

Взаимосвязь спиновой, орбитальной и зарядовой степеней свободы в манганитах при половинном легировании

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
E-mail: dunaevsk@npfi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2006 г.)

На основе модели двойного обмена в приближении сильной связи впервые проведены самосогласованные зонные расчеты орбитального и зарядового упорядочения манганитов типа $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ с шестнадцатью ионами марганца в элементарной ячейке в предположении линейной зависимости ян-теллеровского расщепления e_g -уровня от заселенности каждого из ионов. Равновесные магнитные и орбитальные конфигурации определялись в результате минимизации полной энергии относительно направления локальных магнитных моментов и орбитальных состояний ионов марганца. Зависимость расщепления от заселенности способствует стабилизации фаз с разделением заряда, которое становится важным фактором, определяющим магнитную структуру основного состояния. Главным образом это диэлектрические антиферромагнитные структуры SE- и G-типа, а также новая ферримагнитная структура с намагниченностью, в 2 раза меньшей, чем у насыщенного ферромагнетика. Наличие и ширина запрещенной зоны в электронном спектре фазы SE зависит от соотношения между величиной хундовского обмена и расщеплением. При достаточно большом расщеплении эффект Яна–Теллера стабилизирует диэлектрическое состояние. Конечный характер хундовского взаимодействия также способствует стабилизации фазы SE в области реальных значений межионного обмена и интеграла перескока коллективизированных электронов.

PACS: 75.30.Et, 75.25.+z, 75.10.-b, 71.70.-d

1. Введение

Одной из актуальных проблем физики манганитов со структурой перовскита $R_xA_{1-x}\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в настоящее время является проблема определения магнитного, орбитального и зарядового упорядочения этих систем в области их половинного легирования ($x = 0.5$). В зависимости от состава при низких температурах наблюдается либо диэлектрическая структура SE, состоящая из зигзагообразных ферромагнитных (ФМ) цепочек с взаимным антиферромагнитным (АФ) упорядочением, либо А-структура с АФ-упорядочением ФМ-плоскостей. Впервые магнитная SE-структура была обнаружена в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [1], а несколько позже — в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [2], $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [3] и ряде других соединений. Проводящая А-фаза наблюдалась в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [3].

Качественное теоретическое обоснование существования АФ SE-фазы было дано в [4]. Согласно [1,4], она состоит из атомных плоскостей, в которых „мостовые“ ионы Mn^{3+} и „угловые“ Mn^{4+} расположены в шахматном порядке, создавая зарядовое упорядочение (charge ordering — CO), а их спины образуют зигзагообразные ФМ-цепочки (рис. 1). В перпендикулярном направлении атомные плоскости располагаются таким образом, что чередуются только направления спинов, а заряды не чередуются, т.е. над ионом Mn^{3+} находится такой же ион. Однако традиционное представление о полном разделении заряда (PЗ) не находит экспериментального подтверждения. Так, эксперименты по резонансному рас-

сеянию рентгеновских лучей дают зарядовые состояния ионов с промежуточной валентностью, близкие к $\text{Mn}^{3.4+}$ и $\text{Mn}^{3.6+}$ [5].

Теоретические расчеты показали, что манганиты с SE-структурой при $x = 0.5$ являются зонными изоляторами, в которых две нижние зоны их электронного спектра отделены от других зон энергетической щелью и полностью заполнены. Такая структура зонного спектра обусловлена наличием зигзагообразных ФМ-цепочек [6–8], которые обеспечивают возникновение щели даже для случая вырожденного e_g -уровня. В электронном спектре прямых ФМ-цепочек щель отсутствует.

До сих пор остается открытым вопрос о роли различных факторов в стабилизации SE-структуры в качестве основного состояния. Было показано, что в значительной мере стабилизации способствует эффект Яна–Теллера (ЯТ). Учет деформаций кислородных октаэдров, совместимых с соответствующим орбитальным порядком (ОП) [9], и/или расщепления e_g -уровня ионов марганца [10] делает SE-фазу выгоднее по сравнению с конкурирующим с ней ФМ-, А- и С-фазами. Однако в существующих теоретических работах, выполненных на основе модели двойного обмена (DE), даже дополненной кулоновским взаимодействием e_g -электронов [6] и эффектом ЯТ, фаза SE возникает лишь при чрезмерно больших значениях параметра гейзенберговского взаимодействия J_{AF} между соседними локализованными спинами.

Сама по себе магнитная SE-структура может быть получена в расчетах без учета PЗ. Что касается причин PЗ,

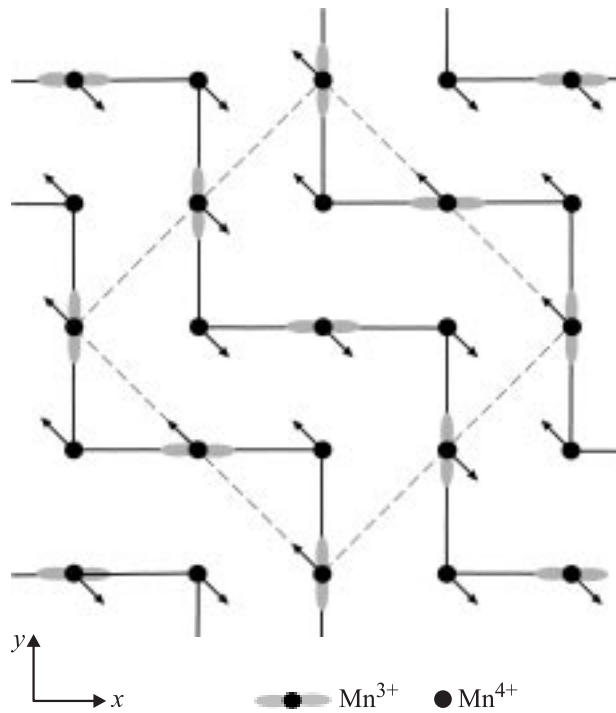


Рис. 1. SE-структура в плоскости XY. Стрелками показаны направления локальных спинов. Штриховая линия ограничивает элементарную ячейку. Сплошные линии соединяют ионы Mn, образующие зигзагообразные ФМ-цепочки, упорядоченные между собой АФ-образом. Следующая плоскость вдоль оси Z имеет такую же орбитальную и зарядовую структуру, но с противоположно направленными спинами.

то ими могут быть как ЯТ, так отчасти и внутриионное кулоновское взаимодействие (см. [5–7]), при этом последнее, повышая полную энергию, дестабилизирует фазу SE [11].

