

УДК 539:548.12

МУЛЬТИПОРЯДОК И СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ LiRh_2O_4

© 2023 г. М. В. Таланов^{1, *}, В. Б. Широков², В. М. Таланов³, М. С. Аулов³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук”,
Ростов-на-Дону, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова”,
Новочеркасск, Россия

*E-mail: mvtalanov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Приведены результаты теоретико-группового анализа фазовых переходов в LiRh_2O_4 . Найдено, что критическим неприводимым представлением, индуцирующим фазовые переходы и мультипорядок в этом веществе, является восьмимерное представление $k_{11}\tau_5(\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2(X_4)$. Показано, что мультипорядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития связаны со смещениями атомов кислорода, наклонами октаэдров $[\text{RhO}]_6$ и упорядочением t_{2g} -орбиталей родия.

DOI: 10.31857/S0367676523702162, EDN: HSGGEN

ВВЕДЕНИЕ

В сложных оксидах состава AB_2O_4 , имеющих структуру нормальной шпинели, В-катионы образуют пироклорную подрешетку, представляющую трехмерную сеть тетраэдров $(B_4)_\infty$. Если в вершинах этих тетраэдров находятся антиферромагнитно взаимодействующие спины, то такая подрешетка является геометрически фрустрированной. Известно, что фрустрация подавляет дальнее магнитное упорядочение спинов, приводя, в частности, к спин-жидкому состоянию [1]. Подобно спиновой фрустрации возможна также зарядовая фрустрация. Она возникает в том случае, если в вершинах В-тетраэдров находятся катионы со смешанной валентностью. Классическим примером вещества с зарядовой фрустрацией является магнетит, В-подрешетка которого при обычных условиях содержит неупорядоченную смесь ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . При температуре Вервея (около 120 К) происходит зарядовое упорядочение ионов железа, сопровождаемое образованием экзотических низкотемпературных орбитальных “молекул” — так называемых “тримеронов” (структурно-выделенных линейных единиц, содержащих три катиона железа) [2, 3]. Нетривиальное зарядовое упорядочение в форме орбитальных “молекул” открыто и в других шпинелях, содержа-

щих катионы переходных элементов со смешанной валентностью. Орбитальными “молекулами” являются октамеры в CuIr_2S_4 [4, 5], гептамеры [6, 7] или тримеры [8] в AlV_2O_4 . В LiV_2O_4 нет зарядового упорядочения разновалентных катионов V^{3+} и V^{4+} , однако при температурах ниже 1 К существует тяжелое фермионное основное состояние [9]. Это экзотическое состояние является, как предполагается, зарядовым аналогом квантовой спиновой жидкости [10]. Под давлением и в LiV_2O_4 происходит зарядовое упорядочение [10].

Одним из соединений, вызывающих научный интерес, является LiRh_2O_4 , в котором атомы родия находятся в двухвалентных низкоспиновых состояниях: Rh^{3+} ($S = 0$; $4d^6$) и Rh^{4+} ($S = 1/2$; $4d^5$) [9–12]. Важно также отметить, что Rh-содержащие шпинели (CuRh_2S_4 , CuRh_2Se_4) являются сверхпроводниками. В родоните лития происходят два структурных фазовых перехода при температурах 230 К и 170 К. Кубическая нормальная шпинель (пр. группа $Fd\bar{3}m$), с катионами родия, беспорядочно распределенными в октаэдрических $16d$ позициях Уайкоффа, и катионами лития, распределенными в тетраэдрических $8a$ позициях Уайкоффа, сначала тетрагонально искажается (при 230 К), а затем, при дальнейшем понижении температуры, искажается с образованием орто-

