D. Khomskii. Phys. B: Condens. Matter. **280**, 325–330 (2000).
[36] K.W. Post, A.S. McLeod, M. Hepting et al. Nat. Phys. **14**, 1056–1061 (2018).
[37] N.N. Loshkareva, Y.P. Sukhorukov, E.A. Gan'shina, E.V. Mostovshchikova, R.Yu. Kumaritova, A.S. Moskvin, Yu.D. Panov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul'. JETP **92**, 462–473 (2001).
[38] R.V. Pomortsev, A.V. Korolev, V.E. Arkhipov, V.P. Dyakina. JETP Lett. **74**, 28–31 (2001).
[39] A. Subedi, O.E. Peil, A. Georges. Phys. Rev. B **91**, 1 (2015).
[40] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, K. Gobrecht. Phys. Rev. B **52**, 9248 (1995).
[41] M. Amboage, M. Hanfland, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope. J. Phys.: Condens. Matter **17**, S783 (2005).
[42] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope. Phys. Rev. B **82**, 085107 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов