

Орбитальный фазовый переход в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

В. С. Шахматов, Н. М. Плакида, Н. С. Тончев⁺

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

⁺Институт физики твердого тела БАН, 1784 София, Болгария

Поступила в редакцию 31 октября 2002 г.

Развита феноменологическая теория фазового перехода в манганите $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Показано, что этот фазовый переход является орбитальным фазовым переходом, а два обсуждаемых в литературе электронных состояния иона марганца возникают в результате двух различных типов конденсации одного и того же орбитального параметра порядка. Таким образом, ион марганца в манганите $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) может иметь одно или другое электронное состояние в зависимости от величин термодинамических параметров.

PACS: 64.70.Kb

В работе [1] были приведены новые структурные данные о фазовом переходе (ФП) в манганите $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ в состояние с зарядовым и орбитальным упорядочением. Экспериментальные результаты были интерпретированы как наблюдение упорядоченных поляронов Зенера в низкотемпературной фазе. Кроме того, был сделан вывод о том, что подобное электронное состояние иона марганца может быть основным состоянием в манганитах, в которых при уровне легирования $x = 0.5$ наблюдается ФП с зарядовым и орбитальным упорядочением. Это электронное состояние характеризуется тем, что ионы марганца в кристалле имеют одинаковую валентность, в отличие от состояния [2, 3], в котором происходит зарядовое разделение, а ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} пространственно упорядочены.

Заметим, что сложная взаимосвязь орбитальных и зарядовых упорядочений характерна для манганитов и при других уровнях легирования, см., например, [4, 5].

В настоящей работе на основе симметричного анализа построена феноменологическая теория Ландау ФП в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Показано, что этот ФП является орбитальным ФП, а два состояния [1] и [2, 3] являются двумя типами орбитального упорядочения одного орбитального параметра порядка (ПП) (для данного ПП возможны три типа орбитального упорядочения). Таким образом, орбитальные, а не зарядовые степени свободы являются “мягкими”, и их конденсация приводит к ФП.

ФП в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ происходит из кристаллической фазы с симметрией $Pnma(D_{2h}^{16})$ и связан с волновым вектором $\mathbf{k}_1 = (1/2, 0, 0)$ [1–3] (декартова система координат, принятая в данной работе, показана на рис.1). Согласно Ковалеву [6], ПП данного ФП

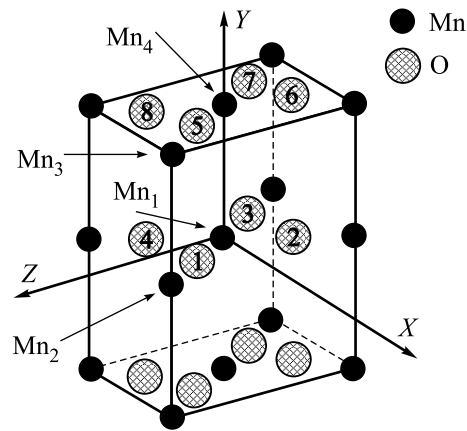


Рис.1. Структура подрешетки ионов марганца в кристаллической фазе $Pnma$. Стрелками показаны четыре неэквивалентных атома марганца в примитивной ячейке кристалла, а цифрами 1,...,8 обозначены неэквивалентные ионы кислорода, лежащие в плоскостях MnO_2

является двухкомпонентным и может иметь симметрию неприводимого представления (НП) τ_1 или τ_2 . Используя два инварианта, $I_1 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2$ и $I_2 = \varphi_1^2 \varphi_2^2$, разложение свободной энергии запишем в виде

$$F_1 = F_\varphi + F_{\varphi\psi} + F_\psi, \quad (1)$$

$$F_\varphi = \frac{1}{2}r(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) + \frac{1}{4}u(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)^2 + \frac{1}{2}v\varphi_1^2\varphi_2^2, \quad (2)$$

$$F_{\varphi\psi} = \beta_1(\varphi_1^2 - \varphi_2^2)\psi, F_\psi = \frac{1}{2}r_1\psi^2. \quad (3)$$

Здесь коэффициент $r = \alpha(T - T_c)$, T_c – затравочная температура ФП, α , r_1 , u , v , β_1 – феноменологические константы, которые не зависят от температуры;

$\{\varphi_1, \varphi_2\}$ – основной двухкомпонентный ПП с волновым вектором $\mathbf{k}_1 = (1/2, 0, 0)$, а ψ – вторичный ПП с волновым вектором $\mathbf{k}_2 = (0, 0, 0)$.

Отметим, что в разложении (2) мы ограничились слагаемыми четвертой степени по ПП, что достаточно для описания двух низкосимметричных фаз, $\varphi_i \neq 0, \varphi_j = 0$ и $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ (см., например, [7]). Для описания промежуточной фазы, $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq 0$, необходимо учитывать слагаемые до восьмой степени по ПП включительно. Полный симметричный анализ этого ФП будет сделан в отдельной работе. Кроме того, в (3) имеется еще одно инвариантное слагаемое $F_{\varphi\psi} = \beta'_1 \varphi_1 \varphi_2 \psi'$. Однако в орбитальных структурах, обсуждаемых в настоящей работе, ПП ψ' не реализуется.

Структура орбитального упорядочения орбиталей типа d_{z^2} иона Mn^{3+} в случае двух типов конденсации ПП, $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ и $\varphi_i \neq 0, \varphi_j = 0, \psi \neq 0$, показана на рис.2а и б, соответственно. При анализе предполагалось, что в фазе *Pnma* орбиталь типа d_{z^2} лежит

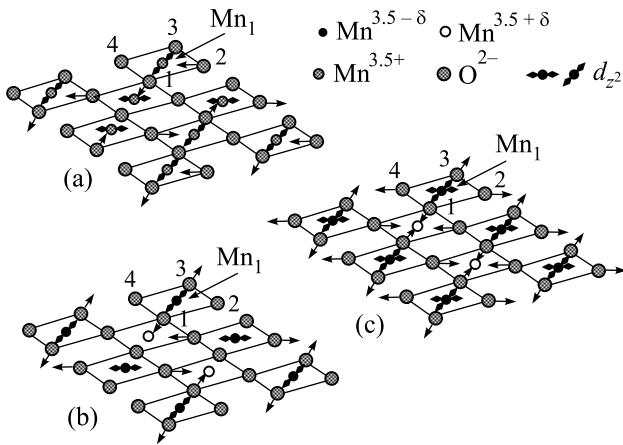


Рис.2. Орбитальное упорядочение орбиталей типа d_{z^2} в плоскости MnO_2 . Стрелками показаны смещения атомов кислорода. (а) – орбитальное упорядочение при конденсации ПП типа $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$; (б) – орбитальное упорядочение при конденсации двух ПП: $\varphi_1 \neq 0$ и $\psi \neq 0$; (с) – зарядовое упорядочение при конденсации одного вторичного ПП $\psi \neq 0$

в плоскости MnO_2 и имеет два возможных направления, вдоль $\text{O}_4\text{-Mn}_1\text{-O}_2$ или вдоль $\text{O}_1\text{-Mn}_1\text{-O}_3$ (см. рис.1). В случае симметрии ПП τ_1 направление орбитали в соседней плоскости MnO_2 (при смещении вдоль оси Y) не изменяется, а для τ_2 меняется.

Орбитальные ПП $\{\varphi_1, \varphi_2\}$, ψ имеют физический смысл вероятностей заполнения электроном орбитали типа d_{z^2} . При конденсации ПП типа $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ (см. рис.2а) вероятности заполнения орбитали типа d_{z^2} на всех ионах марганца одинаковы, что дает одинаковую валентность для ионов марганца.

В случае конденсации ПП типа $\varphi_1 \neq 0, \psi \neq 0$ (см. рис.2б,с) вероятности заполнения электроном орбитали d_{z^2} на разных ионах марганца различны. Это приводит к зарядовому разделению и пространственному упорядочению ионов $\text{Mn}^{3.5+\delta}$ и $\text{Mn}^{3.5-\delta}$ ($\delta > 0$).

Учитывая тот факт, что орбиталь типа d_{z^2} на ионе Mn^{3+} увеличивает длину связи $\text{O-Mn}^{3+}\text{-O}$ (см., например, работы Хомского и Кугеля [8,9]), на рис.2 стрелками показаны смещения ближайших атомов кислорода, которые следуют из построенной структуры орбитального упорядочения.

Таким образом, физической причиной орбитального ФП является суммарный выигрыш в свободной энергии за счет понижения электронной энергии при ориентационном упорядочении орбиталей типа d_{z^2} при некотором проигрыше в энергии из-за упругой деформации октаэдров MnO_6 .

Результаты симметричного анализа (см. рис.2) приведены для манганита с уровнем легирования $x = 0.5$. В этом случае электрон в высокосимметричной фазе *Pnma* занимает орбиталь d_{z^2} на ионе Mn с вероятностью $P = 50\%$ и средняя валентность ионов марганца равна $\text{Mn}^{3.5+}$. В низкосимметричной фазе $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ валентность ионов марганца остается прежней – $\text{Mn}^{3.5+}$, а в фазе $\varphi_i \neq 0, \varphi_j = 0$ происходит зарядовое разделение на ионы $\text{Mn}^{3.5+\delta}$ и $\text{Mn}^{3.5-\delta}$. (Особенности структур с зарядовым упорядочением в низкосимметричных фазах будут рассмотрены в отдельной работе.) В экспериментах [10,11] обсуждаемый орбитальный ФП в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ наблюдался при концентрациях $0.3 < x < 0.7$. Считается (см., например, [1]), что в области концентраций $0.3 < x < 0.5$ избыток электронов, по сравнению с уровнем легирования $x = 0.5$ (или их недостаток при $0.5 < x < 0.7$, хотя в этой области концентраций возможно появление страйповых орбитальных структур [4,9]), распределяется по кристаллу случайным образом и приводит только к дефектам орбитальной структуры, качественно не изменяя саму структуру. Наша модель орбитального упорядочения при $0.3 < x < 0.5$ дает другую картину: в данной области концентраций должны наблюдаться как минимум две фазы с разными орбитальными структурами (подробнее см. ниже).

Структуру орбитального упорядочения можно определить с помощью исследования резонансного рассеяния рентгеновских лучей [12]. Однако интерпретация результатов, полученных данным методом, не является однозначной [13]. В настоящее время основную информацию об орбитальном состоянии иона марганца получают из данных о точной струк-

туре октаэдра MnO_6 . В связи с этим ниже мы рассмотрим фоновые степени свободы.

На рис.3 стрелками показаны экспериментально наблюдаемые смещения атомов кислорода и марганца

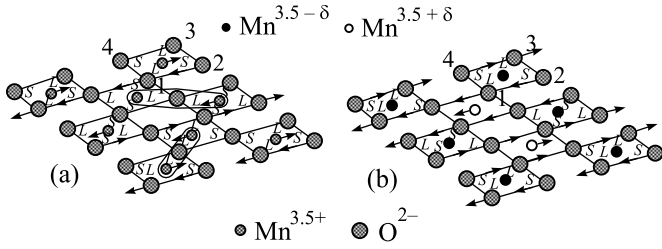


Рис.3. Смещения атомов кислорода и марганца в плоскости MnO_2 . Смещения атомов показаны стрелками. L и S – длинные и короткие длины связей Mn-O в октаэдре MnO_6 . (а) – смещения атомов в низкотемпературной фазе магнетита $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [1]. Выделенные фрагменты структуры, Mn-O-Mn , представляют собой полярны Зенера [1]. (б) – смещения атомов в низкотемпературных фазах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [2] и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [3]

ца, определенные из нейтронных дифракционных исследований [1–3]. Длинные связи Mn-O , обозначенные на рис.3 через L , указывают на направление орбитали типа d_{z^2} в октаэдре MnO_6 [8, 9]. Сравнивая рис.2а,б и рис.3а,б, видим, что построенные орбитальные структуры полностью согласуются с экспериментальными данными [1–3].

Для описания деформаций октаэдров MnO_6 введем фоновые ПП, которые взаимодействуют с основным орбитальным ПП. Такими ПП являются двухкомпонентный ян-теллеровский ПП $\{\eta_1, \eta_2\}$ с волновым вектором $\mathbf{k}_1=(1/2,0,0)$ и симметрией основного ПП и вторичный ПП ξ с волновым вектором $\mathbf{k}_2=(0,0,0)$. Разложение свободной энергии, учитывающее орбитальные и фоновые степени свободы, имеет вид

$$F = F_1 + F_{\varphi\eta} + F_\eta + F_{\varphi\xi} + F_\xi, \quad (4)$$

$$F_{\varphi\eta} = r_3(\varphi_1\eta_1 + \varphi_2\eta_2), F_\eta = \frac{1}{2}r'_3(\eta_1^2 + \eta_2^2), \quad (5)$$

$$F_{\varphi\xi} = \beta_2(\varphi_1^2 - \varphi_2^2)\xi, F_\xi = \frac{1}{2}r_2\xi^2. \quad (6)$$

Таким образом, полный набор сконденсированных орбитальных и фоновых ПП для двух обсуждаемых случаев, имеет вид

$$\varphi_1 \neq 0, \quad \psi \neq 0, \quad \eta_1 \neq 0, \quad \xi \neq 0, \quad \text{и} \quad (7)$$

$$\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0, \quad \eta_1 = \eta_2 \neq 0.$$

Отметим, что, аналогично (3), в (6) имеется дополнительное слагаемое, $F_{\varphi\xi'} = \beta'_2\varphi_1\varphi_2\xi'$, которое, в общем случае, необходимо учитывать. Однако для описания атомных смещений, показанных на рис.2 и 3, фоновый ПП ξ' можно не рассматривать.

Орбитальный ПП имеет волновой вектор $\mathbf{k}_1=(1/2,0,0)$ и симметрию НП τ_1 или τ_2 . Следовательно, из кристаллической фазы с симметрией $Pnma$ возможны шесть различных ФП:

$$Pnma(D_{2h}^{16}) - \tau_1 \rightarrow P2_1/m(C_{2h}^{2}), \quad (8)$$

$$Pmn2_1(C_{2v}^7), \quad Pm(C_s^1),$$

$$Pnma(D_{2h}^{16}) - \tau_2 \rightarrow P2_1/c(C_{2h}^5), \quad (9)$$

$$Pna2_1(C_{2v}^9), \quad Pc(C_s^2).$$

Низкосимметричные фазы в (8) и (9) расположены в порядке конденсации ПП, $\varphi_1 \neq 0$, $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ и $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq 0$, соответственно. В экспериментах [1–3] наблюдались фазы с симметрией $P2_1/m(C_{2h}^2)$, $Pmn2_1(C_{2v}^7)$ и $Pm(C_s^1)$, поэтому необходимо взять НП τ_1 . Ниже выписаны только те фоновые базисные векторы для НП τ_1 , которые необходимы для описания экспериментально наблюдаемых атомных смещений (см. рис.3).

Симметризованные базисные векторы атомных смещений, $E(i)$, для двумерного НП τ_1 запишем в виде

$$E(i) \equiv (e_1(i), e_2(i)). \quad (10)$$

Здесь единичные базисные векторы $e_1(i)$ и $e_2(i)$ определены в пространстве атомных смещений и связаны с фоновым ПП $\{\eta_1, \eta_2\}$.

Для атомов марганца базисные векторы $e_j(i)$ записываются в виде

$$\sqrt{2}e_1(1) = u_x(\text{Mn}_2) + u_x(\text{Mn}_3),$$

$$\sqrt{2}e_2(1) = -u_x(\text{Mn}_1) - u_x(\text{Mn}_4),$$

$$\sqrt{2}e_1(2) = u_y(\text{Mn}_2) - u_y(\text{Mn}_3),$$

$$\sqrt{2}e_2(2) = -u_y(\text{Mn}_1) + u_y(\text{Mn}_4), \quad (11)$$

$$\sqrt{2}e_1(3) = u_z(\text{Mn}_2) + u_z(\text{Mn}_3),$$

$$\sqrt{2}e_2(3) = u_z(\text{Mn}_1) + u_z(\text{Mn}_4),$$

где $u_x(Mn_i)$ – единичное смещение атома Mn_i в направлении x . Смещения атомов марганца, показанные на рис.3а и б, описываются функциями

$$[-e_1(3) - e_2(3)] \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n), \quad e_1(3) \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n), \quad (12)$$

соответственно. Здесь $\mathbf{R}_n \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $\{n_i\}$ – целые числа, \mathbf{a}_i – основные векторы трансляции для кристаллической фазы $Pnma$. Первая функция в (12) связана с конденсацией фононного ПП типа $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$, а вторая – с $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$.

Для атомов кислорода в плоскостях MnO_2 существует шесть базисных векторов $E(i)$. Ниже приводятся только те из них, которые описывают смещения в плоскости (x, z) :

$$\begin{aligned} 2e_1(4) &= u_x(O_1) - u_x(O_3) + u_x(O_5) - u_x(O_7), \\ 2e_2(4) &= -u_x(O_2) - u_x(O_4) - u_x(O_6) - u_x(O_8), \\ 2e_1(5) &= u_x(O_2) - u_x(O_4) + u_x(O_6) - u_x(O_8), \\ 2e_2(5) &= -u_x(O_1) - u_x(O_3) - u_x(O_5) - u_x(O_7), \\ 2e_1(6) &= u_z(O_1) - u_z(O_3) + u_z(O_5) - u_z(O_7), \\ 2e_2(6) &= u_z(O_2) + u_z(O_4) + u_z(O_6) + u_z(O_8), \\ 2e_1(7) &= u_z(O_2) - u_z(O_4) + u_z(O_6) - u_z(O_8), \\ 2e_2(7) &= u_z(O_1) + u_z(O_3) + u_z(O_5) + u_z(O_7). \end{aligned} \quad (13)$$