ромбической фазы (при 170 К). Между 230 и 170 К LiRh_2O_4 существует тетрагональная фаза, структура которой описывается пространственной группой $I4_1/amd$ [9]. При 230 К удельное электрическое сопротивление и магнитная восприимчивость претерпевают аномалии, свидетельствующие о фазовом переходе второго рода [9]. В интервале 230–170 К родонит лития находится в металлическом состоянии. Ниже 170 К это вещество испытывает резкий скачок электрического сопротивления, связанный с упорядочением зарядов и переходом “металл–изолятор”. Структурное исследование, использующее синхротронную рентгеновскую дифракцию, показало, что зарядово-упорядоченное состояние Rh^{3+} и Rh^{4+} реализуется в низко температурной орторомбической фазе в форме орбитальных “молекул” – димеров [10]. Ранее такое предположение было высказано на основе NAXPES-измерений [11] и PDF-анализа [12]. Температурная независимость магнитной восприимчивости в этой непроводящей фазе свидетельствует об образовании спин-синглетного состояния. Структура орторомбической фазы LiRh_2O_4 описывается пространственной группой $A2_122$ [10], однако строение этой фазы, как и тетрагональной фазы, изучено недостаточно.

Целью данной работы является исследование мультипорядка и структурного механизма образования тетрагональной фазы родонита лития из кубической шпинели.

МУЛЬТИПОРЯДОК В LiRh_2O_4

Согласно гипотезе Л.Д. Ландау, каждое фазовое превращение связано с одним критическим неприводимым представлением (НП) [13]. Опираясь на результаты теоретико-группового анализа фазовых переходов в кристаллах с пространственной симметрией $Fd\bar{3}m$ [14–17], можно заключить, что критическим НП, индуцирующим фазовый переход в тетрагональную фазу LiRh_2O_4 , является НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+)^1$. Данное НП генерирует однопараметрическую тетрагональную фазу с пространственной группой $I4_1/amd$ и двухпараметрическую орторомбическую фазу с пространственной группой $Fddd$. Орторомбическую фазу с симметрией $A2_122$ в кристаллах с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ могут генерировать следующие НП: $k_{10}\tau_1 (X_3)$, $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$ (две фазы), $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$, $k_8\tau_1 (W_1)$ и $k_8\tau_2 (W_2)$. Первое и второе из этих представлений приводят

к образованию структуры с учетверенным объемом примитивной ячейки орторомбической фазы, второе (для другой фазы) и третье – к удвоению, а два представления волнового вектора k_8 – к увеличению объема примитивной ячейки в 16 раз. При едином рассмотрении одновременное образование двух низкосимметричных фаз (тетрагональной и орторомбической) из структуры шпинели может быть индуцировано восьмимерными критическими НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$ и $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$, приводящим к удвоению объема примитивной ячейки, что соответствует экспериментальным данным [9]. Теоретико-групповой анализ показывает, что структуры этих фаз ничем не отличаются друг от друга. Анализ вынужденных (вторичных) параметров порядка дает абсолютно одинаковые наборы позиций Уайкоффа для орторомбической фазы как для НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$, так и для НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$. Экспериментально определенная структура [9] полностью согласуется с расчетной. В качестве критического параметра порядка (ПП) может участвовать наряду с $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+)$ либо $k_{10}\tau_1 (X_3)$, либо $k_{10}\tau_2 (X_4)$. Если мы выберем, например, $k_{10}\tau_2 (X_4)$ в качестве компонента ПП, то $k_{10}\tau_1 (X_3)$ появится как компонент вторичного ПП. И, наоборот, при выборе $k_{10}\tau_1 (X_3)$ в качестве компонента ПП, то $k_{10}\tau_2 (X_4)$ появится как компонент вторичного ПП. Подобная ситуация была обнаружена нами при теоретико-групповом исследовании низкосимметричных модификаций упорядоченных перовскитов [20] и пироксенов [21], и является демонстрацией принципа вариативности. Согласно этому принципу, структура низкосимметричной фазы не зависит от теоретико-группового пути понижения симметрии по дереву “группа-подгруппа” [20]. То есть возможны ситуации при которых выбор критического неприводимого НП из состава полного конденсата параметров порядка является не уникальным. В дальнейшем для определенности будем считать критическим НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$.

Обсудим подробнее образование тетрагональной $I4_1/amd$ -фазы. Она имеет две изосимметричные разновидности, которые отличаются знаком параметра порядка η и степенью тетрагональности (c/a) (одна из этих фаз тетрагонально удлиненная с $c/a > 1$, а другая – тетрагонально укороченная с $c/a < 1$). У родонита лития тетрагональная фаза имеет степень тетрагональности $c/a > 1$ [9].

Критическое НП входит в состав механического представления на позициях Уайкоффа 32e. Эту позицию в структуре шпинели занимает кислород. Кроме того, это критическое НП входит в состав представления, описывающего наклоны

¹ Для обозначения неприводимых представлений используется система Ковалева (указывается волновой вектор и номер неприводимого представления) [18], а в скобках указано обозначение НП по Миллеру и Лаву [19].

октаэдров [16], а также в состав орбитального представления структуры шпинели на позициях Уайкоффа $16d$ [8]. Таким образом, мультипорядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития связаны со структурными и орбитальными степенями свободы, а именно: со смещениями атомов кислорода, наклонами октаэдров $[RhO]_6$ и упорядочиванием d -орбиталей родия. В табл. 1 приведен теоретический вывод атомной структуры тетрагональной фазы из структуры кубической шпинели.

Параметр кубической элементарной ячейки шпинели $a_{\text{шп.}}$ определяет параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы a_T и c_T следующим образом: $a_T = a_{\text{шп.}} \cdot \sqrt{2}/2$ и $c_T = a_{\text{шп.}}$. Координаты атомов в структурах кубической и тетрагональных фаз связаны уравнением:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z_K \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Отметим, что пространственная группа $I4_1/amd$ является максимальной неизоморфной подгруппой группы $Fd\bar{3}m$, и образование сегнетоэластических доменов, в том числе и их двойникование, являются результатом фазового перехода. Согласно концепции Айзу [22] соответствующие сегнетоластики относятся к типу $m\bar{3}mF4/mmm$, где знак F означает ферроик; он в формуле разделяет родительскую точечную группу ($m\bar{3}m$) от производной точечной группы ($4/mmm$). Так как точечные группы $m\bar{3}m$ и $4/mmm$ имеют соответственно порядки 48 и 16, то возможно три ориентационных состояния (домена) тетрагональной фазы.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd$

Базисные функции критического НП представляют собой смещения атомов кислорода d . Направление смещений возможно в двух направлениях, определяемых знаком d . При этом образуются изосимметричные структуры, отличающиеся степенью тетрагональности. Такие структуры являются не только изосимметричными, но и антиизоструктурными [23]. Образование тетрагональных фаз не сопряженно с расслоением позиций Уайкоффа исходной структуры шпинели на две и более позиций Уайкоффа. Это означает, что в тетрагональной фазе не происходит зарядового упорядочивания катионов родия с формальными степенями окисления $3+$ и $4+$; в структурах тетрагональной модификации катионы родия, как и в структуре исходной шпинели, находятся в неупорядоченном зарядовом состоянии. Расчет пока-

зывает, что в тетрагональной фазе тетраэдрические A -катионы и октаэдрические B -катионы находятся в неэквивалентных позициях $4a$ и $8d$, а анионы занимают дивариантную позицию $16h$.

Смещение атомов кислорода приводит к изменению в тетрагональной фазе межатомных расстояний. Теоретический анализ показывает, что в искаженном октаэдре имеются два неравных друг другу межатомных расстояния “катион–анион” и шесть неэквивалентных расстояний “анион–анион” (рис. 1). Все тетраэдры в структуре шпинели изолированы, не связаны друг с другом. С октаэдрами они имеют только общие вершины. Смещения анионов в тетраэдре изменяют расстояния ($A-X$), но все они остаются равными друг другу, изменяются только углы $X-A-X$, отклоняясь от идеальной величины (109.47°). Как следствие, симметрия позиции понижается: тетраэдрическая симметрия понижается до симметрии тетрагонального бисфеноида ($\bar{4}2m$). В соответствии с теоретическим прогнозом [16] в тетрагональной фазе искаженные октаэдры наклонены (рис. 1д и 1ж). Поэтому ориентация искаженных октаэдров в структуре не образует порядок “ферро”-типа (подобно ориентации магнитных моментов в ферромагнетике), а скорее напоминает упорядочение молекул в нематическом жидком кристалле (см., например, рис. 1.1.1. в [24]) (рис. 1д, 1ж). Необходимо отметить и отличие: нематический жидкий кристалл характеризуется ориентационным порядком, но не имеет дальнего трансляционного порядка. В тетрагональных фазах “нематичность” имеет дальний трансляционный характер и ориентирована по направлениям общих ребер соседних искаженных октаэдров.

Одной из особенностей образования тетрагональных фаз является “стремление” структуры сохранить первоначальную симметрию. На рис. 2 показан кооперативный характер тетрагонального искажения структуры шпинели, из которого видно, что вокруг тетрагонально удлинненных октаэдров располагаются тетрагонально укороченные октаэдры. Структура “как бы компенсирует” тетрагональное искажение, “стремясь” сохранить исходную кубическую симметрию. Отметим, что данный компенсационный принцип существенно отличается от известного в кристаллофизике принципа сохранения симметрии, фиксирующего “стремление” системы к сохранению исходной симметрии структуры вещества, претерпевающего фазовое превращение, за счет различно ориентированных доменов низкосимметричной фазы [25]. В рассмотренном механизме образования тетрагональной фазы это “стремление” к сохранению симметрии происходит на структурном уровне одного домена.

Таблица 1. Структурный механизм формирования $I4_1/amd$ -фазы $LiRh_2O_4$

Номера анионов	1	2	3	4	5	6	7	8
Координаты анионов	u , u , u	u , $1/2-u$, $1/2-u$	$1/4-u$, $1/4-u$, $1/4-u$	$1/4-u$, $1/4+u$, $1/4-u$	$-u$, u , $-u$	$-u$, $-u$, u	$1/4+u$, $1/4-u$, $1/4+u$	$1/4+u$, $1/4+u$, $1/4-u$
Смещения анионов при образовании тетрагональной фазы	d_1 d_1 $-d_2$	d_1 $-d_1$ d_2	$-d_1$ $-d_1$ d_2	$-d_1$ d_1 $-d_2$	$-d_1$ d_1 d_2	$-d_1$ $-d_1$ $-d_2$	d_1 $-d_1$ $-d_2$	d_1 d_1 d_2
Координаты анионов в тетрагональной фазе в базисе кубической ячейки	$u+d_1$ $u+d_1$ $u-d_2$	$u+d_1$ $1/2-u-d_1$ $1/2-u+d_2$	$1/4-u-d_1$ $1/4-u-d_1$ $1/4-u+d_2$	$1/4-u-d_1$ $1/4+u+d_1$ $1/4+u-d_2$	$-u-d_1$ $u+d_1$ $-u+d_2$	$-u-d_1$ $-u-d_1$ $u-d_2$	$1/4+u+d_1$ $1/4-u-d_1$ $1/4+u-d_2$	$1/4+u+d_1$ $1/4+u+d_1$ $1/4-u+d_2$
Координаты анионов в тетрагонально фазе в базисе тетрагональной ячейки	0 $2u+2d_1$ $u-d_2$	$-1/2+2u+2d_1$ $1/2$ $1/2-u+d_2$	0 $1/2-2u-2d_1$ $1/4-u+d_2$	$1/2-2u-2d_1$ $1/2$ $1/4+u-d_2$	$-2u-2d_1$ 0 $-u+d_2$	0 $-2u-2d_1$ $u-d_2$	$2u+2d_1$ $1/2$ $1/4+u-d_2$	0 $1/2+2u+2d_1$ $1/4-u+d_2$
Координаты анионов в тетрагональной фазе	0 $-y$, z	$-1/2-y$, $1/2$ $1/2-z$	0 $1/2+y$ $1/4-z$	$1/2+y$ $1/2$ $1/4+z$	y 0 $-z$	0 y x	$-y$ $1/2$ $1/4+z$	0 $1/2-y$, $1/4-z$

Примечание: $y = -2u - 2d_1$; $z = u - d_2$. Трансляции $(0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 1/2)$.

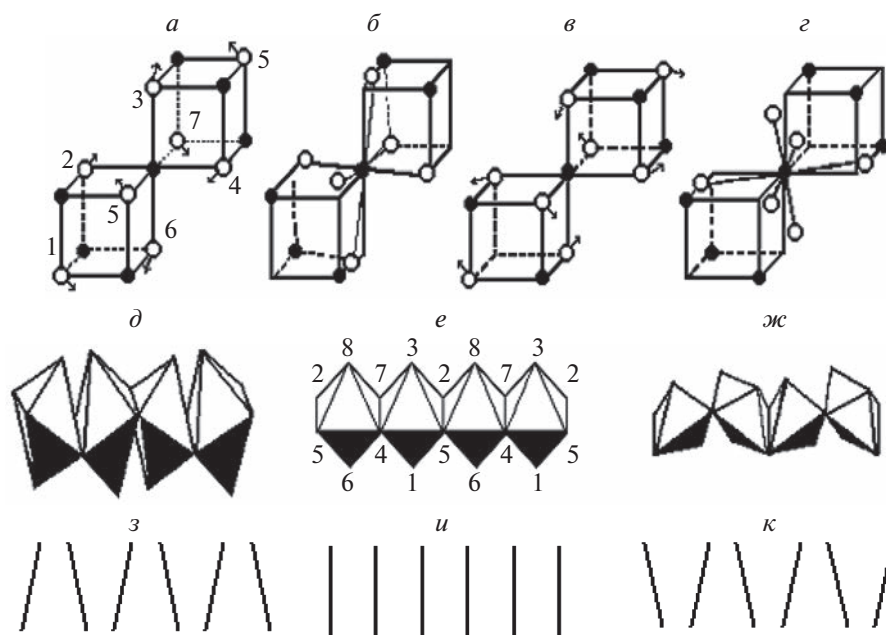


Рис. 1. Смещения анионов в октаэдрах BX_6 (*a, в*) при образовании тетрагонально удлинённой ($c/a > 1$) фазы (*б, д*) и тетрагонально укороченной ($c/a < 1$) фаз (*з, ж*). Цепочки соседних октаэдров в структурах идеальной (*е, и*) и тетрагонально искажённых (*д, ж*) шпинелей: фаза $c/a > 1$ (*д*) и фаза $c/a < 1$ (*ж*). Ориентации длинных осей искажённых октаэдров, образующих одномерный “нематичный” характер строения тетрагональных фаз (*з, к*). Нумерация атомов кислорода (*a, e*) соответствует нумерации кислородных атомов в табл. 1.

