

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

АГЗАМОВА Полина Александровна

**Сверхтонкие взаимодействия
в оксидах $3d^1$ переходных металлов
со структурами перовскита и пироклора**

01.04.11 — физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
А.Е. Никифоров

Екатеринбург – 2017

Содержание

Введение	12
1 Литературный обзор	13
1.1 Кристаллическая структура RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	13
1.2 Орбитальная структура RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	22
1.3 Магнитная структура RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	29
1.4 О природе сверхтонких взаимодействий	33
1.5 Экспериментальные исследования сверхтонких полей в RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	38
1.5.1 Исследование титанатов методом ядерного магнитного резонанса	39
1.5.2 Исследование $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ методом ядерного магнитного резонанса	45
1.6 Теоретические исследования сверхтонких полей в LaTiO_3	47
1.7 Заключение к Главе 1	49
2 Первопринципный подход к исследованию сверхтонких взаимодействий	50
2.1 Методы	51
2.1.1 Метод Хартри-Фока	51
2.1.2 Теория функционала плотности	54
2.2 Учёт электронной корреляции	57
2.3 Кластерный подход и подход периодического кристалла к расчётам из первых принципов	60
2.4 Базисы	63
2.5 Методика численного эксперимента	66
2.6 Заключение к Главе 2	67
3 Сверхтонкие поля в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	68
3.1 Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V	68
3.2 Электрическое сверхтонкое взаимодействие на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	77
3.3 Модельный подход к расчёту магнитных сверхтонких полей на ядре ^{51}V	79
3.3.1 Эффективное магнитное поле, действующее на ядро иона V^{4+}	79
3.3.2 Угловая зависимость спектра ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{51}V в V_4 -тетраэдре и параметры сверхтонких взаимодействий	83
3.4 Заключение к Главе 3	89

4	Сверхтонкие поля в титанатах	91
4.1	Первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий в титанатах	91
4.1.1	Влияние химического давления на параметры сверхтонких взаимодействий на ядре иона Ti в $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$)	91
4.1.2	Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в титанатах лантана и иттрия	98
4.1.3	Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в титанатах лантана и иттрия	104
4.2	Модельный подход к расчёту наведённых сверхтонких полей в титанатах лантана и иттрия	109
4.2.1	Схема расчёта наведённых сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y	110
4.2.2	Результаты расчётов сверхтонких полей на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в рамках модельного подхода	116
4.3	Заключение к Главе 4	119
	Заключение	122
	Список сокращений	124
	Список работ автора	126
	Список литературы	129

Введение

Орбитальные степени свободы и их взаимодействие с решёточными и спиновыми степенями свободы обуславливают сложные электрические и магнитные свойства оксидов переходных металлов.

Важность взаимодействия орбитальной степени свободы с решёточной и спиновой степенями свободы впервые была обозначена в 1950-х годах в ряде работ. Первая работа [1] была посвящена применению метода нейтронного рассеяния для объяснения решёточной и магнитной структур соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Во второй работе [2] была предложена модель, описывающая взаимодействие между орбитальной и магнитной сверхструктурами в манганитах. В работах [2–4] были установлены основные закономерности формирования дальнего магнитного порядка в зависимости от заполнения орбиталей, известные как правила Гудинафа-Канамори-Андерсона (*Goodenough-Kanamori-Anderson rules*). Позднее, описание взаимодействия между решёточной, орбитальной и спиновой степенями свободы было расширено и применено ко многим другим материалам.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах [5] и эффекта колоссального магнитосопротивления в манганитах [6, 7], способствовало появлению новых перспектив при исследовании орбитально вырожденных систем. Одной из таких перспектив стала попытка экспериментального определения динамики спиновой, зарядовой и решёточной степеней свободы. Оказалось, что для многих систем адекватность теоретической модели, предложенной в 1950-х годах для описания спектров спиновых и зарядовых возбуждений, находится, по меньшей мере, под вопросом, что особо наглядно проявляется в соединениях с частично занятыми t_{2g} -орбиталями, такими как титанаты и ванадаты, где орбитальное вырождение большое и слабо связано с решёткой. Эти экспериментальные данные стимулировали развитие новых теоретических методов и представлений и привели к тому, что вопрос о микроскопическом понимании свойств оксидов с орбитальным вырождением оказался на переднем плане физики твёрдого тела. Образовалось новое направление – «орбитальная физика» (*orbital physics* [8]), – описывающее необычные свойства этих материалов с учётом особенностей, принесёнными орбитальным вырождением (орбитальная структура, эффект Яна-Теллера, орбитально зависимое обменное взаимодействие). Оксиды RMO_3 (где R – редкоземельный ион или Y , M – ион переходного металла) являются типичными объектами этого направления. Среди них можно выделить соединения на основе титана с общей

формулой $R\text{TiO}_3$, которые, несмотря на изоструктурность хорошо изученным манганитам, демонстрируют свойства, весьма отличные от указанных соединений. К таким свойствам, в частности, относят:

- редукцию магнитного момента иона Ti^{3+} в LaTiO_3 [9, 10];
- антиферромагнитное основное состояние в LaTiO_3 с $T_N=140$ К [11] и ферромагнитное основное состояние в YTiO_3 с $T_C=25$ К [12].

В манганитах перовскитного типа ион Mn^{3+} имеет $3d^4$ -конфигурацию, в которой три электрона занимают трёхкратно вырожденные t_{2g} -орбитали и один электрон занимает одну из двукратно вырожденных e_g -орбиталей в соответствии с правилом Хунда. За счёт ян-теллеровского искажения октаэдра MnO_6 вырождение снимается и устанавливается дальнедействующий орбитальный порядок.

В LaTiO_3 , напротив, ян-теллеровский тип искажения октаэдров TiO_6 существенно мал, согласно исследованиям методом дифракции [13]. Если это так, то в титанате лантана кристаллическое поле от лигандов O^{2-} , окружающих ион Ti^{3+} , имеет кубическую симметрию, и ожидается, что вырождение t_{2g} -орбиталей сохранится, и может возникнуть состояние «орбитальной жидкости» [14].

Модель «орбитальной жидкости» была предложена Khaliullin и Maekawa для объяснения необычных свойств титанатов и оказалась способной объяснить редукцию магнитного момента титана и изотропный спектр спиновых волн в антиферромагнетике LaTiO_3 , но противоречила экспериментальным данным, полученным методом ядерного магнитного резонанса на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ [15], некоторым расчётам в теории кристаллического поля [16, 17] и зонным расчётам [18]. В частности, результаты расчётов [17] показывают, что основной уровень иона Ti^{3+} – орбитальный синглет, отделённый от возбуждённого уровня щелью порядка 0,12–0,25 эВ – слишком большой для проявления флуктуаций. Тем не менее, эксперименты по рамановскому рассеянию [19] указывают на присутствие орбитальных флуктуаций в основном состоянии. Таким образом, титанаты со структурой перовскита можно считать ключевыми материалами для понимания роли орбитальной степени свободы, а также её взаимосвязи со спиновыми и решёточными степенями свободы в сильно коррелированных электронных системах.

В последние годы привлекательными для исследователей являются материалы с геометрической фрустрацией, которая обычно связана с треугольными решётками типа пирохлоритовых, образованных тетраэдрами, касающимися друг друга вершинами. Наличие орбитально вырожденных ионов в таких системах может привести к таким экзотическим состояниям, как, например, спин-орбитальная жидкость (*spin-orbital liquid state*) (см., например, [20–22]).

С этой точки зрения, соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, в котором ион V^{4+} , также как и ион Ti^{3+} в титанатах, имеет $3d^1$ -конфигурацию, является хорошим модельным объектом для исследования орбитальной степени свободы в фрустрированных системах.

Вопрос об орбитальном упорядочении в титанатах и других оксидах переходных металлов стимулировал исследователей искать различные подходы к его решению, как экспериментальные так и теоретические. Среди экспериментальных методов особо выделяется метод ядерного магнитного резонанса, отличительными чертами которого являются высокая разрешающая способность, а также чувствительность характеристик ЯМР к особенностям магнитных свойств кристаллов. Для орбитальной физики уникальность метода ядерного магнитного резонанса состоит в том, что, с одной стороны, ЯМР эксперименты на ядрах магнитных ионов с орбитальным вырождением позволяют напрямую детектировать орбитальный порядок и могут дать дополнительную информацию о наличии или отсутствии квантовых орбитальных флуктуаций, а с другой стороны, ЯМР спектры на ядрах немагнитных ионов зависят от всей картины орбитального и магнитного порядка. Частоты, на которых наблюдаются линии спектра ядерного магнитного резонанса, в общем случае, определяются локальными полями на ядрах ионов, создаваемыми магнитными моментами электронных оболочек. Исследование таких сверхтонких полей может дать более полную картину орбитального и магнитного упорядочений в системах с орбитальным вырождением. Так, измеряя ЯМР спектры как функцию от направления приложенного магнитного поля в монокристалле, можно зондировать анизотропные сверхтонкие поля, которые создают орбитально упорядоченные ионы. Анализируя такие характеристики ЯМР спектров, как частота квадрупольного резонанса, параметр асимметрии тензора градиента электрического поля и константа анизотропной сверхтонкой связи, можно получить информацию о квадрупольном моменте $3d$ -электрона магнитного иона, являющимся параметром порядка для орбитальной степени свободы. Анализ изотропных сверхтонких полей даёт информацию о величине и знаке неспаренной спиновой плотности на ядре.

Проблема вычисления сверхтонких полей стоит давно и решалась разными методами. К одним из первых работ по вычислениям сверхтонких полей в оксидах переходных металлов можно отнести работы Абрагама и Блини [23] и Фримена и Ватсона [24, 25]. Абрагам и Блини в своих работах описывали экспериментальные результаты спиновым гамильтонианом, рассматривая при этом $3d^n$ -ион в кристаллическом поле. Фримен и Ватсон объясняли экспериментальные данные при изучении сверхтонких взаимодействий в переходных металлах с привлечением теории Хартри-Фока. Однако в 1960-х годах расчёты сверхтонких полей представляли собой трудоёмкую задачу и выполнялись лишь для свободных атомов. Поэто-

му интерпретация экспериментов в твёрдых телах проводилась с использованием результатов для свободных атомов. Такой подход не позволял теоретическим расчётам находиться в хорошем согласии с экспериментальными данными. В настоящее время благодаря современным вычислительным ресурсам расчёты сверхтонких полей возможны для систем с большим числом атомов. При этом достигается хорошее согласие между теорией и экспериментом. В настоящее время проводятся расчёты из первых принципов с привлечением теории функционала плотности с использованием различных гибридных методов. Большинство таких работ посвящено вычислениям параметров спектров ЯМР для молекул, но встречаются работы по первопринципным расчётам градиентов электрических полей для оксидов переходных металлов (см., например, [26–28]) и очень мало работ по расчётам констант магнитных сверхтонких взаимодействий (см., например, [29, 30]). Тем не менее, расчёты параметров спектров ЯМР с использованием как модельных, так и первопринципных подходов представляют немалый интерес с точки зрения исследования свойств соединений с орбитально вырожденными ионами, в частности, орбитального упорядочения.

Открытый вопрос об орбитальном упорядочении в титанатах, поиск состояния «орбитальной жидкости» в таких системах с орбитально вырожденными ионами, как фрустрированные магнетики, недостаточность теоретического описания экспериментов по ядерному магнитному резонансу, направленных на исследование орбитального упорядочения, и расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий обуславливают **актуальность темы исследования.**

Целью настоящей диссертационной работы является установление влияния орбитального упорядочения на сверхтонкие взаимодействия на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $3d^1$ переходных металлов со структурами перовскита и пироклора.

Задачи исследования.

1. Рассчитать из первых принципов параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов Ti^{3+} в титанатах и V^{4+} в $Lu_2V_2O_7$.
2. Рассчитать из первых принципов параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных ионов La^{3+} и Y^{3+} в $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ соответственно.
3. Изучить влияние орбитального и магнитного упорядочений на магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ в рамках модельного микроскопического подхода.
4. Изучить влияние кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем титанатов лантана и иттрия на магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в рамках модельного микроскопического подхода.

Методология и методы исследования.

В настоящей диссертационной работе для изучения взаимосвязи орбитального упорядочения и сверхтонких взаимодействий (СТВ) в оксидах $3d^1$ переходных металлов применялись как модельный подход, основанный на микроскопических представлениях механизмов формирования локальных сверхтонких полей на ядрах магнитных и немагнитных ионов в кристаллах, так и первопринципный подход.

Расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$, ^{51}V и немагнитных ионов ^{139}La , ^{89}Y проводились в кластерном подходе неограниченным методом Хартри-Фока и в подходе периодического кристалла неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP [31] и PBE0 [32] с варьированием доли нелокального хартри-фоковского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов V^{4+} , Lu^{3+} , O^{2-} , Ti^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} и выбором основного спинового состояния.

В зависимости от задачи для проведения *ab initio* расчётов применялись следующие пакеты программ: GAMESS [33] (разработан и поддерживается членами исследовательской группы Гордона в Государственном университете штата Айова, США) и CRYSTAL [34] (разработан и поддерживается группой итальянских учёных Туринского университета, Турин, Италия). Оба программных пакета используют приближение МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей), решают электронные уравнения Хартри-Фока с учётом периодических граничных условий (CRYSTAL) и граничных условий в виде кластера (GAMESS) и позволяют учесть поляризацию спинов, необходимую для расчёта спиновой плотности в кристалле.

При проведении расчётов из первых принципов был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Положения, выносимые на защиту.

1. Микроскопическая модель для $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Y}$), учитывающая влияние кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем на магнитные сверхтонкие поля на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y , которая позволяет выделить особенности наведённых магнитных сверхтонких полей в состояниях орбитального порядка и с сильными орбитальными флуктуациями, что может сказаться на поведении частот ЯМР в монокристаллах.
2. Микроскопическая модель для анализа угловой зависимости спектров ЯМР на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, учитывающая орбитальное и магнитное упорядочения ионов ванадия в под-

решётке, которая показала, что существенным является учёт анизотропии сверхтонкого взаимодействия.

3. В $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Y}$) вклады изотропного (A_{iso}) и анизотропного (A_{an}) сверхтонких взаимодействий сравнимы по величине, хотя обычно $A_{iso} \gg A_{an}$.
4. Сверхтонкое поле на ядре ^{139}La в антиферромагнитном соединении LaTiO_3 определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием, на ядре ^{89}Y в ферромагнитном соединении YTiO_3 – изотропным сверхтонким взаимодействием.
5. В YTiO_3 отсутствует редукция квадрупольного момента $3d$ электрона титана, которая ожидалась в моделях с сильными орбитальными флуктуациями.

Научная новизна.

Разработаны методы расчёта параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $3d^1$ переходных металлов с орбитальным вырождением. Это позволило количественно описать влияние орбитального упорядочения на спектры ядерного магнитного резонанса в этих веществах.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что предложенные в диссертационной работе расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 , YTiO_3 удалось применить для изучения орбитальной и магнитной структур этих веществ методами ядерного магнитного резонанса. Возможно, эти методы окажутся полезными при проведении аналогичных исследований на других веществах.

Личный вклад автора.

Результаты, изложенные в работе, получены автором под научным руководством д. ф.-м. н., профессора Никифорова Анатолия Елеферьевича совместно с сотрудниками лаборатории компьютерного моделирования (Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента Б.Н. Ельцина) Ю.В. Лесковой, В.П. Петровым, В.А. Чернышёвым и Д.В. Назиповым.

Автором лично проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий с использованием различных подходов, методов и базисных наборов для соединений $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; построена схема расчёта сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в титанатах лантана и иттрия в рамках микроскопической модели; разработан модельный подход к расчёту угловой зависимости спектра ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке цели, задач исследования и обсуждении результатов.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 1. «Разработка теоретических моделей, объясняющих взаимосвязь магнитных свойств веществ с их электронной и атомной структурой, природу их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внешних воздействий» паспорта научной специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав основного текста и заключения. Полный объём диссертации составляет 144 страницы с 36 рисунками и 28 таблицами. Список литературы содержит 167 наименований.

Достоверность представленных результатов обеспечивается обоснованным выбором физических приближений, использованием широко разработанных и обоснованных в мировой литературе численных методов и подходов, а также тем фактом, что результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими и экспериментальными литературными данными.

Апробация работы.

Основные результаты, представленные в данной диссертационной работе, обсуждались на следующих всероссийских и международных семинарах, школах, совещаниях, симпозиумах и конференциях: Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (2009, 2010, 2013, 2014 гг.), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (2010, 2012, 2014, 2016 гг.), Международная молодёжная научная школа «Actual problems of magnetic resonance and its application» (2011, 2014 гг.), Секция физики конденсированного состояния XLIV Зимней школы ПИЯФ РАН (2010 г.), Совещание по физике низких температур (2012, 2015 гг.), Международный Евро-Азиатский симпозиум «Тенденции в магнетизме» EASTMAG (2010, 2013, 2016 гг.), Московский международный симпозиум по магнетизму MISM (2014 г.), Международная конференция «Resonances in Condensed Matter» (2011 г.).

Публикации.

Результаты, вошедшие в данную диссертационную работу, изложены в 22 публикациях, в том числе в 5 статьях, включённых ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. Список публикаций приведён в конце автореферата.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Диагностика», № 01201463329), Минобрнауки России (код проекта 3.571.2014/К) и при поддержке проектов РФФИ (11-02-00093, 14-02-00260) и фонда «Династия».

Краткое содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, аргументированы научная новизна и научная и практическая значимость работы, приведено краткое описание разделов диссертации.

В первой главе дано представление о кристаллической, орбитальной и магнитной структурах исследуемых соединений, о природе сверхтонких взаимодействий в магнетиках, а также приведён литературный обзор имеющихся данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям сверхтонких полей в $R\text{TiO}_3$ и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Во второй главе приводится описание первопринципного подхода к расчётам параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных и магнитных ионов, используемого в дальнейшем при анализе сверхтонких полей и уточнении картины орбитального упорядочения в исследуемых соединениях.

Третья глава посвящена анализу результатов первопринципных расчётов параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре магнитного иона V^{4+} в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в рамках неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 и варьированием базисных наборов волновых функций, описывающих ионы V^{4+} , O^{2-} и Lu^{3+} , а также выбором основного спинового состояния исследуемого соединения. Проведено сравнение с экспериментальными данными, извлечёнными из угловой зависимости спектра ЯМР с помощью специально разработанной микроскопической модели. Показано, что орбитальное упорядочение влияет на величину анизотропного сверхтонкого взаимодействия и определяет её значение, сравнимое с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия. Подтверждено наличие орбитальной структуры в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и ферромагнитное упорядочение спинов в подрешётке ионов V^{4+} .

В четвёртой главе представлен анализ результатов первопринципных расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$, ^{139}La , ^{89}Y в соединениях $R\text{TiO}_3$ ($R - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) в кластерном подходе и подходе периодического кристалла. Проведено сравнение с имеющимися в литературе данными теоретических и экспериментальных исследований. Приведены результаты расчётов сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия в рамках специально разработанной микроскопической

модели. Показано, что данные, полученные в результате расчётов в рамках первопринципного и модельного подходов свидетельствуют в пользу статического орбитального порядка в титанатах лантана и иттрия.

В заклучении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

1 Литературный обзор

В настоящей диссертации речь идёт о сверхтонких взаимодействиях в оксидах переходных металлов со структурами перовскита и пироклора.

Особенностью исследуемых объектов является то, что, во-первых, они относятся к классу сильно коррелированных электронных систем. Во-вторых, они являются магнетиками с разными типами магнитного упорядочения. В-третьих, за магнетизм в этих соединениях отвечает магнитный ион переходного металла – Ti^{3+} в $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ и V^{4+} в $Lu_2V_2O_7$, – обладающий орбитальным вырождением.

Ядра, имеющие магнитный момент, являются чувствительными зондами, которые будучи помещёнными в твёрдое тело, весьма тонко реагируют на изменения в окружающем их веществе. Применительно к сильно коррелированным электронным системам с орбитальным вырождением, где сильна взаимосвязь решёточных, орбитальных и спиновых степеней свободы, все перечисленные подсистемы способны влиять на ядерную подсистему. Поэтому перед рассмотрением сверхтонких взаимодействий в оксидах $3d^1$ переходных металлов со структурами перовскита и пироклора, будут, прежде всего, рассмотрены особенности кристаллической, орбитальной и магнитной структур исследуемых соединений, а затем будет дан обзор имеющегося экспериментального и теоретического материала по исследованию сверхтонких взаимодействий методом ядерного магнитного резонанса в титанатах лантана и иттрия, а также в $Lu_2V_2O_7$.

1.1 Кристаллическая структура $RTiO_3$ и $Lu_2V_2O_7$

Кристаллическая структура титанатов.

По своей кристаллической структуре титанаты относятся к так называемым квазикубическим перовскитам типа $RM O_3$ (где R – редкоземельный ион или Y , M – ион переходного металла) [35]. Идеальный перовскитный кристалл можно представить в виде совокупности октаэдров MO_6 , касающихся друг друга вершинами (рисунок 1.1). В центрах октаэдров находятся ионы M^{3+} , образующие идеальную кубическую решётку. При этом ионы R^{3+} располагаются в центре идеального куба, а O^{2-} – на серединах рёбер.

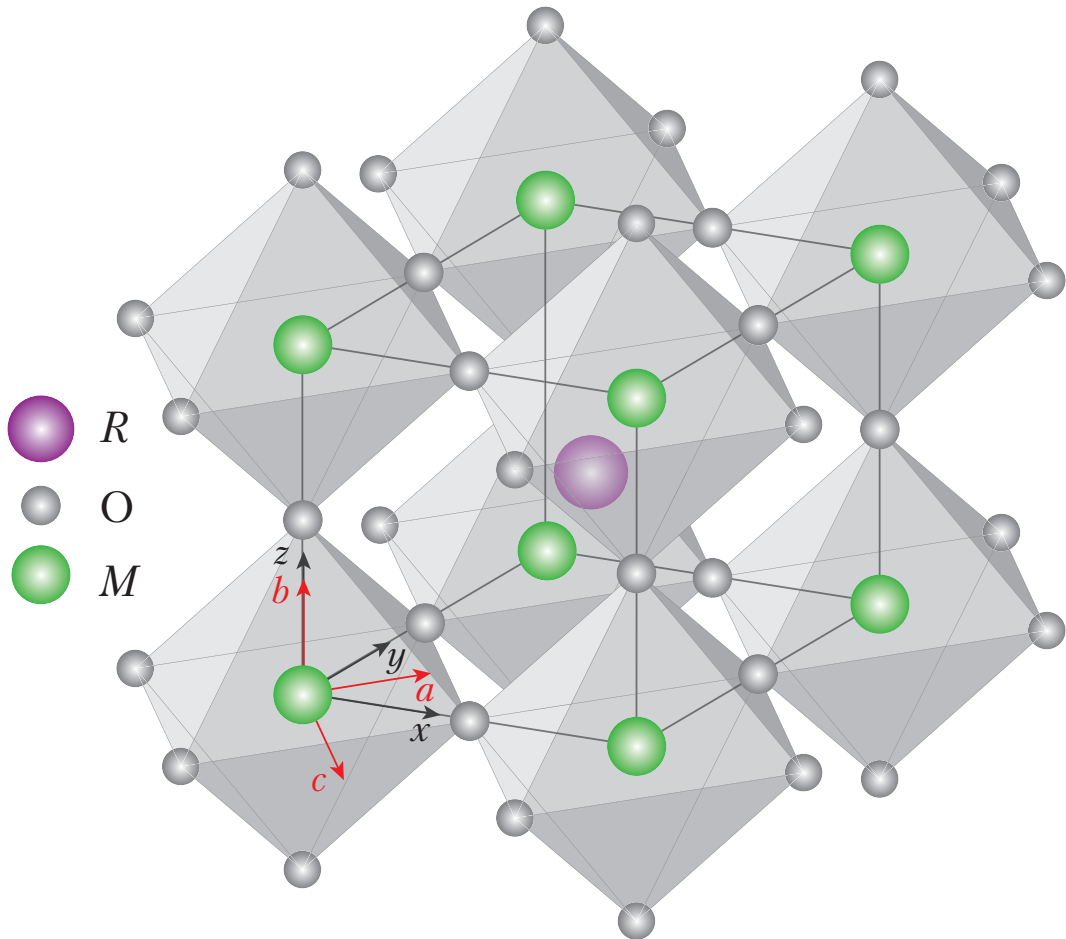


Рисунок 1.1. Структура идеального перовскита $RM\text{O}_3$. Оси a, b, c – орторомбические, оси x, y, z – псевдокубические

При низких температурах титанаты обладают искажённой орторомбической структурой, которая задаётся пространственной группой $Pnma$ согласно Интернациональным Таблицам (*International Tables*) [36] или D_{16}^{2h} в обозначениях Шёнфлиса [37]. Важно отметить, что для пространственной группы $Pnma$ существует несколько способов задания системы координат, которые соответствуют установкам $Pnma$, $Pbnm$ и $Pnmb$. Каждая из пространственных групп $Pnma$, $Pbnm$ и $Pnmb$ характеризуется своим набором базисных векторов, отличающихся друг от друга направлением длинного вектора. В частности, для пространственной группы $Pbnm$ длинным вектором является вектор c , а для группы $Pnma$ – вектор b . С помощью преобразований симметрии из группы $Pbnm$ можно получить группу $Pnma$ и наоборот. В литературе встречаются как установка $Pbnm$, так и установка $Pnma$, что вносит путаницу в анализ экспериментальных результатов. С точки зрения кристаллографии [35], правильной является установка $Pnma$, которой мы будем пользоваться в дальнейшем при описании кристаллической структуры титанатов лантана и иттрия.

В пространственной группе симметрии $Pnma$ ионы Ti^{3+} занимают позиции $4a$, R -ионы – $4c$, ионы кислорода – позиции $4c$ и $8d$. Всего элементарная ячейка титанатов насчитывает

двадцать ионов. В таблице 1.1 записаны позиции и координаты ионов в соединениях $RTiO_3$ в орторомбической системе координат.

Таблица 1.1. Позиции и координаты ионов в ячейке $Pnma$. Дробями обозначены доли постоянных решётки. Координаты ионов в ячейке представлены в виде суммы координат в идеальных позициях и смещений из этих позиций, где U_x, U_z – смещения для ОI, V_x, V_y, V_z – смещения для ОII, U_x^R, U_z^R – смещения для ионов R . Система координат – орторомбическая

Ион	Позиция	№ иона	Координата		
			X	Y	Z
Ti	$4a (C_i)$	1	0	0	0
		2	0	1/2	0
		3	1/2	0	1/2
		4	1/2	1/2	1/2
R	$4c (C_s)$	5	$-U_x^R$	1/4	$1/2 + U_z^R$
		6	U_x^R	3/4	$1/2 - U_z^R$
		7	$1/2 - U_x^R$	1/4	$-U_z^R$
		8	$1/2 + U_x^R$	3/4	U_z^R
OI	$4c$	9	U_x	1/4	U_z
		10	$-U_x$	3/4	$-U_z$
		11	$1/2 + U_x$	1/4	$1/2 - U_z$
		12	$1/2 - U_x$	3/4	$1/2 + U_z$
OII	$8d$	13	$1/4 + V_x$	V_y	$1/4 + V_z$
		14	$3/4 - V_x$	$-V_y$	$3/4 - V_z$
		15	$1/4 - V_x$	V_y	$3/4 + V_z$
		16	$3/4 + V_x$	V_y	$1/4 - V_z$
		17	$1/4 + V_x$	$1/2 - V_y$	$1/4 + V_z$
		18	$3/4 - V_x$	$1/2 + V_y$	$3/4 - V_z$
		19	$1/4 - V_x$	$1/2 + V_y$	$3/4 + V_z$
		20	$3/4 + V_x$	$1/2 - V_y$	$1/4 - V_z$

В некоторых случаях необходимо использовать псевдокубическую систему координат, удобство которой заключается в её наглядности: оси этой системы направлены вдоль осей связи между магнитными ионами. Связь между орторомбической (a, b, c) и псевдокубической (x, y, z) системами координат определяется следующим образом:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y), \quad b = 2z, \quad c = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y). \quad (1.1)$$

Экспериментально [10, 13, 38] было установлено, что орторомбическая структура редкоземельных титанатов образуется из исходной идеальной кубической перовскитной структуры вследствие поворота октаэдров TiO_6 вокруг орторомбической оси b и дополнительного подворота октаэдров вокруг кубической оси $[110]$. При этом соседние октаэдры подворачиваются в противоположные стороны друг относительно друга, в то время как вокруг оси c повороты октаэдров осуществляются в одном направлении в пределах плоскости ac и в противоположных направлениях между плоскостями ac (рисунок 1.2).

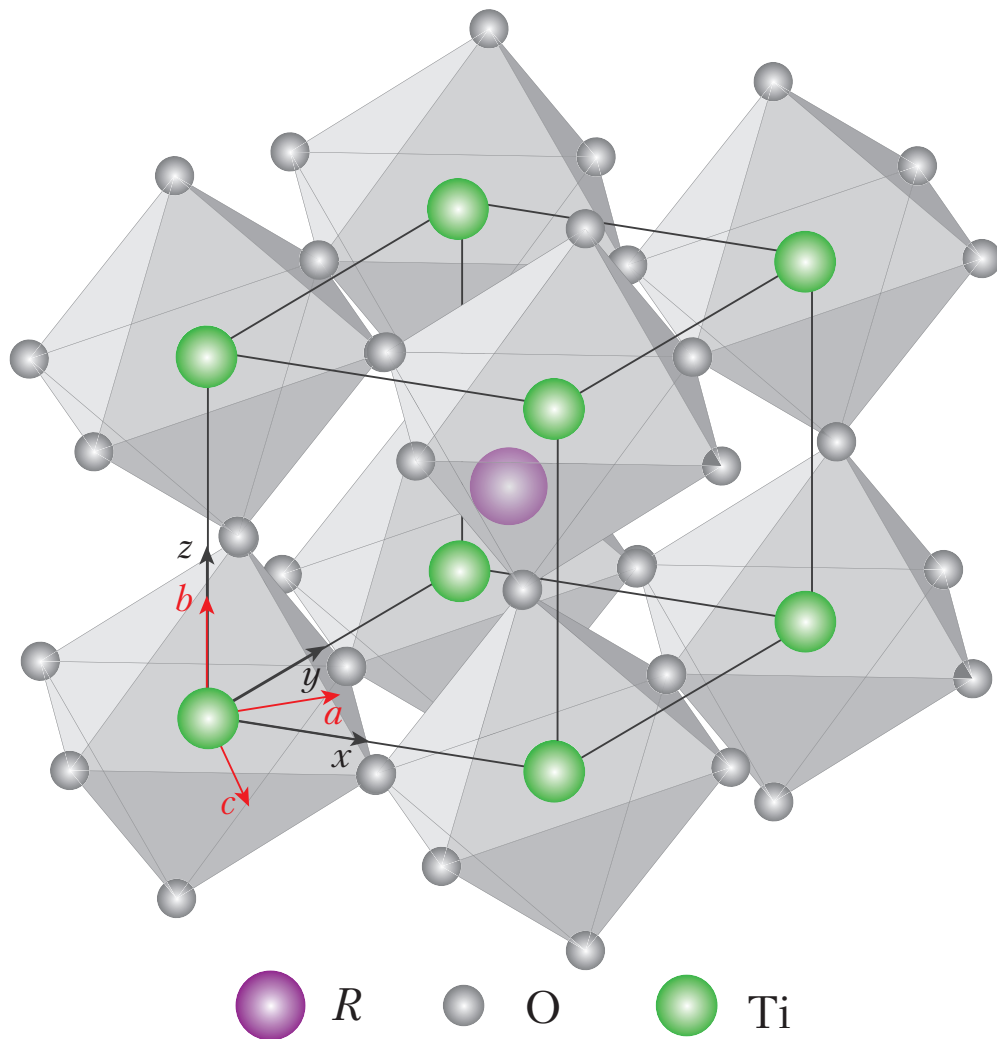


Рисунок 1.2. Орторомбическая кристаллическая структура редкоземельных титанатов, образованная из идеальной кубической перовскитной структуры вследствие подворотов октаэдров TiO_6

Кроме этого, экспериментально также определены параметры решётки и координаты ионов в ячейке титанатов. Согласно экспериментальным данным можно вычислить смещения ионов из идеальных позиций (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2. Параметры решётки и позиции ионов в ячейке для LaTiO_3 и YTiO_3

Параметр	LaTiO_3 ($T=8$ К)	YTiO_3 ($T=2$ К)
$a, \text{Å}$	5,5885	5,6952
$b, \text{Å}$	7,9006	7,5962
$c, \text{Å}$	5,6435	5,3226
U_x^R	-0,0491	-0,0740
U_z^R	-0,0070	0,0224
U_x	-0,0060	-0,0430
U_z	0,0813	0,1213
V_x	-0,0443	-0,0592
V_y	-0,0428	-0,0577
V_z	0,0408	0,0599

Теоретическое симметричное описание кристаллической структуры $R\text{TiO}_3$ показывает, что орторомбическая структура данных кристаллов образуется из исходной кубической вследствие искажений кислородных октаэдров – смещений ионов кислорода, – а также в результате сдвигов ионов R [35]. Причина искажений может быть связана с высокой чувствительностью структуры перовскитов к относительным размерам образующих её ионов [39]. Анализируя кристаллические структуры орторомбических магнетиков, Найш [35] выделил ещё две причины искажений исходной кубической структуры. Первая связана с поворотами октаэдров вокруг трёх кубических осей (так называемые тилтинговые моды). При этом октаэдры, расположенные друг над другом, могут поворачиваться как в одну сторону (тилтинг), так и в противоположные стороны (антитилтинг). Вторая причина искажений исходной кубической структуры кроется в ян-теллеровских искажениях самого октаэдра (так называемые ян-теллеровские моды).

В работах [40, 41] была предложена модель кристаллической структуры для орторомбической фазы соединений LaTiO_3 и YTiO_3 , обобщающая симметричное описание, предложенное в работе [35].

В модели, предложенной в работах [40, 41], рассматриваются отдельные кластеры, состоящие из искажённого кислородного октаэдра TiO_6 и искажённого «редкоземельного» куба TiR_8 (рисунок 1.3).

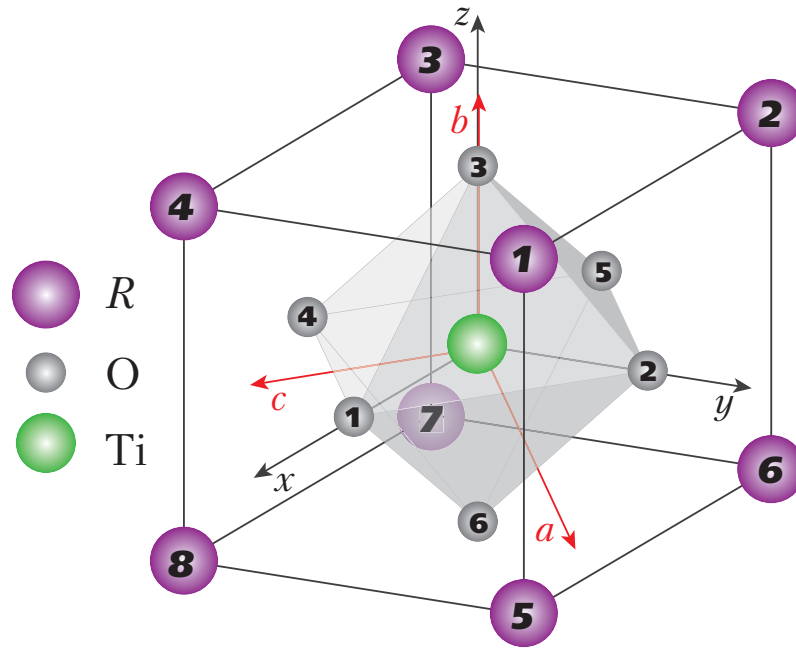


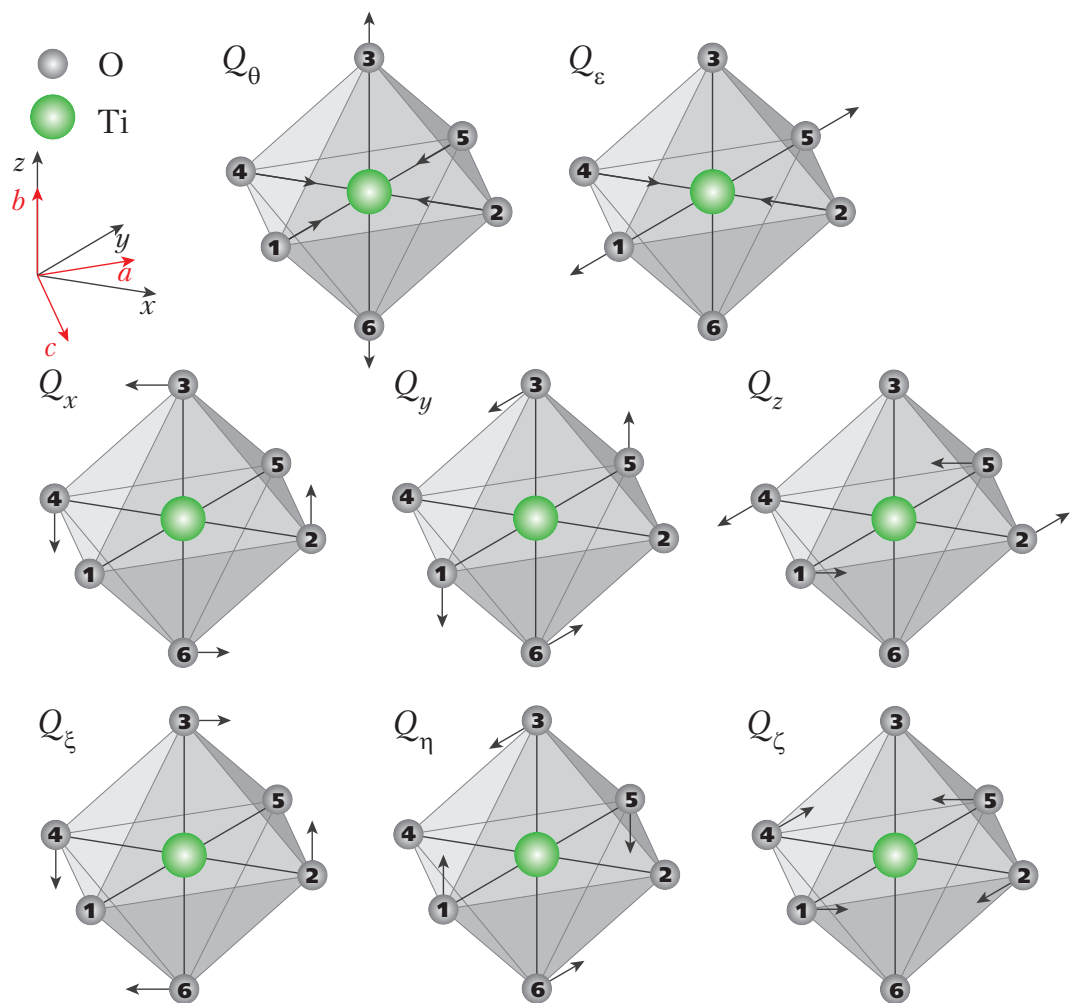
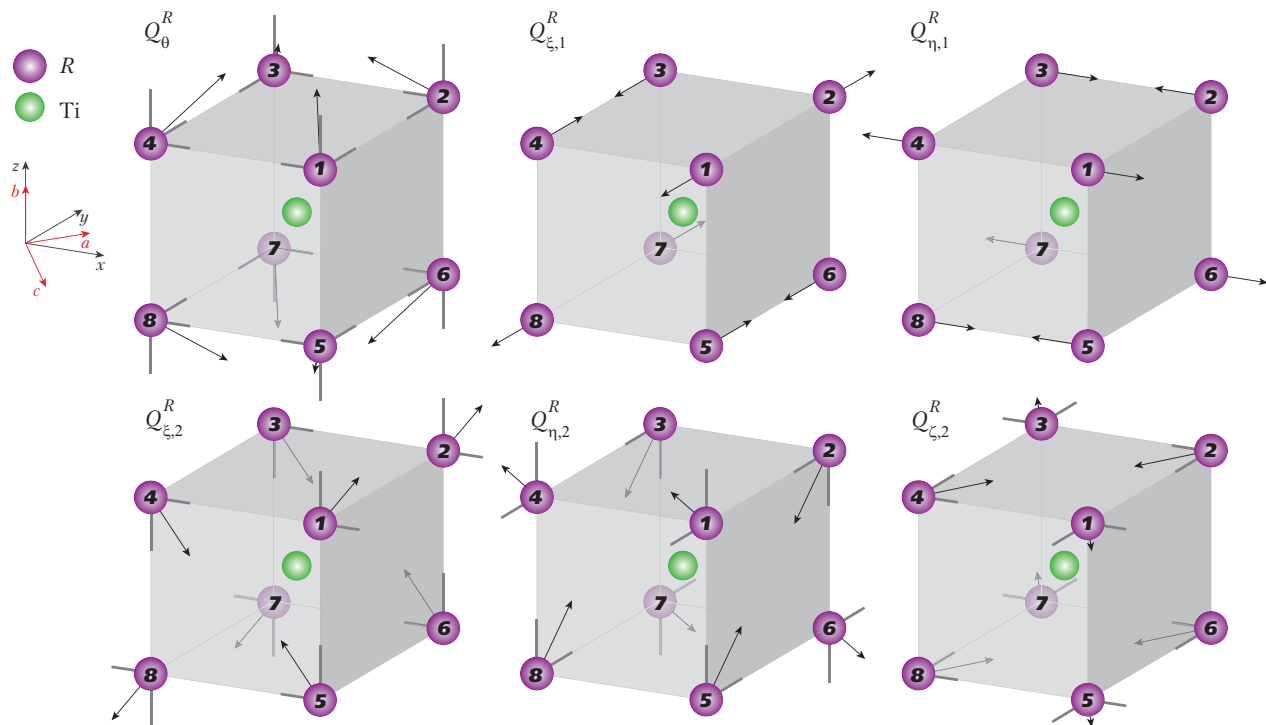
Рисунок 1.3. Окружение иона Ti^{3+} в редкоземельных титанатах. Нумерация ионов соответствует локальной системе координат с центром на ионе титана

Активные искажения кристаллической решётки в линейном ян-теллеровском взаимодействии определяются искажениями E_g -, T_{1g} - и T_{2g} -типов. Для октаэдра TiO_6 к E_g -типу искажений принадлежат симметризованные смещения Q_ϵ и Q_θ , к T_{2g} -типу – Q_ξ , Q_η , Q_ζ , к T_{1g} -типу – Q_x , Q_y , Q_z (рисунок 1.4). Разрешёнными симметризованными смещениями R -кубов будут: Q_ϵ^R , Q_θ^R – E_g -типа, $Q_{\xi,1}^R$, $Q_{\eta,1}^R$, $Q_{\zeta,1}^R$ и $Q_{\xi,2}^R$, $Q_{\eta,2}^R$, $Q_{\zeta,2}^R$ – T_{2g} -типа (рисунок 1.5).

Анализ локальных симметризованных искажений показал, что структуру титанатов определяют поворотные искажения T_{1g} -типа (Q_x , Q_y , Q_z), в то время как T_{2g} -искажения ($Q_{\xi,1}^R$, $Q_{\eta,1}^R$, $Q_{\zeta,1}^R$ и $Q_{\xi,2}^R$, $Q_{\eta,2}^R$, $Q_{\zeta,2}^R$) являются следствием T_{1g} -искажений. При этом, T_{1g} -искажения, которые являются результатом подстройки решётки в соответствии с принципом плотной упаковки, сильно отличаются для титанатов лантана и иттрия: для YTiO_3 величина как поворотных (T_{1g}), так и ножничных (T_{2g}) искажений возрастает по сравнению с LaTiO_3 .

Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ относится к пироклоровым оксидам, общую химическую формулу которых принято записывать как $R_2M_2O_6O'$, выделяя тем самым две неэквивалентные позиции кислорода. Кристаллическая структура данного класса соединений является кубической и описывается пространственной группой симметрии $Fd\bar{3}m$ (№ 227 в Интернациональных таблицах) [42, 43]. В этой структуре R - и M - ионы образуют упорядоченную последовательность тетраэдров, сформированных четырьмя треугольными плоскостями и соединённых друг с другом вершинами, так что два тетраэдра имеют одну общую вершину. При этом

Рисунок 1.4. Симметризованные искажения октаэдра TiO_6 Рисунок 1.5. Симметризованные искажения куба TiR_8

R -ионы находятся в окружении восьми атомов кислорода, а M -ионы в окружении шести атомов кислорода (рисунок 1.6).

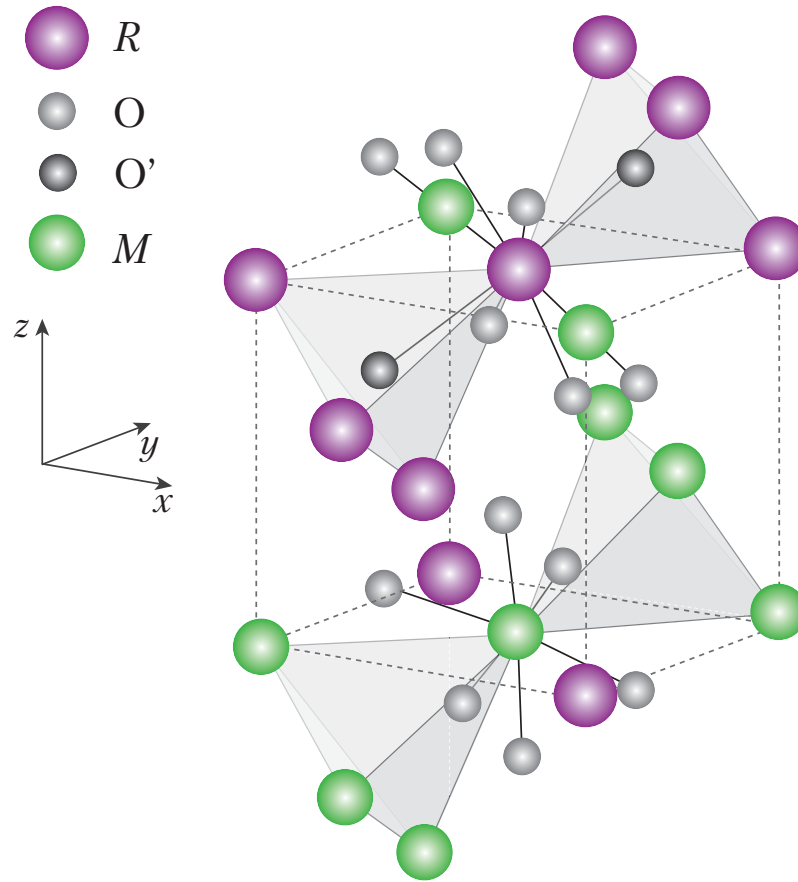


Рисунок 1.6. Кристаллическая структура оксидов переходных металлов $R_2M_2O_6O'$ со структурой пирохлора

Согласно пространственной группе $Fd\bar{3}m$ M -ион располагается на позиции $16c$, R -ион – на позиции $16d$, O – на позиции $48f$ и O' – на позиции $8b$ (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Кристаллографические позиции для группы симметрии $Fd\bar{3}m$, описывающей пирохлоры $R_2M_2O_6O'$. Начало координат – на позиции $16c$

Ион	Позиция	Точечная симметрия	Координата		
			x	y	z
R	$16d$	D_{3d}	$1/2$	$1/2$	$1/2$
M	$16c$	D_{3d}	0	0	0
O	$48f$	C_{2v}	x	$1/8$	$1/8$
O'	$8b$	T_d	$3/8$	$3/8$	$3/8$

Подобное расположение атомов в ячейке пирохлоров приводит к двум важным следствиям. Первое следствие связано с топологией позиций $16d$ и $16c$, согласно которой R - и M -

ионы, занимающие соответствующие позиции, образуют трёхмерные массивы из тетраэдров, касающихся друг друга вершинами, как показано на рисунке 1.7. Подобная геометрия расположения ионов обуславливает геометрически фрустрированные решётки.

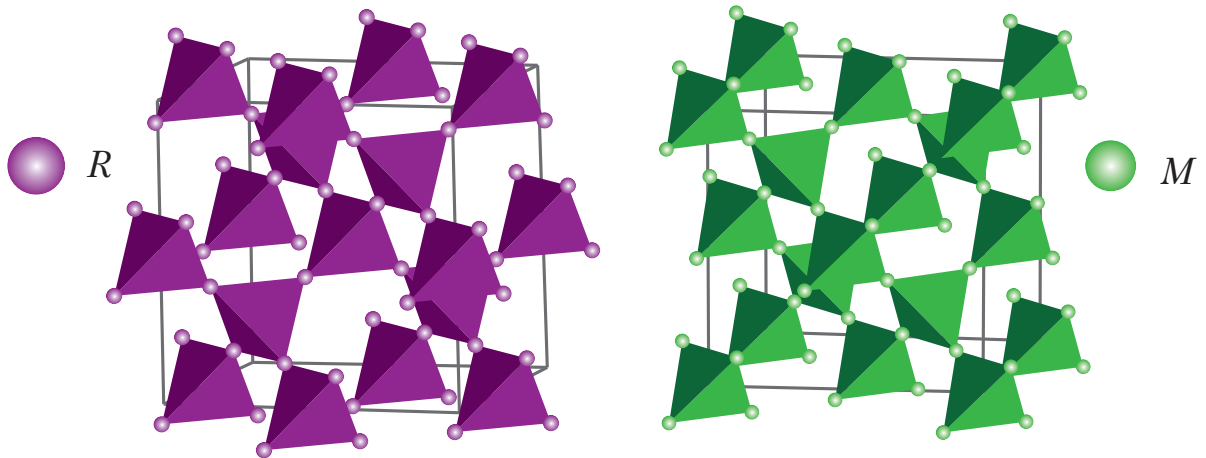


Рисунок 1.7. Геометрически фрустрированные решётки пирохлоров, образованные редкоземельными ионами R (слева) и ионами переходных металлов M (справа)

Вторым следствием является расположение ионов O^{2-} относительно позиций R - и M -ионов, которое управляется параметром x . Если $x = 5/16$, то ион переходного металла на позиции $16c$ окружён идеальным октаэдром из ионов кислорода, а при $x = 3/8$ имеет место идеальный куб, в вершинах которого находятся ионы O^{2-} , а в центре – R -ион (позиция $16d$) [43]. В реальных кристаллах параметр x отклонён от исходных значений, вследствие чего октаэдр MO_6 и куб RO_8 являются искажёнными (рисунок 1.8).

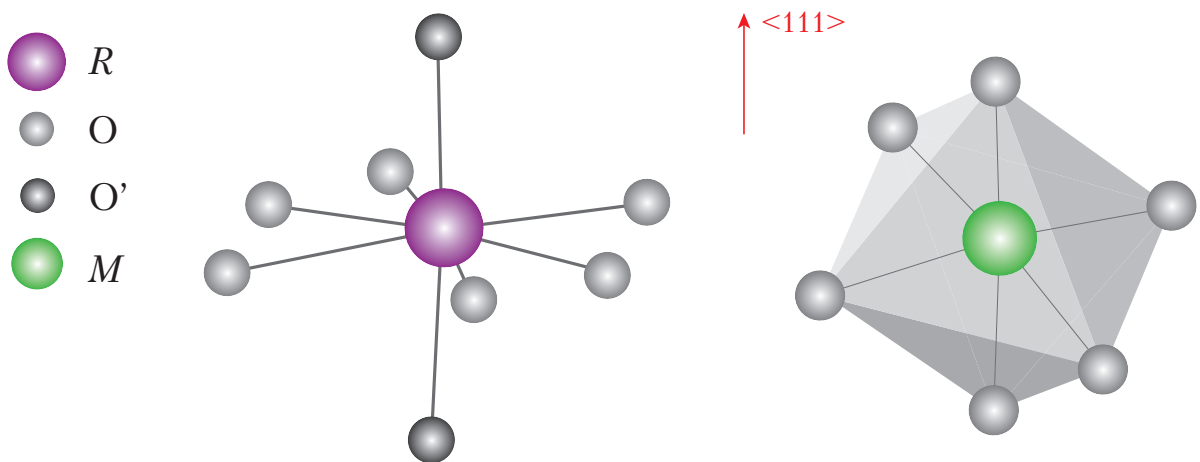


Рисунок 1.8. Окружение R (слева) и M (справа) ионов в пирохлорах ионами кислорода, формирующее искажённые куб и октаэдр соответственно

При этом искажение октаэдра слабое: величины углов $O-M-O$ варьируются в пределах 10° относительно значений 90° для идеального октаэдра. Напротив, искажение куба является весьма значительным. Характерное расположение ионов кислорода относительно позиции,

занимаемой R -ионом, показано на рисунке 1.8 (слева). Данная структура далека от кубической и представляет собой искажённое кольцо, сформированное шестью ионами O , и двумя ионами O' , формирующих стержень $O'-R-O'$, расположенный нормально к усреднённой плоскости искажённого кольца. Таким образом, позиция $16d$, которую занимает R -ион, обладает выраженной аксиальной симметрией с выделенной осью вдоль локального направления $\langle 111 \rangle$.

Экспериментально кристаллическую структуру соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ исследовали методом нейтронной дифракции порошков в работе [42]. Позднее в работе [44] методом рентгеновской дифракции порошков была также исследована структура ванадиевого пирохлора $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_{7-\delta}$ с вакансиями в кислородной подрешётке $\delta = 0.40 - 0.65$. Параметры, полученные экспериментально для чистого соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Позиции и координаты ионов в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Параметр	Данные [42]	Данные [44]
$a, \text{Å}$	9,9368	9,928
z	0,4188	0,426
V-O-V, °	130,6	134,5

Следует отметить, что как в работе [42], так и в работе [44] ион Lu^{3+} занимает позицию в начале координат. Согласно такому расположению, варьируемым параметром для позиции иона O^{2-} , будет z -компонента, тогда как в таблице 1.3 варьируемой является x -компонента. Тем не менее, данное расхождение легко устранить переносом начала системы координат на позицию иона V^{4+} , что не запрещено пространственной группой симметрии $Fd\bar{3}m$.

1.2 Орбитальная структура RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Орбитально вырожденные ионы Ti^{3+} и V^{4+} обладают одним электроном на внешней незаполненной $3d$ -оболочке ($3d^1$ -конфигурация). Ближайшие соседи как иона титана в RTiO_3 , так и иона ванадия в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ образуют октаэдры (см. рисунок 1.3 и рисунок 1.8). В поле кубической симметрии в октаэдрическом окружении первоначально пятикратно вырожденный одноэлектронный $3d$ -уровень расщепляется на трёхкратно вырожденный t_{2g} - и двукратно вырожденный e_g -уровни. При этом триплет обладает меньшей энергией (рисунок 1.9). В

соответствии с правилом Хунда единственный электрон находится на t_{2g} -уровне (ионы с частично заполненной t_{2g} -оболочкой обычно называют t_{2g} -ионами). Величина Δ ($\equiv 10Dq$) в поле кубической симметрии является основной величиной, определяющей расщепление.

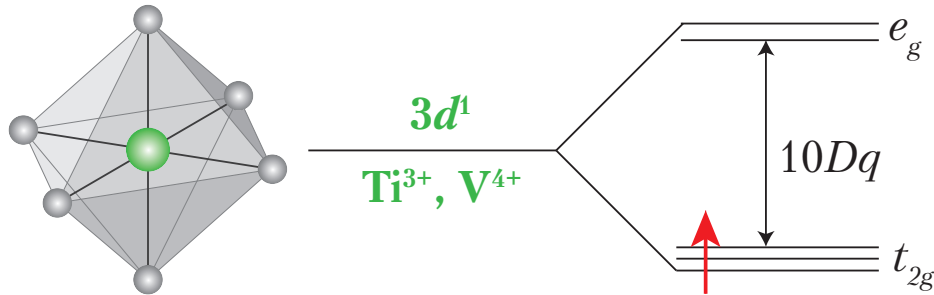


Рисунок 1.9. Расщепление $3d^1$ -уровня ионов переходного металла (Ti^{3+} и V^{4+}), находящихся в октаэдрическом окружении, в поле кубической симметрии

Кристаллическое поле кубической симметрии лишь частично снимает орбитальное вырождение $3d$ -уровня. Дальнейшее снятие вырождения для t_{2g} -систем [45, 46] может происходить:

- за счёт ян-теллеровского (электрон-колебательного) взаимодействия;
- за счёт квадрупольного взаимодействия;
- за счёт сверхобменного взаимодействия;
- за счёт спин-орбитального взаимодействия.

Обычно не так легко распознать, какой механизм снятия орбитального вырождения доминирует в той или иной системе. Как правило, считается, что для e_g -систем достаточно сильным является электрон-колебательное взаимодействие, и снятие орбитального вырождения осуществляется по ян-теллеровскому каналу. Напротив, t_{2g} -ионы считаются «слабыми ян-теллеровскими ионами», и для них эквивалентными или даже более существенными являются спин-орбитальный или сверхобменный механизмы снятия орбитального вырождения [46].

В любом случае, если в системе установилось упорядочение орбиталей вследствие того или иного механизма, то основное состояние для каждого $3d$ -иона, являющееся невырожденным, должно характеризоваться суперпозицией собственных функций:

$$\psi_n = \sum_i C_{in} \varphi_{in}, \quad (1.2)$$

где коэффициенты C_{in} оказываются связанными для всех $3d$ -ионов в кристалле.

Так, для титанатов лантана и иттрия [47] и для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [48] было предсказано существование тригональных искажений октаэдров TiO_6 и VO_6 , соответственно, в кристаллическом поле D_{3d} симметрии, которое может привести к локализации единственного d -электрона на a_{1g} -орбитали с волновой функцией основного состояния, представляющей собой линейную комбинацию всех трёх t_{2g} -орбиталей:

$$a_{1g} = \frac{1}{\sqrt{3}}(d_{xy} + d_{yz} + d_{zx}).$$

В связи с сильным взаимодействием орбитальной и спиновой подсистем кристаллов с орбитальным вырождением орбитальная структура и магнитные свойства в таких соединениях оказываются взаимосвязанными. Тем не менее, в случае титанатов оказалось, что картина упорядочения орбиталей ионов Ti^{3+} не согласуется с некоторыми наблюдаемыми необычными магнитными свойствами, такими как изотропный спектр спиновых волн [49].

Для описания столь необычных свойств была предложена модель «орбитальной жидкости» [14]. Суть её заключается в том, что вырождение t_{2g} -подуровня может приводить к орбитально вырожденному основному состоянию. Если t_{2g} -орбиталь вырождена, или расстояния между d_{xy} -, d_{zx} -, d_{yz} -орбиталями малы, то электрон, в среднем, будет находиться на каждой орбитали одинаковое количество времени. При этом система не будет обладать определённой волновой функцией основного состояния, и возникнут так называемые орбитальные флуктуации.

Для того чтобы d -электрон был локализован на определённой орбитали, необходимо, чтобы между уровнем, соответствующим данной орбитали, и другими энергетическими уровнями существовало значительное расщепление. Модель «орбитальной жидкости» предполагает, что расстояния между уровнями достаточно малы. Таким образом, существенными параметрами для определения того, какая модель действительно реализуется в титанатах лантана и иттрия – модель «орбитальной жидкости» или модель орбитально упорядоченной структуры, – являются величины расщеплений t_{2g} -подуровня.

После выдвижения Халиуллиным идеи об «орбитальной жидкости» в печати появилось огромное количество работ, посвящённое как теоретическим, так и экспериментальным исследованиям картины орбитального упорядочения в титанатах. В настоящее время однозначный ответ на вопрос об орбитальном упорядочении в данных соединениях не получен, несмотря на разнообразие методов и подходов, применяемых исследователями к его решению.

Так, наличие угловой зависимости интенсивности рассеяния в экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию в YTiO_3 и LaTiO_3 [50, 51] свидетельствует об орбитальной структуре. Также в пользу упорядочения орбиталей говорят данные, полученные методами нейтронной порошковой дифракции [10] в LaTiO_3 и дифракции поляризованных нейтронов в YTiO_3 [52]. Однако эксперименты по рамановскому рассеянию показывают наличие орбитальных флуктуаций в основном состоянии и LaTiO_3 и YTiO_3 [53]. Данные по ядерному магнитному резонансу свидетельствуют в пользу орбитального упорядочения в LaTiO_3 [54], но в YTiO_3 могут быть интерпретированы лишь в рамках присутствия орбитальных флуктуаций в основном состоянии Ti^{3+} [55].

Не менее разнообразными оказались попытки теоретического объяснения имеющихся экспериментальных данных. Модельный подход с использованием современной теории кристаллического поля, равно как и расчёты в модели точечных зарядов предсказывают картину орбитального порядка в LaTiO_3 [56, 57] и в YTiO_3 [58] соответственно. В пользу орбитального порядка говорят также первопринципные расчёты с использованием теории функционала плотности [18, 28, 59–66] и метода Хартри-Фока [67–69]. Однако авторы ряда работ, основанных на использовании модели сверхобмена [70–73], настаивают на существовании орбитальных флуктуаций не только в титанатах лантана и иттрия, но и в других оксидах переходных металлов с одним электроном на внешней d -оболочке [74].

Анализ большого количества экспериментальных и теоретических данных для титанатов лантана и иттрия показывает, что, несмотря на многочисленные усилия исследователей, приложенные к решению вопроса о наличии/отсутствии орбитальных флуктуаций в основном состоянии ионов Ti^{3+} в соединениях LaTiO_3 и YTiO_3 , чёткого ответа на поставленный вопрос к настоящему времени не существует. Данное обстоятельство обуславливает интерес к продолжению исследований в данной области не только для конкретных соединений, но и для ряда других соединений $3d^1$ переходных металлов, кристаллическая структура которых отлична от перовскита. Так, авторами [17] был предложен модельный подход с использованием вибронного гамильтониана для установления картины орбитального упорядочения не только в титанатах лантана и иттрия, но и ряде других перовскитов линейки RMO_3 (см. подробнее [75]).

В работах [17, 41] был предложен модельный подход с использованием вибронного гамильтониана для установления картины орбитального упорядочения в титанатах лантана и иттрия, согласно которому основное состояние иона титана определяется с помощью вибронного гамильтониана, учитывающего взаимодействие электронных состояний Ti^{3+} с кристаллическими E_g^- , T_{2g}^- , T_{1g} -искажениями ближайшего окружения, образованного ионами

кислорода (рисунок 1.4), и с E_g - и T_{2g} -искажениями вторых соседей, которыми являются ионы лантана/иттрия (рисунок 1.5)

$$\begin{aligned}
H_{vib} = H_{lin} + H_{QQ} + H_R = & \quad (1.3) \\
+ V_e \cdot (Q_\theta X_\theta + Q_\varepsilon X_\varepsilon) + V_t \cdot (Q_\xi X_\xi + Q_\eta X_\eta + Q_\zeta X_\zeta) + \\
V_a \cdot (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) \cdot X_{A1} + V_b \cdot \left[(2Q_z^2 - Q_x^2 - Q_y^2) X_\theta + \sqrt{3} (Q_x^2 - Q_y^2) X_\varepsilon \right] + \\
+ V_c (Q_y Q_x X_\xi + Q_x Q_z X_\eta + Q_x Q_y X_\zeta) + \\
+ V_e^R (Q_\theta^R X_\theta^R + Q_\varepsilon^R X_\varepsilon^R) + V_t^R \left[(Q_{\xi,1}^R + Q_{\xi,2}^R) X_\xi + (Q_{\eta,1}^R + Q_{\eta,2}^R) X_\eta + (Q_{\zeta,1}^R + Q_{\zeta,2}^R) X_\zeta \right].
\end{aligned}$$

Здесь H_{lin} – линейное взаимодействие электронной подсистемы кристалла с искажениями ближайшего окружения, H_{QQ} – квадратичное взаимодействие электронной подсистемы с инвариантами, сформированными из квадратов искажений, H_R – взаимодействие электронной подсистемы с искажениями редкоземельного куба, Q_α – симметризованная координата (искажение) определённого типа, X_α – орбитальный оператор, V_α – постоянная вибронной связи.

Анализируя гамильтониан (1.4), авторы показали, что как в LaTiO_3 , так и в YTiO_3 основное состояние иона Ti^{3+} является невырожденным. Следовательно, в этих соединениях должна существовать статическая орбитальная структура. В рамках предложенной вибронной модели Можегоровым А.А. и соавторами были получены волновые функции основного состояния для иона титана в подрешётке

$$\begin{aligned}
\psi_1(\text{LaTiO}_3) &= m \cdot d_{yz} + n \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} & \psi_1(\text{YTiO}_3) &= -m \cdot d_{yz} + p \cdot d_{xy} & (1.4) \\
\psi_2(\text{LaTiO}_3) &= -m \cdot d_{yz} - n \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} & \psi_2(\text{YTiO}_3) &= m \cdot d_{yz} + p \cdot d_{xy} \\
\psi_3(\text{LaTiO}_3) &= -n \cdot d_{yz} - m \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} & \psi_3(\text{YTiO}_3) &= -m \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} \\
\psi_4(\text{LaTiO}_3) &= n \cdot d_{yz} + m \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} & \psi_3(\text{YTiO}_3) &= m \cdot d_{xz} + p \cdot d_{xy} \\
m = -0,612, \quad n = -0,449, \quad p = 0,651; & & m = 0,579, \quad p = 0,764.
\end{aligned}$$

Схематичное изображение распределения электронных плотностей $3d$ электронов в подрешётке ионов Ti^{3+} представлено на рисунке 1.10.

В рамках предложенной вибронной модели также было показано, что основной уровень иона Ti^{3+} – орбитальный синглет, отделённый от возбуждённого уровня щелью порядка

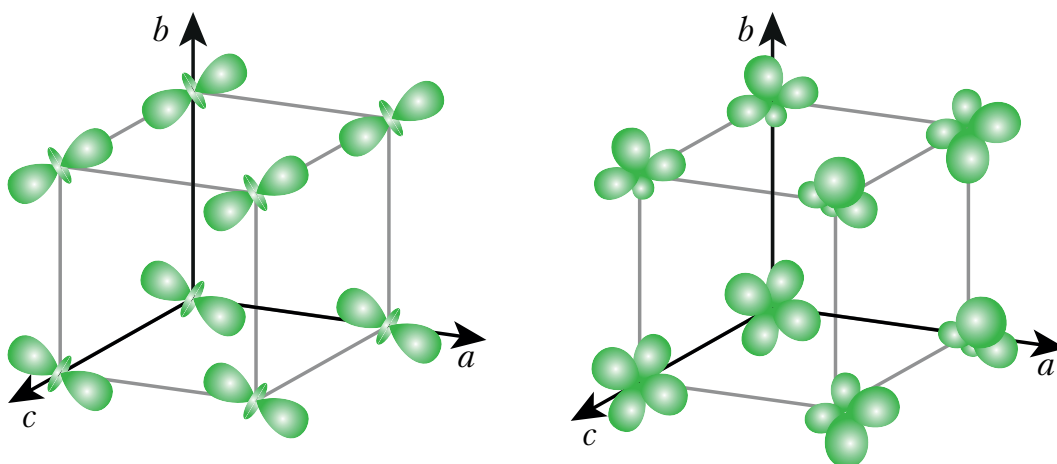


Рисунок 1.10. Схематичное изображение орбитальной структуры в подрешётке ионов Ti^{3+} в $LaTiO_3$ (слева) и в $YTiO_3$ (справа)

0,12÷0,25 эВ, слишком большой для проявления орбитальных флуктуаций. Эти данные оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными [76].

При исследовании локальных сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов $^{47,49}Ti$ и немагнитных ионов ^{139}La , ^{89}Y были использованы волновые функции основного состояния ионов титана, полученные в рамках описанной вибронной модели.

Поскольку ион V^{4+} в соединении $Lu_2V_2O_7$ обладает одним электроном на внешней $3d$ -оболочке и также как ион Ti^{3+} в титанатах находится в окружении октаэдра, образованного ионами кислорода, можно ожидать появления орбитальных флуктуаций в такой системе.

В работе [48] методом дифракции поляризованных нейтронов была установлена картина орбитального упорядочения, согласно которой каждая орбиталь вытянута вдоль четырёх локальных направлений $\langle 111 \rangle$ по направлению к центру масс элементарного V_4 -тетраэдра (рисунок 1.11).

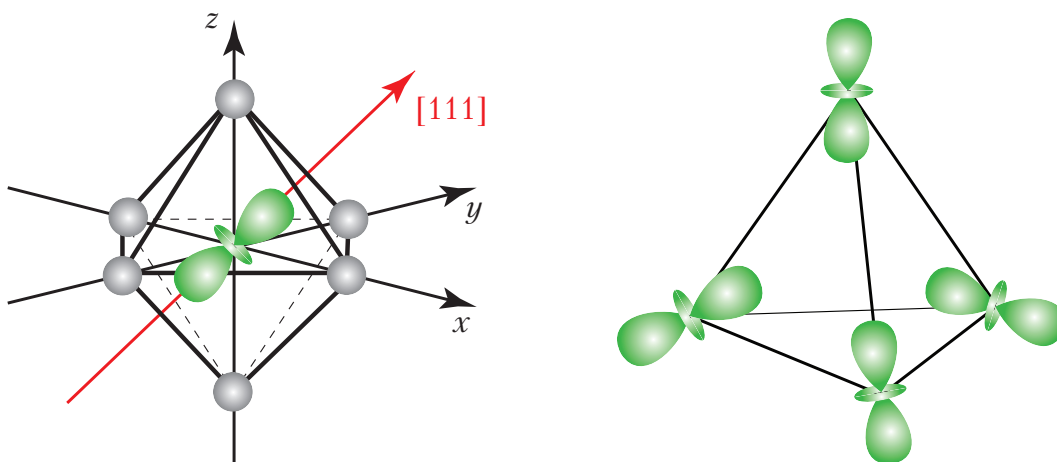


Рисунок 1.11. Орбитальное упорядочение ионов V^{4+} в пределах V_4 -тетраэдра в $Lu_2V_2O_7$ [48]

Такая орбитальная структура определяется тригональным кристаллическим полем D_{3d} -симметрии, возникающим вследствие искажения октаэдра VO_6 . Под действием тригонального кристаллического поля нижнее по энергии t_{2g} -состояние расщепляется на a_{1g} - и e_g' -состояния, а выше лежащее e_g -состояние остаётся вырожденным. Для каждого иона ванадия в V_4 -тетраэдре электрон сидит на a_{1g} -уровне [48, 77].

Исследования орбитальной структуры $Lu_2V_7O_7$ проводились также Назиповым Д.В., сотрудником лаборатории компьютерного моделирования ИЕН УрФУ. В теории кристаллического поля в модели точечных зарядов, учитывающей вклад от $\sim 40\,000$ ионов, им была получена картина расщепления $3d^1$ уровня иона ванадия в кристаллическом поле D_{3d} симметрии и с учётом спин-орбитального взаимодействия (рисунок 1.12) [78].

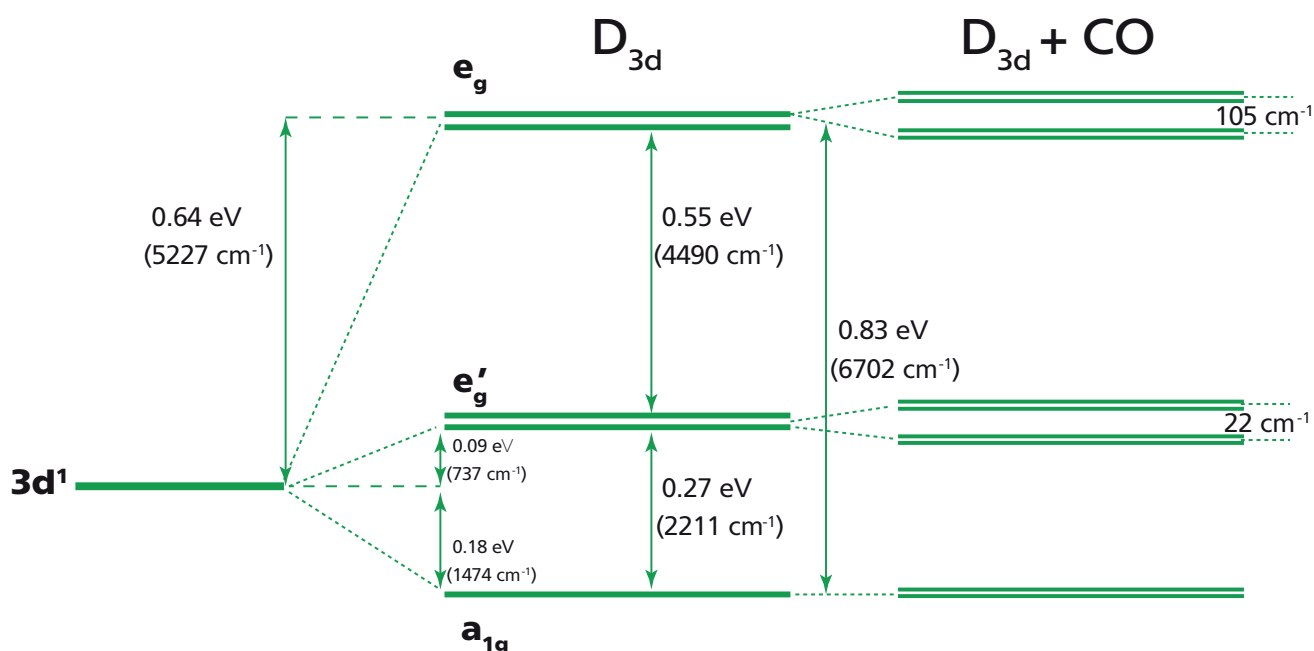


Рисунок 1.12. Расщепление $3d^1$ уровня иона V^{4+} под действием кристаллического поля D_{3d} симметрии и с учётом спин-орбитального взаимодействия

Было показано, что нижним по энергии является синглет a_{1g} , отделённый от первого возбуждённого состояния щелью порядка 0.27 эВ. Учёт спин-орбитального взаимодействия дал сравнительно небольшое расщепление уровней – порядка 22 cm^{-1} для e_g' и порядка 105 cm^{-1} для e_g . Для предложенной картины расщепления $3d^1$ уровня иона ванадия были получены коэффициенты перед волновыми функциями основного состояния V^{4+} для всех ионов, образующих V_4 -тетраэдр (таблица 1.5).

Таблица 1.5. Коэффициенты перед волновыми функциями основного состояния ионов V^{4+}

	d_{yz}	d_{zx}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
V1-ion					
$\psi_1^{e_g}$	0.317	-0.317	0	0	0.893
$\psi_2^{e_g}$	-0.183	0.183	0.366	0.893	0
$\psi_1^{e'_g}$	-0.364	-0.364	0.729	-0.449	0
$\psi_2^{e'_g}$	0.631	-0.631	0	0	-0.449
$\psi^{a_{1g}}$	0.577	0.577	0.577	0	0
V2-ion					
$\psi^{a_{1g}}$	-0.577	-0.577	0.577	0	0
V3-ion					
$\psi^{a_{1g}}$	-0.577	0.577	-0.577	0	0
V4-ion					
$\psi^{a_{1g}}$	0.577	-0.577	-0.577	0	0

При исследовании локальных сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ были использованы волновые функции основного состояния ионов ванадия, полученные в рамках описанной модели точечных зарядов.

1.3 Магнитная структура $R\text{TiO}_3$ и $Lu_2V_2O_7$

Магнитная структура $R\text{TiO}_3$.

По сравнению с другими перовскитоподобными соединениями, в частности, хорошо изученными манганитами, титанаты демонстрируют весьма неожиданные свойства. Так, согласно анализу фазовой диаграммы для титанатов с общей формулой $R\text{TiO}_3$ [38] (рисунок 1.13) вкупе с другими экспериментальными данными LaTiO_3 является антиферромагнетиком G -типа с $T_N = 140$ К [11], а YTiO_3 – ферромагнетиком с $T_C = 25$ К [12]. К другим необычным свойствам можно отнести изотропный спектр спиновых волн в антиферромагнетике LaTiO_3 [49] и редукцию спинового момента иона титана (вместо $1\mu_B$ на один ион Ti^{3+} в LaTiO_3 приходится приблизительно $0,5\mu_B$ [9, 10], а в YTiO_3 – приблизительно $0,7-0,8\mu_B$ [79–82]).

За тип магнитного упорядочения в магнетиках ответственно обменное взаимодействие пар магнитных ионов. В магнитных диэлектриках, в силу того, что магнитные ионы разделены между собой немагнитными лигандами типа ионов кислорода, обменные взаимодей-

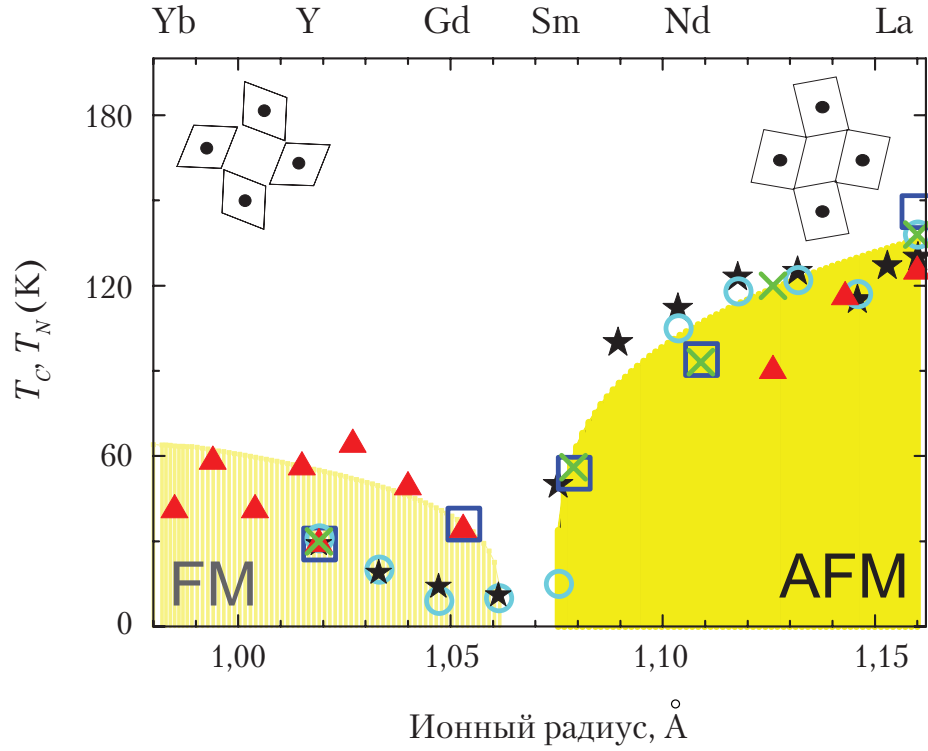


Рисунок 1.13. Магнитная фазовая диаграмма для соединений $RTiO_3$ и $La_{1-x}Y_xTiO_3$. T_C и T_N построены как функции от радиуса редкоземельного иона. \square – данные для $RTiO_3$ [38], \triangle – данные для $RTiO_3$ [83], \times – данные для $RTiO_3$ [84], \circ – данные для $La_{1-x}Y_xTiO_3$ [85], \star – данные для $La_{1-x}Y_xTiO_3$ [86]. Вставки представляют собой деформации октаэдров для $YTiO_3$ (слева) и $LaTiO_3$ (справа)

ствия являются косвенными или сверхобменными. При описании магнитных свойств кристаллов, необходим учёт симметрии, для чего используется эффективный спин-гамильтониан вида [87, 88]:

$$H_{eff} = J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \mathbf{D}_{ij} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] + S_i^\alpha A_{ij}^{\alpha\beta} S_j^\beta + H^\alpha g_i^{\alpha\beta} S_i^\beta, \quad (1.5)$$

где J_{ij} – параметр изотропного сверхобмена, \mathbf{D}_{ij} – параметр антисимметричного анизотропного сверхобмена, $A_{ij}^{\alpha\beta}$ – параметр симметричного анизотропного сверхобмена, $g_i^{\alpha\beta}$ – g -факторы, H^α – магнитное поле, S_i, S_j – спины магнитных ионов на позициях i и j , $\alpha, \beta \equiv x, y, z$. Первое слагаемое в (1.5) описывает изотропный сверхобмен, второе слагаемое – взаимодействие Дзялошинского-Мории, третье слагаемое – симметричный анизотропный сверхобмен, а последнее – взаимодействие с внешним магнитным полем.

Экспериментально данные об изотропных и анизотропных параметрах обменных взаимодействий в кристаллах позволяет получить нейтронное рассеяние. С помощью данного метода измеряются статическая магнитная структура и спектр спиновых волн. Так, в титанатах лантана и иттрия по данным нейтронного рассеяния были определены параметры

изотропного сверхобмена: $J \approx 15,5$ мэВ для LaTiO_3 [49] и $J \approx -2,75$ эВ для YTiO_3 [79], и сделана экспериментальная оценка анизотропных сверхобменных параметров: $A_0 \approx 1,1$ мэВ для LaTiO_3 , $A_0 \approx 0,8$ мэВ для YTiO_3 . Теоретическое вычисление параметров изотропного и анизотропного сверхобмена, входящих в гамильтониан (1.5), представляет собой трудоёмкую задачу. Можегоровым А.А. и соавторами был предложен комплексный подход к решению данной задачи с точки зрения микроскопии [17]. С помощью теории сверхобменного взаимодействия [45] и низкоэнергетических спектров ионов титана, полученных в вибронной модели (см. раздел 1.2), были рассчитаны параметры изотропных и анизотропных сверхобменных взаимодействий в парах Ti^{3+} - Ti^{3+} в соединениях титаната лантана и иттрия. Анализ эффективного спин-гамильтониана в рамках четырёх подрешёточной модели, характеризуемой векторами магнитных структур **F**, **C**, **A**, **G** (рисунок 1.14) на основе симметричного подхода [89]

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, & \mathbf{A} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \\ \mathbf{G} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, & \mathbf{C} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4 \end{aligned} \quad (1.6)$$

позволил авторам [17] определить тип и код магнитной структуры для LaTiO_3 и YTiO_3 для орбитального порядка и сильных орбитальных флуктуаций.

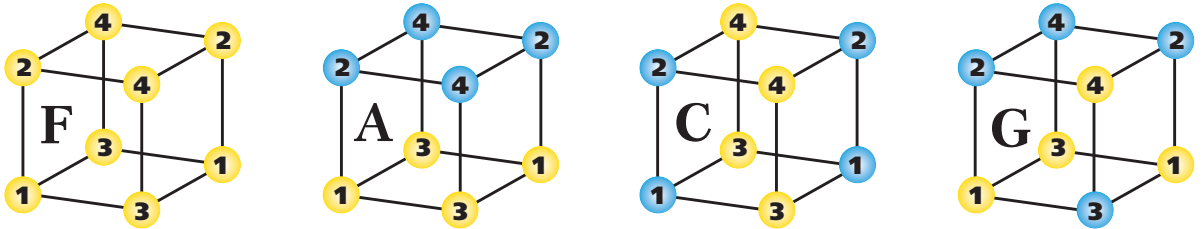


Рисунок 1.14. Типы магнитного упорядочения. Жёлтыми и голубыми сферами обозначены разные направления спинов. Номера соответствуют намагниченностям подрешёток

Данные, полученные в работе [17] вкупе с экспериментальными данными по магнитной структуре титанатов представлены в таблице 1.6.

Тип и код магнитной структуры (A_x, F_y, G_z) с наибольшей G -компонентой для LaTiO_3 и F -компонентой для YTiO_3 хорошо согласуются с экспериментальными данными, показывая тем самым корректность теоретического описания магнитной структуры титанатов лантана и иттрия, используемого авторами [17].

Таблица 1.6. Тип и код магнитной структуры LaTiO_3 и YTiO_3 для различных орбитальных состояний

	LaTiO_3	YTiO_3
Орбитальный порядок	$A_x \rightarrow 0,002$ $F_y \rightarrow 0,006$ $G_z \rightarrow 0,999$	$A_x \rightarrow 0,115$ $F_y \rightarrow 0,993$ $G_z \rightarrow 0,008$
Орбитальные флуктуации	$G_x \rightarrow 0,996$ $C_y \rightarrow 0,088$ $A_z \rightarrow 0,011$	$F_x \rightarrow 0,999$ $A_y \rightarrow 0,049$ $C_z \rightarrow 0,002$
Эксперимент	[10] $(-, F_y, G_z)$ $F_y \ll G_z$	[79] $A_x \rightarrow 0,085$ $F_y \rightarrow 0,985$ $G_z \rightarrow 0,149$

Магнитные структуры для LaTiO_3 и YTiO_3 , рассчитанные в режиме статического орбитального порядка, представлены на рисунке 1.15.

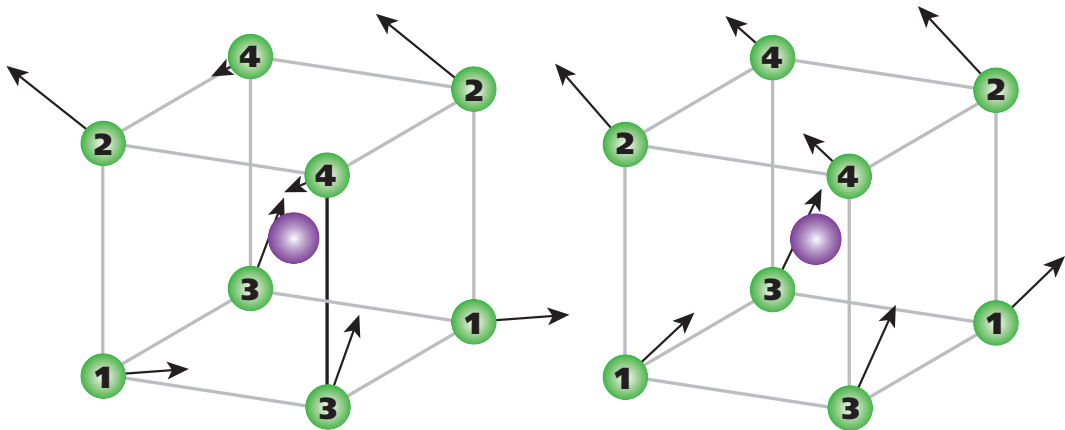


Рисунок 1.15. Магнитные структуры для LaTiO_3 и YTiO_3 , рассчитанные в режиме статического орбитального порядка

Магнитная структура $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является ферромагнетиком с $T_C = 73$ К. Данное обстоятельство относится к необычным свойствам указанного соединения, так как обычно предполагается, что ферромагнетизм приводит к металлическому поведению [90], в то время как $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является диэлектриком.

Для решения вопроса о природе ферромагнетизма в этом соединении были проведены расчёты с использованием подхода гамильтониана Хаббарда [91] и теории функционала плот-

ности с одночастичным отталкиванием (*the density functional theory plus the on-site repulsion method, DFT+U*) и взаимодействием Дзялошинского-Мория [92]. Расчёты показали, что прыжок электрона с t_{2g} -орбиталей на e_g -орбитали между соседними ионами ванадия в пределах V_4 -тетраэдра стимулирует ферромагнитное основное состояние ниже $T_C \sim 70$ К для орбитально упорядоченной структуры.

Магнитное состояние диэлектрика $Lu_2V_2O_7$ было исследовано из первых принципов Назиповым Д.В. Расчёты, результаты которых представлены в [78], проводились в рамках классического гамильтониана Гейзенберга

$$H_{Heisenberg} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j, \quad (1.7)$$

а обменный интеграл J вычислялся как разница энергий ферромагнитного и антиферромагнитного состояний. При этом учитывалось обменное взаимодействие только с ближайшими магнитными соседями

$$J = -\frac{1}{2} \Delta E_{FM-AFM}. \quad (1.8)$$

Расчёт энергии ферромагнитного и антиферромагнитных состояний из первых принципов проводился методом неограниченного Хартри-Фока, а также в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP.

Рассчитанное значение константы обменного взаимодействия $J = 8,18$ мэВ находится в хорошем согласии со значением, полученным из спектра спиновых волн $J = 8,22$ мэВ [93]. Положительный знак обменной константы, согласно выражению (1.8), обусловлен тем, что энергия ферромагнитного состояния ниже, чем антиферромагнитного. Таким образом, в работе [78] было показано, что исследуемые материалы являются ферромагнетиками.

При исследовании сверхтонких полей в титанатах лантана и иттрия, использовались данные по магнитной структуре, полученные Можегоровым А.А., а при исследовании сверхтонких полей в $Lu_2V_2O_7$ – данные, полученные Назиповым Д.В.

1.4 О природе сверхтонких взаимодействий

Взаимодействия электронов с электрическими и магнитными моментами ядер носят название сверхтонких взаимодействий [23]. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия фор-

мируется преимущественно двумя вкладками – электрическим и магнитным сверхтонкими взаимодействиями:

$$H_{HF} = H_{el} + H_{mag}. \quad (1.9)$$

Здесь первое слагаемое описывает сверхтонкое взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля окружения (отлично от нуля для ядер с $I > 1/2$). Второе слагаемое соответствует взаимодействию ядерного спина с некоторым локальным магнитным полем (\mathbf{H}_{loc}), созданным окружением.

Локальное магнитное поле, с которым взаимодействует ядерный спин, можно записать в виде суммы

$$\mathbf{H}_{loc} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{dip} + \mathbf{H}_{hf}, \quad (1.10)$$

где \mathbf{H}_0 – внешнее постоянное магнитное поле, \mathbf{H}_{dip} – поле, индуцированное диполь-дипольным взаимодействием ядра с окружающими магнитными ионами, H_{hf} – поле, обусловленное магнитным сверхтонким взаимодействием. Поле, индуцируемое сверхтонким взаимодействием, может быть связано как с взаимодействием ядра с собственной внешней электронной оболочкой, так и может быть вызвано внешними по отношению к ядру магнитными моментами ближайших соседей. В первом случае говорят о *собственных* сверхтонких взаимодействиях, а во втором – об *индуцированных* или *наведённых* сверхтонких взаимодействиях.

Электрическое сверхтонкое взаимодействие.

Ядра со спином $I > 1/2$ обладают квадрупольным моментом. Этот момент взаимодействует с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемого электронами в месте нахождения ядра. Такое взаимодействие называют *электрическим квадрупольным взаимодействием* [94] (эквивалентное название – *электрическое сверхтонкое взаимодействие*).

Гамильтониан, описывающий квадрупольное взаимодействие, можно записать в виде [95]

$$H_{el} = \sum_{j,k} V_{jk} Q_{jk}. \quad (1.11)$$

Здесь V_{jk} – тензор градиента электрического поля кристалла с нулевым шпуром, Q_{jk} – тензор квадрупольного момента ядра.

Выражение (1.11) записано для произвольной ориентации осей x, y, z . Если перейти к системе координат X, Y, Z , связанной с главными осями тензора градиента электрического поля

так, чтобы $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, то гамильтониан квадрупольного взаимодействия приобретает вид

$$H_{el} = \frac{\nu_Q}{6} [(3I_Z^2 - I^2) + \eta(I_X^2 - I_Y^2)]. \quad (1.12)$$

Здесь введены два параметра: ν_Q – частота ядерного квадрупольного резонанса

$$\nu_Q = \frac{3eQ_N|V_{ZZ}|}{2I(2I-1)h} \quad (1.13)$$

и η – параметр асимметрии тензора градиента электрического поля

$$\eta = \frac{|V_{XX} - V_{YY}|}{|V_{ZZ}|}. \quad (1.14)$$

Существует два вклада в тензор градиента электрического поля на ядре [95]. Первый вклад в градиент электрического поля обусловлен точечными зарядами, диполями и квадрупольями окружающих ионов, являющимися внешними по отношению к иону (V^{lat}). Второй вклад в ГЭП связан с асимметрией внешней оболочки иона, обусловленной искажениями, вызванными внешними зарядами (V^{el}). Таким образом, общий градиент электрического поля на ядре иона определяется как

$$V = (1 - \gamma_\infty)V^{lat} + (1 - R)V^{el}, \quad (1.15)$$

где γ_∞ – антиэкранирующий фактор Штернхеймера, R – фактор, учитывающий поляризацию замкнутых оболочек внешними электронами.

Магнитное сверхтонкое взаимодействие.

Гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром может быть строго записан в виде [23]

$$H_{mag} = 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \mathbf{I} \cdot \left\{ \frac{\ell}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3}\pi\mathbf{s}\delta(\mathbf{r}) \right\}. \quad (1.16)$$

Здесь μ_B – магнетон Бора, γ_N – ядерное гиромагнитное отношение, член с $\delta(\mathbf{r})$ описывает контактное поле Ферми, создаваемое только s -электронами ($\ell=0$), \mathbf{I} – оператор ядерного спина, \mathbf{s} – оператор спина электрона.

В (1.16) первое слагаемое описывает взаимодействие ядерного момента с орбитальным моментом электрона. Второе и третье слагаемые описывают диполь-дипольное взаимодействие ядерного магнитного момента и спинового момента электрона. Последнее слагаемое представляет собой ферми-контактное взаимодействие. Если ядро окружено несколькими электронами, то гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия (1.16) является суммой вкладов отдельных электронов.

Выражение (1.16) можно записать в эквивалентном виде как

$$H_{mag} = -\gamma_N \hbar (\mathbf{H}_{hf} \cdot \mathbf{I}), \quad (1.17)$$

где \mathbf{H}_{hf} представляет собой магнитное поле, создаваемое электроном на ядре

$$\mathbf{H}_{hf} = -2\mu_B \cdot \left\{ \frac{\ell}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right\}. \quad (1.18)$$

Ожидаемое значение напряжённости магнитного поля на ядре в общем случае должно находиться как среднее квантово-механическое от оператора H_{mag} для всех электронов, вычисляемое с волновой функцией ψ [96]

$$\mathbf{H}_{hf} = \langle \psi^* | \sum_i H_{mag}(\mathbf{r}) | \psi \rangle. \quad (1.19)$$

В точке расположения ядра ($\mathbf{r}=0$) основной вклад в \mathbf{H}_{hf} даёт контактное слагаемое, отличное от нуля только для s -электронов, обуславливающих наличие ненулевой спиновой плотности на ядре $\rho_S(0) \neq 0$. При этом вклады от электронных плотностей s -электронов с разнонаправленными спинами должны отличаться, т.е.

$$\mathbf{H}_c \sim \rho_S(0) = |\psi_{ns}^\uparrow(0)|^2 - |\psi_{ns}^\downarrow(0)|^2, \quad (1.20)$$

где \mathbf{H}_c – контактное поле на ядре, обусловленное ферми-контактным взаимодействием, ($|\psi_{ns}^\uparrow(0)|^2$ – плотность в начале координат электронов со спином «вверх», $|\psi_{ns}^\downarrow(0)|^2$ – плотность в начале координат электронов со спином «вниз»).

Строго говоря, как справедливо указали Керрингтон и Мак-Лечлан [97], природа ферми-контактного взаимодействия не является столь очевидной, если учесть, что для ионов переходных металлов мы имеем дело с электронами, находящимися на d -орбиталях, волновая функция ψ которых (входящая в (1.19)) равна нулю в месте расположения ядра.

На сегодняшний день существуют два основных предположения о природе контактного взаимодействия, высказанные ещё Ферми и Сегре [98] и Штернхеймером [99].

Ферми и Сегре предположили, что наблюдаемое контактное поле определяется плотностью неспаренного s -электрона на ядре. Существование же последней на ядре d -иона обусловлено конфигурационным взаимодействием между основной конфигурацией d -иона $3s^23d^n$ и малыми примесями к этой конфигурации типа $3s3d^n4s$, содержащими неспаренные s -электроны (один электрон с s -орбиты переходит на другую s -орбиту), которые обеспечивают возникновение отличной от нуля плотности на ядре.

Штернхеймер показал, что результирующая плотность неспаренных спинов на ядре создаётся поляризацией внутренних электронов ионного остова спином внешних электронов. В случае d -иона переходного металла, имеющего один электрон на внешней d -оболочке, возникает обменное взаимодействие между d -электроном внешней оболочки и s -электронами. При этом взаимодействие между s -электроном со спином «вверх» и $3d$ -электроном будет отличаться от взаимодействия s -электрона со спином «вниз» и $3d$ -электроном (рисунок 1.16) вследствие принципа Паули, запрещающего двум электронам с параллельными спинами находиться в одном и том же месте в пространстве. В результате такого обменного взаимодействия s -оболочка деформируется и возникает неспаренная спиновая плотность на ядре, определяемая выражением (1.20). Возникновение неспаренной спиновой плотности на ядрах магнитных ионов в результате взаимодействия ядра с собственной незаполненной внешней оболочкой приводит к появлению собственных локальных сверхтонких полей.

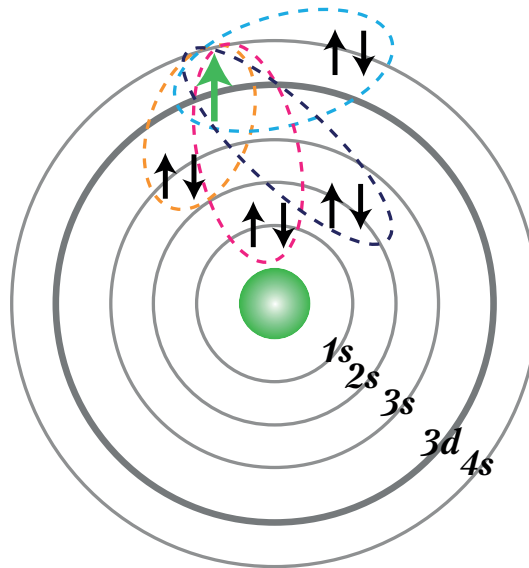


Рисунок 1.16. Возникновение неспаренной спиновой плотности на ядре магнитного иона, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона на внешней $3d$ -оболочке с s -электронами

Однако в соединениях переходных металлов сильны эффекты ковалентности и перекрытия волновых функций соседних ионов. В результате спиновая поляризация, связанная с d -оболочкой магнитного иона, может переходить на другие ионы, в том числе немагнитные. Происходит обменное взаимодействие между электронами d -оболочки магнитного иона и s - и p -оболочками немагнитных ионов с возникновением на ядрах последних неспаренной спиновой плотности (рисунок 1.17) и, как следствие, локальных сверхтонких полей, которые называются наведёнными или индуцированными.

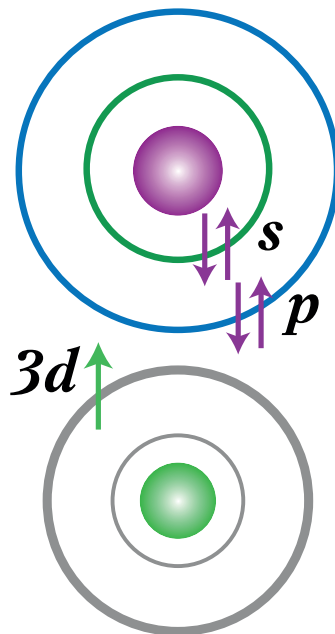


Рисунок 1.17. Возникновение неспаренной спиновой плотности на ядре немагнитного иона, обусловленной взаимодействием электронов внутренних s - и p -оболочки немагнитного иона с неспаренным электроном внешней $3d$ -оболочки магнитного иона

1.5 Экспериментальные исследования сверхтонких полей в RTiO_3 и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу в соединениях переходных металлов можно реализовать как на ядрах магнитных, так и на ядрах немагнитных ионов. Применительно к объектам нашего исследования магнитными ионами, на ядрах которых наблюдался ядерный магнитный резонанс, являются ионы Ti^{3+} в титанатах и V^{4+} в ванадиевых пирохлорах, немагнитными – La^{3+} в LaTiO_3 и Y^{3+} в YTiO_3 .

Основные характеристики ядер приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Тип и код магнитной структуры LaTiO_3 и YTiO_3 для различных орбитальных состояний

Ядро	Характеристики		
	I	Q , см^2	$\gamma_N/2\pi$, МГц/Тл
^{139}La	7/2	$22 \cdot 10^{-24}$	6,014
^{89}Y	1/2	–	2,086
^{47}Ti	5/2	$29 \cdot 10^{-24}$	2,4000
^{49}Ti	7/2	$24 \cdot 10^{-24}$	2,4005
^{51}V	7/2	$4 \cdot 10^{-26}$	11,193

1.5.1 Исследование титанатов методом ядерного магнитного резонанса

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу в титанатах проводились двумя группами исследователей независимо друг от друга, но примерно в одно и то же время.

Исследования, проводимые Furukawa и др. [100–102], в большей степени посвящены титанатам лантана, допированных стронцием, и в меньшей степени затрагивают титанат иттрия. Itoh и др. [15, 54, 55, 103] исследовали как титанаты лантана и иттрия, так и титанаты гадолиния. В сферу интересов настоящей диссертационной работы попадают преимущественно родительские соединения LaTiO_3 и YTiO_3 . Поэтому внимание будет сосредоточено на обзоре экспериментальных данных по ядерному магнитному резонансу именно для этих соединений. При этом для удобства восприятия информации и дальнейшего анализа результатов ЯМР экспериментов необходимо рассмотреть отдельно данные ЯМР измерений, проведённых для ядер немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y , и отдельно – для ядер магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$.

Ядерный магнитный резонанс на ядрах немагнитных ионов ^{139}La , ^{89}Y .

Ядра немагнитных ионов ^{139}La в LaTiO_3 и ^{89}Y в YTiO_3 являются достаточно удобными зондами с экспериментальной точки зрения, поскольку их природное содержание составляет $\sim 99.9\%$ для ^{139}La и 100% для ^{89}Y [106], а сигнал ЯМР на этих ядрах виден во всём температурном диапазоне. Однако ядро ^{139}La имеет и свои недостатки, связанные в первую очередь с тем, что оно обладает большим ядерным спином ($I=7/2$) и значительным квадрупольным моментом, что приводит к сильному уширению спектра ЯМР. Спин ядра иона ^{89}Y $I=1/2$, и, следовательно, ядро не обладает квадрупольным моментом. Поэтому спектр

ядерного магнитного резонанса на ядре ^{89}Y , определяется лишь магнитным сверхтонким взаимодействием.

На рисунке 1.18 представлены развёрнутые по полю спектры ядерного магнитного резонанса на ядре ^{89}Y в ферромагнетике YTiO_3 (образец – поликристалл) для разных температур, полученные в работах [100] (рисунок 1.18,а) и [54] (рисунок 1.18,б).

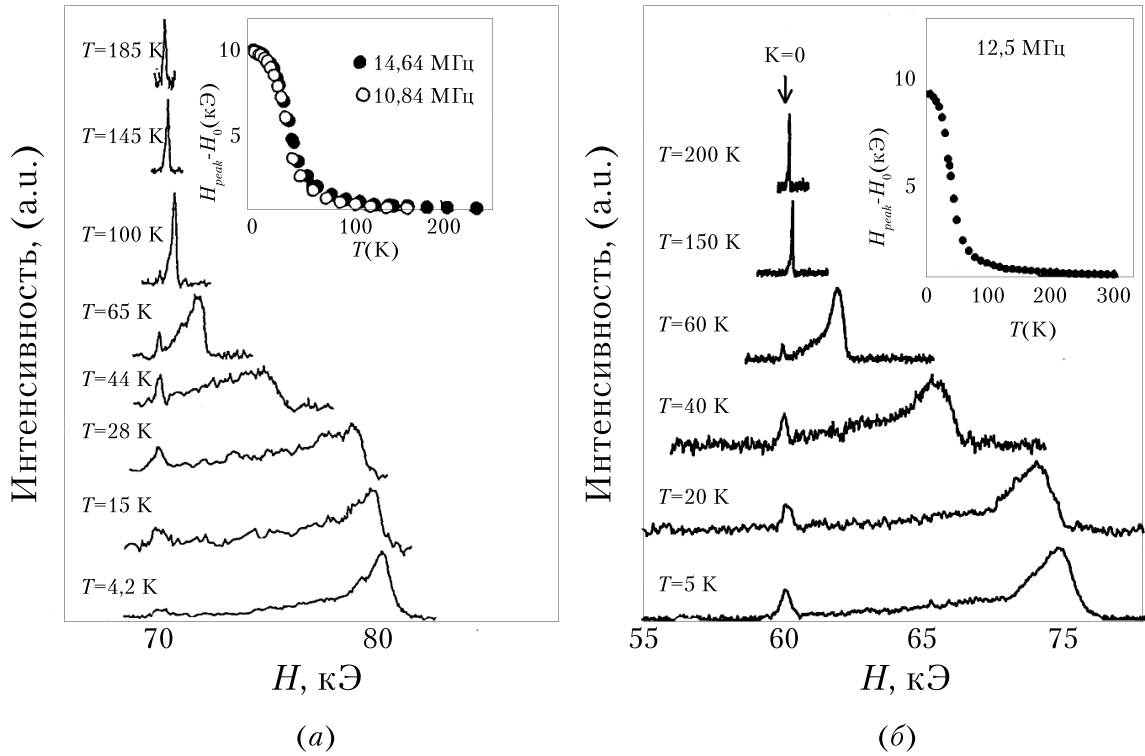


Рисунок 1.18. Развёрнутые по полю спектры на ядре ^{89}Y в YTiO_3 по данным [100] (а) и [54] (б), снятые при различных температурах. На вставках представлены температурные зависимости $\delta H_n(T)$ ($\delta H_n = H_{peak} - H_0$)

Согласно работе [24], где было высказано мнение о том, что в парамагнитной области сверхтонкое взаимодействие приводит к зависящему от поля сдвигу частоты ЯМР относительно несмещённой частоты, авторы [100] определили при высоких температурах отрицательный сдвиг $^{89}\text{K} = -0.29\%$. В области более низких температур анализ температурной зависимости $\delta H_n = H_{peak} - H_0$ (где H_{peak} – магнитное поле, на котором наблюдается наибольший пик ЯМР спектра, H_0 – исходное поле со сдвигом $^{89}\text{K}=0$) (вставка на рисунке 1.18,а) показал, что величина δH не зависит от приложенного внешнего поля. Это, по мнению авторов [100], связано с существованием сверхтонкого поля, обусловленного перенесёнными взаимодействиями с ближайших ферромагнитно упорядоченных моментов Ti. Величина сверхтонкого поля на позиции иттрия определена авторами [100] равной $^{89}H_{int} = -10,3$ кЭ.

К похожим результатам пришли авторы работы [54] (рисунок 1.18,б). Анализируя температурную зависимость δH (вставка на рисунке 1.18,б), авторы [54] предположили, что

рост δH при низких температурах, пропорциональный намагниченности в магнитном поле ~ 60 кЭ, связан с дальнедействующим ферромагнитным порядком. Кроме этого, авторы [54] предполагают наличие двух сдвигов – изотропного (${}^{89}K_{iso}$) и аксиального (${}^{89}K_{ax}$). Также была определена величина внутреннего локального поля на ядре ${}^{89}\text{Y}$: ${}^{89}H_{int} = -8,57$ кЭ.

На рисунке 1.19 представлены спектры ядерного магнитного резонанса на ядре ${}^{139}\text{La}$ в антиферромагнетике LaTiO_3 (образец – поликристалл), полученные в работах [102] (рисунок 1.19, а, б) и [54] (рисунок 1.19, в, з).

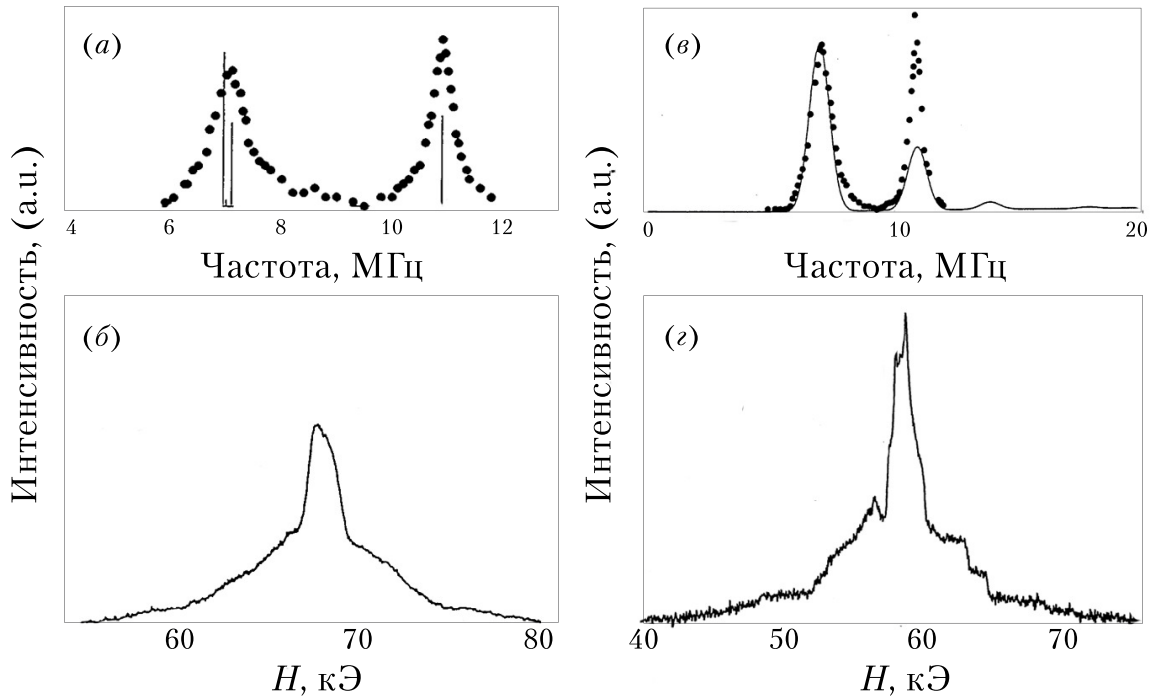


Рисунок 1.19. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядре ${}^{139}\text{La}$ в LaTiO_3 по данным [102] (а, б) и [54] (в, з)

На рисунке 1.19, а представлен спектр ЯМР в антиферромагнитно упорядоченном состоянии в нулевом внешнем магнитном поле. Наблюдается два резонансных пика на частотах 7 и 11 МГц. Такой вид спектра авторы [102] интерпретируют в рамках электрического квадрупольного поля, намного превышающего локальное магнитное поле. Из расщепления спектра были определены параметры $\nu_Q = 3,8$ МГц и $\eta = 0,6$.

На рисунке 1.19, б представлен спектр ЯМР на ядре ${}^{139}\text{La}$ во внешнем магнитном поле, снятый при $T = 10$ К. Спектр является неоднородно уширенным, а центральная линия спектра расщепляется на две позиции. Квадрупольные параметры, определённые авторами [102] для спектра в магнитном поле, сравнимы с результатами для спектра в нулевом внешнем поле. Из анализа спектров ЯМР в нулевом поле и внешнем магнитном поле авторы [102] заключили,

что локальные внутренние поля на позиции La, обусловленные перенесёнными взаимодействиями с ближайших антиферромагнитно упорядоченных моментов Ti, отсутствуют.

К аналогичному выводу пришли авторы [54], анализируя развёрнутый по полю спектр ЯМР на позиции лантана, записанный при $T=150$ К (рисунок 1.19, *з*). Из обработки спектра были получены изотропный сдвиг $^{139}K = -0,22\%$, частота квадрупольного резонанса $\nu_Q = 3,70$ МГц и параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta = 0,61$. Ниже T_N авторы [54] получили спектры, подобные спектрам в парамагнитном состоянии. Это позволило сделать предположение об отсутствии внутренних локальных магнитных полей на позиции La.

На рисунке 1.19, *в* представлен спектр ЯМР на ядре ^{139}La , промоделированный авторами [54] с параметрами $\nu_Q = 3,70$ МГц и $\eta = 0,61$. Наблюдаемые два резонансных пика на частотах 7,2 и 10,9 МГц связаны с разными переходами между состояниями.

Отсутствие внутренних локальных магнитных полей на позиции La как в работах [100–102], так и в работе [54] авторы связывают с магнитными и структурными особенностями LaTiO_3 .

Ядерный магнитный резонанс на ядрах магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$.

Особенности регистрации ЯМР на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ связаны, прежде всего, с тем, что сигнал ЯМР $^{47,49}\text{Ti}$ виден только в магнитноупорядоченном состоянии, в парамагнитной же области сигнал не наблюдается из-за быстрой ядерной релаксации [54].

На рисунке 1.20 представлены развёрнутые по частоте спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в нулевом внешнем поле в антиферромагнитноупорядоченном состоянии LaTiO_3 при $T=1,4$ К (рисунок 1.20, *а*) [102] и $T=1,5$ К (рисунок 1.20, *б*) [15, 54].

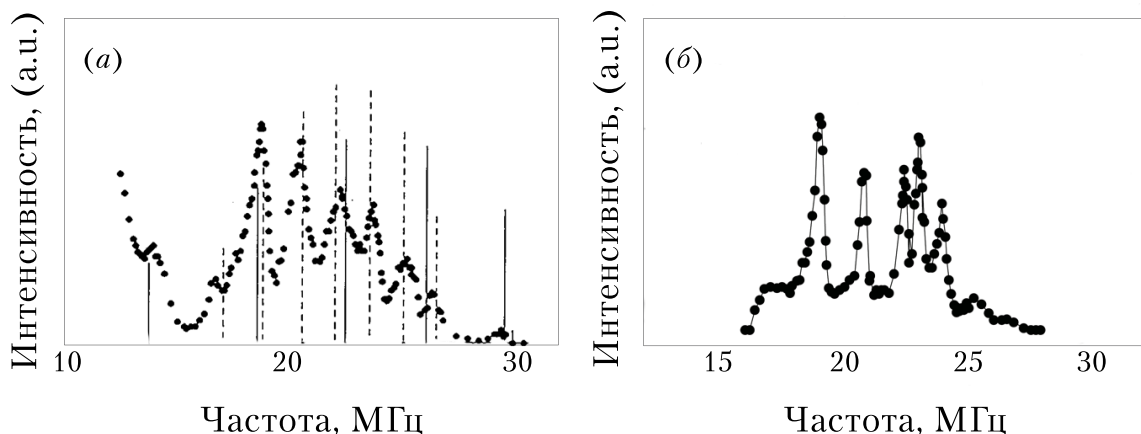


Рисунок 1.20. Развёрнутые по частоте спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в LaTiO_3 при $T = 1,4$ К [102] (*а*) и $T = 1,5$ К [15, 54] (*б*)

Спектры ЯМР обусловлены наличием внутреннего локального поля на ядрах ионов титана, связанного с взаимодействием ядра с магнитными моментами подрешётки Ti и элек-

трическим квадрупольным взаимодействием. Градиент электрического поля на ядре Ti расщепляет спектры на пики с почти одинаковыми частотными интервалами.

В работе [102] из анализа спектра ЯМР получен следующий набор параметров: $H_{int} = 91,4$ кЭ, $^{47}\nu_Q = 5,9$ МГц, $^{49}\nu_Q = 2,3$ МГц и $\eta \sim 0,35$. Параметры, описывающие ЯМР спектр, наблюдаемый в работе [54], согласуются с данными [102]: $H_{int} = 92$ кЭ, $^{47}\nu_Q = 7,9$ МГц, $^{49}\nu_Q = 3,1$ МГц и $\eta \sim 0,1$.

В работе [15] авторы анализировали спектр в рамках модели орбитального упорядочения [104] с привлечением дополнительных параметров и выдвинули предположение о том, что основной вклад в ГЭП на ядре иона титана обусловлен только собственным $3d$ -электроном, а частота квадрупольного резонанса ν_Q непосредственно связана с квадрупольным моментом $3d$ -электрона \mathbf{q} (в общем случае является тензором второго ранга), являющимся параметром порядка для орбитальной степени свободы. По данным ЯМР измерений [15] $q_{ZZ} = -5,77$, что, по мнению авторов, согласуется с моделью орбитального упорядочения [10, 104]. Таким образом, в работе [15] был сделан вывод о том, что LaTiO_3 обладает орбитально упорядоченным состоянием.

Намного сложнее обстоят дела с ЯМР спектрами на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в YTiO_3 .

На рисунке 1.21 представлены развёрнутые по частоте ЯМР спектры на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в нулевом внешнем поле в ферромагнитно упорядоченном состоянии YTiO_3 , полученные в работах [100] (рисунок 1.21,а) и [54] (рисунок 1.21,б).

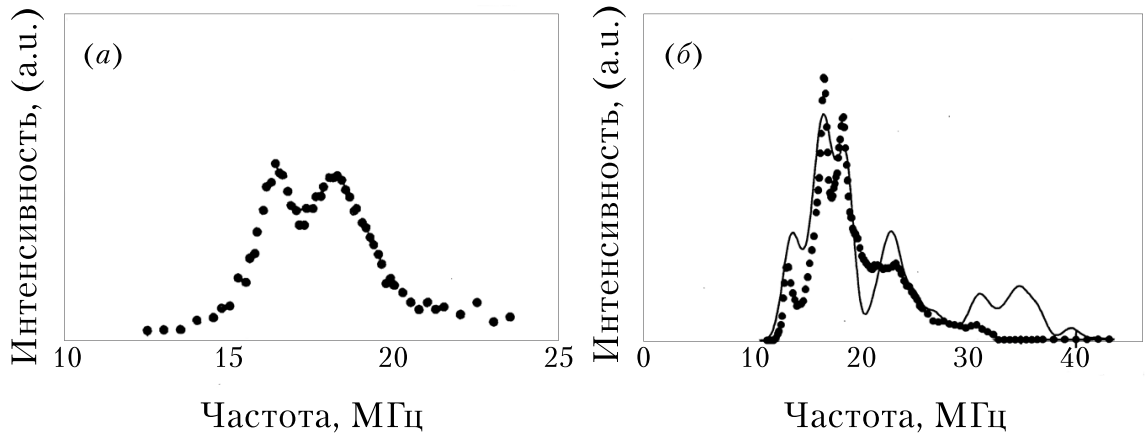


Рисунок 1.21. Развёрнутые по частоте спектры ЯМР на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ в YTiO_3 по данным [100] и [54]

Наличие двух пиков на частотах 16,5 МГц и 18,2 МГц авторы [100] связали с существованием двух слабо различающихся внутренних полей $H_{int} \sim 68,6$ кЭ и 75,8 кЭ и сделали предположение о том, что их происхождение может быть связано с орбитальным вырождением t_{2g} -состояний Ti.

В работе [54] наличие двух пиков экспериментаторы связали с сигналами от доменов, а анализ самого спектра проводили в предположении наличия орбитального упорядочения.

При этом описание спектров проводилось с использованием следующего набора параметров: κ – параметр, связанный с ферми контактным взаимодействием; $\langle r^{-3} \rangle_{mag}$ и $\langle r^{-3} \rangle_{el}$ – параметры, связанные с магнитным и электрическим сверхтонкими взаимодействиями соответственно; γ_∞ – и антиэкранирующий фактор Штернхеймера; c_1 – параметр, определяющий примешивание zx или yz орбитали к xy -орбитали, влияющий на ЯМР спектр (авторами было показано, что с увеличением c_1 спектр ЯМР сдвигается в сторону низких частот). Анализ ЯМР спектров позволил определить следующие значения для данных параметров: $\kappa = 0,83$, $\langle r^{-3} \rangle_{mag} = 0,5 \langle r^{-3} \rangle_{FI}$, $\langle r^{-3} \rangle_{el} = 0,6 \langle r^{-3} \rangle_{FI}$, $\gamma_\infty = -4$ ($\langle r^{-3} \rangle_{FI}$ – среднее значение куба расстояния между электроном внешней оболочки и ядром для свободного иона Ti^{3+} [23]). Полученный набор параметров позволил авторам описать наблюдаемый спектр ядерного магнитного резонанса на ядрах Ti в поликристаллическом образце и сделать вывод о том, что представленные в их работе ЯМР результаты поддерживают модель орбитального порядка.

Позже тот же коллектив авторов провёл ЯМР эксперименты на ядрах $^{47,49}Ti$ в монокристаллическом образце титаната иттрия [55] с поворотом во внешнем поле 3 Т вокруг оси a . Описание спектров проводилось с использованием набора параметров, включающего константу изотропной сверхтонкой связи A_{iso} , параметр r_c , отражающий изменение среднего расстояния между $3d$ -электроном и ядром для свободного иона Ti^{3+} и для иона, находящегося в окружении, а также квадрупольный момент $3d$ -электрона q .

Анализ спектров авторы [55] провели в модели орбитального порядка. Однако такой анализ не принёс положительного результата. Полученные значения параметров $A_{iso} = -79,3$ кЭ/ μ_B , $r_c = 0,7$ оказались существенно завышенными и неспособными описать наблюдаемые спектры ЯМР. В связи с чем, Itoh и др. была высказана идея, что спектры ЯМР в монокристалле $YTiO_3$ можно объяснить, допустив редукцию квадрупольного момента электрона q . Рассмотрев различные варианты возможной причины редукции квадрупольного момента электрона, такие как кристаллическое искажение, спин-орбитальное взаимодействие и металлические флуктуации, и отвергнув их, авторы сделали предположение, что наиболее вероятным источником редукции являются квантовые флуктуации, обусловленные орбитальным сверхобменным взаимодействием.

Проанализировав представленные выше экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу на ядрах магнитных ионов $^{47,49}Ti$ в антиферромагнитном $LaTiO_3$ и ферромагнитном $YTiO_3$, можно обнаружить несоответствия в интерпретациях ЯМР спектров и выводах, а также отсутствие какой-либо единой теории, позволяющей корректно описать

как локальные свойства на ядрах магнитных ионов, так и общую картину эффектов, связанных с этими ядрами, включая орбитальное упорядочение. Всё это делает исключительно важным построение такой теории со вскрытием как механизмов формирований магнитного и электрического сверхтонких взаимодействий, так и учётом всех внешних факторов, влияющих на сверхтонкие поля, таких как кристаллическая, орбитальная и магнитная структуры исследуемых соединений.

1.5.2 Исследование $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ методом ядерного магнитного резонанса

ЯМР измерениями сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{51}V в пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Itoh и др. продолжили серию работ по исследованию картины орбитального порядка в соединениях переходных металлов методом ядерного магнитного резонанса.

В работе [105] представлены результаты ЯМР измерений монокристаллического соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Спектры ЯМР были получены с поворотом монокристалла вокруг трёх ортогональных осей во внешнем поле с индукцией 5 Т и 6,11 Т при $T = 5$ К. Анализ экспериментально полученных данных показал, что спектры существенно уширены, при этом квадрупольное расщепление мало и невидимо в уширенных спектрах. Этот результат позволил авторам [105] пренебречь при описании спектров электрическим сверхтонким взаимодействием, а угловую зависимость частот ядерного магнитного резонанса, наблюдаемого на ядрах ванадия, описывать в рамках лишь магнитного сверхтонкого взаимодействия. При этом вследствие изотропии ферми-контактного взаимодействия, вид угловой зависимости спектров, по мнению авторов [105], определяется диполь-дипольным взаимодействием между электроном и ядром.

На рисунке 1.22 представлены угловые зависимости частот ЯМР на ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при 5 К.