Расчеты методом точной диагонализации малых кластеров в приближении бесконечного хундовского взаимодействия $J_H \rightarrow \infty$ [12] показали, что РЗ неограниченно возрастает при увеличении ЯТ-расщепления, стремясь к полному зарядовому упорядочению. Расчет в приближении Хартри–Фока [13] дал аналогичный результат, но с несколько меньшими значениями РЗ. В то же время одно лишь внутриионное кулоновское взаимодействие, даже сколь угодно сильное, в отсутствие ЯТ-расщепления порождает лишь относительно небольшое РЗ $\delta < 0.19$ [6]. Возникновение ЯТ-расщепления приводит к преимущественному заселению одной из орбиталей, что аналогично действию внутриионного межорбитального кулоновского взаимодействия. Внутриионное хундовское взаимодействие подавляет двойное заселение одной и той же орбитали, вырожденной по спину, что отчасти эквивалентно действию внутриорбитального кулоновского взаимодействия. Кроме того, мы придерживаемся точки зрения (см. [2,7,13]), согласно которой межионное кулоновское взаимодействие вносит лишь незначительный и одинаковый вклад в полную энергию различных

магнитных структур, которым в первом приближении можно пренебречь. Эти доводы [10] дают нам право для описания основного состояния манганитов использовать чисто ЯТ-модель.

Подавляющая часть существующих теоретических расчетов выполнена в приближении $J_H \rightarrow \infty$. Это значительно упрощает вычисления и позволяет получить ряд результатов в аналитическом виде. Конечный ФМ-тенденцию двойного обмена, а также разрешает переход носителей заряда между цепочками, нарушая тем самым квазиодномерный характер проводимости. При этом в манганитах J_H по порядку величины сравним с интегралом перескока t — основным энергетическим масштабом теоретических моделей.

В настоящей работе впервые выполнены самосогласованные зонные расчеты магнитного, орбитального и зарядового упорядочения манганитов типа $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ с шестнадцатью атомами Mn в элементарной ячейке с учетом конечного хундовского взаимодействия. В расчетах предполагалось, что заселенность ионов марганца связана с ЯТ-расщеплением линейной зависимостью. Учет этой связи в РЗ повышает стабильность SE-фазы в качестве основного состояния в области реальных значений модельных параметров.

2. Модель

В качестве эффективного гамильтониана, описывающего свойства манганитов, использовался стандартный модельный гамильтониан [7–10]

$$H = H_{DE} + H_{JT} + H_M + H_U. \quad (1)$$

Первый член — гамильтониан двойного обмена для вырожденного e_g -уровня марганца, который в локальном атомном базисе имеет вид

$$H_{DE} = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} + \sum_{ij\alpha\beta\sigma'\sigma} t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma'} - J_H S \sum_{i\alpha\sigma} \sigma d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma}. \quad (2)$$

Здесь $t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ — эффективный интеграл перескока e_g -электронов между локальными компонентами спиновых состояний ближайших ионов марганца с номерами i и j , представляющий собой прямое произведение матриц, одна из которых (с индексами $\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow$) зависит только от спиновых, а вторая (с индексами α, β) — только от орбитальных переменных. Операторы $d_{i\alpha\sigma}^\dagger$ и $d_{j\beta\sigma'}$ являются операторами рождения и уничтожения электронов на узлах i и j со спинами, направленными либо вдоль, либо против спина локализованных t_{2g} -электронов. В первом члене $\varepsilon_{i\alpha}$ — энергия атомной орбитали типа $|\alpha\rangle$ i -го иона. В третьем члене J_H — интеграл внутриионного (хундовского) обмена e_g - и t_{2g} -электронов, а множитель $\sigma = \pm 1$ в зависимости от взаимного направления их спинов.

Второе слагаемое в (1) — электрон-решеточная часть ЯТ-взаимодействия

$$H_{JT} = - \sum_{i\sigma} \Delta_i (d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} - d_{i\beta\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma}), \quad (3)$$

в которой Δ_i — параметр, описывающий расщепление e_g -уровня на i -м ионе при попадании на него электрона. Третий член в (1) — гамильтониан Гейзенберга

$$H_{AF} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{AF} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (4)$$

описывающий суперобмен между локальными спинами $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ t_{2g} -электронов соседних ионов Mn; J_{AF} — обменный интеграл Гейзенберга. Локальные спины рассматриваются как классические.

Четвертое слагаемое в (1) — внутриионное кулоновское взаимодействие e_g -электронов

$$H_U = \sum_{i\alpha\beta\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma'}^\dagger d_{i\beta\sigma} d_{i\alpha\sigma}. \quad (5)$$

Эффективный интеграл перескока $t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ в (2) анизотропен в реальном пространстве и зависит от взаимной ориентации соседних спинов \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j .

Роль ионов кислорода, которые в структуре перовскита расположены между ионами марганца, сводится к тому, что $t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ выражаются через интеграл перескока t между e_g -орбиталью марганца и p -орбиталью ближайшего иона кислорода (параметр Костера–Слетера $V_{pd\sigma}$) во втором порядке теории возмущений.

Если заранее не накладывать никаких ограничений на возможные типы магнитных и орбитальных структур, то для каждого атома марганца в элементарной ячейке необходимо задать три угла θ_i^S, φ_i и θ_i^O , которые определяют направление локального спина относительно произвольно выделенной оси и тип орбитального состояния. Для иона с номером i переход к локальному базису в спиновом пространстве дается известным преобразованием

$$\begin{pmatrix} |\gamma'_{i\uparrow} \rangle \\ |\gamma'_{i\downarrow} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i^S}{2} & i \sin \frac{\theta_i^S}{2} \exp(-i\varphi_i) \\ -i \sin \frac{\theta_i^S}{2} \exp(-i\varphi_i) & \cos \frac{\theta_i^S}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\gamma_{i\uparrow} \rangle \\ |\gamma_{i\downarrow} \rangle \end{pmatrix}. \quad (6)$$

В (6) штрихами обозначены компоненты спинора в локальной системе координат, стрелками указаны проекции электронного спина, а $|\gamma\rangle_i$ представляет собой орбитальное состояние e_g -электрона, которое в свою очередь является линейной комбинацией базисных орбиталей

$$|\gamma\rangle_i \equiv \begin{pmatrix} |\alpha\rangle_i \\ |\beta\rangle_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i^O}{2} & \sin \frac{\theta_i^O}{2} \\ -\sin \frac{\theta_i^O}{2} & \cos \frac{\theta_i^O}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |3z^2 - r^2\rangle_i \\ |x^2 - y^2\rangle_i \end{pmatrix}. \quad (7)$$

При вырожденном e_g -уровне оба состояния имеют одинаковую энергию и ОП отсутствует, что противоречит многочисленным экспериментальным данным.