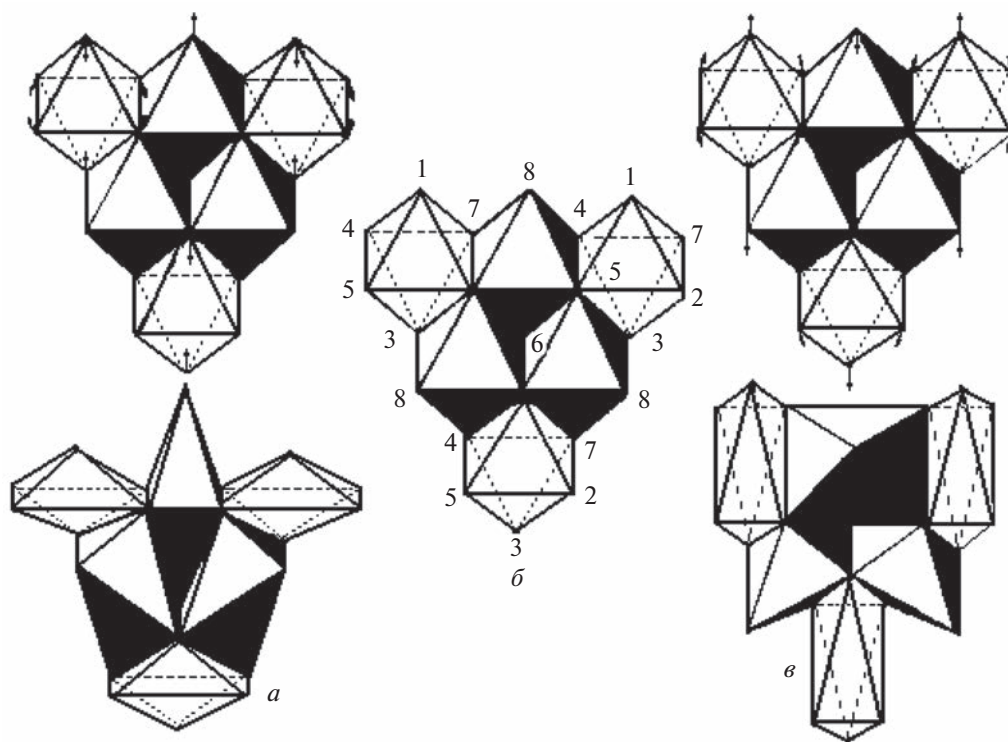


Рис. 2. Кооперативный характер тетрагонального искажения структуры шпинели: *a)* $c/a > 1$, *б)* $c/a = 1$, *в)* $c/a < 1$. Нумерация атомов кислорода соответствует нумерации кислородных атомов в табл. 1. Искажения октаэдров искусственно гипертрофированы (для понимания характера искажений).