Измерения, результаты которых представлены на рисунке 1.22 (слева), были выполнены в магнитном поле 5 Т, тогда как на рисунке 1.22 (справа) представлены результаты измерений, проведённых в поле 6,11 Т. Рисунки 1.22 (слева) соответствуют поворотам вокруг осей $[\hat{1}\hat{1}0]$, $[110]$ и $[001]$. Рисунки 1.22 (справа) поворотам вокруг осей $[1\hat{1}0]$ и $[001]$ соответственно. Сравнение угловых зависимостей в полях 5 Тл и 6,11 Тл показало, что максимум частоты уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля, тогда как минимум частоты увеличивается. На основании этих данных, авторы [105] заключили, что внутреннее магнитное поле противоположно внешнему, а анизотропия внутреннего поля весьма велика. Результаты,

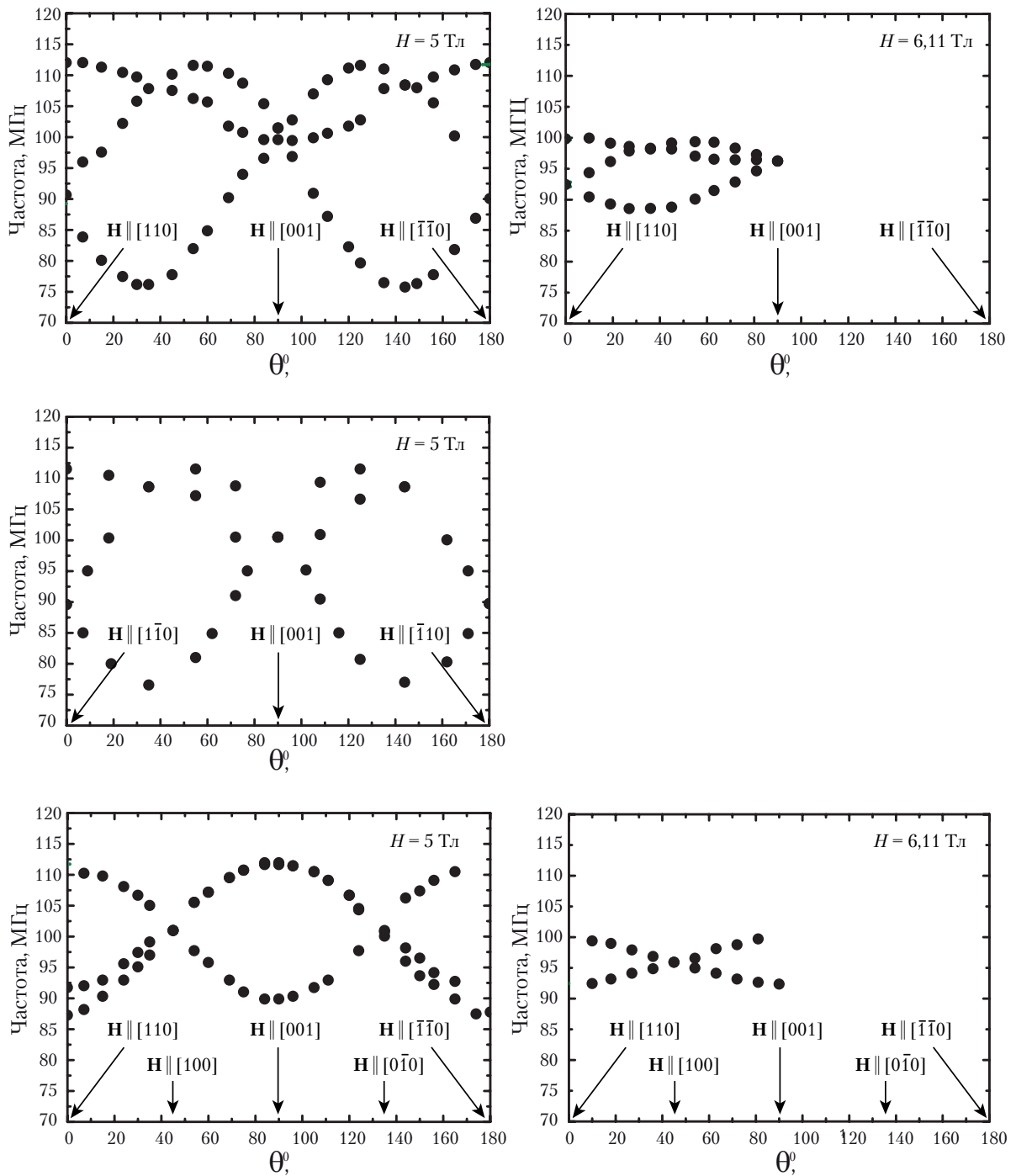


Рисунок 1.22. Угловые зависимости спектров ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, снятые во внешнем поле при $H = 5$ Тл и 6,11 Тл [105]. Повороты кристаллов осуществлялись вокруг трёх кристаллографических осей: $[1\hat{1}0]$, $[110]$, $[001]$

представленные на рисунке 1.22, также явно показывают наличие четырёх неэквивалентных позиций ванадия.

Анализ угловых зависимостей в работе [105] проводился с использованием параметров A_{iso} и r_c , которые были однозначно определены из спектров равными $A_{iso} = -97,1$ кЭ/ μ_B , $r_c = 0,878$. Параметр r_c связан с аксиальной константой сверхтонкой связи A_{ax} . В соответствии

с определённым значением для параметра $r_c = 0,878$ константа A_{ax} была получена равной $A_{ax} = 116 \text{ кЭ}/\mu_B$.

Исходя из симметрии кристалла, авторы [105] предположили, что полученные угловые зависимости частоты ЯМР спектра отражают четыре орбитальных состояния ионов ванадия, направленных к центру V_4 -тетраэдра. Редукция параметра r_c от единичного значения, по мнению экспериментаторов, связана с гибридизацией $3d$ -состояний V с кислородными $2p$ -состояниями. Данный результат говорит о том, что орбитальные флуктуации подавлены в основном состоянии $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Таким образом, ЯМР измерения на ядре магнитного иона ^{51}V в ферромагнетике $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ подтвердили, что орбитальная картина в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ определяется тригональным D_{3d} искажением октаэдра VO_6 . Условием же существования каких-либо квантовых эффектов для орбитальной степени свободы, по мнению авторов [105], является наличие так называемых орбитальных фрустраций. В связи с чем, ими была обозначена необходимость систематических исследований взаимосвязи между структурой, орбитальными состояниями и магнетизмом для фрустрированных систем.

1.6 Теоретические исследования сверхтонких полей в LaTiO_3

Теоретически параметры ЯМР спектров в LaTiO_3 рассчитывались методом LDA (*local density approximation*) и LDA+U (*local density approximation + Hubbard U-parameter*) [28], а также в рамках современной теории кристаллического поля [57].

В работе [28] были проведены расчёты компонент градиента тензора электрического поля на позициях лантана и титана в перовските LaTiO_3 . Вычисления проводились в теории функционала плотности в реализации с методом присоединённых проекционных волн (*projected augmented waves, PAW*) в приближении локальной плотности (LDA) и в приближении локальной плотности с дополнительным учётом параметра U в модели Хаббарда. Для расчётов автором был использован программный комплекс ABINIT. Также при проведении вычислений была учтена антиферромагнитная структура титаната лантана.

В рамках работы [28] был исследован диапазон величин параметров U, изменяемых как в расчётах для позиции лантана, так и в расчётах для позиции титана. Оказалось, что результаты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными, достигаются для значений $U = 3\text{--}4 \text{ эВ}$ для Ti и $U = 8 \text{ эВ}$ для La. Результаты вычислений тензоров ГЭП были представлены в виде двух основных параметров ядерного квадрупольного резонанса –

частоты квадрупольного резонанса ν_Q и параметра асимметрии тензора ГЭП η . При этом, было получено, что ГЭП на лантане слабо зависит от параметра U , в то время как изменение значения параметра U в расчётах для титана существенным образом увеличивает как величину ν_Q , так и параметр η . Учёт параметра U для титана приводит к лучшему согласию с экспериментом [102]. Результаты расчётов представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8. Результаты расчётов частот квадрупольного резонанса и параметров асимметрии тензора ГЭП на ядрах ^{49}Ti и ^{139}La в LaTiO_3 по данным [28] и [57]

Ядро	Параметр	LDA	LDA+U	ТКП
^{139}La	ν_Q , МГц	3,663	3,691	—
	η	0,594	0,592	—
^{49}Ti	ν_Q , МГц	0,792	1,46	5,2
	η	0,419	0,568	0,49

Помимо расчётов ГЭП на позициях магнитного и немагнитного иона в LaTiO_3 автором [28] была исследована разница спиновых плотностей и найдена заселённость d -орбиталей на позиции титана: $0,118d_{xy} - 0,115d_{yz} + 0,118d_{zx}$. Полученный результат на качественном уровне согласуется с картиной орбитального упорядочения, предложенной в работе [10]. Полученные в работе [28] данные свидетельствуют об орбитальном порядке в титанате лантана и не подтверждают наличие орбитальных флуктуаций в данной системе.

Градиенты электрических полей на ядрах титана в LaTiO_3 также были рассчитаны в работе [57] в рамках современной теории кристаллического поля. Были получены компоненты тензоров ГЭП и соответствующие им параметры ν_Q и η для изотопа титана (^{49}Ti). При этом была произведена оценка как решёточного вклада ГЭП, так и вклада от внешней $3d$ -оболочки. Последний вклад учитывает эффекты ковалентности и перекрывания и связан с асимметрией d -оболочки. Для ^{49}Ti рассчитанные величины частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП представлены в таблице 1.8. При этом авторами [57] было показано, что значение параметра асимметрии не чувствительно к параметрам Штернхеймера (γ_∞ и R), в то время как значение частоты существенно зависит от последних: изменение параметра R от 0 до 0,2 понижает значение ν_Q от 5,2 МГц до 4,2 МГц, что находится ближе к экспериментальному значению, полученному в работе [15]. Наряду с градиентами электрических полей на ядрах титана авторами [57] на основе современной теории кристаллического поля с некоторыми усовершенствованиями эффектов перекрывания была также получена картина орбитального упорядочения основных состояний Ti^{3+} , и

было продемонстрировано, что полученные данные по ядерному квадрупольному резонансу согласуются с предложенной картиной орбитального упорядочения.

1.7 Заключение к Главе 1

В Главе 1 дано представление о кристаллической, орбитальной и магнитной структуре титанатов лантана и иттрия и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, о природе сверхтонких взаимодействий в магнетиках, а также приведён обзор имеющихся данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям сверхтонких полей в соединениях LaTiO_3 , YTiO_3 , $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

На основании приведённых в данной главе данных можно констатировать, что изучение орбитального состояния в обозначенных соединениях является актуальной задачей для исследования. Ядерный магнитный резонанс является наиболее перспективным локальным методом исследования орбитальной физики. Накопленные экспериментальные данные по ЯМР измерениям в соединениях на основе $3d^1$ переходных металлов (титанатах лантана и иттрия и пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$), а также очевидная недостаточность их теоретической интерпретации делают расчёты параметров спектров ЯМР с использованием модельных микроскопических или первопринципных подходов весьма актуальными.

Описанию первопринципного подхода и модельного подхода, основанного на учёте кристаллической, орбитальной и магнитной структур исследуемых соединений, для расчётов параметров спектров ядерного магнитного резонанса, а также анализу результатов, полученных в рамках указанных приближений, будут посвящены следующие главы настоящей диссертационной работы.

2 Первопринципный подход к исследованию сверхтонких взаимодействий

Для исследования сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных и немагнитных ионов и картины орбитального упорядочения в соединениях $3d^1$ -переходных металлов со структурами перовскита и пироклора необходимы как качественное описание механизмов сверхтонких взаимодействий с точки зрения микроскопии (*модельный подход*), так и количественная оценка параметров сверхтонких взаимодействий (*первопринципный подход*).

Модельный подход для исследования особенностей магнитных сверхтонких взаимодействий применялся в титанатах лантана и иттрия для ядер немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y , а в пироклоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ – для ядер магнитных ионов ^{51}V . Первопринципный подход использовался для всех исследуемых в рамках представленной диссертационной работы соединений на ядрах как магнитных, так и немагнитных ионов. Описание модельных подходов будет представлено в следующих главах, отдельно для титанатов и пироклоров, а описанию первопринципного подхода, основанного на неэмпирических расчётах, посвящена данная глава.

Основной задачей неэмпирических (эквивалентное название – *ab initio*, что в переводе с латинского языка означает «из первых принципов», «от начала») расчётов является квантово-механический расчёт основного состояния электронных структур и полной энергии системы взаимодействующих электронов для заданной конфигурации ядер с целью получения информации о физических и химических свойствах веществ.

При этом *ab initio* расчёты не только позволяют решать с высокой скоростью поставленные перед ними задачи, но и добиваться большой точности, сравнимой с экспериментом. Однако у данной медали есть и обратная сторона: в погоне за большой точностью и высокой скоростью расчётов можно упустить «физическую» составляющую решаемой задачи.

Проведение любого *ab initio* расчёта в большинстве случаев подразумевает несколько основополагающих пунктов [107]:

1. задание координат ядер и числа электронов;
2. указание метода;
3. выбор базиса, в котором будет произведён расчёт.

От выбора базисных функций в основном зависят точность и скорость расчётов. Выбор метода, в первую очередь, влияет на адекватность полученных результатов, так как в основу любого метода положены некоторые допущения, а потому он может адекватно описать лишь ту систему, которую эти ограничения затрагивают в наименьшей степени. Иными словами, расчёт разных физических свойств одного и того же соединения требует разных методов, применяемых в неэмпирических вычислениях.

Основная идея неэмпирических расчётов состоит в использовании эффективных приближений к решению уравнения Шредингера. Основным приближением, положенным в основу проведённых в настоящей диссертации первопринципных расчётов, является приближение МО ЛКАО (*молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей*), суть которого сводится к рассмотрению волновых функций молекулярных орбиталей как линейной комбинации волновых функций атомных орбиталей. Данное приближение для расчётов электронной структуры было впервые предложено и реализовано в методе Хартри-Фока [108, 109]. Однако сравнительно недавно приближение МО ЛКАО было реализовано также для теории функционала плотности [110].

Методы Хартри-Фока и теории функционала плотности реализованы в ряде программных пакетов, нашедших повсеместное распространение, таких как GAMESS и CRYSTAL, в которых были проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий в настоящей диссертационной работе.

Ниже речь пойдёт о первопринципном подходе к решению задачи исследования сверхтонких взаимодействий в соединениях LaTiO_3 , YTiO_3 , $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на ядрах как магнитных, так и немагнитных ионов, включающем выбор методов и базисов, учитывающих особенности как самих выбранных соединений, так и рассчитываемых свойств.

2.1 Методы

2.1.1 Метод Хартри-Фока

В приближении орбиталей, реализованном в методе Хартри-Фока [108, 109], многоэлектронной системе, состоящей из $2n$ электронов, распределённых по n орбиталям соответствует многоэлектронная волновая функция вида

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} [(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)\dots], \quad (2.1)$$

называемая слэтеровским детерминантом. Здесь ψ_i ортонормированные молекулярные орбитали, α, β – спиновые функции.

Молекулярные орбитали ψ_i варьируются таким образом, чтобы энергия системы, вычисляемая как среднее квантово-механическое полного гамильтониана $E = \langle \psi^* | H | \psi \rangle$, была минимальной. Такая процедура приводит к системе связанных интегро-дифференциальных уравнений для ψ . Такие уравнения были выведены Фоком, применены к расчётам атомных структур Хартри [111], а сам метод носит название *метод Хартри-Фока*.

Численное решение уравнений Хартри-Фока является достаточно громоздким. Поэтому для оптимизации вычислений в современных программных пакетах, предназначенных для квантово-механических расчётов, используется *метод Хартри-Фока-Рутана*.

Рутан [112] рассмотрел молекулярные орбитали ψ_i в виде

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (2.2)$$

где χ_{μ} – трёхмерные одноэлектронные функции, $\mu = 1, 2, \dots, N$ ($N > n$). При этом полная энергия E варьируется уже относительно коэффициентов $c_{\mu i}$, что приводит к системе не интегро-дифференциальных, а алгебраических уравнений, называемых *уравнениями самосогласованного поля* (ССП)

$$FC = SCE. \quad (2.3)$$

В (2.3) F – матрица Фока, элементы которой имеют вид

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \frac{\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle}{2} \right], \quad (2.4)$$

H – гамильтониан остова, описывающий движение одного электрона в поле ядер

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} H \chi_{\nu} d\tau, \quad (2.5)$$

S – интеграл перекрывания атомных орбиталей

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}\chi_{\nu}d\tau, \quad (2.6)$$

E – энергия

$$E_{ij} = \varepsilon_i\delta_{ij}, \quad (2.7)$$

(ε_i – одноэлектронные фоковские энергии).

В выражении для элементов матрицы Фока (2.4) вводят

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{занятые MO}} c_{\mu i}c_{\nu i}, \quad (2.8)$$

(матрицу плотности, описывающую распределение электронной плотности в молекуле) и

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2)d\tau_1d\tau_2. \quad (2.9)$$

Для решения уравнений (2.3) в методе Хартри-Фока-Рутана используется метод самосогласованного поля. Процедура самосогласования включает в себя

- выбор пробных волновых функций;
- построение с их помощью матрицы Фока;
- решение уравнений Хартри-Фока-Рутана;
- использование полученных решений для построения исправленной матрицы Фока;
- продолжение процесса решения до получения решений, отличных от решений предыдущей итерации на величину 10^{-6} ат.ед.

В традиционной теории Хартри-Фока на одноэлектронные волновые функции накладываются четыре ограничения [24]:

- 1) одноэлектронные волновые функции ищутся в виде (2.2);
- 2) выражение для атомной орбитали можно записать в виде

$$\chi(r) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.10)$$

где $R_{nl}(r)$ – радиальная часть атомной орбитали, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ – угловая часть волновой функции, а n, l, m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа соответственно;

3) $R_{nl}(r)$ не зависит от квантового числа m_l в пределах (n, l) -оболочки;

4) $R_{nl}(r)$ не зависит от квантового числа m_s в пределах (n, l) -оболочки.

Последнее ограничение означает, что полный спин рассматриваемой многоэлектронной системы не существенен для вида радиальной части атомной орбитали. Отказ от ограничения 4 позволяет различать пространственное поведение состояний со спином, параллельным (\uparrow) и антипараллельным (\downarrow) полному спину, что приводит к наличию спиновой плотности

$$\sum_{nl} [|\psi_{nl\uparrow}(r)|^2 - |\psi_{nl\downarrow}(r)|^2].$$

Метод Хартри-Фока с отказом от последнего ограничения называется *неограниченным методом Хартри-Фока*. Изначально наиболее успешное применение неограниченного метода Хартри-Фока осуществлялось в отношении теоретических расчётов сверхтонких полей, наблюдаемых в соединениях $3d$ -переходных металлов [25]. Особый успех при этом был достигнут применительно к расчётам СТВ для свободных ионов.

Сегодня, говоря о квантово-механических расчётах с использованием метода Хартри-Фока, необходимо отметить, что данный метод имеет существенный недостаток, заключающийся в невозможности (в силу приближения независимых частиц) учёта кулоновской корреляции, вызванной мгновенным взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов.

Учёт кулоновской корреляции может быть осуществлён с использованием различных приближений, наиболее известными из которых являются метод конфигурационного взаимодействия и теория возмущений. Однако, учёт корреляционных поправок в методе Хартри-Фока усложняет и без того громоздкие и затратные по времени вычисления. В связи с этим, большим успехом пользуются квантово-механические вычисления, выполненные с использованием теории функционала плотности.

2.1.2 Теория функционала плотности

В своей нобелевской лекции Кон [113] охарактеризовал теорию функционала плотности (ТФП) как «альтернативный подход к теории электронной структуры, в котором главную

роль играет не многоэлектронная волновая функция, а распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$ ».

Отправной точкой современной ТФП стала лемма Хоэнберга-Кона [114], которая гласит: «Плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(\mathbf{r})$ однозначно определяет этот потенциал».

В таком рассмотрении минимум энергии

$$E = \min_{\tilde{\psi}} (H\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) \quad (2.11)$$

достигается не через пробные функции $\tilde{\psi}$, а через пробные плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$ (*вариационный принцип Хоэнберга-Кона*). При фиксированной $\tilde{n}(\mathbf{r})$ на первом этапе определяется условный минимум энергии

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

где $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ – универсальный функционал плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$, не требующий точного знания потенциала $v(\mathbf{r})$, представляющий собой сумму кинетической энергии (T) и энергии взаимодействия (U) и связанный с плотностью \tilde{n} .

На втором этапе минимизируется (2.12) по всем \tilde{n}

$$E = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} \left\{ \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \right\}. \quad (2.13)$$

Недостатком такого рассмотрения является то, что функционал $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ неизвестен явном виде, а кинетическая энергия, входящая в функционал, имеет некорректное представление. Этот недостаток был в значительной мере исправлен с помощью так называемых *уравнений Кона-Шэма* [115], в которых минимизирующая плотность $n(\mathbf{r})$ определяется путём решения одночастичного уравнения

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.14)$$

с учётом соотношения

Система уравнений Кона-Шэма решается с использованием метода самосогласованного поля, начиная с некоторой начальной электронной плотности. Как и в методе Хартри-Фока различают ограниченный и неограниченный (спин-поляризованный) методы Кона-Шэма.

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [114] обменно-корреляционный функционал универсален для всех многоэлектронных систем, вид функционала $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ неизвестен, и пригодность ТФП определяется тем, можно ли найти такие приближения для функционала $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, которые достаточно просты и точны одновременно. В современных расчётах в рамках теории функционала плотности диапазон используемых приближений достаточно широк, что наглядно проиллюстрировано на рисунке 2.1 [116].

2.2 Учёт электронной корреляции

Важным пунктом при неэмпирическом исследовании многоэлектронных систем является учёт мгновенного электростатического отталкивания электронов – так называемой кулоновской электронной корреляции.

В методе Хартри-Фока и его продолжениях учёт кулоновской корреляции невозможен в силу приближения независимых частиц. В связи с этим прибегают к так называемым пост-хартри-фовским методам расчётов, позволяющим учесть корреляцию. К таким методам относятся метод конфигурационного взаимодействия, метод связанных кластеров, метод валентных схем и теория возмущений.

Электронную корреляцию обычно характеризуют корреляционной энергией, представляющей собой разность между точной энергией системы и так называемой хартри-фовской энергией

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} < 0. \quad (2.18)$$

На сегодняшний день наиболее используемым пост-хартри-фовским методом расчёта корреляционной энергии является теория возмущений Мёллера-Плессета [117].

Суть теории возмущения заключается в разделении системы, для которой невозможно получить точное решение, на две части. Первая часть является упрощённой и точно решаемой. Вторая часть рассматривается как возмущающая часть первой (поправка) и к ней применяется аппарат теории возмущений.

Суть теории возмущения Мёллера-Плессета заключается в представлении решения полной многоэлектронной задачи как возмущения хартри-фоковского решения:

$$H_\lambda = F^0 + \lambda V. \quad (2.19)$$

В (2.19) H_λ – полный гамильтониан многоэлектронной системы, F^0 – хартри-фоковский гамильтониан (оператор Фока), для которого известно точное решение уравнения Шредингера, V – возмущающая поправка ($V = H_\lambda - F^0$), λ – безразмерный параметр.

Предполагая, что уравнение Шредингера (2.19) при $\lambda=0$ имеет точное решение с известными собственными функциями $\psi_m^{(0)}$ и собственными энергиями $E_m^{(0)}$, поправки, связанные с возмущением V , ищут с использованием многоэлектронной функции ψ_m в виде разложения по ортонормированным невозмущённым функциям $\psi_m^{(0)}$

$$\psi_m = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}, \quad (2.20)$$

а вычисляемую энергию разлагают по степеням λ

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (2.21)$$

Очевидно, что энергия нулевого порядка представляет собой сумму энергий одноэлектронных молекулярных орбиталей, энергия в первом порядке – энергию взаимодействия электронов, то есть в точности энергию Хартри-Фока. Тогда во втором порядке теории возмущения Мёллера-Плессе

$$E_\lambda = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{ХФ} + E^{(0)} = E_{ХФ} + E_{корр} \quad (2.22)$$

происходит учёт энергии коррелированного движения электронов. Данный уровень теории, обозначаемый как МР2, является достаточно надёжным и сопоставимым по времени расчёта с методом Хартри-Фока. Поправки более высокого порядка (МР3, МР4 и т.д.) значительно увеличивают время расчёта и на практике используются значительно реже.

В теории функционала плотности корреляцию электронов учитывают в обменно-корреляционном функционале $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, вид которого, однако, точно неизвестен и находится с использованием различных приближений.

Одним из таких приближений является *приближение локальной плотности* (ПЛП или LDA – *local density approximation*) [118,119]. В данном приближении обменно-корреляционный функционал имеет вид интеграла от некоторой функции пространственных переменных, которая определяется электронной плотностью и спиновой поляризацией в данной точке [120]

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA} [n_{\alpha}(r), n_{\beta}(r)] dr \quad (2.23)$$

(ε_{xc}^{LDA} – обменно-корреляционная энергия).

Другим приближением, позволяющим с большей точностью по сравнению с ПЛП описывать физико-химические объекты, является *обобщённое градиентное приближение* (ОГП или GGA – *generalized gradient approximation*). В данном приближении в обменно-корреляционном функционале наряду с электронной плотностью используется информация о её неоднородности посредством включения абсолютного значения градиента плотности [120]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA} [n_{\alpha}(r), |\nabla n_{\alpha}(r)|; n_{\beta}(r), |\nabla n_{\beta}(r)|] dr. \quad (2.24)$$

В современной теории функционала плотности широко используются различные функционалы на основе ОГП, к числу которых относятся обменный функционал Беке [121], корреляционные функционалы Ли-Янга-Парра (LYP) [122] и обменно-корреляционный функционал Пердью-Бурке-Эрценхофа (PBE) [123]. Однако наибольшей популярностью пользуются так называемые гибридные функционалы, в которых обменная энергия рассчитывается с использованием точного результата, полученного методом Хартри-Фока (E_x^{HF}) с добавлением набора различных обменно-корреляционных функционалов, оперирующих электронной плотностью.

Самым популярным гибридным обменно-корреляционным функционалом является функционал B3LYP [31], основанный на трёхпараметрической системе Беке (B3) [124] в комбинации с другим корреляционным функционалом LYP

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{LDA} + a_c E_c^{LYP}. \quad (2.25)$$

В (2.25) E_x^{LDA} – обменный функционал в приближении локальной плотности, E_x^{HF} – хартри-фоковский обмен, E_x^{B88} – обменный функционал Беке [121], E_c^{LDA} – корреляционный функционал в приближении локальной плотности [125], E_c^{LYP} – корреляционный функционал

Ли-Янга-Парра [122], параметры a , a_x , a_c находятся путём подгонки данных, рассчитанных с использованием функционала (2.25), к соответствующим экспериментальным данным.

Наряду с функционалом ВЗLYP широко используется гибридный функционал PBE0 [32, 126], также включающий точное хартри-фоковское решение в комбинации с обменной энергией PBE и полной корреляционной энергией PBE [123]

$$E_{xc}^{PBE} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (2.26)$$

Важной особенностью гибридных функционалов является возможность изменения доли точной хартри-фоковской обменной энергии (параметра a в (2.25) и (2.26)). По умолчанию, для функционала ВЗLYP доля хартри-фоковского обмена составляет 20%, а для функционала PBE0 — 25%.

Популярность использования гибридных функционалов в теории функционала плотности обусловлена возможностью с их помощью достичь приемлемой точности при расчёте свойств, чувствительных к тонким деталям распределения электронной плотности, к числу которых относятся параметры спектров ядерного магнитного резонанса.

2.3 Кластерный подход и подход периодического кристалла к расчётам из первых принципов

В твёрдом теле может соблюдаться как ближний, так и дальний порядок расположения атомов или ионов. Соблюдение дальнего порядка приводит к случаю идеального регулярного кристалла, обладающего пространственной группой симметрии. Соблюдение лишь ближнего порядка охватывает большинство реальных кристаллов, структура которых является достаточно искажённой либо содержит дефекты. Соответственно описание твёрдых тел происходит с учётом как дальнего, так и ближнего порядков. При этом идеальные регулярные кристаллы рассматриваются как *периодические кристаллы*, где электронные волновые функции определяются с явным учётом трансляционной симметрии кристалла. Для описания кристаллов, в которых преимущественно соблюдается ближний порядок, используют некоторые модифицированные модели с выделением некоторого фрагмента кристалла — *кластера*.

В настоящей диссертационной работе расчёты из первых принципов для исследуемых соединений проводились как в кластерном подходе, так и в подходе периодического кристалла.

В кластерном подходе фрагмент кристалла либо «вырывают» и рассматривают изолированно, либо на линии так называемых порванных связей помещают фиктивные атомы с тем, чтобы учесть влияние ближайших соседей граничных атомов кластера [127]. При этом учитывается лишь точечная группа симметрии атомов или ионов, образующих кластер. Главной особенностью кристалла, как известно, является наличие трансляционной симметрии. Поэтому, строго говоря, моделировать кристалл кластером, состоящим из конечного числа атомов или ионов в большинстве случаев некорректно. Однако, описание локальных свойств кристаллов, чувствительных к распределению электронной плотности вокруг отдельного атома, слабо зависит от трансляционной симметрии и в этом случае расчёты в кластерном подходе являются обоснованными. К числу параметров, описывающих такие локальные свойства, относятся параметры спектров ЯМР.

Первопринципные расчёты параметров спектров ядерного магнитного резонанса в кластерном подходе уже проводились сотрудниками лаборатории компьютерного моделирования УрГУ (ныне УрФУ) при непосредственном участии автора применительно к манганитам – оксидам переходных металлов на основе марганца, изоструктурным титанатам [29, 128]. Данный подход позволил адекватно описать спектры ядерного магнитного резонанса как на ядрах магнитных ионов Mn^{3+} , так и на ядрах немагнитных ионов ^{139}La , обнаружив хорошее согласие с экспериментальными данными, что даёт основания применить его к расчётам параметров спектров ЯМР в случае титанатов лантана и иттрия. Существует ряд работ (см., например, [26, 129–131]), посвященных неэмпирическим расчётам компонент тензора ГЭП в ряде оксидов с использованием кластерной модели, где также была показана обоснованность кластерной модели применительно к расчётам параметров спектров ЯМР.

В кластерном подходе при расчёте параметров спектров ЯМР на ядрах $^{47,49}Ti$ рассматривался кластер TiO_6 (рисунок 2.2,а), который был помещён в слой, состоящий из 108 точечных зарядов в случае $LaTiO_3$ и 131 точечного заряда в случае $YTiO_3$. Точечные заряды располагались в позициях ионов исходных кристаллов.

При расчётах параметров спектров ЯМР на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y рассматривались кластеры $La(Y)O_{12}$ (рисунок 2.2,б). При этом остаток кристалла также моделировался точечными зарядами.

Периодический кристалл в общем случае принимается бесконечным, где игнорируется наличие поверхности, а электронные волновые функции определяются с учётом трансляционной симметрии кристалла. При описании реальных кристаллов рассматривают уже не бесконечный кристалл, а конечную группу атомов, которую транслируют с учётом циклических граничных условий Борна-Кармана, суть которых заключается в совмещении сим-

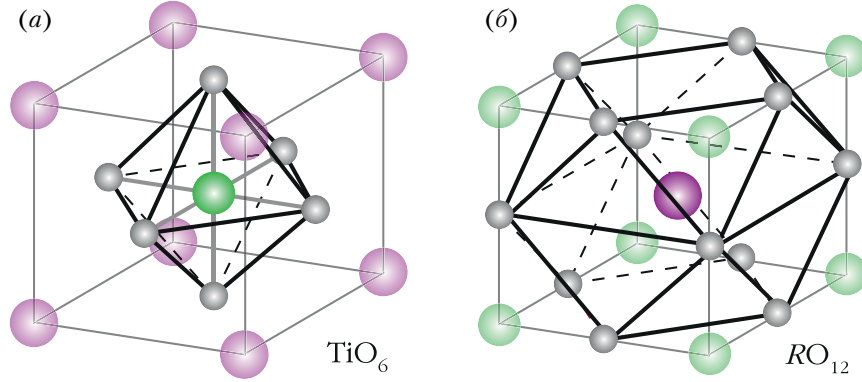


Рисунок 2.2. Кластеры TiO_6 (а) и RO_{12} (б), используемые в расчётах в кластерном подходе [116]

метрично эквивалентных групп атомов таким образом, чтобы между ними отсутствовала граница [107].

Таким образом, в кристаллах электроны движутся в некотором трёхмерном периодическом потенциале $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ ($a \sim 4\text{--}10 \text{ \AA}$), поэтому в соответствии с теоремой Блоха [132] волновая функция должна иметь вид

$$\phi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_k(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, $u_k(\mathbf{r})$ – периодическая функция в кристаллической решётке $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ (\mathbf{T} – период трансляции). Одноэлектронная функция $\phi_k(\mathbf{r})$ есть функция Блоха.

Орбитали (2.2) строятся уже из функций Блоха

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k})\phi_{kj}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

а одноэлектронные уравнения для периодического кристалла приходят к виду

$$h_j\varphi_{k,j}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k,j}\varphi_{k,j}(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

где одноэлектронный гамильтониан h_i может быть выбран в виде оператора Фока или Кона-Шэма. Система одноэлектронных уравнений (2.29) в подходе периодического кристалла решается для каждого разрешённого значения \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна.

Подход периодического кристалла применительно к расчётам параметров сверхтонкой связи и компонент тензора градиента электрического поля был реализован, например, в работах [27, 133].

2.4 Базисы

Скорость и точность неэмпирических расчётов зависят наряду с выбранным методом также и от базиса, в котором проводятся расчёты.

В неэмпирических расчётах используются, как правило, базисные наборы, составленные из атомных орбиталей слэтеровского или гауссового типов [108]. В современных квантово-механических расчётах в качестве базисных функций используют не просто орбитали гауссового типа, а их линейные комбинации с фиксированными коэффициентами и экспоненциальными множителями – так называемые сжатые орбитали гауссового типа. При этом составление таких базисных функций зависит от их предполагаемого использования. Для каждого типа задач – будь то определение геометрии и энергии систем, анализ фоновых или ЯМР спектров – свой базисный набор. Так, при расчёте параметров спектров ядерного магнитного резонанса в оксидах переходных металлов необходимо не только хорошее представление внутренних орбиталей и обеспечение правильного поведения атомных орбиталей в непосредственной близости от ядра, но и учёт корреляции электронов. Всё это необходимо учитывать при проведении реальных вычислений, выбирая базис в соответствии с поставленной задачей. Помимо всего прочего, корректный выбор базисного набора не только позволяет с хорошей точностью получить сведения об исследуемых свойствах соединений, но и существенно снизить вычислительную стоимость проводимых расчётов: использование минимального базисного набора приводит к сходимости вычислений за небольшой интервал времени, в то время как расширенный базисный набор увеличивает время счёта в разы (известно, что время вычисления интегралов, скажем, в методе Хартри-Фока пропорционально четвёртой степени числа базисных функций).

Исходя из обозначенных выше требований, для проведённых в рамках настоящей диссертационной работы первопринципных расчётов были выбраны следующие базисные наборы.

При проведении расчётов в кластерном подходе для титанатов лантана и иттрия были использованы TZV (*triple zeta valence*) базис [134] для титана, WTBS (*well-tempered basis sets*) базис [135] для лантана и иттрия, а также VTZ (*valence triple zeta*) базис [136] для кислорода. TZV-базисный набор дополнялся диффузными орбиталями s-типа, которые важны для правильного описания ковалентных связей.

При проведении расчётов в подходе периодического кристалла для соединений $RTiO_3$ ($R = La, Sm, Nd, Gd, Y$) и $Lu_2V_2O_7$ использовались как полноэлектронные базисы при описании ионов La^{3+} , Y^{3+} , Ti^{3+} , V^{4+} и O^{2-} , так и псевдопотенциалы при описании R -ионов.

Метод псевдопотенциалов является весьма распространённым инструментом для увеличения скорости квантово-химических расчётов без существенных потерь точности и весьма полезным для уменьшения вычислительных затрат расчётов $4f$ -элементов. Метод псевдопотенциалов основан на том, что электроны атомного остова у «тяжёлых» элементов с $Z \geq 20$ не участвуют в образовании химических связей и дают относительно неизменный вклад в энергию в разных соединениях. В связи с этим остовные электроны аппроксимируют некой эффективной функцией (псевдопотенциалом) и рассматривают явно лишь валентные электроны [107].

Программа CRYSTAL поддерживает использование различного рода псевдопотенциалов. Для первопринципных расчётов параметров сверхтонких взаимодействий в рамках настоящей диссертационной работы использовались эффективные остовные псевдопотенциалы (*effective-core potentials, ECPs*) и базисные наборы для описания валентного остатка, разработанные научной группой университета Кёльна (the Stuttgart/Cologne group) [137]. При описании редкоземельных элементов было использовано приближение *4f-in-core*, которое постулирует, что электроны $4f$ -оболочки также объединяются в псевдопотенциал. Таким образом, нет необходимости в точном описании открытой $4f$ -оболочки, что даёт преимущество при вычислениях. Для описания иона Y использовалось приближение *3d-in-core*, где все электроны, включая электроны $3d$ -оболочки, объединялись в псевдопотенциал. Эффективные остовные псевдопотенциалы и базисные наборы для описания валентного остатка для редкоземельных ионов La, Sm, Nd, Gd, Lu и для иона Y представлены в таблице 2.1.

Для описания ионов V^{4+} и O^{2-} при проведении расчётов для соединения $Lu_2V_2O_7$ и ионов Ti^{3+} , La^{3+} при проведении расчётов для соединений $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ использовались различные полноэлектронные базисные наборы, представленные в таблице 2.2.

Используемые базисные наборы имеют следующий вид:

$$V(1) \longrightarrow (8s)^2(6sp)^8(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(3d)^1(1d)^0$$

$$V(3) \longrightarrow (8s)^2(6sp)^8(4sp)^8(1sp)^0(4d)^1$$

$$Ti(1) \longrightarrow (8s)^2(6sp)^8(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(3d)^1(1d)^0(1d)^0(1f)^0$$

$$Ti(2) \longrightarrow (8s)^2(6sp)^8(4sp)^8(1sp)^2(1sp)^0(3d)^2(1d)^0$$

$$O(1) \longrightarrow (8s)^2(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0$$

$$O(2) \longrightarrow (8s)^2(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$$

$$La(2) \longrightarrow (9s)^2(7sp)^8(6sp)^8(6d)^{10}(3sp)^8(3d)^{10}(1d)^1(3sp)^8(1sp)^2(1sp)^0$$

$$Y(2) * * \longrightarrow (3s)^2(3sp)^8(3sp)^8(3sp)^8(1sp)^0(3d)^{10}(1d)^0(2d)^0(1d)^0$$

Цифра в скобках означает количество примитивов гауссоваго типа, использованных для описания s -, sp - и d -оболочек, верхний индекс – количество электронов на орбитали. Ниже

приведён примитив гауссового типа для $1s$ -орбитали, центр которой находится в точке \mathbf{R}_A , на ядре A :

$$\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|r-R_A|^2}, \quad (2.30)$$

где α – положительное число, называемое экспонентой гауссовой орбитали.

Таблица 2.1. Псевдопотенциалы, описывающие остовные электроны, и базисные наборы, описывающие валентные электроны, используемые для R -ионов [138, 139]

Ион	Псевдопотенциал	Валентный остаток
Lu(1)	ECP60MWB	ECP60MWBII
Lu(2)	ECP60MWB	ECP60MWB I
La(1)	ECP46MWB	ECP46MWB
Nd	ECP49MWB	ECP49MWB
Sm	ECP51MWB	ECP51MWB
Gd	ECP53MWB	ECP53MWB
Y(1)	ECP28MHF	ECP28MHF

Таблица 2.2. Базисные наборы, используемые для описания ионов ванадия и кислорода в расчётах, проводимых для соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и ионов титана, лантана в соединениях $R\text{TiO}_3$

Нумерация	Название
V(1)	V_86-411d31G_harrison_1993 [140]
V(2)	V_86-411d31G_harrison_1993*
V(3)	V_86-411d4G_harrison_1993 [141]
Ti(1)	Ti_8-6411(d311f)_mahmoud [142]
Ti(2)	Ti_86-411(d31)G_darco_unpub [27, 143]
O(1)	O_8-411d1_cora_2005 [143]
O(2)	O_8-411d1_towler_1994 [144]
La(2)	La_9761111sp-631d_Towler_1996 [145]

Выбор базисов для иона ванадия основывался на необходимости учёта корректного описания электронов внутренних s -оболочек и внешней незаполненной $3d$ -оболочки.

* Базисный набор V(2) был получен Д.В. Назиповым (сотрудником лаборатории компьютерного моделирования ИЕН УрФУ) из базисного набора V(1) путём оптимизации методом градиентного спуска.

** Базисный набор для иттрия Y(2) был предоставлен профессором Орландо (R. Orlando, Dipartimento di Chimica, Centre of Excellence NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces), Università di Torino, Torino I-10125, Italy).

2.5 Методика численного эксперимента

Неэмпирические расчёты в кластерном подходе были выполнены с использованием комплекса программ GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [33]. Вычисления проводились для соединений LaTiO_3 и YTiO_3 неограниченным методом Хартри-Фока с учётом корреляции по теории возмущения Мёллера-Плессета 2-го порядка.

Процедура расчётов включала:

- выбор ионов, входящих в кластер;
- выбор базисных наборов для каждого иона, входящего в кластер;
- задание остатка кристалла, окружающего выбранный кластер (ионы, составляющие остаток кристалла описывались как точечные заряды);
- расчёт неспаренной спиновой плотности и компонент тензора градиента электрического поля для ионов кластера.

Неэмпирические расчёты в подходе периодического кристалла были выполнены с использованием программного пакета CRYSTAL [34]. Вычисления проводились, для титанатов лантана и иттрия и для пирохлора $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ как с использованием неограниченного метода Хартри-Фока, так и в теории функционала плотности с включением гибридных функционалов, позволяющих учитывать эффекты корреляций. В качестве гибридных функционалов использовались функционалы B3LYP и PBE0, частично учитывающие обмен в формализме Хартри-Фока.

Процедура расчётов включала:

- выбор метода;
- выбор базисных наборов для каждого иона в элементарной ячейке;
- учёт магнитной структуры с использованием опции SPINLOCK [146];
- оптимизацию геометрии рассматриваемой системы;
- расчёт параметров сверхтонких взаимодействий в оптимизированной структуре и при заданной магнитной структуре.

Программный пакет CRYSTAL помимо неспаренной спиновой плотности на ядре иона и компонент тензора градиента электрического поля позволяет также определять величины изотропного (A_{iso}) и анизотропного (A_{an}) сверхтонких взаимодействия, а также компоненты тензора анизотропного сверхтонкого взаимодействия (T_{ij}), используя следующие выражения, записанные в системе единиц измерения СИ [146]:

$$A_{iso} = \frac{2\mu_0}{3h} g_e \mu_B g_N \mu_N \rho_S(0), \quad (2.31)$$

$$A_{an} = \frac{2\mu_0}{3h} g_e \mu_B g_N \mu_N \left[T_{11} - \frac{1}{2} (T_{22} + T_{33}) \right], \quad (2.32)$$

$$T_{ij} = \int \rho_S(r) \left(\frac{r^2 - \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^5} \right) dr, \quad (2.33)$$

где μ_0 – магнитная восприимчивость вакуума, g_e , g_N – электронный и ядерный g -факторы, μ_N – ядерный магнетон, h – постоянная Планка, ρ_S – спиновая плотность на позиции иона. Компоненты T_{11} , T_{22} , T_{33} – главные компоненты тензора \mathbf{T} , являющегося тензором второго ранга и определяемого как квадрупольный момент спиновой плотности на позиции иона. Компонента T_{11} является максимальной по модулю компонентой тензора \mathbf{T} .

2.6 Заключение к Главе 2

В Главе 2 приводится описание первопринципного подхода к исследованию сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных и магнитных ионов в соединениях LaTiO_3 , YTiO_3 , $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, используемого в дальнейшем при анализе сверхтонких полей в указанных соединениях. Описываемый подход включает неэмпирические расчёты параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах как немагнитных ионов (^{139}La и ^{89}Y в LaTiO_3 и YTiO_3 , соответственно), так и на ядрах магнитных ионов ($^{47,49}\text{Ti}$ в титанатах лантана и иттрия и ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$). *Ab initio* расчёты проводились как в кластерном подходе, реализуемом в программном пакете GAMESS, с использованием неограниченного метода Хартри-Фока, так и в подходе периодического кристалла, реализуемого в программном пакете CRYSTAL, с использованием неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности, включая гибридные методы B3LYP и PBE0.

3 Сверхтонкие поля в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

В данной главе представлены результаты первопринципных расчётов параметров сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Проведена количественная оценка параметров в сравнении с данными, полученными из анализа угловой зависимости спектра ядерного магнитного резонанса во внешнем магнитном поле, являющейся наилучшим зондом при исследовании орбитальной структуры.

3.1 Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V

Согласно методике численного эксперимента, описанной в [разделе 2.5](#), процедура неэмпирических расчётов в подходе периодического кристалла с использованием программного пакета CRYSTAL [34] включала в себя выбор метода, выбор базисных волновых функций, учёт магнитной структуры, оптимизацию геометрии и, наконец, расчёт параметров в оптимизированной кристаллической структуре и при заданной магнитной структуре. Далее, первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядре иона ^{51}V в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ будет обсуждаться в соответствии с вышеперечисленными пунктами.

Выбор метода. Вычисления параметров сверхтонких взаимодействий проводились в рамках неограниченного метода Хартри-Фока, хорошо зарекомендовавшего себя для теоретического описания магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах переходных $3d$ -металлов, а также в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0, успешно используемых в течение ряда лет для моделирования структур с ионно-ковалентной связью. При проведении расчётов с использованием функционалов B3LYP и PBE0 варьировалась доля нелокального хартри-фоковского обмена: 0, 20 и 100% для функционала B3LYP и 0, 25 и 100% для функционала PBE0.

В качестве отправной точки были выбраны базисные наборы Lu(1), V(2), O(1), более подробно описанные в [разделе 2.4](#).

Результаты расчётов представлены в таблице [3.1](#).

Таблица 3.1. Результаты первопринципных расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в рамках неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0

Метод	$\rho_S(0)$, bohr $^{-3}$	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	ν_Q , МГц	η
B3LYP (0%)	0,01	11,9	48,2	0,12	0
B3LYP (20%)	0,01	8,9	99,7	0,50	0
B3LYP (100%)	-0,03	-34,1	114,1	0,65	0
PBE0 (0%)	-0,02	-26,8	33,9	0,03	0
PBE0 (25%)	-0,01	-11,1	92,0	0,46	0
PBE0 (100%)	-0,05	-62,9	110,9	0,62	0
UHF	-0,05	-57,2	112,9	0,68	0

Анализ данных, приведённых в таблице 3.1, показывает следующее.

1. Расчёты, проведённые разными методами, дают разный знак спиновой плотности, возникающей на ядре магнитного иона V^{4+} . В случае использования гибридного функционала B3LYP с варьированием доли нелокального хартри-фоковского обмена, равной 0 и 20%, знак спиновой плотности на ядре положителен. В то же время, использование функционала B3LYP с величиной доли хартри-фоковского обмена, равной 100%, даёт отрицательный знак неспаренной спиновой плотности. Расчёты с использованием функционала PBE0 с варьированием доли хартри-фоковского обмена, равной 0, 25 и 100%, а также неограниченного метода Хартри-Фока дают также отрицательный знак неспаренной спиновой плотности на ядре иона ванадия.

Появление неспаренной спиновой плотности на ядре есть результат обменного взаимодействия между неспаренным электроном на внешней $3d$ -оболочке и s -электронами. Такое взаимодействие приводит к притягиванию s -электронов со спинами, параллельными спину d -электрона, в ту сторону, где локализована незаполненная оболочка. Принимая во внимание тот факт, что поляризация d -оболочки положительная, в результате притягивания возникнет отрицательная спиновая поляризация s -электронов на внутренних оболочках и положительная на внешних [96]. Как было показано Фрименом и Ватсоном для ряда ионов переходных $3d$ -металлов [24], вклад от внутренних s -электронов превалирует над вкладом от внешних s -электронов, что приводит к отрицательному знаку неспаренной спиновой плотности на ядре. Опираясь на этот факт, можно сделать вывод о том, что расчёты в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP с долей

хартри-фоковского обмена, равной 0 и 20%, неправильно описывают знак неспаренной спиновой плотности, возникающей на ядре магнитного иона V^{4+} .

2. Дальнейший анализ данных, приведённых в таблице 3.1, демонстрирует, что результаты расчётов неспаренной спиновой плотности на ядре и константы изотропной сверхтонкой связи различаются при варьировании доли нелокального хартри-фоковского обмена. При этом для «классических» значений долей, равных 20% для функционала V3LYP и 25% для функционала PBE0, расчёты дают значения даже ниже, чем для доли хартри-фоковского обмена, равной 0% для обоих функционалов. Расчёты константы анизотропной сверхтонкой связи и частоты квадрупольного резонанса в рамках теории функционала плотности дают более низкие значения для доли хартри-фоковского обмена, равной 0%, по сравнению со значениями для долей, отличных от нуля.

3. Величины параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий, полученных в результате расчётов в рамках неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов V3LYP и PBE0 с учётом доли хартри-фоковского обмена, равной 100%, оказываются отличающимися друг от друга в пределах 10%. Исключение составляют величина неспаренной спиновой плотности на ядре и константа изотропной сверхтонкой связи, полученные в результате расчёта с использованием гибридного функционала V3LYP.

Известно, что для расчётов неспаренной спиновой плотности на ядре важно различать пространственное поведение состояний со спином, параллельным (\uparrow) и антипараллельным (\downarrow) полному спину. Это возможно как в неограниченном методе Хартри-Фока, так и в спин-поляризованном методе Кона-Шэма (подробнее см. в Главе 2). С этой точки зрения, проведённые расчёты из первых принципов являются корректными.

Наблюдаемое различие величин параметров сверхтонких взаимодействий, полученных в рамках описанных выше методов, можно объяснить следующим обстоятельством. Теория функционала плотности имеет своим главным недостатком то, что полученные в её рамках результаты зависят от конкретного выбора обменно-корреляционного функционала. При создании обменно-корреляционного функционала V3LYP использовались подгоночные коэффициенты. В этой связи функционал хорошо работает по большей части на том круге объектов, который использовался при подгонке. Вид функционала PBE0 был получен из теории возмущения, что делает его более универсальным по сравнению с функционалом V3LYP. Для описания локальных свойств на ядре существенно важен учёт обменного взаимодействия между электронами d - и s -оболочек. Хартри-фоковский формализм позволяет строго учитывать обменную поляризацию для систем с заданным полным спином. Таким образом,

весьма разумно ожидать, что первопринципные расчёты в рамках методов, учитывающих хартри-фоковский обмен, равным 100%, обеспечивают приемлемую точность и аккуратность при описании сверхтонких взаимодействий, возникающих на ядре иона V^{4+} .

Выбор базисных функций. Наравне с выбором метода расчёта равный интерес также представляет вопрос о чувствительности параметров сверхтонких взаимодействий к выбору базисных функций при проведении первопринципных расчётов. Для решения этого вопроса была проведена серия первопринципных расчётов в рамках единого метода, но с варьированием базисных функций. Выше было установлено, что отличие в величинах параметров СТВ, полученных в рамках методов B3LYP(100%), PBE0(100%) и UHF (см. таблицу 3.1), составляет примерно 10%, однако неограниченный метод Хартри-Фока хорошо зарекомендовал себя для теоретического описания сверхтонких взаимодействий достаточно давно. Учитывая данные обстоятельства, вопрос о чувствительности параметров сверхтонких взаимодействий к выбору базиса был исследован именно в рамках неограниченного метода Хартри-Фока, при этом варьировались базисные наборы, описывающие как ионы V^{4+} , так и O^{2-} и Lu^{3+} . Результаты представлены в таблице 3.2, а использованные в соответствующих расчётах базисные наборы даны в таблице 3.3. Более подробное описание базисов см. в разделе 2.4.

Таблица 3.2. Результаты первопринципных расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ в рамках неограниченного метода Хартри-Фока с варьированием базисных функций ионов V^{4+} , O^{2-} и Lu^{3+}

Расчёт	$\rho_S(0)$, bohr $^{-3}$	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	ν_Q , МГц	η
UHF(1)	-0,05	-57,2	112,9	0,68	0
UHF(2)	-0,03	-39,8	113,6	0,71	0
UHF(3)	-0,06	-69,7	96,7	0,59	0
UHF(4)	-0,06	-70,4	96,7	0,59	0

Анализ данных, приведённых в таблице 3.2, показывает, что параметры сверхтонких взаимодействий чувствительны к выбору базисных функций, используемых при проведении первопринципных расчётов в подходе периодического кристалла. В частности, величины неспаренной спиновой плотности и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия изменяются почти вдвое согласно результатам расчётов UHF(2) и UHF(3), которые отличаются друг от друга выбором базисных наборов, описывающих ион V^{4+} . В расчёте UHF(2) для иона ванадия использовался базисный набор, разработанный авторами [140] для соединения $V[N(CN)_2]_2$ и применённый для расчётов параметров обменного взаимодействия. В расчёте

Таблица 3.3. Базисные наборы, используемые в расчётах неограниченным методом Хартри-Фока для соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Расчёт	Lu^{3+}	V^{4+}	O^{2-}
UHF(1)	Lu(1)	V(2)	O(1)
UHF(2)	Lu(1)	V(1)	O(2)
UHF(3)	Lu(1)	V(3)	O(2)
UHF(4)	Lu(2)	V(3)	O(2)

UHF(1) использовался тот же базисный набор для иона ванадия, что и в расчёте UHF(2), но уже оптимизированный под соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в процессе расчётов обменных параметров. Видно, что оптимизация базисного набора существенно сказывается на величинах неспаренной спиновой плотности и изотропного сверхтонкого взаимодействия. Более того, следует отметить, что результаты, полученные в расчёте UHF(1), согласуются с результатами расчётов UHF(3) и UHF(4), где ион ванадия описывался базисным набором волновых функций, разработанным авторами [141] для описания ферромагнитного диэлектрика VO. Расчёты UHF(3) и UHF(4) отличаются использованием разных базисных наборов для иона Lu^{3+} , при этом отличие относится только к описанию валентного остатка, в то время как псевдопотенциал, описывающий остовные электроны, использовался один и тот же. Видно, что изменение базиса для иона Lu^{3+} , равно как и изменение базисов O^{2-} , практически не сказывается на параметрах сверхтонких взаимодействий, наблюдаемых на ядре иона ванадия. И, наконец, следует отметить, что анизотропные параметры сверхтонких взаимодействий, такие как величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частота квадрупольного резонанса, практически не чувствительны к выбору базисного набора, описывающего ион ванадия.

Таким образом, анализ результатов первопринципных расчётов параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий, наблюдаемых на ядре магнитного иона V^{4+} в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, проведённых в рамках неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0, а также с варьированием базисных наборов волновых функций, описывающих ионы V^{4+} , O^{2-} и Lu^{3+} , показал, что:

1. первопринципные расчёты в рамках методов, учитывающих хартри-фоковский обмен, равным 100%, являются более корректными при описании сверхтонких взаимодействий, возникающих на ядре иона V^{4+} ;

2. величины неспаренной спиновой плотности на ядре иона ванадия и изотропного сверхтонкого взаимодействия являются более чувствительными к выбору базисных волновых функций, описывающих ион ванадия, по сравнению с величиной анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частотой квадрупольного резонанса.

Учёт магнитной структуры. Помимо выбора метода расчёта и базисных наборов важным является также выбор основного спинового состояния исследуемого соединения. В связи с этим был проведён расчёт параметров сверхтонких взаимодействий при учёте как основного ферромагнитного, так и возможного антиферромагнитного состояния $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Расчёты проводились в рамках неограниченного метода Хартри-Фока с использованием базисных наборов Lu(2), V(3), O(2). Ферромагнитная и антиферромагнитная конфигурации спинов V^{4+} в V_4 -тетраэдре задавались согласно рисунку 3.1. Результаты расчётов представлены в таблице 3.4.

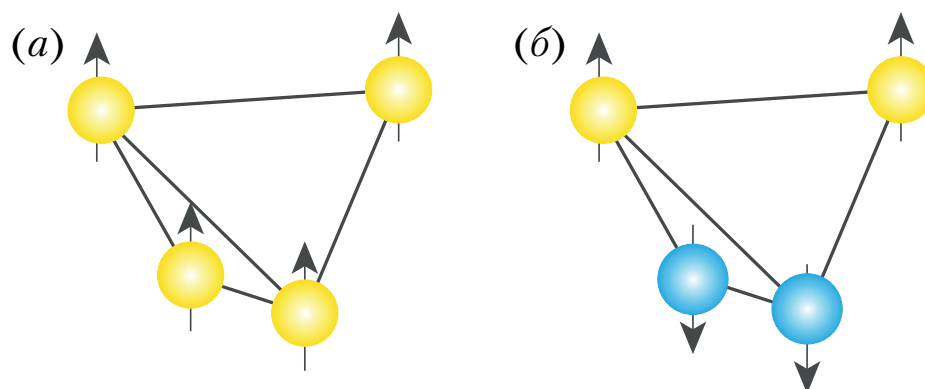


Рисунок 3.1. Ферромагнитная (а) и возможная антиферромагнитная (б) конфигурации спинов ионов V^{4+} в V_4 -тетраэдре в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Таблица 3.4. Результаты расчётов параметров сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ с учётом ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации спинов ионов ванадия в V_4 -тетраэдре

Фаза	Энергия системы, а.е.	$\rho_S(0)$, bohr $^{-3}$	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	ν_Q , МГц	η
ФМ	-4979,773	-0,060	-70,492	96,869	0,593	0
АФМ	-4979,772	0,081*	95,510*	95,103*	0,594*	0*
		-0,081**	-95,564**	95,010**	0,594**	0**

* Результаты, соответствующие направлениям спинов \downarrow .

** Результаты, соответствующие направлениям спинов \uparrow .

Анализ данных, приведённых в таблице 3.4, показывает, что энергия, соответствующая ферромагнитной конфигурации спинов ионов V^{4+} в V_4 -тетраэдре, ниже, чем энергия, соот-

ветствующая антиферромагнитной конфигурации. Данный результат свидетельствует о том, что основное ферромагнитное состояние является более выгодным для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, нежели антиферромагнитное состояние. Таким образом, из первых принципов показано, что соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является ферромагнетиком, подтверждая данные работы [93].

Первопринципные расчёты энергии ферромагнитного и антиферромагнитного состояний ванадиевого пирохлора были проведены также в работе [147]. Авторами [147] было показано, что в исследуемом соединении в связи с геометрической фрустрацией существует шесть возможных антиферромагнитных конфигураций, эквивалентных по энергии. Рассчитанное значение обменной константы $J = 8,18$ мэВ имеет положительный знак, что также свидетельствует о том, что предпочтительным основным состоянием $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является ферромагнитное. Сравнение результатов расчётов параметров сверхтонких взаимодействий для ферромагнитной и антиферромагнитной конфигураций спинов ионов V^{4+} показывает, что величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частоты квадрупольного резонанса для обеих конфигураций практически одинаковы. Величины и знак неспаренной спиновой плотности на ядре и изотропного сверхтонкого взаимодействия отличаются для разных спиновых конфигураций.

Помимо получения данных о величинах параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в физике ферро- и антиферромагнетиков большое значение имеет информация, которую можно получить из локального пространственного распределения спиновых плотностей вокруг ядер магнитных и немагнитных ионов в кристалле. Так, знание распределения спиновой плотности системы имеет большое значение для выяснения обменных механизмов, ответственных за магнитное упорядочение; в некоторых сплавах, изменяя концентрацию, можно с помощью изучения распределения спиновой плотности проследить, как возникает ферромагнетизм или антиферромагнетизм. В течение нескольких последних лет интерес к распределению спиновой плотности обусловлен возможностью понять механизмы спиновых переносов в магнетиках, основываясь на анализе карт спиновых плотностей в выделенных плоскостях [148], а также возможности исследовать орбитальное упорядочение в оксидах переходных металлов (см., например, [149]).

Расчёты из первых принципов дают возможность построить карты распределения спиновых плотностей вокруг ядер. Такие карты, двумерные (рисунок 3.2) и трёхмерные (рисунок 3.3), были построены для ферромагнитной и возможной антиферромагнитной фазы соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Двумерные карты спиновой плотности, построенные в плоскости (111), оказываются более информативными, чем трёхмерные карты, поскольку на них явно можно наблюдать

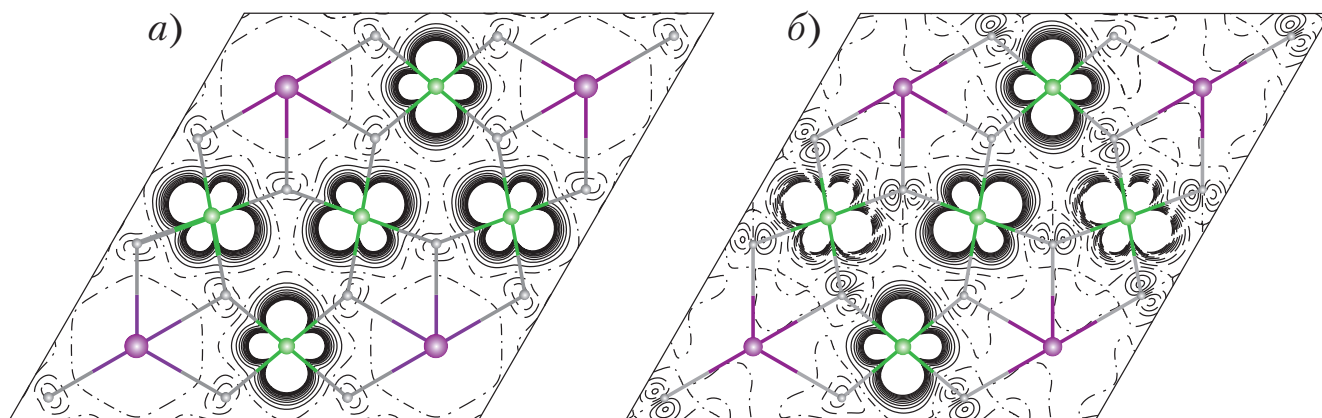


Рисунок 3.2. Двумерные карты распределения спиновых плотностей в ферромагнитной (а) и возможной антиферромагнитной (б) фазах соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Карты построены в плоскости (111), проходящей через три иона ванадия, в которой также лежат четыре из шести ионов O, ближайшего окружения иона V. Сплошные линии соответствуют положительным значениям спиновой плотности, пунктирные – отрицательным значениям спиновой плотности, пунктирные линии с точкой – нулевым значениям спиновой плотности

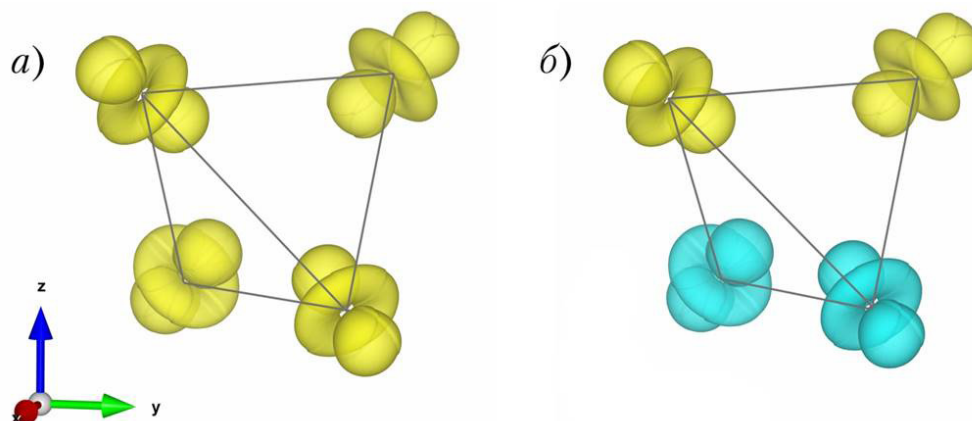


Рисунок 3.3. Трёхмерные карты распределения спиновых плотностей в ферромагнитной (а) и возможной антиферромагнитной (б) фазах соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Жёлтый цвет соответствует положительным значениям спиновых плотностей, голубой – отрицательным

распределение спиновой плотности не только вокруг позиций ванадия, но и вокруг атомов кислорода, что могло бы оказаться существенно важным при анализе механизмов спиновых переносов. Можно видеть нулевое распределение спиновой плотности вокруг ионов лутеция, что связано со спецификой используемого метода расчёта, в котором ионы Lu^{3+} описывались псевдопотенциалами, не позволяющими явно учитывать обменное взаимодействие между внутренними s -электронами и внешними d - и f -электронами. Поскольку задача анализа механизмов спиновых переносов не ставилась, то здесь мы остановимся на том, какую информацию дают двумерные и трёхмерные карты спиновых плотностей вокруг позиций ванадия.

Построенные карты распределения спиновых плотностей для соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ явно демонстрируют, во-первых, что спиновые плотности, локализованные вокруг ионов ванадия

с разнонаправленными спинами, обладают разными знаками в соответствии с заданными ферромагнитной и антиферромагнитной структурами. Во-вторых, форма спиновой плотности, локализованной на позициях V, явно демонстрирует d_{z^2} -вид, являющийся результатом заполнения a_{1g} -орбитали. Такой вид спиновой плотности согласуется с ожидаемым для t_{2g}^1 -электронной конфигурации, находящейся в октаэдрическом комплексе [150], где орбитали направлены вдоль оси C_3 , а также с наблюдаемыми экспериментально методом ядерного магнитного резонанса [105] и методом дифракции поляризованных нейтронов [48], и можно сказать, что карты распределения спиновой плотности явно демонстрируют орбитальное упорядочение в пирохлоровом ванадате $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Таким образом, анализируя результаты расчётов параметров сверхтонких взаимодействий на ядре иона ^{51}V в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и карты спиновых плотностей, полученные в рамках первопринципных методов при заданных ферромагнитной и антиферромагнитной структурах, можно сделать следующие промежуточные выводы.

1. Энергия, соответствующая ферромагнитному упорядочению спинов ионов V^{4+} в V_4 -тетраэдре, ниже энергии возможного антиферромагнитного упорядочения. Следовательно, из первых принципов косвенно подтверждено, что соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является ферромагнетиком.
2. Для разных спиновых конфигураций отличаются величина и знак неспаренной спиновой плотности как на ядре, так и вокруг ядра, и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия. Константы анизотропной сверхтонкой связи и частоты квадрупольного резонанса для обеих конфигураций практически одинаковы.
3. Карты распределения спиновой плотности явно демонстрируют, что в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ реализуется картина орбитального упорядочения, где форма спиновой плотности, локализованной вокруг позиции V, имеет d_{z^2} -вид. Такой вид орбитального упорядочения согласуется с данными, полученными экспериментально [48, 105].

Экспериментально сверхтонкие взаимодействия на ядре иона ^{51}V и орбитальное упорядочение в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ исследовались методом ядерного магнитного резонанса. Подробно экспериментальные данные, полученные данным методом в работе [105], уже обсуждались в разделе 1.5.3. Дальнейшее обсуждение будет касаться вопросов сравнения результатов первопринципных расчётов, описанных выше, с данными, извлечёнными из эксперимента. При этом в связи с тем, что косвенно подтверждена ферромагнитная структура для исследуемого соединения, обсуждение будет касаться только тех параметров сверхтонких взаимодействий, которые были получены при заданной ферромагнитной конфигурации спинов ионов V. По-

сколько было показано, что первопринципные расчёты в рамках методов, учитывающих хартри-фоковский обмен, равным 100%, являются более корректными при описании сверхтонких взаимодействий, возникающих на ядре иона $V4+$, в дальнейшем рассмотрении будут участвовать результаты *ab initio* расчётов с учётом 100%-го хартри-фоковского обмена.

3.2 Электрическое сверхтонкое взаимодействие на ядре ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$

С теоретической точки зрения, электрическое сверхтонкое взаимодействие описывается гамильтонианом (1.12) и характеризуется частотой квадрупольного резонанса ν_Q и параметром асимметрии тензора градиента электрического поля η (см. раздел 1.4). В рамках данной главы эти параметры были рассчитаны с использованием первопринципных методов расчётов в подходе периодического кристалла, описанных в разделе 3.1. В таблице 3.5 для удобства сведены данные расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий уже приведённых ранее в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.5. Результаты первопринципных расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ в рамках метода неограниченного Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0

Метод	ν_Q , МГц	η
B3LYP(100%)	0,65	0
PBE0 (100%)	0,62	0
UHF(1)	0,68	0
UHF(2)	0,71	0
UHF(3)	0,59	0
UHF(4)	0,59	0

Анализ данных, приведённых в таблице 3.5, показывает: 1) рассчитанная величина параметра асимметрии тензора градиента электрического поля на ядре иона ^{51}V равна 0; 2) значения частоты квадрупольного резонанса, полученные в различных приближениях, не превышают 1 МГц.

1) Нулевое значение параметра асимметрии тензора ГЭП можно объяснить следующим образом. Свойства тензора градиента электрического поля, возникающего на ядре иона ванадия, обусловлены влиянием кристаллического поля D_{3d} -симметрии, в котором находится

ион V^{4+} . Вид главных осей тензора ГЭП в данном случае таков, что $V_{XX}=V_{YY}=2V_{ZZ}$, и величина параметра η оказывается равной 0.

2) Экспериментально в работе [105] наблюдалось незначительное квадрупольное расщепление, едва различимое в уширенном спектре. При описании спектров ЯМР на ядре ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ авторы [105] связали отсутствие сателлитных пиков, обусловленных электрическим квадрупольным взаимодействием, с малой величиной квадрупольной частоты ν_Q , сославшись на ожидаемое для ядра ^{51}V , находящегося в d^1 -состоянии, значение квадрупольной частоты ~ 1 МГц [151]. В дальнейшем при анализе угловой зависимости спектра ЯМР авторы работы [105] пренебрегли вкладом от электрического сверхтонкого взаимодействия в гамильтониан, описывающий спектр ЯМР.

В работе [151] были проведены ЯМР измерения на ядре ^{51}V в соединении NaV_2O_5 . Анализ результатов для градиента электрического поля проводился на позиции четырёхвалентного ванадия, обладающего $3d^1$ -конфигурацией. Из наблюдаемых спектров авторами [151] была получена величина $\nu_Q \sim 0,55$ МГц для ядра ^{51}V и высказано предположение о том, что доминирующим вкладом в величину ν_Q является вклад от d -электрона. Оценка такого вклада из анализа гамильтониана электрического квадрупольного взаимодействия для d^1 -иона также была проведена авторами [151]. Полученное значение оказалось равным $\nu_Q \sim 1,2$ МГц. Подобная оценка величины частоты квадрупольного резонанса для четырёхвалентного иона ванадия была проведена в работе [152] для соединения CaV_2O_5 , где оценочное значение также оказалось $\sim 1,2$ МГц, а экспериментально измеренное $\sim 0,97$ МГц. Малое значение параметров, характеризующих ГЭП на ядре иона V^{4+} , было также получено в недавних экспериментах по ЯМР в соединении NaV_2O_4 [153].

Рассчитанные из первых принципов значения частоты квадрупольного резонанса на ядре четырёхвалентного иона ванадия в $Lu_2V_2O_7$ согласуются с оценкой величины ν_Q , полученной из анализа гамильтониана электрического сверхтонкого взаимодействия. Различие между оценочным значением $\sim 1,2$ МГц и значениями, полученными из первых принципов $\sim (0,6-0,7)$ МГц можно объяснить следующим образом. В оценке учитывался вклад только для d -электронов в величину ν_Q . Более того, при оценке использовались табличные значения для свободного иона V^{4+} . При расчётах из первых принципов в рамках МО ЛКАО подходов учитывается не только вклад от d -электронов, но также от s - и p -электронов. Кроме этого, учитывается влияние ближайшего окружения ионов ванадия и окружения, следующего за ближайшим, что сказывается на величине частоты квадрупольного резонанса в частности и градиенте электрического поля в целом.

Таким образом, из первопринципных расчётов, как и в эксперименте [105], получено малое значение квадрупольной частоты, а следовательно, и незначительный вклад от электрического сверхтонкого взаимодействия в гамильтониан, которым можно пренебречь.

Это позволяет в дальнейшем анализировать спектр ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ только с учётом магнитного сверхтонкого взаимодействия.

Строго говоря, в работе [105] представлен не сам спектр ядерного магнитного резонанса, наблюдаемого на ядре иона ванадия, а угловые зависимости частот спектра ЯМР, снятые при 5 К с поворотом монокристалла вокруг осей [001], [110], [1 $\bar{1}$ 0] во внешнем магнитном поле 5 и 6,11 Тл (подробнее см. [раздел 1.5.3](#)). Для анализа угловых зависимостей спектра ядерного магнитного резонанса с позиции получения информации о величинах параметров сверхтонких взаимодействий, возникающих на ядре иона ванадия, была разработана микроскопическая модель, речь о которой пойдёт ниже.

3.3 Модельный подход к расчёту магнитных сверхтонких полей на ядре ^{51}V

3.3.1 Эффективное магнитное поле, действующее на ядро иона V^{4+}

Спектр ядерного магнитного резонанса определяется сверхтонким взаимодействием. В гамильтониан сверхтонкого взаимодействия на ядрах $3d^1$ переходных металлов дают вклад сверхтонкое взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля окружения (электрическое сверхтонкое взаимодействие) и сверхтонкое взаимодействие ядерного спина с некоторым локальным магнитным полем, созданным окружением (магнитное сверхтонкое взаимодействие). Правильное сравнение между рассчитанными и экспериментальными данными дают параметры, которые определяют сверхтонкую структуру спектра: параметры магнитного сверхтонкого взаимодействия и ядерного квадрупольного взаимодействия. Эти константы возникают в формульном выражении гамильтониана (1.9), в рамках которого интерпретируется спектр. Обычно магнитное сверхтонкое взаимодействие описывается членом спин-гамильтониана вида

$$H_{mag} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{I}, \quad (3.1)$$

где \mathbf{S} – электронный спиновый оператор, \mathbf{I} – ядерный спиновый оператор, \mathbf{T} – тензор магнитного сверхтонкого взаимодействия, который включает изотропный и анизотропный вклады.

Изотропное сверхтонкое взаимодействие определяется ферми-контактным взаимодействием и характеризуется величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия A_s .

Анизотропная часть тензора магнитного сверхтонкого взаимодействия характеризуется величиной анизотропного сверхтонкого взаимодействия A_{an} и состоит из двух вкладов. Первый из них – электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие, а второй представляет собой взаимодействие между частично «замороженным» орбитальным угловым моментом электрона и ядерным спином. Величина последнего вклада зависит от степени спин-орбитального взаимодействия [97].

Полностью гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия определяется выражением (1.16) и в краткой записи имеет вид:

$$H_{mag} = H_{orb} + H_{dip-dip} + H_{FC}, \quad (3.2)$$

где H_{orb} – гамильтониан взаимодействия орбитального углового момента электрона с ядерным спином, $H_{dip-dip}$ – гамильтониан электрон-ядерного диполь-дипольного взаимодействия, H_{FC} – гамильтониан ферми-контактного взаимодействия.

Отметим некоторые особенности гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия, которые являются существенными и необходимыми для расчётов магнитных сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов.

1. Как было показано в [78], в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ энергия кристаллического поля больше энергии спин-орбитального взаимодействия. Следовательно, орбитальный момент ионов V^{4+} в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ можно считать «замороженным». Соответственно при рассмотрении магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{51}V в исследуемых соединениях вкладом H_{orb} можно пренебречь. Таким образом, магнитное сверхтонкое взаимодействие будет обусловлено только взаимодействием спиновых магнитных моментов ядра и электрона.

2. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия $H_{dip-dip}$ в (1.7) представлен как

$$H_{dip-dip} = 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \left\{ \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^3} \right\}, \quad (3.3)$$

где \mathbf{r} есть радиус-вектор электрона относительно рассматриваемого ядра, принятого за начало координат ($\mathbf{r}_N = 0$).

Удобно ввести тензор диполь-дипольного взаимодействия \mathbf{D} с компонентами

$$D_{ij} = \frac{3x_i x_j}{r^2} - \delta_{ij}, \quad (3.4)$$

где x_i, x_j декартовы компоненты радиус-вектора \mathbf{r} .

Тензор \mathbf{D} является действительным и симметричным, а его важным свойством является равенство нулю его следа ($\text{Sp}\mathbf{D} = 0$).

Тогда гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия (3.3) примет более компактный вид

$$H_{dip-dip} = 2\mu_B \gamma_N \hbar \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.5)$$

Для расчётов локальных магнитных сверхтонких полей необходимо усреднить гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия (3.1) на волновых функциях ψ магнитного иона согласно (1.19). Очевидно, что усреднение гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия (3.5) в этом случае сведётся к усреднению $\langle \psi^* | D_{ij} | \psi \rangle$, то есть к усреднению тензора диполь-дипольного взаимодействия \mathbf{D} . При вычислении матричных элементов $\langle \psi^* | D_{ij} | \psi \rangle$ удобно воспользоваться методом эквивалентных операторов, суть которого сводится к следующему: полиномы от пространственных координат заменяются полиномами от компонент угловых моментов, обладающих теми же свойствами преобразования при поворотах [154]. В теории кристаллического поля пространственные координаты заменяются эквивалентными операторами, составленными из компонент орбитального момента электрона ℓ , если речь идёт о расчётах одноэлектронных матричных элементов, или из компонент суммарного орбитального момента L , если речь идёт о вычислениях, ограниченных состояниями одного терма. В рассматриваемом соединении мы имеем дело с магнитными ионами, обладающими одним электроном на внешней незаполненной $3d$ -оболочке. Следовательно, речь идёт о расчётах одноэлектронных матричных элементов. Тогда согласно методу эквивалентных операторов симметричный тензор D_{ij} эквивалентен тензору $q_{\alpha\beta}$, имеющему вид

$$q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} (\ell_\alpha \ell_\beta + \ell_\beta \ell_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \ell^2, \quad \ell^2 = \ell(\ell + 1). \quad (3.6)$$

Таким образом, в случае одного электрона с орбитальным моментом ℓ гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия запишется как

$$H_{dip-dip} = 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \frac{2}{(2\ell+3)(2\ell-1)} \cdot \left\{ \ell(\ell+1)(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) - \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right\}$$

или в более компактной форме (учитывая, что $\ell = 2$)

$$H_{dip-dip} = 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \frac{2}{21} \mathbf{S} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{I} \quad (3.7)$$

3. Гамильтониан ферми-контактного взаимодействия H_{FC} определяется выражением

$$H_{FC} = \frac{16\pi}{3} \mu_B\gamma_N\hbar |\psi(\mathbf{r}_N)|^2 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (3.8)$$

В (3.8) можно выделить величину изотропного сверхтонкого взаимодействия A_s в виде

$$A_s = \frac{16\pi}{3} \mu_B\gamma_N\hbar |\psi(\mathbf{r}_N)|^2. \quad (3.9)$$

где $|\psi(\mathbf{r}_N)|^2$ – значение волновой функции электрона в точке нахождения ядра.

Таким образом, в условиях пренебрежения вкладом H_{orb} взаимодействия орбитального углового момента электрона с ядерным спином и с учётом выражений (3.7–3.9) гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия в случае одного d электрона примет вид

$$H_{mag} = A_s(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \frac{2}{21} \mathbf{S} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.10)$$

Иначе выражение (3.10) можно переписать в виде

$$H_{mag} = 2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \left\{ -\kappa(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{2}{21} \mathbf{S} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{I} \right\}, \quad (3.11)$$

где κ – безразмерная константа, определяемая из выражения:

$$A_s = -2\mu_B\gamma_N\hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \kappa. \quad (3.12)$$

С учётом внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 получим итоговое выражение для гамильтониана, описывающего спектр ядерного магнитного резонанса на ядре магнитного $3d^1$ -иона:

$$H_{mag} = -\gamma_N \hbar (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}) + 2\mu_B \gamma_N \hbar \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \left\{ -\kappa (\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) - \frac{2}{21} \mathbf{S} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{I} \right\}. \quad (3.13)$$

Далее необходимо усреднить гамильтониан (3.13) на волновых функциях основного d -состояния каждого из $3d^1$ -ионов, образующих магнитную подрешётку. Усреднение гамильтониана магнитного сверхтонкого взаимодействия (3.13) сводится в общем случае к усреднению тензора квадрупольного момента $3d$ -электрона иона ванадия $q_{\alpha\beta} - \langle \psi^* | q_{\alpha\beta} | \psi \rangle$.

В результате усреднения выражение для суммарного эффективного магнитного поля, действующего на ядро магнитного $3d^1$ -иона, имеет вид:

$$H_{mag,\alpha}^{eff} = H_{0,\alpha} + 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \cdot \kappa \cdot S_\alpha + \frac{4}{21} \mu_B \langle r^{-3} \rangle \cdot \sum_{\beta} \tilde{q}_{\alpha\beta} \cdot S_\beta, \quad (3.14)$$

где $\tilde{q}_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta} - \langle \psi^* | q_{\alpha\beta} | \psi \rangle$, принимает разные значения для каждого из ионов ванадия в подрешётке.

3.3.2 Угловая зависимость спектра ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{51}V в V_4 -тетраэдре и параметры сверхтонких взаимодействий

Оценить величину магнитного сверхтонкого поля, действующего на ядро ванадия в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, можно из анализа угловой зависимости спектра ядерного магнитного резонанса во внешнем магнитном поле.

Для получения угловой зависимости спектра ЯМР во внешнем поле для каждого иона ванадия в V_4 -тетраэдре необходимо учесть в выражении (3.14) ориентацию осей кристалла относительно направления внешнего магнитного поля.

Замена спиновых операторов магнитными моментами, направленными по внешнему полю, и учёт ориентации направления внешнего магнитного поля относительно осей кристалла позволяют записать выражение для угловой зависимости ЯМР спектра на ядре ^{51}V во внешнем магнитном поле:

$$\begin{aligned} \nu_i &= [A^2 + 2B^2 + 2B(B - 2A) \cdot f_i]^{\frac{1}{2}} & (3.15) \\ A &= |H_0 - 2\mu_B \kappa \langle r^{-3} \rangle S| \cdot \frac{\gamma_N}{2\pi}, \quad B = \frac{4}{7} \mu_B \langle r^{-3} \rangle S \cdot \frac{\gamma_N}{2\pi} \\ f_1 &= \cos \gamma_x \cos \gamma_y + \cos \gamma_y \cos \gamma_z + \cos \gamma_z \cos \gamma_x \\ f_2 &= \cos \gamma_x \cos \gamma_y - \cos \gamma_y \cos \gamma_z - \cos \gamma_z \cos \gamma_x \\ f_3 &= -\cos \gamma_x \cos \gamma_y - \cos \gamma_y \cos \gamma_z + \cos \gamma_z \cos \gamma_x \\ f_4 &= -\cos \gamma_x \cos \gamma_y + \cos \gamma_y \cos \gamma_z - \cos \gamma_z \cos \gamma_x \end{aligned}$$

Магнитный момент ($\mu_B \mathbf{S}$) направлен по внешнему магнитному полю (\mathbf{H}_0), а $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ – углы между направлением внешнего магнитного поля и осями x, y, z (рисунок 3.4).

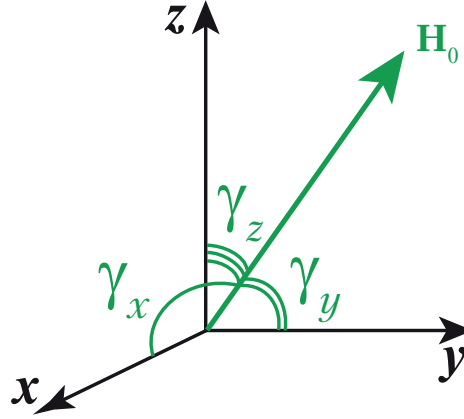


Рисунок 3.4. Ориентация внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей

В (3.16) параметр A определяется внешним магнитным полем и изотропным сверхтонким взаимодействием, в то время как параметр B связан с анизотропным сверхтонким взаимодействием.

С использованием итогового выражения для угловой зависимости спектра ядерного магнитного резонанса (3.16), полученного в рамках описанного выше модельного подхода, были проанализированы экспериментально наблюдаемые в [105] зависимости. На рисунке 3.5 представлены результаты расчёта угловой зависимости спектра ЯМР в рамках модельного подхода (зелёные точки) и экспериментальные данные (чёрные точки), полученные во внешнем магнитном поле 5 и 6,11 Тл. Вид угловых зависимостей определяется наличием в кристалле четырёх неэквивалентных позиций ванадия. При этом каждой позиции соответствует собственная линия при данном выборе ориентации внешнего магнитного поля.

На рисунке 3.5а представлены угловые зависимости, полученные при повороте монокристалла вокруг оси $[1\bar{1}0]$, на рисунке 3.5б – при повороте вокруг оси $[110]$ и на рисунке 3.5в –

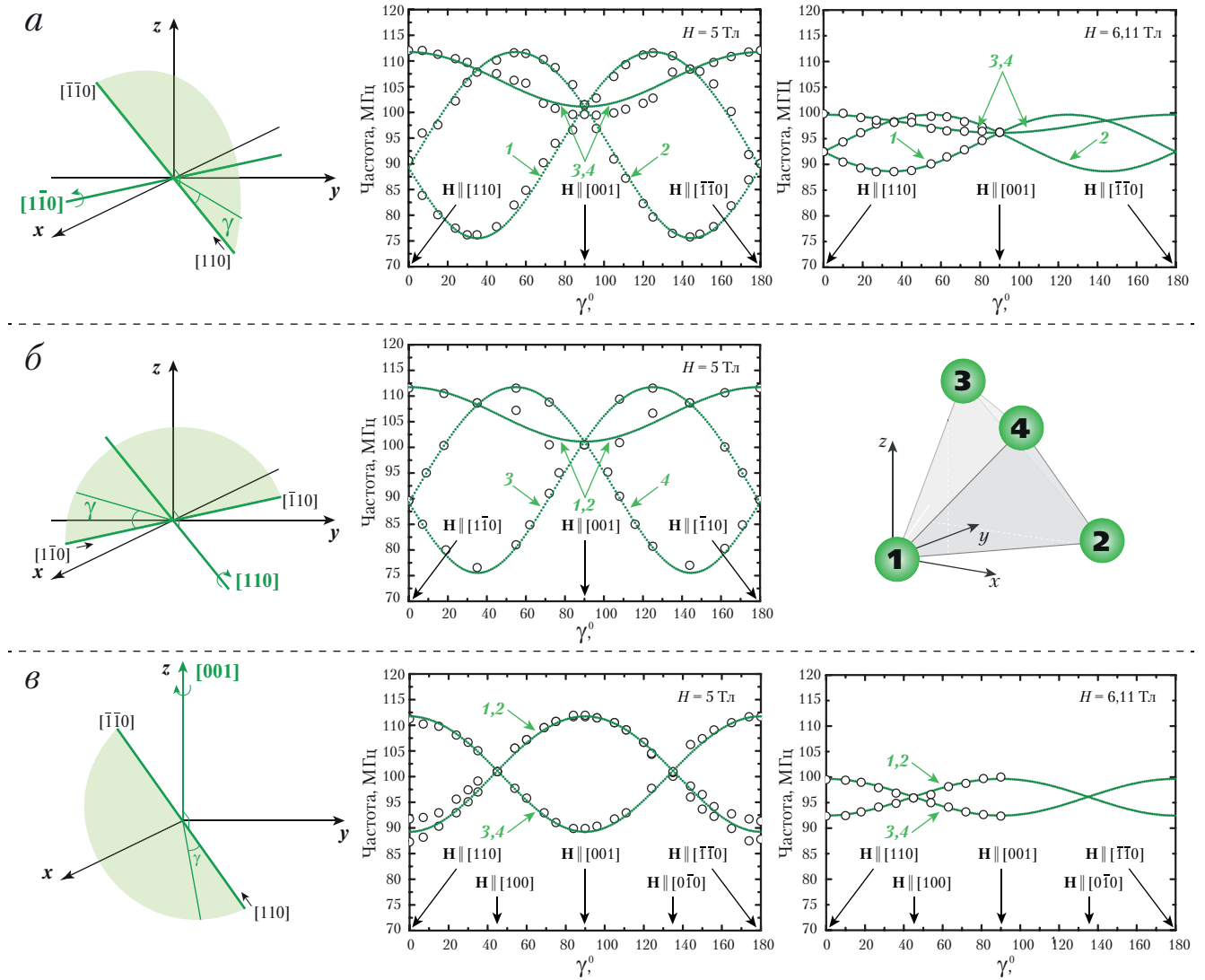


Рисунок 3.5. Угловые зависимости спектра ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Зелёные точки – расчёт, белые точки – эксперимент [105]: (а) поворот монокристалла вокруг оси $[1\bar{1}0]$, линия 1 соответствует позиции V1, линия 2 – позиции V2, вырожденные линии 3,4 – позициям V3 и V4; (б) – поворот вокруг оси $[110]$, вырожденные линии 1,2 соответствует позициям V1 и V2, линия 3 – позиции V3 и линия 4 – позиции V4; (в) – поворот вокруг оси $[001]$, вырожденные линии 1,2 соответствуют позициям V1 и V2, вырожденные линии 3,4 – позициям V3 и V4

при повороте вокруг оси $[001]$. При повороте кристалла вокруг оси $[1\bar{1}0]$ линия 1 соответствует позиции V1, линия 2 – позиции V2, вырожденные линии 3,4 – позициям V3 и V4. При повороте кристалла вокруг оси $[110]$ вырожденные линии 1,2 соответствуют позициям V1 и V2, линия 2 – позиции V3 и линия 4 – позиции V4. При повороте кристалла вокруг оси $[001]$ вырожденные линии 1,2 соответствуют позициям V1 и V2, вырожденные линии 3,4 – позициям V3 и V4. Позиции V1, V2, V3, V4 характеризуются волновыми функциями, записанными в таблице 1.5.

Анализ рисунка 3.5 показывает, что вид угловой зависимости тесно связан с орбитальным состоянием ионов ванадия: изменение орбитального состояния провоцирует сдвиг положения линии в угловой зависимости и изменение формы линии. Согласно выражению (3.16) измене-

ние орбитального состояния приводит к изменению эффективного магнитного поля на ядре ^{51}V , образованного внешним магнитным полем и сверхтонким полем на каждом отдельном ионе ванадия. В сверхтонкое поле вносят вклад изотропное и анизотропное сверхтонкие взаимодействия, при этом анизотропный вклад оказывается по меньшей мере сравнимым по величине с изотропным. Согласно выражению (3.14) для эффективного магнитного поля, действующего на ядро иона ванадия, учёт орбитального состояния для каждого иона ванадия изменяет только анизотропный вклад.

При выводе выражения (3.16) учитывалось ферромагнитное упорядочение спинов, которое определяет равные значения локальных магнитных сверхтонких полей на ядрах каждого из четырех ионов ванадия в V_4 -тетраэдре, что нашло отражение на рисунке 3.5.

Помимо вышесказанного обращает на себя внимание также изменение расстояний между максимумами и минимумами наблюдаемых линий при разных значениях внешнего магнитного поля. Объяснение этому будет дано ниже.

Дальнейший анализ угловой зависимости спектра ЯМР, полученной в рамках модельного подхода, и экспериментально наблюдаемых кривых даёт следующие результаты.

1. Были извлечены величины параметров A и B .

$$A = 49,3 \text{ МГц}, B = 62,5 \text{ МГц при } H_0 = 5 \text{ Тл},$$

$$A = 36,9 \text{ МГц}, B = 62,5 \text{ МГц при } H_0 = 6,11 \text{ Тл}.$$

Сравнение величин параметров A и B , полученных в полях 5 и 6,11 Тл позволяет заметить, что происходит уменьшение параметра A с ростом величины внешнего магнитного поля, в то время как величина параметра B остаётся неизменной. Поскольку параметр A определяется изотропным сверхтонким взаимодействием, характеризуемым величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия, факт уменьшения параметра A с ростом величины внешнего магнитного поля позволяет сделать вывод о том, что величина изотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре ^{51}V имеет отрицательный знак. Уменьшение параметра A ввиду отрицательного знака величины изотропного сверхтонкого взаимодействия и приводит к уменьшению расстояния между максимумами и минимумами линий угловой зависимости при разных значениях внешнего магнитного поля.

2. Анализ параметров A и B позволил извлечь из эксперимента по ядерному магнитному резонансу информацию о величинах параметров магнитных сверхтонких взаимодействий. Полученные данные приведены в таблице 3.6 наряду с результатами *ab initio* расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий в рамках методов UHF, B3LYP(100%) и PBE0(100%), обсуждаемых выше в разделе 3.1.