Эффект ЯТ расщепляет e_g -уровень и благодаря анизотропии интегралов перескока снимает орбитальное вырождение DE-модели. В соответствии с этим можно считать, что $\varepsilon_{i\alpha} = -\Delta_i, \varepsilon_{i\beta} = \Delta_i$. В модели, описываемой гамильтонианом (1), ЯТ-взаимодействие H_{JT} играет ту же роль для установления ОП, какую хундовское взаимодействие выполняет для магнитного упорядочения. Поэтому этот механизм иногда называют „орбитальным“ двойным обменом („DE in the orbital degree of freedom“ [8]). Оба механизма взаимодействуют через эффективный интеграл перескока $t_{ij\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$, что приводит к корреляции между спиновым и орбитальным порядками. Далее показано, что роль этих двух механизмов в возникновении SE-фазы неравнозначна. „Орбитальный“ DE в отличие от „магнитного“ сам по себе не может породить диэлектрическую щель в электронном спектре, являющуюся важным фактором в стабилизации SE-фазы.

Заметим, что не следует отождествлять ОП и орбитальную поляризацию, как это иногда делается [12,14]. Первый определяется углом орбитального смешивания θ_i^O , тогда как вторая характеризуется различием заселенностей орбиталей $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Поляризация орбиталей, вообще говоря, не предполагает наличия ОП. Так, в отсутствие расщепления e_g -уровня орбитали поляризованы, но кинетическая энергия, как и сама поляризация, не зависит от угла смешивания, и орбитальные состояния не упорядочены [10,15].

В локальном базисе эффективный интеграл перескока между одинаковыми орбитальными соседних ионов марганца имеет вид

$$\begin{aligned} t_{ij\alpha\alpha}^{\uparrow\uparrow} &= \langle \alpha_i^\uparrow | \alpha_j^\uparrow \rangle \\ &= t_{ij\alpha\alpha} \left[\cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{i(\varphi_i - \varphi_j)} \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

Аналогичным образом легко получить все остальные интегралы перескока и задать явный вид матрицы гамильтониана для произвольной спиновой и орбитальной структуры. Методика зонных расчетов спектра носителей и полной энергии произвольных спиновых и орбитальных конфигураций манганитов с четырьмя ионами марганца в элементарной ячейке изложена в [16,17]. В данной работе эта процедура распространена на случай шестнадцати ионов марганца в элементарной ячейке, присущей SE-структуре.

3. Результаты расчетов

3.1. Для фиксированной зигзагообразной спиновой SE-структуры был произведен расчет ОП независимым варьированием орбитальных состояний всех шестнадцати ионов марганца в ЯТ-модели ($\Delta > 0, U = 0$) — как при бесконечно большом, так и при конечном ($J_H = 2.5t$) хундовском обмене. В обоих случаях получен один и тот же ОП, хорошо известный для

фазы СЕ, — $|3x^2 - r^2\rangle/|3y^2 - r^2\rangle$ на „мостовых“ ионах и $|x^2 - y^2\rangle$ на „угловых“. Такой же ОП был получен и в случае кулоновской модели ($\Delta_i = 0, U > 0$). Минимизация полной энергии относительно направлений магнитных моментов при фиксированной орбитальной структуре дает магнитную зигзагообразную структуру, свойственную СЕ-фазе.

В отсутствие электронов на e_g -орбиталях ионы Mn не являются ян-теллеровскими и $\Delta_i = 0$, а в случае многократного заселения всех ионов расщепление максимально. Так как характерное время ЯТ-релаксации решетки много больше времени τ_e пребывания коллективизированного электрона на ионе Mn (по экспериментальным оценкам $\tau_e < 10^{-15}$ s [18]), для промежуточных значений легирования деформация кислородного октаэдра и расщепление e_g -уровня усредняются по времени и определяются средней заселенностью иона (адиабатическое приближение). Ионные заселенности в свою очередь зависят от ЯТ-расщепления. Различие орбитальных состояний „мостовых“ и „угловых“ ионов является предпосылкой их различного заселения. Поэтому возникающее РЗ $\delta = n_{br} - n_{co}$, где n_{br} и n_{co} — средние по времени заселенности „мостовых“ и „угловых“ ионов, следует находить самосогласованно. Заселенности находились суммированием квадратов амплитуд соответствующих собственных векторов по занятым состояниям зоны Бриллюэна

$$n_{\sigma i}^{\alpha} = N^{-1} \sum_{k, 1 \leq j \leq 8} |\langle i\alpha, j | i\alpha, j \rangle_{\sigma k}|^2, \quad (9)$$

где N — полное число ионов Mn в кристалле. Так как наши зонные расчеты не являются расчетами *ab initio*, провести строгое согласование не представлялось возможным. Поэтому было принято допущение, что расщепление e_g -уровня для каждого из ионов пропорционально его заселенности, $\Delta_{br(co)} = \Delta_0 n_{br(co)}$. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют проиллюстрировать степень реалистичности этого приближения. В приближении среднего поля $\Delta_i = \lambda Q_i$, где $Q_i = \sqrt{Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2}$ — амплитуда ЯТ-деформаций, а λ — постоянная взаимодействия e_g -электронов с кислородным октаэдром. Орбитальная структура нелегированного LaMnO_3 — $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$, и $Q_{2i} = 0.398 \text{ \AA}$, $Q_{3i} = -0.142 \text{ \AA}$ [19], что дает $Q_i = 0.423 \text{ \AA}$. При половинном легировании ожидаемое среднее значение амплитуды ЯТ-деформаций $Q_i \approx 0.21 \text{ \AA}$, причем в зависимости от величины РЗ деформации должны быть несколько больше этой величины на „мостовых“ ионах и меньше на „угловых“. Экспериментальные значения длин связей Mn–O в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ зависят от метода обработки дифракционной диаграммы [20]. Приближенная оценка для „мостовых“ ионов Mn, имеющих такие же орбитальные состояния, как и в LaMnO_3 , дает среднее значение $Q_i \cong 0.27 \text{ \AA}$, а для „угловых“ — $Q_i \cong 0.034 \text{ \AA}$. Таким образом, эффект ЯТ действительно зависит от заселенности иона: чем выше заселенность, тем сильнее

деформации октаэдров и расщепление e_g -уровня, однако линейное приближение носит качественный характер.

В общем виде задача представляет собой систему уравнений

$$n_{\sigma i}^{\alpha} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} f_{\sigma i}^{\alpha} \left(\epsilon - \frac{\Delta_0}{2} n_i \right) d\epsilon, \quad (10a)$$

$$n_{\sigma i}^{\beta} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} f_{\sigma i}^{\beta} \left(\epsilon - \frac{\Delta_0}{2} n_i \right) d\epsilon, \quad (10b)$$

где $n_{\sigma i}^{\alpha} (n_{\sigma i}^{\beta})$ — средняя заселенность иона Mn i -й подрешетки ($i = 1, \dots, 16$) для спинового состояния σ на орбитали $\alpha(\beta)$, определяемой равенством (7), а $n_i = \sum_{\sigma} (n_{\sigma i}^{\alpha} + n_{\sigma i}^{\beta})$ — полная заселенность иона. Соответствующие парциальные плотности состояний $f_{\sigma i}^{\alpha}(\epsilon)$ и $f_{\sigma i}^{\beta}(\epsilon)$ определяются в результате диагонализации матрицы гамильтониана, и каждая из них, вообще говоря, зависит от заселенностей всех подрешеток. Уровень Ферми ϵ_F зависит от расщепления и при половинном легировании определяется из условия $\sum_i n_i = 8$, которое дополнительно связывает уравнения системы.

Простейшим случаем является наличие только двух типов зарядового состояния, как например в СЕ-структуре. Возможны и более сложные случаи (см. далее).

В такой формулировке наглядно проявляется аналогия между ЯТ- и кулоновской моделями. Для кулоновской модели в приближении Хартри–Фока справедлива та же система уравнений (10) с той лишь разницей, что в аргументах плотностей состояний вместо члена $\Delta_0 n_i / 2$ должно быть $U_0 n_i^{\beta} / 2$ для уравнения (10a) и $U_0 n_i^{\alpha} / 2$ для (10b), где U_0 — константа внутриионного межорбитального кулоновского взаимодействия.

3.2. На рис. 2 представлены рассчитанные для ЯТ-модели при фиксированных орбитальном и магнитном порядках СЕ-структуры зависимости РЗ, а также поляризации e_g -орбиталей „угловых“ ионов $\gamma_{co} = (n_{co}^{\alpha} - n_{co}^{\beta}) / (n_{co}^{\alpha} + n_{co}^{\beta})$ от среднего ЯТ-расщепления $\Delta_{JT} = (\Delta_{br} + \Delta_{co}) / 2$, равного $\Delta_0 / 2$ при половинном легировании. Такое расщепление было бы на ионах марганца при однородном распределении заряда ($\delta = 0$). Сплошные линии соответствуют расчету при конечном хундовском обмене $J_H = 2.5t$, а штриховые и пунктирные иллюстрируют соответственно два предельных случая: $J_H \rightarrow \infty$ и $J_H = 0$. Насыщение РЗ с ростом ЯТ-расщепления согласуется с результатами работы [13]. В ней, однако, использовалось экспериментально оправданное предположение об отсутствии эффекта ЯТ на „угловых“ ионах. Рост расщепления лишь на „мостовых“ ионах привел к половинному легированию к преимущественному заселению их нижнего уровня вплоть до полного насыщения РЗ в предел бесконечно большого расщепления.

Аналогичный расчет, допускающий расщепление на ионах Mn обоих типов, но без согласования расщепления и заселенности, дает РЗ, не превышающее 0.12

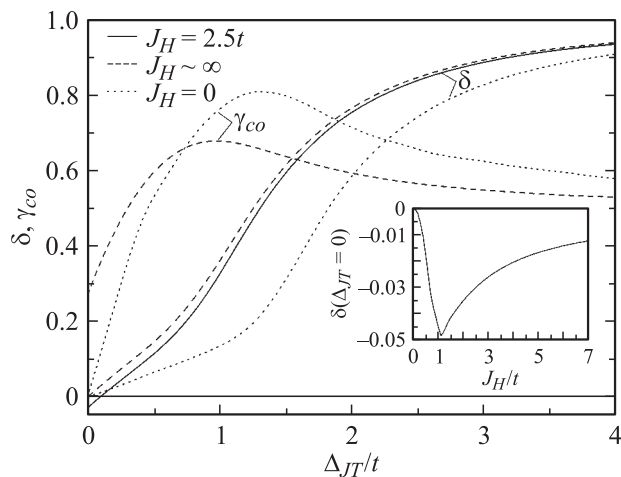


Рис. 2. Зависимости разделения заряда δ и поляризации e_g -орбиталей „угловых“ ионов γ_{co} от ян-теллеровского расщепления $\Delta_{JT} = (\Delta_{co} + \Delta_{br})/2$ (в нормировке на интеграл перескока t) для структуры СЕ. Сплошная линия соответствует расчету при конечном параметре хундовского обмена $J_H = 2.5t$, штриховые и пунктирные линии иллюстрируют соответственно два предельных случая: $J_H \rightarrow \infty$ и $J_H = 0$. На вставке — зависимость разделения заряда от J_H в отсутствие эффекта Яна–Теллера.

для всех Δ_{JT} [21]. Более того, при бесконечно большом расщеплении РЗ стремится к нулю. Этот случай соответствует ограничению решения системы (9) лишь первой итерацией. Самосогласованный расчет вновь приводит к насыщению РЗ (рис. 2) и восстанавливает статус эффекта ЯТ как главного фактора в РЗ.

Обогащение электронами „мостовых“ ионов приводит к усилению на них эффекта ЯТ, а обеднение „угловых“ ионов — к его ослаблению на этих ионах. Это в свою очередь способствует дальнейшей концентрации электронов на нижнем e_g -подуровне „мостовых“ ионов и уменьшению заселенности „угловых“. Таким образом, эффект ЯТ усиливает РЗ и дополнительно понижает энергию e_g -электронов. С другой стороны, частичная локализация электронов в процессе РЗ приводит к проигрышу по кинетической энергии. В результате конкуренции этих двух факторов устанавливается равновесное РЗ, зависящее от параметров модели. Этот механизм работает не только в СЕ, но и в других фазах, допускающих РЗ, и наиболее сильно проявляется при половинном легировании, когда на два иона Мп приходится ровно один электрон. Отсюда ясно, что разные типы магнитных структур при одних и тех же значениях параметров гамильтониана будут иметь различные величины РЗ. Можно ожидать, что в ФМ-фазе с зигзагообразным ОП типа СЕ, обладающей наиболее широкой e_g -зоной, РЗ будет минимальным, а в АФ-структуре типа G с тем же ОП, где перескок электронов в значительной степени подавлен, — максимальным.

Для случая $J_H = 0$ (рис. 2) зависимость $\delta(\Delta_{JT})$ обусловлена чисто орбитальным вкладом, связанным с ани-

зотропией эффективного интеграла перескока, который максимален вдоль цепочки.

Хундовское взаимодействие еще более затрудняет переход электронов в направлениях, перпендикулярных зигзагу, что приводит к дополнительному возрастанию РЗ. Для реального значения $J_H = 2.5t$, соответствующего обменной энергии $J_H(2S + 1) \simeq 1 \text{ eV}$ [22], РЗ уже мало отличается от значений, полученных в пределе $J_H \rightarrow \infty$.

В реальных манганитах Δ_{JT} порядка t и, как следует из рис. 2, РЗ далеко не полное. По последним низкотемпературным экспериментальным данным оно действительно далеко от насыщения. Так, например, для $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ резонансное рентгеновское рассеяние вблизи K -края поглощения Мп дает $\delta = 0.16$ [17], а для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ из данных по нейтронной дифракции $\delta = 0.3\text{--}0.5$ на „мостовых“ ионах в зависимости от способа обработки [20]. В $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ наблюдалось РЗ $\delta = 0.25$ [23].

Значительная заселенность „угловых“ ионов при неполном РЗ должна сопровождаться их орбитальным упорядочением и существенной деформацией соответствующих кислородных октаэдров. Однако эксперименты по рентгеновскому рассеянию этого не подтверждают. В то же время ОП на „угловых“ ионах, по-видимому, существует [5]. Для согласованного объяснения этих наблюдений во всяком случае необходимо более полно учитывать решеточные степени свободы и коллективный характер эффекта ЯТ, а также, возможно, и кулоновское взаимодействие. Известно, что роль упругих напряжений в стабилизации СЕ-структуры весьма существенна [14,24]. В то же время орбитальное вырождение в отсутствие ЯТ-деформаций при наличии хундовского обмена может быть снято и чисто кулоновским взаимодействием e_g -электронов [25]. Коэффициент пропорциональности Δ_0 полагался одинаковым для всех ионов Мп, тогда как допущение различных значений Δ_0 для „угловых“ и „мостовых“ ионов могло бы быть более точным приближением. Следует также иметь в виду, что сами численные оценки экспериментальных величин зависят от способа обработки данных.

Интересно, что при $\Delta_{JT} = 0$, когда орбитальная структура вырождена, при конечном хундовском обмене величина $\delta \neq 0$, т. е. магнитная СЕ-структура сама порождает небольшое отрицательное РЗ. Его зависимость от обменного интеграла для $\Delta_{JT} = 0$ изображена на вставке к рис. 2. Эффект достигает максимума $\delta_m \simeq -0.05$ при $J_H \simeq t$.

Дополнительное представление о перераспределении заряда на ионах марганца дает поведение орбитальной поляризации „угловых“ ионов. При $\Delta_{JT} = 0$ e_g -орбитали вследствие их анизотропии уже поляризованы для любых значений обмена, а при бесконечном обмене из заселенности n_{co}^α , n_{co}^β относятся как $\sqrt{3}:1$ (что также было отмечено в работе [7]) с поляризацией $\gamma_{co} \simeq 0.27$, при этом орбитальные состояния вырождены. С расщеплением вырождение снимается, а орбитальная

поляризация растет, так как становится еще более предпочтительным заселением $|\alpha\rangle$ -орбитали, который теперь соответствует нижний e_g -подуровень. При дальнейшем увеличении Δ_{JT} заряд уходит на „мостовые“ ионы, и заселенности орбиталей „угловых“ ионов падают. При этом орбитальная поляризация последних также уменьшается, но остается конечной, — с ростом Δ_{JT} она стремится к 0.5. Что касается заселенностей „мостовых“ ионов, то $n_{br}^\beta = 0$, так как переходы на их орбитали $|\beta\rangle$ запрещены по симметрии. При этом для половинного легирования $n_{br}^\alpha + n_{br}^\beta + n_{co}^\alpha + n_{co}^\beta = 1$.

3.3. Важную роль в стабилизации SE-структуры играет щель в электронном спектре, так как диэлектрическое состояние благоприятствует РЗ. Для квазиодно-

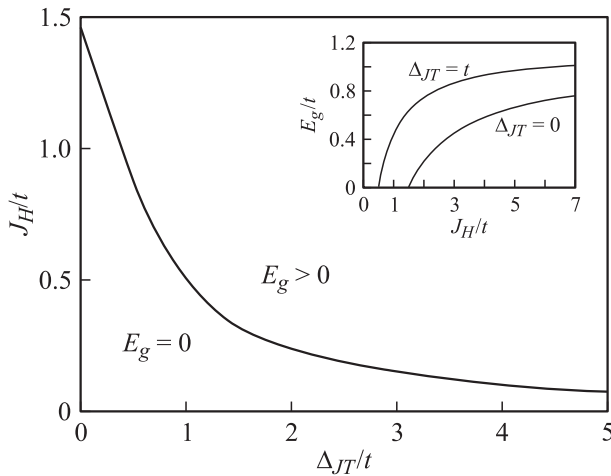


Рис. 3. Граница между диэлектрическим ($E_g > 0$) и металлическим ($E_g = 0$) состояниями в координатах ян-теллеровское расщепление — хундовский обмен для SE-структуры. На вставке — зависимость ширины запрещенной зоны от J_H для двух значений расщепления: $\Delta_{JT} = 0$ и $\Delta_{JT} = t$.

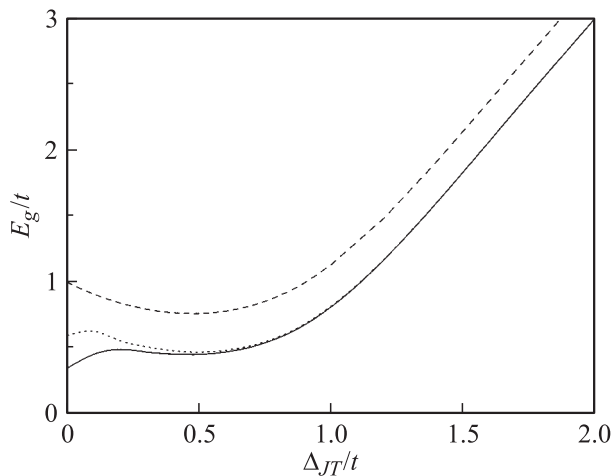


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны от Δ_{JT} при $J_H \sim \infty$ (штриховая линия) и при $J_H = 2.5t$ для прямой (пунктир) и непрямой щели (сплошная линия). Для $J_H \sim \infty$ прямая и непрямая щели совпадают.

мерной зигзагообразной цепочки ($J_H \sim \infty$) в отсутствие РЗ (при $\Delta_{JT} = 0$) ширина запрещенной зоны $E_g = t$. Конечные хундовское и ЯТ-взаимодействия влияют на ширину щели. При достаточно малых величинах этих взаимодействий щель в электронном спектре должна отсутствовать. На рис. 3 изображена граница между щелевым ($E_g > 0$) и бесщелевым ($E_g = 0$) состояниями. Этот расчет также выполнен при фиксированных магнитном и орбитальном порядках, характерных для SE-фазы. Тем самым допускалось, что кристаллическое поле не нарушало правила Хунда ни при каких значениях J_H . При $\Delta_{JT} = 0$ с уменьшением J_H запрещенная зона исчезает еще при достаточно большом $J_H \cong 1.5t$, близком к реальным значениям. Эффект ЯТ понижает граничное значение J_H , стабилизируя тем самым диэлектрическое состояние. При $J_H = 0$, когда магнитная структура вырождена, запрещенная зона не открывается ни при каких значениях расщепления, т.е. одного лишь „орбитального“ ДЕ недостаточно для возникновения щели и стабилизации ОП SE-структуры. Этот результат находится в русле представлений [6,26], согласно которым наличие зигзагообразных цепочек ионов Mn с достаточно большим хундовским взаимодействием и ФМ-упорядочением их магнитных моментов является основой специфичного для SE-фазы ОП. На вставке к рис. 3 показана зависимость ширины запрещенной зоны от хундовского обмена для двух значений ЯТ-расщепления, $\Delta_{JT} = 0$ и $\Delta_{JT} = t$.

Представляет интерес также поведение ширины запрещенной зоны с ростом ЯТ-расщепления при постоянном хундовском обмене. На рис. 4 эти зависимости представлены при бесконечном J_H (штриховая линия) и при $J_H = 2.5t$ для прямой (пунктирная линия) и непрямой щели (сплошная линия). Для $J_H \sim \infty$ прямая и непрямая щели совпадают. Немонотонная зависимость E_g при $\Delta_{JT} < t$, а также различие прямой и непрямой щели для конечного обмена являются следствием анизотропии переноса электронов в условиях, близких к орбитальному вырождению. При $\Delta_{JT} > t$ это различие исчезает, а зависимость $E_g(\Delta_{JT})$ переходит в линейную. По этому признаку значение $\Delta_{JT} \cong t$ можно условно считать границей между слабым и сильным эффектом ЯТ.

Спектроскопические эксперименты на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [27] дают низкотемпературное значение ширины щели $E_g = 0.45 \text{ eV}$, которое для реальных значений интеграла перескока соответствует сильному эффекту ЯТ.

3.4. При сравнении энергии SE-фазы с энергиями других состояний, как правило, ограничиваются такими структурами, которые могут быть описаны моделью с двумя ионами марганца в элементарной ячейке. Однако симметрии кристаллической структуры легированных манганитов могут допускать и более сложные случаи. Так, например, часто встречающаяся структура с симметрией $Pnma$ содержит в элементарной ячейке четыре иона Mn. Можно ожидать, что и магнитная структура при этом имеет более чем две подрешетки.

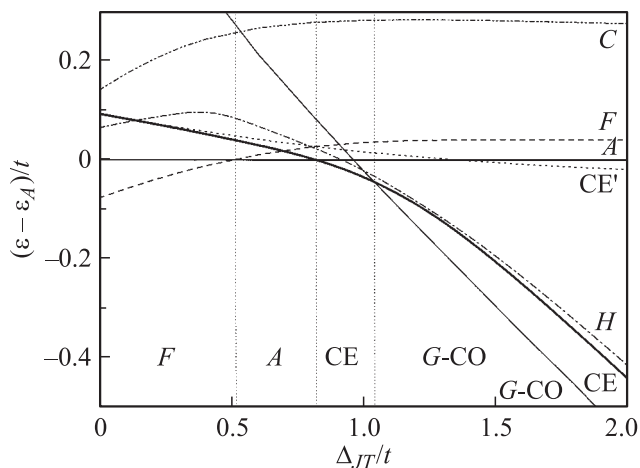


Рис. 5. Зависимости полной энергии на один ион Mn от Δ_{JT} для ферромагнитной (F) фазы; фазы C ; CE -фазы; ферримагнитной фазы H ; G -фазы с разделением заряда ($G-CO$), а также для фазы CE , рассчитанной без учета зависимости расщепления от заселенности (CE') относительно энергии фазы A для значений модельных параметров $J_H = 2.5t$, $J_{AF} = 0.02t$. Указаны фазы основного состояния, разделенные вертикальными линиями.

Связанное с этим увеличение числа степеней свободы может привести к появлению новых фаз в качестве основного состояния. Одной из таких фаз является коллинеарная ферримагнитная структура, возникающая в четырехподрешеточной модели, в которой один из четырех локальных спинов Mn в элементарной ячейке антипараллелен трем другим (фаза H в [16]). Для этой фазы среднее значение локального магнитного момента, приходящееся на один ион Mn, равно $3/2\mu_B$, а среднее значение магнитной энергии равно нулю.

На рис. 5 представлены зависимости полных энергий конкурирующих фаз относительно энергии фазы A , приходящихся на один ион Mn, от ЯТ-расщепления для значений модельных параметров $J_H = 2.5t$, $J_{AF} = 0.02t$. Это ФМ- и C -фазы, фаза CE , ферримагнитная фаза H , а также АФ-фаза G с зигзагообразным ОП и РЗ, аналогичными фазе CE ($G-CO$). Выбранное значение межйонного обменного параметра J_{AF} при минимальной оценке для интеграла перескока $t = 0.1$ eV соответствует температуре Нееля $T_N \cong 170$ K, которая находится в области экспериментальных значений T_N марганитов при половинном легировании. При $\Delta_{JT} = 0$ основное состояние ферромагнитное. Ближайшей фазой является фаза A , а еще выше по энергии следуют фазы H , CE и C . Такой же порядок фаз (за исключением фазы H) в отсутствие эффекта ЯТ был получен из методически близких расчетов с учетом внутриионного кулоновского взаимодействия [9]. С ростом расщепления при $\Delta_{JT} \cong 0.5t$ ФМ-порядок замещается АФ A -структурой с однородными ОП и распределением заряда, а затем, начиная с $\Delta_{JT} \cong 0.8t$, стабилизируется фаза CE . Однако уже при $\Delta_{JT} > 1.1t$ основным состоянием становится фаза $G-CO$.