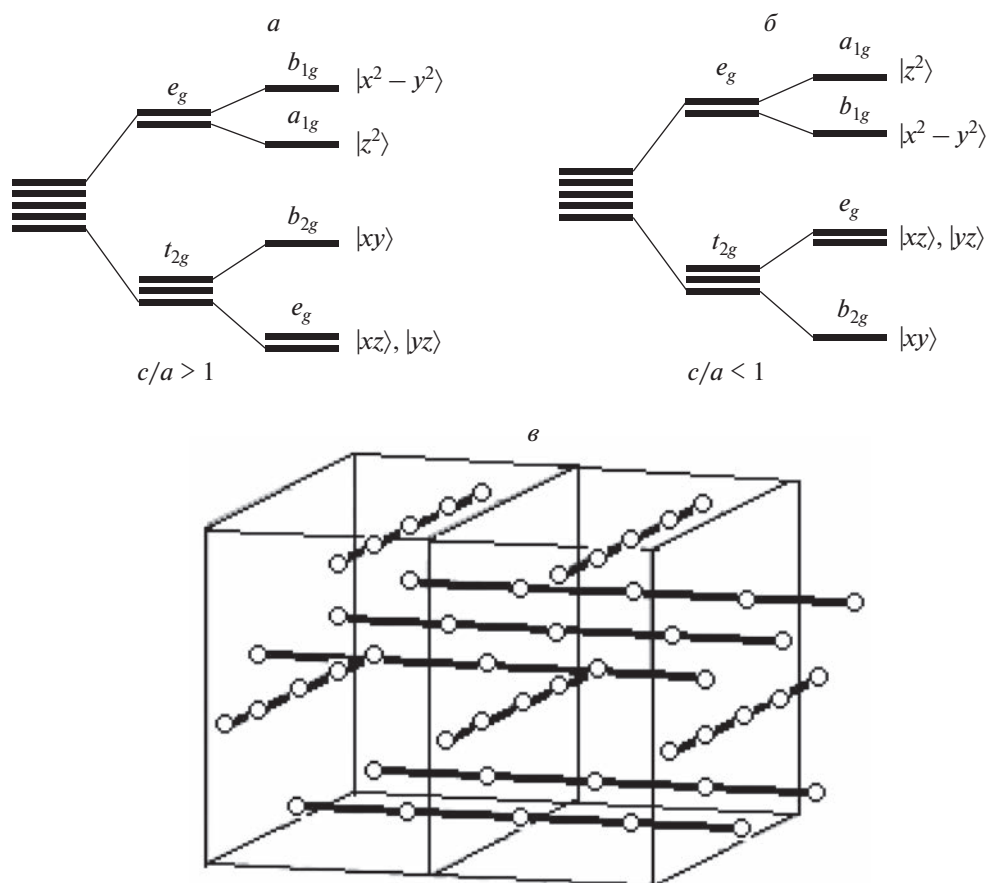


Рис. 3. Орбитальная структура LiRh_2O_4 . Расщепление энергетических уровней переходного металла в кубической (октаэдрическое поле зарядов лигандов) и тетрагональной фазах (для разных степеней тетрагональности) (а, б). Перекрывающиеся орбитали d_{yz} и d_{xz} образуют взаимно перпендикулярные цепочки (в).

ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ

В процессе фазового перехода вместе со смещениями атомов кислорода происходит упорядочение d -орбиталей атома родия. В кубической фазе, как известно, пятикратно вырожденные уровни энергии d -электронов в октаэдрическом электростатическом поле расщепляются на низкоэнергетический трехкратно вырожденный уровень энергии t_{2g} и высокоэнергетический дважды вырожденный уровень энергии e_g . При образовании тетрагональной фазы происходит дальнейшее снятие вырождения энергетических уровней: уровень t_{2g} расщепляется на дублет и синглет. Дважды вырожденному уровню энергии соответствуют электроны, находящиеся на орбиталях d_{yz} , d_{xz} , а синглету — электроны d_{xy} (рис. 3а и 3б). С помощью орбитальных базисных функций построена орбитальная структура тетрагональной фазы LiRh_2O_4 , показанная на рис. 3в. В образовании орбитальной тетрагональной структуры не принимают участие электроны, находящиеся на орбиталях d_{xy} . Перекрывание d_{yz} и d_{xz} — орбиталей

приводит к образованию “балок”, располагающихся по направлениям $[100]$ и $[010]$, скрепляющих структуру как единое целое по этим двум направлениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критическим НП, описывающим структурные превращения в LiRh_2O_4 в тетрагональную $I4_1/amd$ -фазу, является восьмимерное представление $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$. Структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития состоит в смещениях атомов кислорода, наклонах октаэдров и упорядочения t_{2g} -орбиталей родия. Базисные функции критического НП, построенные на смещениях атомов кислорода и упорядочении d -орбиталей родия, позволили теоретически вывести структуры изосимметричных тетрагональных фаз. Установлены следующие структурные особенности тетрагональной фазы. Все четыре межатомные расстояния “тетраэдрический катион-анион” (в анализируемом случае расстояния $\text{Li}-\text{O}$) остаются равными при

смещениях атомов кислорода, изменяются только углы O—Li—O. Тетрагональное удлинение октаэдра приводит к тетрагональному укорочению окружающих октаэдров и, наоборот, укорочение октаэдра приводит к тетрагональному удлинению окружающих октаэдров. Образование искаженных октаэдров сопровождается их наклонами. Поэтому устанавливающийся порядок в расположении искаженных октаэдров не является порядком “ферро”-типа, а подобен упорядочению молекул в нематических жидких кристаллах. Своеобразная “нематичность” в ориентации искаженных октаэдров — существенная особенность структурного механизма образования тетрагональной фазы LiRh_2O_4 .