Смещения атомов кислорода, показанные на рис.3а и б, описываются следующими функциями:

$$\begin{aligned} \{\alpha_1[e_1(6) + e_2(6)] + \alpha_2[e_1(7) + e_2(7)]\} \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n), \\ [\alpha'_1 e_1(6) + \alpha'_2 e_1(7)] \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n), \end{aligned} \quad (14)$$

соответственно. Первая функция в (14) связана с конденсацией фононного ПП типа $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$, а вторая – с $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$. Все различные коэффициенты смешивания, $\{\alpha_i\}, \{\alpha'_i\}, \dots$, удовлетворяют условиям нормировки, $\sum_i \alpha_i^2 = 1, \sum_i \alpha_i'^2 = 1, \dots$

Смещения атомов марганца и кислорода, показанные на рис.3, описываются функциями (12) и (14) с волновым вектором $\mathbf{k}_1 = (1/2, 0, 0)$. Однако наш симметричный анализ показывает (см. (7)), что имеется вторичный фононный ПП ξ с волновым вектором $\mathbf{k}_2 = (0, 0, 0)$. Конденсация этого ПП приводит к дополнительным атомным смещениям. Базисные векторы для ПП ξ будем обозначать через $e(i)$. Для атомов

кислорода в плоскостях MnO_2 базисные векторы записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} 2\sqrt{2}e(1) &= u_x(O_1) + u_x(O_2) - u_x(O_3) - u_x(O_4) + \\ &+ u_x(O_5) + u_x(O_6) - u_x(O_7) - u_x(O_8), \\ 2\sqrt{2}e(2) &= u_z(O_1) - u_z(O_2) - u_z(O_3) + u_z(O_4) + \\ &+ u_z(O_5) - u_z(O_6) - u_z(O_7) + u_z(O_8). \end{aligned} \quad (15)$$

Смещения атомов кислорода, показанные на рис.2а, б и с, описываются функциями

$$\begin{aligned} \{\alpha_1[e_1(4) + e_2(4)] - \alpha_2[e_1(5) + e_2(5)] + \alpha_3[e_1(6) + \\ + e_2(6)] + \alpha_4[e_1(7) + e_2(7)]\} \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n), \\ \alpha''_1[\alpha_1 e_1(4) - \alpha_2 e_1(5) + \alpha_3 e_1(6) - \alpha_4 e_1(7)] \exp(-i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) + \\ + \alpha''_2[\alpha'_1 e(1) + \alpha'_2 e(2)] \exp(-i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}_n), \\ [\alpha_1 e(1) + \alpha_2 e(2)] \exp(-i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}_n) = \alpha_1 e(1) + \alpha_2 e(2), \end{aligned} \quad (16)$$

соответственно. Первая функция в (16) связана с конденсацией фононного ПП типа $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$, вторая функция в (16) – с $\eta_1 \neq 0, \xi \neq 0$, а третья – с $\xi \neq 0$.

Проведенный анализ показывает, что все атомные смещения, которые наблюдались в экспериментах [1–3], описываются в предложенной теории.

Сформулируем полученные результаты. На основе знания волнового вектора ФП, $\mathbf{k}_1 = (1/2, 0, 0)$, было построено разложение свободной энергии (1)–(3), которое описывает все ФП из кристаллической фазы с симметрией $Pnma$ (см. (8) и (9)). Из экспериментальных данных о группах симметрии низкотемпературных фаз (см. работы [1–3]), было выбрано НП τ_1 . Симметричный анализ показывает, что различные низкотемпературные фазы симметрии $P2_1/m(C_{2h}^2), Pmn2_1(C_{2v}^7)$ и $Pm(C_s^1)$ возникают в результате трех типов конденсации ПП, $\varphi_1 \neq 0, \varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ и $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq 0$, соответственно. Согласно экспериментальным данным [10, 11], ФП в манганите $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.3 < x < 0.7$) приводит к орбитальному и зарядовому упорядочениям. Следовательно, ПП данного ФП связан либо с орбитальными, либо с зарядовыми степенями свободы, причем орбитальные и зарядовые степени свободы могут взаимодействовать друг с другом. В работе [1] было обнаружено, что все ионы марганца в низкотемпературной фазе манганита $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ имеют одинаковую валентность. Этот факт указывает