Большой выигрыш в энергии фаз H и $G-CO$ в области сильного эффекта ЯТ по сравнению с другими фазами связан, как и в CE -структуре, с наличием в них ионов Mn с различными орбитальными состояниями, вследствие чего задействован механизм РЗ. При этом в фазе H все четыре иона Mn в ее элементарной ячейке заселены по-разному.

Таким образом, наряду с обычно наблюдаемой фазой CE следует учитывать возможность прямого или косвенного экспериментального проявления магнитных структур H и G , особенно в тех случаях, когда манганит в основном состоянии подвергается какому-либо возмущающему воздействию (например, давлением, магнитным полем, нарушением стехиометрии или химическим замещением). В этой связи укажем, например, на обнаружение в измерениях по нейтронной дифракции „ненасыщенной ферромагнитной“ фазы в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_3$, у которой средний магнитный момент равен $\approx 1.7\mu_B$ на ион Mn при ожидаемом значении $3.5\mu_B$ для насыщенной ФМ-структуры [28], что как раз характерно для структуры H .

В фазе $G-CO$ все соседние спины ориентированы антипараллельно друг другу, e_g -зоны узкие и РЗ весьма значительное. При бесконечно большом хундовском взаимодействии в приближении ближайших соседей перескока электронов нет вообще, эффект ЯТ становится локальным и ОП в отсутствие ангармонизма вырожден. Возникает состояние ионного диэлектрика с полным РЗ, однако порядок в расположении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в отсутствие межйонного кулоновского взаимодействия тоже вырожден.

На рис. 5 представлена также энергия CE -фазы, рассчитанная без учета зависимости ЯТ-расщепления от заселенности (CE'). РЗ, а с ним и ЯТ-расщепление на „мостовых“ ионах в этом случае столь незначительны, что отнюдь не дает преимуществ этой фазе даже по сравнению с состояниями с однородным распределением заряда.

3.5. Наиболее полное представление об иерархии фаз при половинном легировании дает фазовая диаграмма в координатах $J_{AF}-\Delta_{JT}$, рассчитанная при $J_H = 2.5t$ (рис. 6). Преобладание ФМ-фазы в области слабого эффекта ЯТ — вполне ожидаемый результат, подтверждающийся расчетами, произведенными и другими методами [13,29]. Необычным является чередование фаз с ростом расщепления при малых значениях интеграла межйонного обмена, $J_{AF} \cong 0$. При $\Delta_{JT} > 1.2t$ основным состоянием становится ферримагнитная фаза H , являющаяся в этой области ЯТ „зонным“ диэлектриком. Для нее РЗ дает выигрыш в энергии e_g -электронов, превосходящий проигрыш по DE из-за антипараллельности одного из локальных спинов. При $\Delta_{JT} > 1.8t$ фаза H замещается АФ-фазой $G-CO$, наименее выгодной с точки зрения „магнитного“ DE, но обладающей еще большим РЗ, чем фаза H . Таким образом, благодаря ЯТ-усилению РЗ становится существенным фактором, определяющим магнитную структуру.

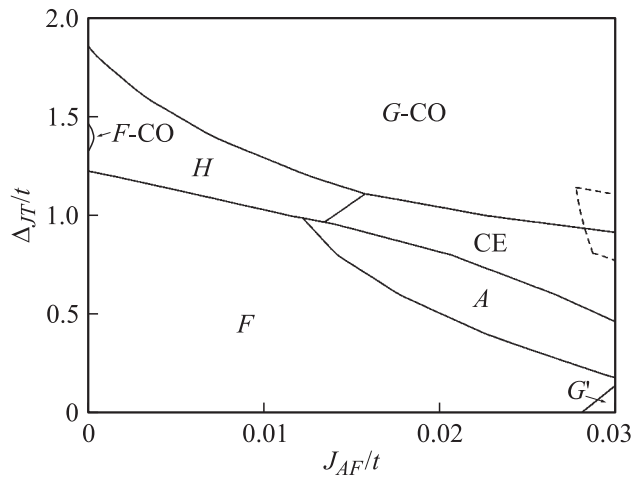


Рис. 6. Фазовая диаграмма в координатах J_{AF} — Δ_{JT} , рассчитанная при $J_H = 2.5t$. F - CO (G - CO) — ферромагнитная (антиферромагнитная неслеевского типа) структура с зигзагообразным орбитальным порядком, как в фазе CE . Все фазы описаны в тексте. Штриховая линия ограничивает область существования фазы CE в приближении бесконечно большого хундовского взаимодействия.

В работе [12] из 2D кластерных расчетов в приближении $J_H \rightarrow \infty$ в области $J_{AF} \cong 0$ и значительного эффекта ЯТ была получена диэлектрическая ФМ-структура с зигзагообразным ОП, в который также происходит РЗ. Произведенный нами расчет показал, что полная энергия такой структуры при $J_{AF} > 1.2t$ действительно ниже, чем у обычной ФМ-структуры, но выше, чем у фазы H . В результате ее проявление ограничено лишь небольшой областью (F - CO) вблизи $\Delta_{JT} \cong 1.4t$, $J_{AF} \cong 0$. Необычность этой фазы проявляется при ее сравнении с рассчитанным выше случаем орбитального зигзага в вырожденной магнитной структуре (сечение диаграммы рис. 3 при $J_H = 0$), являющейся металлической при любых значениях ЯТ-расщепления. Введение конечного хундовского взаимодействия приводит к снятию спинового вырождения e_g -зон (включается механизм DE). Однако для ФМ-структуры это не приводит к появлению дополнительной пространственной анизотропии эффективных интегралов перескока. Тем не менее эффект ЯТ в этом случае уже способен открыть запрещенную зону. Это указывает на реальную возможность возникновения ФМ-диэлектрического состояния с РЗ.

ФМ-структура с РЗ действительно наблюдалась с помощью электронной микроскопии в качестве одной из компонент макроскопически неоднородного состояния в поликристалле $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ при температуре $T < 100$ K [30].

Для малых значений Δ_{JT} металлическое ФМ-состояние простирается вплоть до $J_{AF} = 0.028t$, после чего возникает скашивание магнитных моментов (как следствие конкуренции ФМ DE и АФ-межионного обмена) с образованием однородной когерентной смеси $F + G$

(фаза G'). Такое скошенное состояние, как правило, неустойчиво относительно фазового разделения [15].