Поскольку при образовании структуры тетрагональной модификации не происходит расслоения $16d$ позиции Уайкоффа исходной кубической шпинели, то никакого зарядового упорядочения ионов родия в структуре тетрагональной фазы нет. Образование тетрагональной фазы происходит за счет перекрытия d_{yz} и d_{xz} -орбиталей.

По НП $k_{11}\tau_5$ (Γ_3^+) преобразуются компоненты тензора однородных деформаций растяжения (сжатия). По этому представлению преобразуется двухкомпонентный ПП $\eta = (\eta_1, \eta_2)$: $\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})$, $\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{yy} - u_{xx})$, где u_{ij} — компоненты тензора однородных деформаций [19–22]. Поэтому фазовые переходы, индуцированные НП $k_{11}\tau_5$ (Γ_3^+), являются сегнетоэластическими. Собственным сегнетоэластиком является и тетрагональная фаза LiRh_2O_4 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canals B., Lacroix C.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 2933.
2. *Verwey E.J.W.* // Nature (London). 1939. V. 144. P. 327.
3. *Wright J.P., Attfield J.P., Radaelli P.G.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V.87. Art. No. 266401.
4. *Furubayashi T., Matsumoto T., Hagino T., Nagata S.* // Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 3333.
5. *Radaelli P.G., Horibe Y., Gutmann M.J. et al.* // Nature. 2002. V. 416. P. 155.
6. *Matsuno K.I., Katsufuji T., Shigeo Mori S. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2001. V. 70. P. 1456.
7. *Horibe Y., Shingu M., Kurushima K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 086406.
8. *Talanov M.V., Shirokov V.B., Avakyan L.A. et al.* // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 337.
9. *Kondo S., Johnston D.C., Swenson C.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3729.
10. *Shiomi M., Kojima K., Katayama N. et al.* // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. Art. No. L041103.
11. *Nakatsu Y., Sekiyama A., Imada S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. Art. No. 115120.
12. *Knox K.R., Abeykoon A.M.M., Zheng H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 174114.
13. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. Part 1. Oxford: Pergamon Press, 1980.
14. *Sakhnenko V.P., Talanov V.M., Chechin G.M.* // Fiz. Met. Metalloved. 1986. V. 62. P. 847.
15. *Talanov V.M., Shirokov V.B.* // Acta Cryst. A. 2014. V. 70. P. 49.
16. *Talanov V.M., Shirokov V.B.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 595.
17. *Talanov M.V., Talanov V.M.* // Ferroelectrics 2019. V. 543. P. 1.
18. *Kovalev O.V.* Representations of crystallographic space groups. Irreducible representations, induced representations and co-representations. Taylor and Francis Ltd., 1993.
19. *Miller S.C., Love W.F.* Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups. Boulder: Pruett Press, 1967.
20. *Talanov M.V.* // Acta Cryst. A. 2019. V. 75. P. 379.
21. *Talanov M.V., Talanov V.M.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 2706.
22. *Aizu K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 387.
23. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982.
24. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
25. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680с.

Multiorder and structural mechanism of the LiRh_2O_4 tetragonal phase formation

M. V. Talanov^{a, *}, V. B. Shirokov^b, V. M. Talanov^c, M. S. Aulov^c

^aSouthern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^bSouthern Science Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

^cPlatov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: mvtalanov@gmail.com

The results of the group-theoretical analysis of phase transitions in the LiRh_2O_4 are presented. It is found that the critical irreducible representation inducing phase transitions and multiorder in this substance is the eight-dimensional representation $k_{11}\tau_5 + k_{10}\tau_2$. It is shown that the multiorder and the structural mechanism of formation of the tetragonal phase of lithium rhodonite are related to the displacements of oxygen atoms, the tilts of the $[\text{RhO}]_6$ octahedra, and the ordering of the rhodium t_{2g} orbitals.