на то, что ПП обсуждаемого ФП связан с орбитальными (орбиталь типа d_{z^2}), а не с зарядовыми степенями свободы. В нашей феноменологической теории ПП $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ описывает усредненную по кристаллу вероятность заполнения электроном орбитали типа d_{z^2} на ионе Mn^{3+} , причем все орбитали типа d_{z^2} лежат в плоскости MnO_2 и имеют в фазе $Pnma$ два возможных направления (см. рис.2). В рамках такой модели было показано, что ориентационное упорядочение орбиталей, в случае конденсации ПП типа $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$, приводит к одинаковой валентности ионов марганца в низкотемпературной фазе симметрии $Pmn2_1(C_{2v}^7)$ (см. рис.2а), а при конденсации ПП типа $\varphi_1 \neq 0$ – к зарядовому разделению (появлению ионов $Mn^{3.5+\delta}$ и $Mn^{3.5-\delta}$) и к орбитальной структуре, которая показана на рис.2б (симметрия низкотемпературной фазы – $P2_1/m(C_{2h}^2)$). Проведенный анализ атомных смещений также показывает, что все экспериментально наблюдаемые атомные смещения для двух электронных состояний марганца описываются в рамках предложенной феноменологической теории и соответствуют двум типам конденсации орбитального ПП, $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$ и $\varphi_i \neq 0, \varphi_j = 0$. Низкотемпературная фаза симметрии $P2_1/m(C_{2h}^2)$, с конденсацией ПП типа $\varphi_i \neq 0, \varphi_j = 0$, возникает при условиях $\tilde{v} > 0, \tilde{u} > 0$, а фаза симметрии $Pmn2_1(C_{2v}^7)$, с конденсацией ПП $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$, – при $\tilde{v} < 0, \tilde{u} + \tilde{v}/2 > 0$, где $\tilde{v} \equiv v + 4\beta_1^2/r_1 + 4\beta_2^2/r_2$ и $\tilde{u} \equiv u - 2\beta_1^2/r_1 - 2\beta_2^2/r_2$ (см. аналогичный анализ в [7]). Следовательно, знак феноменологической константы \tilde{v} определяет появление одной или другой фазы. В работе [1] было обнаружено, что реальная симметрия низкотемпературной фазы манганита $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3 - Pm(C_s^1)$. Наш анализ показывает, что это промежуточная фаза с конденсацией ПП типа $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq 0$, поэтому именно при концентрации $x \sim 0.4$ феноменологическая константа \tilde{v} меняет знак. Таким образом, фазовую диаграмму манганита $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.3 < x < 0.7$) [10,11] необходимо пересмотреть. Можно предположить, что при $x \sim 0.4$ манганит $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ находится в промежуточной фазе $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq 0$ [1], а в областях

$0.3 < x < 0.4$ и $x > 0.4$ должны наблюдаться две различные орбитальные структуры, которые показаны на рис.2. Для построения микроскопической теории орбитального и зарядового упорядочений можно использовать двухорбитальную модель двойного обмена (см., например, [14]).

Авторы выражают благодарность А. М. Балагурову и В. Ю. Помякушину за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках проектов INTAS # 01-2008, Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-16864 и # 01-F-23.

1. A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 097205-1 (2002).
2. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. **B55**, 3015 (1997).
3. Z. Jirak, F. Damay, M. Hervieu et al., Phys. Rev. **B61**, 1181 (2000).
4. S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
5. M. V. Lobanov, A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin et al., Phys. Rev. **B61**, 8941 (2000).
6. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
7. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы*, М.: Наука, 1984.
8. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
9. D. I. Khomskii and K. I. Kugel, Europhys. Lett. **55**, 208 (2001); cond-mat/0112340 (2001).
10. Z. Jirak, S. Krupica, Z. Simsa et al., J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
11. M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, J. P. Hill et al., Phys. Rev. **B64**, 195133-1 (2001).
12. Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
13. J. Garcia, M. C. Sanchez, J. Blasco et al., J. Phys. Condens. Matter **13**, 3243 (2001).
14. G. Jackeli, N. B. Perkins, and N. M. Plakida, Phys. Rev. **B62**, 372 (2000).