В целом фазовая структура диаграммы определяется двумя основными тенденциями. Во-первых, с ростом ЯТ-расщепления фазы с однородным распределением заряда (F , A , G'), существующие главным образом в области слабого эффекта ЯТ, в области сильного эффекта ЯТ замещаются фазами с РЗ (F - CO , H , CE , G - CD). Во-вторых, чередование фаз с ростом меж-ионного обменного интеграла обусловлено различным вкладом магнитной энергии. Так, для ФМ- и A -структуры (в порядке убывания вклада) он положительный, для структуры H отсутствует, а для CE - и G -структуры (в порядке возрастания вклада) отрицательный.

В результате фаза CE стабилизируется в качестве основного состояния лишь при одновременном действии эффекта ЯТ, дающего выигрыш у ФМ- и A -фазы за счет РЗ, и меж-ионного обмена, дающего выигрыш у фазы H по магнитной энергии. При еще больших значениях Δ_{JT} и J_{AF} основным состоянием становится фаза G - CD . Переход в нее происходит скачком, с преодолением потенциального барьера, без промежуточной скошенной фазы (CE' в работе [13]).

Чтобы оценить эффект конечного хундовского взаимодействия, был произведен расчет области стабилизации фазы CE в пределе $J_H \rightarrow \infty$. В этом приближении фаза CE локализуется в области значений меж-ионного обмена, лежащей за пределами реальных значений J_{AF} (область, ограниченная штриховой линией на рис. 6). Это наблюдение согласуется с результатами кластерных расчетов, также выполненных в приближении бесконечного J_H , хотя и без учета фазы H [13]. Таким образом, конечный характер хундовского взаимодействия существенно способствует появлению фазы CE в области реальных значений меж-ионного обмена.

4. Заключение

На основе ЯТ DE-модели проведены самосогласованные зонные расчеты магнитного, орбитального и зарядового упорядочения манганитов при половинном легировании типа $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ с шестнадцатью ионами марганца в элементарной ячейке для реальных значений хундовского обмена в широкой области значений ЯТ-расщепления и меж-ионного обмена. Эффект ЯТ в сочетании с анизотропией интегралов перескока снимает орбитальное вырождение и устанавливает ОП, тип которого связан с типом магнитной структуры. В определенной области модельных параметров возникают наблюдаемые в эксперименте фазы CE или A . Эффект ЯТ приводит также к неполному РЗ в структурах с различными орбитальными состояниями ионов марганца, в частности в фазе CE . Конечный характер хундовского взаимодействия способствует стабилизации фазы CE в области реальных значений меж-ионного

обмена. Наличие и ширина запрещенной зоны электронного спектра фазы СЕ зависят от соотношения между хундовским обменом и ЯТ-расщеплением. При этом в отличие от магнитной подсистемы орбитальная подсистема при действии лишь эффекта ЯТ не может породить диэлектрическое состояние.

На наш взгляд, сценарий возникновения фазы СЕ состоит в следующем. При наличии двойного обмена эффект ЯТ способствует возникновению структур с отличающимися орбитальными состояниями ионов Mn и щелью в их электронном спектре. При половинном легировании эти структуры являются диэлектриками. В них происходит разделение заряда, которое благодаря зависимости расщепления от заселенности ионов Mn сопровождается значительным понижением кинетической энергии. В этих условиях АФ-обмен в конкуренции с двойным обменом в определенной области ЯТ-расщепления и параметра гейзенберговского обмена стабилизирует зигзагообразную орбитальную и магнитную структуры, характерные для фазы СЕ. Таким образом, в основе образования фазы СЕ лежит комплекс взаимосвязанных механизмов, который инициируется половинным легированием.

В заключение отметим, что в экспериментах на манганитах при половинном легировании необходимо учитывать возможность появления ФМ-диэлектрического состояния с РЗ, а также магнитной структуры с ненасыщенной намагниченностью и с РЗ более сложного типа, чем в фазе СЕ.

Список литературы

- [1] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [2] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **53**, R 1689 (1996).
- [3] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Kuwahara, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).
- [4] J. Goodenough. *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [5] J. Herrero-Martín, J. García, G. Subías, J. Blasco, M.C. Sánchez, S. Stanesco. *Phys. Rev. B* **73**, 224 407 (2006).
- [6] I.V. Solovyev, K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2825 (1999).
- [7] J. van der Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).
- [8] S. Yunoki, T. Hotta, E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3714 (2000).
- [9] T Mizokawa, A. Fujimori. *Phys. Rev. B* **56**, R 493 (1997).
- [10] T. Hotta, A.L. Malvezzi, E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **62**, 9432 (2000).
- [11] S.Q. Shen. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5842 (2001).
- [12] H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poiblanc, S. Yunoki, E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **68**, 104 405 (2003).
- [13] Z. Popović, S. Satpathy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197 201 (2002).
- [14] M.J. Calderón, A.J. Millis, K.H. Ahn. *Phys. Rev. B* **68**, 100 401 (R) (2003).
- [15] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. *Phys. Rev. B* **67**, 014 409 (2003).
- [16] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. *Phys. Rev. B* **68**, 212 406 (2003).

- [17] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. *Phys. Rev. B* **71**, 094 414 (2005).
- [18] J. Herrero-Martín, J. García, G. Subías, J. Blasco, M.C. Sánchez. *Phys. Rev. B* **70**, 014 408 (2004).
- [19] K.H. Ahn, A.J. Millis. *Phys. Rev. B* **64**, 115 103 (2001).
- [20] E.E. Rodriguez, Th. Proffen, A. Llobet, J.J. Rhyne, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. B* **71**, 104 430 (2005).
- [21] S. Dong, S. Dai, X.Y. Yao, K.F. Wang, C. Zhu, J.-M. Liu. *Phys. Rev. B* **73**, 104 404 (2006).
- [22] С.М. Дунаевский. *ФТТ* **43**, 2166 (2001).
- [23] R.J. Goff, J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **70**, 140 404 (R) (2004).
- [24] D.I. Khomskii, K.I. Kugel. *Phys. Rev. B* **67**, 134 401 (2003).
- [25] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *ЖЭТФ* **64**, 1429 (1973).
- [26] I.V. Solovyev. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 177 201 (2003).
- [27] K.H. Kim, S. Lee, T.W. Noh, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167 204 (2002).
- [28] C. Yaicle, C. Frontera, J.L. Carcía-Muñoz, C. Martin, A. Maignan, G. André, F. Bourée, C. Ritter, I. Margiolaki. *Phys. Rev. B* **74**, 144 406 (2006).
- [29] O. Cépas, H.R. Krishnamurthy, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247 207 (2005).
- [30] J.C. Loudon, N.D. Mathur, P.A. Midgley. *Nature* **420**, 797 (2002).