Таблица 3.6. Величины параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, полученные из экспериментальных данных [105] и в результате первопринципных расчётов в рамках теории функционала плотности и метода неограниченного Хартри-Фока

Метод	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц
B3LYP(100%)	-34,1	114,1
PBE0 (100%)	-62,9	110,8
UHF(1)	-57,2	112,9
UHF(2)	-39,8	113,6
UHF(3)	-69,7	96,7
UHF(4)	-70,4	96,7
Эксперимент	-105,2	124,7

Сопоставление величин изотропного сверхтонкого взаимодействия, рассчитанных в рамках первопринципных подходов и извлечённых из эксперимента по ядерному магнитному резонансу [105], позволяет заметить, что величины, полученные в рамках *ab initio* подходов, меньше по модулю в сравнении с величинами, извлечёнными из эксперимента, при этом наихудший, с точки зрения близости к эксперименту, результат дают расчёты B3LYP(100%) и UHF(2), наилучший – расчёт UHF(4). Выше уже обсуждалось, что гибридный функционал B3LYP не столь хорош для описания локальных свойств на ядрах ионов, поскольку содержит подгоночные коэффициенты, что ограничивает его применимость лишь для ряда тех соединений, для которых и были получены подгоночные коэффициенты. Данный вывод, сделанный в ходе исследования, приведённого в разделе 3.1, нашёл подтверждение и в сравнении с экспериментальными данными для конкретного соединения.

Поскольку изотропный вклад определяется ферми контактным взаимодействием неспаренного электрона с ядром, что является чисто локальным свойством, то данный вклад весьма чувствителен к спиновой плотности на позиции ядра. Как следствие, весьма затруднительно определить величину изотропного сверхтонкого взаимодействия в близком количественном согласии с экспериментальными данными.

Лучшее согласие с экспериментом расчёта UHF(4), где базисный набор, описывающий ионы V^{4+} , был оптимизирован для конкретного соединения $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, относительно расчёта UHF(2), где брался базис для ионов ванадия, разработанный авторами [140] для соединения $\text{V}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, подтверждает вывод и о чувствительности выбора базисного набора при описании из первых принципов параметров сверхтонких взаимодействий.

В целом, однако, первопринципные расчёты величины изотропного сверхтонкого взаимодействия, проведённые в подходе периодического кристалла в рамках МО ЛКАО методов, дают удовлетворительное согласие с данными, извлечёнными из эксперимента, что выражается в согласии между параметрами по порядку величины.

Рассчитанные величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия в значительно меньшей степени зависят от выбранного метода расчёта и намного лучше по сравнению величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия согласуются с извлечёнными из эксперимента данными, что отражено в таблице 3.6. Более того, как экспериментальные, так и расчетные данные дают довольно большое значение для величины A_{an} , превышающее величину A_{iso} .

Таким образом, анализ параметров магнитных сверхтонких взаимодействий, извлечённых из экспериментально наблюдаемых угловых зависимостей спектра ЯМР во внешнем магнитном поле, в сравнении с рассчитанными из первых принципов, показывает следующее.

1. Каждой позиции ванадия в V_4 -тетраэдре соответствует собственная линия в угловой зависимости спектра, при этом, при определённых ориентациях наблюдаются вырожденные линии, соответствующие разным позициям ванадия.
2. Рассчитанная из первых принципов величина изотропного сверхтонкого взаимодействия хуже согласуется с извлечённой из эксперимента по сравнению с величиной анизотропного сверхтонкого взаимодействия.
3. Величина изотропного сверхтонкого взаимодействия, извлечённая из эксперимента, имеет отрицательный знак, что подтверждается *ab initio* расчётами.
4. Ферромагнитное упорядочение спинов определяет равные значения локальных магнитных сверхтонких полей на ядрах каждого из четырех ионов ванадия в V_4 -тетраэдре, что наблюдается как на экспериментально полученных угловых зависимостях спектра ЯМР, так и на величинах и знаке неспаренной спиновой плотности на ядре и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия, рассчитанных из первых принципов.
5. Орбитальное упорядочение влияет на величину анизотропного сверхтонкого взаимодействия и количественно определяет её существенно большее значение, сравнимое и даже немного превышающее значение величины изотропного сверхтонкого взаимодействия.

3.4 Заключение к Главе 3

В Главе 3 приведён анализ результатов первопринципных расчётов параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре магнитного иона V^{4+} в соединении $Lu_2V_2O_7$, проведённых в рамках неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0, а также с варьированием базисных наборов, описывающих ионы V^{4+} , O^{2-} и Lu^{3+} , и выбором основного спинового состояния исследуемого соединения в сравнении с экспериментальными данными, извлечёнными из угловой зависимости спектра ЯМР с помощью специального разработанного модельного подхода. Показано, что:

1. первопринципные расчёты в рамках методов, учитывающих нелокальный хартри-фоковский обмен равным 100%, являются более корректными при описании сверхтонких взаимодействий, возникающих на ядре иона V^{4+} ;
2. величина изотропного сверхтонкого взаимодействия является более чувствительной к выбору как метода расчёта, так и базисных функций, описывающих ион ванадия, и менее согласующейся с экспериментом по сравнению с величиной анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частотой квадрупольного резонанса, что связано с чувствительностью изотропного вклада к спиновой плотности на позиции ядра;
3. энергия, соответствующая ферромагнитному упорядочению спинов ионов ванадия в V_4 -тетраэдре, ниже энергии возможного антиферромагнитного упорядочения, следовательно, из первых принципов косвенно подтверждено, что $Lu_2V_2O_7$ является ферромагнетиком;
4. для разных спиновых конфигураций отличаются величина и знак неспаренной спиновой плотности на ядре и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия, в то время как величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частота квадрупольного резонанса для обеих конфигураций практически одинаковы;
5. карты распределения спиновой плотности явно демонстрируют, что в соединении $Lu_2V_2O_7$ реализуется картина орбитального упорядочения, где форма спиновой плотности, локализованной вокруг позиции V, имеет d_{2^2} -вид, согласующийся с данными, полученными экспериментально [48, 105];
6. значения частоты квадрупольного резонанса, рассчитанные в рамках различных методов, не превышают 1 МГц, что согласуется с экспериментальными данными [105] и позволяет

пренебречь вкладом от электрического сверхтонкого взаимодействия при анализе угловой зависимости спектра ЯМР;

7. ферромагнитное упорядочение спинов определяет равные значения локальных магнитных сверхтонких полей на ядрах каждого из четырех ионов ванадия в V_4 -тетраэдре, что наблюдается как на угловых зависимостях спектра ЯМР, полученных экспериментально, так и на величинах и знаке неспаренной спиновой плотности на ядре и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия, рассчитанных из первых принципов;
8. орбитальное упорядочение влияет на величину анизотропного сверхтонкого взаимодействия и количественно определяет её существенно большее значение, сравнимое и даже немного превышающее значение величины изотропного сверхтонкого взаимодействия.

Основным результатом, полученным в Главе 3, является подтверждение наличия орбитальной структуры в соединении $Lu_2V_2O_7$ со структурой пирохлора и ферромагнитного состояния спинов ионов V^{4+} по данным расчётов параметров магнитного сверхтонкого взаимодействия.

Основные результаты, представленные в Главе 3, были опубликованы в статьях [A4] и [A5] из списка работ автора.

4 Сверхтонкие поля в титанатах

Ниже представлены результаты расчётов параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$ и немагнитных ионов ^{139}La , ^{89}Y в титанатах с общей формулой $R\text{TiO}_3$, где R – редкоземельный ион или Y. Расчёты проведены в рамках модельного и первопринципного подходов. Модельный подход применялся для исследования сверхтонких взаимодействий на ядрах La и Y, *ab initio* расчёты проводились для ядер La, Y, Ti.

4.1 Первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий в титанатах

4.1.1 Влияние химического давления на параметры сверхтонких взаимодействий на ядре иона Ti в $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$)

Редкоземельные титанаты $R\text{TiO}_3$ с искажённой перовскитной структурой обладают одним t_{2g} электроном на внешней $3d$ оболочке иона титана. Уменьшение ионного радиуса для ряда R -ионов от La до Y приводит к изменению магнитного упорядочения ионов титана от антиферромагнитного G -типа с магнитным моментом, направленным по оси z (La...Sm), к ферромагнитному с магнитным моментом, направленным вдоль оси y (Gd...Y). Одной из попыток понять, почему при изменении радиуса редкоземельного иона происходит изменение магнитной структуры в отсутствие структурных фазовых переходов, явилась модель «орбитальной жидкости», согласно которой расщепление t_{2g} -уровня иона Ti^{3+} в кристаллическом поле настолько мало, что возникают орбитальные флуктуации, существенным образом влияющие на физические и магнитные свойства титанатов [71]. Однако большинство теоретических и экспериментальных исследований показало, что в титанатах реализуется традиционный сценарий, согласно которому t_{2g} -расщепление составляет около 200 мэВ, что препятствует возникновению орбитальных флуктуаций и обуславливает орбитальный порядок. В таком сценарии орбитальное упорядочение не только сопровождается изменениями кристаллической структуры, но и в значительной степени определяет магнитные свойства. В частности, для титанатов $R\text{TiO}_3$, где октаэдры TiO_6 имеют общие вершины, типичная

ситуация такова, что ферро-орбитальное упорядочение приводит к антиферромагнитному обменному взаимодействию, а антиферро-орбитальное упорядочение способствует спиновому ферромагнетизму [45].

Тем не менее, ни один сценарий пока не даёт однозначного ответа на вопрос, почему замещение ионного радиуса редкоземельного иона приводит к изменению магнитного состояния титанатов. Для ответа на этот вопрос в работе [38] был проведён детальный структурный анализ серии $RTiO_3$ ($R = La, Nd, Sm, Gd, Y$).

Для орбитальной физики титанатов важными являются внутренние параметры октаэдров TiO_6 . В работе [38] было показано, что уменьшение ионного радиуса R -иона приводит к увеличению структурных искажений (тилтинговых и поворотных деформаций, а также длин связей $R-Ti$ и $R-O$) и существует кроссовер для октаэдрического искажения для серии $RTiO_3$: в то время как $LaTiO_3$ демонстрирует прямоугольное растяжение в базальной плоскости, $YTiO_3$ демонстрирует ромбическое искажение (рисунок 1.13). В работе [155] было показано, что смещение R -иона существенно влияет на расщепление t_{2g} -уровней ионов Ti^{3+} . В таком сценарии можно ожидать, что изменится и характер орбитального упорядочения для серии $RTiO_3$, а, следовательно, и магнитная структура.

Изменение окружения ионов титана в решётке может также способствовать изменению спиновой плотности. Такой эффект возникает вследствие взаимосвязи орбитального состояния $3d$ -оболочки и искажения локального окружения. Изменение $3d$ -состояния порождает изменение поляризации s -оболочек иона посредством обменного взаимодействия, и, как следствие, приводит к изменению спиновой плотности. Изменение последней ведёт за собой изменение величины изотропного сверхтонкого взаимодействия. Кроме того, изменение $3d$ -состояния может изменить величину и характер распределения спиновой плотности не только на ядре, но и вокруг ядра, что может сказаться на величине анизотропного сверхтонкого взаимодействия.

Таким образом, можно проследить влияние изменения орбитального состояния, обусловленного химическим давлением, на параметры сверхтонких взаимодействий. Для этого была проведена серия первопринципных расчётов параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий для серии $RTiO_3$, где $R = La, Nd, Sm, Gd, Y$. Расчёты проводились в программном пакете CRYSTAL [34] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP с учётом доли нелокального хартри-фоковского обмена, равной 100% (B3LYP100(1)). Для уменьшения вычислительных затрат расчётов $4f$ -элементов был использован метод псевдопотенциалов (см. подробнее раздел 2.4). Базисные наборы, описывающие остов и валентный остаток в методе псевдопотенциалов для ионов

La, Nd, Sm, Gd и Y, представлены в таблице 2.1. Ионы титана и кислорода описывались полноэлектронными базисными наборами Ti(1) и O(1) соответственно (см. таблицу 2.2).

На первом этапе исследования была проведена оптимизация геометрии исследуемых соединений и получены параметры решётки для ряда $RTiO_3$ с $R = La, Nd, Sm, Gd, Y$. Поскольку, как уже отмечалось выше, для орбитальной физики титанатов важными являются внутренние параметры октаэдров TiO_6 , то была также проведена оценка изменения параметра орторомбичности ε , определяемого выражением (4.1), с уменьшением ионного радиуса R -иона.

$$\varepsilon = \frac{c - a}{c + a}. \quad (4.1)$$

Рассчитанные из первых принципов параметры решётки в сравнении с экспериментальными данными [38] представлены в таблице 4.1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных по изменению параметра орторомбичности ε в зависимости от изменения ионного радиуса R -иона (r_R) представлено на рисунке 4.1.

Таблица 4.1. Рассчитанные из первых принципов параметры решётки для ряда $RTiO_3$ ($R = La, Nd, Sm, Gd, Y$) в сравнении с экспериментальными данными [38]

Соединение	$a^{эксп}, \text{Å}$	$b^{эксп}, \text{Å}$	$c^{эксп}, \text{Å}$	$a^{расч}, \text{Å}$	$b^{расч}, \text{Å}$	$c^{расч}, \text{Å}$
YTiO ₃	5,693	7,624	5,343	5,652	7,525	5,307
GdTiO ₃	5,701	7,674	5,403	5,678	7,669	5,423
SmTiO ₃	5,671	7,730	5,464	5,689	7,712	5,473
NdTiO ₃	5,636	7,795	5,519	5,681	7,775	5,528
LaTiO ₃	5,619	7,916	5,637	5,682	7,828	5,635

Анализ проведённых *ab initio* расчётов параметров решётки и изменения параметра орторомбичности ε с изменением ионного радиуса редкоземельного иона показывает, что

1. расчёты из первых принципов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными;
2. как *ab initio* расчёты, так и экспериментальные данные демонстрируют увеличение абсолютного значения параметра орторомбичности ε с уменьшением ионного радиуса редкоземельного иона.

Последний факт означает, что для титанатов с меньшим ионным радиусом R -иона решётка искажена сильнее. При этом под искажением решётки понимается не только увели-

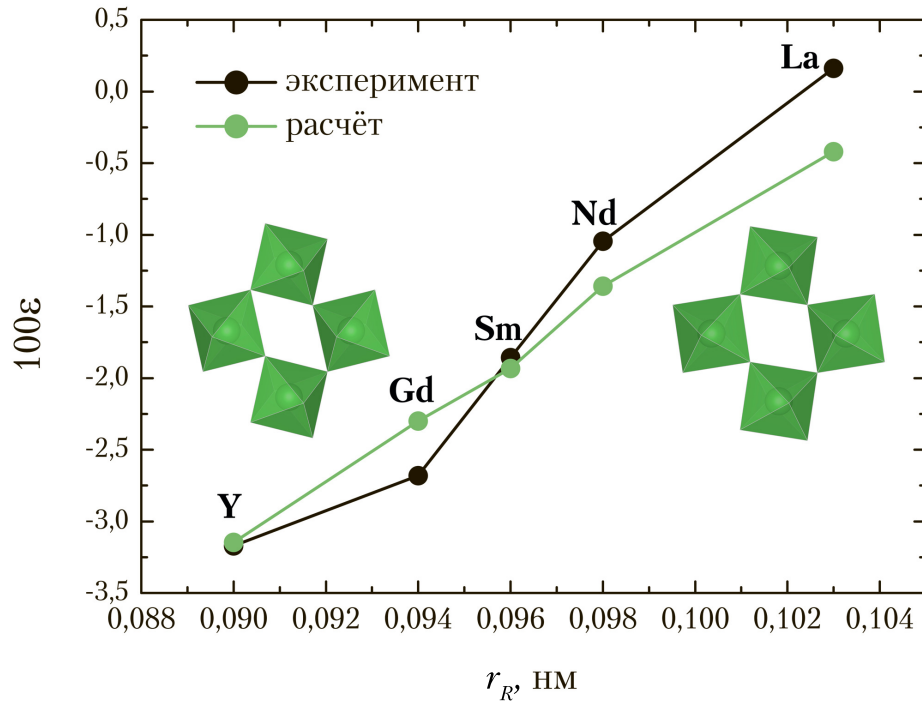


Рисунок 4.1. Сравнение рассчитанных из первых принципов (зелёные точки) и экспериментальных данных [38] (чёрные точки) по изменению параметра орторомбичности ϵ с изменением ионного радиуса R -иона в ряду $RTiO_3$. Вставки на рисунке: кристаллические структуры $YTiO_3$ (слева) и $LaTiO_3$ (справа), рассчитанные из первых принципов

чение углов Ti-O-Ti как в плоскости ac , так и вдоль оси b (если описание структуры идёт в терминах пространственной группы симметрии $Pnma$), но и изменение расстояний R -Ti и R -O. Несколькими научными группами [17, 155] было показано, что кристаллическое поле от R -ионов способно влиять на орбитальную подсистему кристалла, меняя характер и тип орбитального упорядочения. В конце Главы 3 настоящей диссертации был сделан вывод о том, что орбитальное упорядочение влияет на величину анизотропного сверхтонкого взаимодействия. По сравнению с ионом V^{4+} ион Ti^{3+} обладает достаточно большим ядерным квадрупольным моментом Q , то есть можно ожидать, что электрическое сверхтонкое взаимодействие на ядре иона титана будет давать существенный вклад в сверхтонкое поле на ядре. Тензор градиента электрического поля на ядре, определяющий электрическое СТВ, является анизотропным по природе, следовательно, изменение орбитального упорядочения скажется и на частоте квадрупольного резонанса и параметре асимметрии тензора ГЭП, характеризующими электрическое сверхтонкое взаимодействие.

Для того чтобы исследовать влияние структурных эффектов и обусловленного ими изменения орбитальной подсистемы кристалла на параметры электрического и магнитного сверхтонких взаимодействий были проведены первопринципные расчёты для оптимизированной структуры соединений $RTiO_3$, где $R = La, Nd, Sm, Gd$ и Y . Метод расчёта и базисные наборы,

описывающие ионы, были взяты теми же, что и при оптимизации геометрии исследуемых соединений. Результаты расчётов спиновой плотности, величин изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий, параметра асимметрии тензора градиента электрического поля и частоты квадрупольного резонанса представлены в таблице 4.2 и частично проиллюстрированы на рисунках 4.2–4.4 соответственно.

Таблица 4.2. Результаты первопринципных расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядре $^{47,49}\text{Ti}$ для ряда $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$)

Соединение	$\rho_S(0)$, bohr ⁻⁴	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	$^{47}\nu_Q$, МГц	$^{49}\nu_Q$, МГц	η
YTiO ₃	−0,098	24,761	16,887	8,264	3,257	0,573
GdTiO ₃	−0,099	25,084	16,872	8,420	3,318	0,518
SmTiO ₃	−0,101	25,444	17,040	8,444	3,328	0,463
NdTiO ₃	−0,102	25,769	17,042	8,529	3,361	0,446
LaTiO ₃	−0,104	26,147	16,785	8,196	3,230	0,493

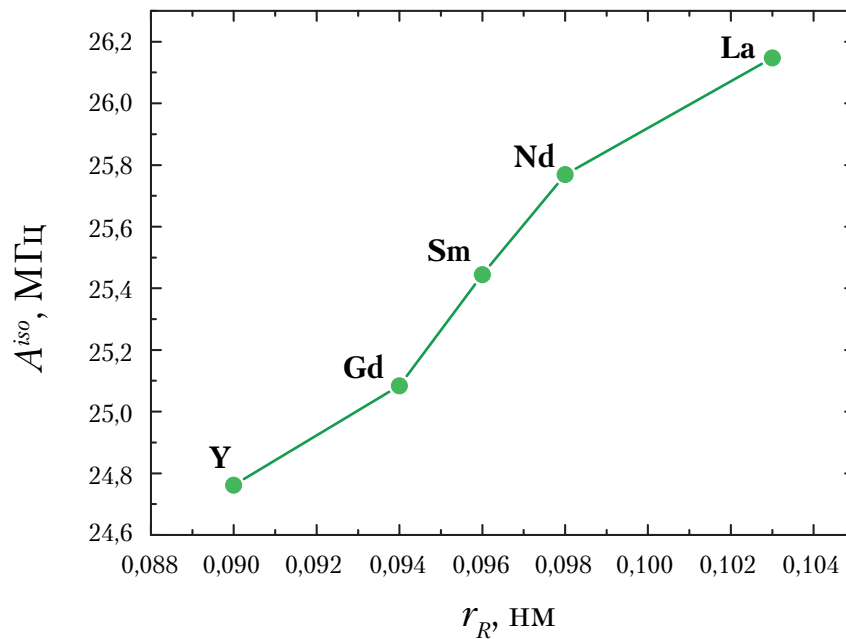


Рисунок 4.2. Изменение величины изотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре $^{47,49}\text{Ti}$ для ряда $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$)

Анализ проведённых расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ для ряда $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$) показывает:

1. возрастание величин неспаренной спиновой плотности на ядре иона Ti (по модулю) и изотропной сверхтонкой связи с увеличением радиуса R -иона;

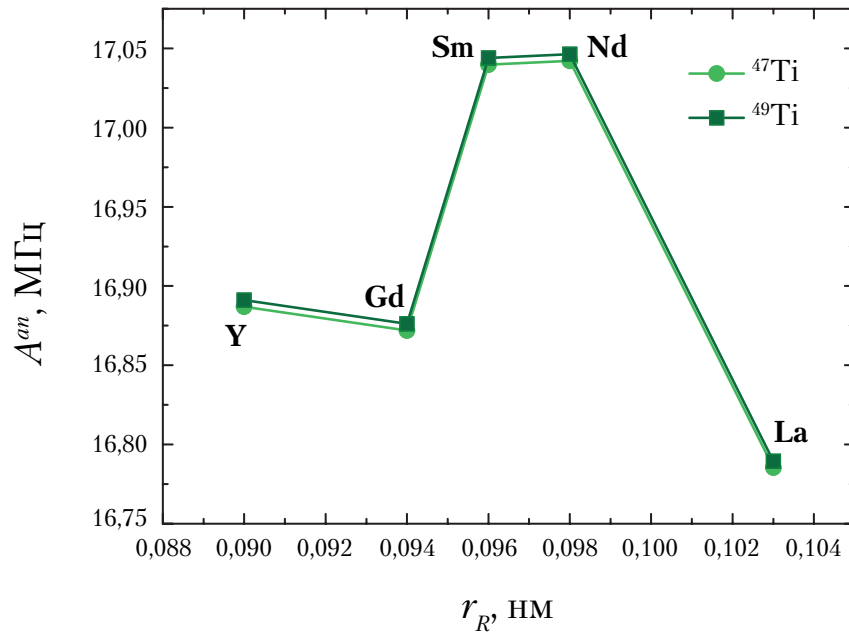


Рисунок 4.3. Изменение величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре $^{47,49}\text{Ti}$ для ряда RTiO_3 ($R=\text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$)

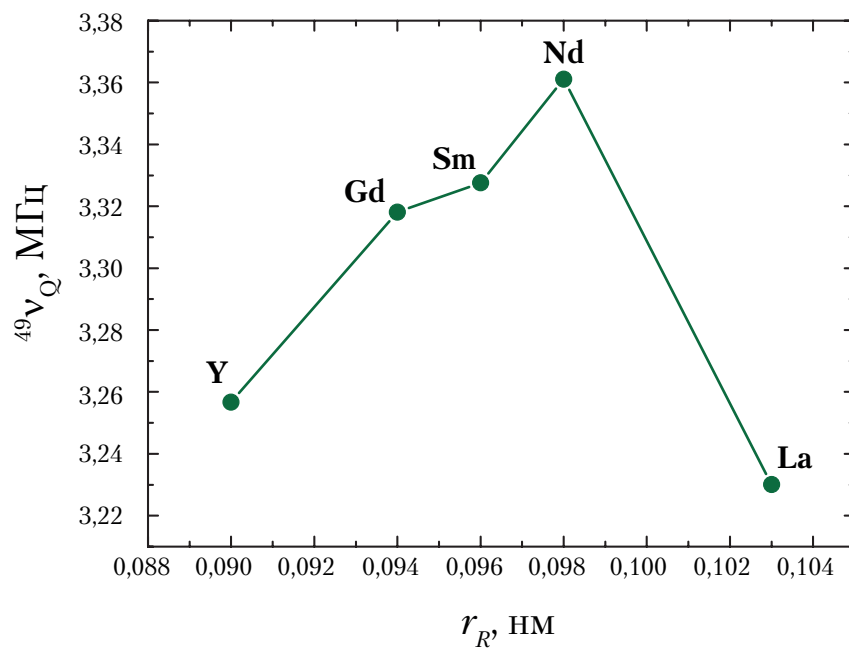


Рисунок 4.4. Изменение частоты квадрупольного резонанса на ядре ^{49}Ti для ряда RTiO_3 ($R=\text{La, Nd, Sm, Gd, Y}$)

2. возрастание величин анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частоты квадрупольного резонанса при движении по ряду от Y к Nd и уменьшение при движении от Nd к La;
3. уменьшение величины параметра асимметрии тензора ГЭП при движении от Y к Nd и, возрастание при движении от Nd к La.

Искажение локального окружения магнитного иона взаимосвязано с изменением его $3d$ -состояния, которое через поляризацию s -оболочек приводит к изменению спиновой плотности и, следовательно, величины изотропного сверхтонкого взаимодействия. Согласно экспериментальным данным [38] и проведённым *ab initio* расчётам локальное окружение ионов Ti претерпевает изменения в рассмотренном в настоящей работе ряду $RTiO_3$: при уменьшении радиуса R -иона решётка искажается сильнее, что можно проследить по изменению параметра орторомбичности η с изменением ионного радиуса R -иона (рисунок 4.1). Согласно результатам проведённых расчётов изменение радиуса R -иона приводит к изменению неспаренной спиновой плотности на ядре иона Ti и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия. С уменьшением радиуса R -иона искажение локального окружения Ti становится сильнее, а чем сильнее искажение локального окружения, тем меньше величина изотропного сверхтонкого взаимодействия и величина абсолютного значения неспаренной спиновой плотности на ядре иона титана.

Несколько иная ситуация наблюдается в результате анализа влияния изменения локального окружения на параметры анизотропного сверхтонкого взаимодействия. При движении по ряду от Y до Nd наблюдается картина, аналогичная изменению параметров изотропного СТВ: увеличение искажения окружения иона Ti приводит к уменьшению величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частоты квадрупольного резонанса. Однако для $LaTiO_3$ возникает нетривиальная ситуация, согласно которой в соединении, где искажение окружения титана минимально по сравнению с $R = Nd, Sm, Gd, Y$, минимальными являются и величины A_{an} и ν_Q . Объяснение этому может быть следующим.

Кристаллическое поле R -ионов влияет на орбитальную подсистему кристалла. Первое серьёзное предположение о влиянии кристаллического поля R -ионов на орбитальную структуру было высказано Mochizuki и Imada [155], которые теоретически проанализировали гамильтониан кристаллического поля от R -ионов ($R=La, Pr, Nd, Sm$). В ходе анализа авторами [155] было показано, что в случае $LaTiO_3$ малое искажение $GdFeO_3$ -типа стимулирует смещения ионов La, которые, в свою очередь, генерируют кристаллическое поле низкой симметрии. В таком поле трёхкратно вырожденный кубический t_{2g} -уровень иона Ti расщепляется на три невырожденных уровня. При этом нижний уровень на каждой из четырёх позиций, занимаемых ионами титана, характеризуется линейной комбинацией $1/\sqrt{3}(xy, yz, zx)$ -типа. С увеличением искажения кристаллическое поле от R -ионов имеет тенденцию к стабилизации орбитальной структуры, в которой орбитали характеризуются линейной комбинацией $1/\sqrt{2}(xy, yz)$ -типа или $1/\sqrt{2}(xy, zx)$ -типа.

Теоретическое предположение Mochizuki и Imada об изменении орбитального состояния титанатов с изменением ионного радиуса R -иона нашло подтверждение в экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию K -края поглощения Ti в титанатах $RTiO_3$ ($R = Gd, Sm, Nd, La$) [51]. С помощью информации о соотношениях интенсивности прикраевого и основного пиков поглощения авторы показали, что в соединениях $SmTiO_3$ и $GdTiO_3$ стабилизируется $1/\sqrt{2}(xy, yz)$ - или $1/\sqrt{2}(xy, zx)$ -тип орбитального упорядочения, характерный для титаната иттрия. При этом $SmTiO_3$ является антиферромагнетиком, а $GdTiO_3$ и $YTiO_3$ – ферромагнетики. Орбитально упорядоченное состояние в антиферромагнитном соединении $LaTiO_3$ отличается от орбитального состояния указанных выше соединений, в том числе и от $SmTiO_3$.

Анализируя вышесказанное, можно предположить, что выпадающие из зависимостей, представленных на рисунках 4.2–4.4, значения величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия, частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП для $LaTiO_3$ являются индикатором изменения характера орбитального упорядочения в этом соединении по сравнению с титанатами с $R = Nd, Sm, Gd, Y$.

Для того чтобы проверить выдвинутую идею необходимо сравнить рассчитанные из первых принципов параметры сверхтонких взаимодействий с известными данными – как экспериментально наблюдаемыми в рамках измерений методом ядерного магнитного резонанса, так и полученными теоретически в рамках отличных методов и подходов. К сожалению, в литературе есть лишь данные об измерениях методом ЯМР, проведённых для соединений $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ (см. раздел 1.5.1), а также данные о расчётах частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП для титаната лантана из первых принципов и в рамках теории кристаллического поля (см. раздел 1.6).

4.1.2 Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}Ti$ в титанатах лантана и иттрия

В таблицах 4.3 и 4.4 представлены результаты *ab initio* расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}Ti$ в $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ в сравнении с известными литературными данными.

Следует отметить, что расчёт V3LYP100(1) как для $YTiO_3$, так и для $LaTiO_3$ проводился при заданных ферромагнитной и статической орбитальной структурах подрешётки ионов Ti^{3+} .

Анализ данных, приведённых в таблицах 4.3 и 4.4, показывает следующее.

Таблица 4.3. Частота квадрупольного резонанса, рассчитанная из первых принципов методом B3LYP100(1) в сравнении с экспериментальными данными и данными, полученными в рамках LDA и LDA+U подходов [28] и теории кристаллического поля [57]

Соединение	Ядро	B3LYP100(1)	LDA	LDA+U	ТКП	Эксперимент
LaTiO ₃	⁴⁷ Ti	8,17	–	–	–	5,9 [100], 7,9 [54]
	⁴⁹ Ti	3,23	0,79	1,46	5,2	2,3 [102], 3,1 [54], 3,2 [15]
YTiO ₃	⁴⁷ Ti	8,26	–	–	–	0,26 [55]
	⁴⁹ Ti	3,26	–	–	–	0,104 [55]

Таблица 4.4. Параметр асимметрии тензора ГЭП, рассчитанный из первых принципов методом B3LYP100(1) в сравнении с экспериментальными данными и данными, полученными в рамках LDA и LDA+U подходов [28] и теории кристаллического поля [57]

Соединение	Ядро	B3LYP100(1)	LDA	LDA+U	ТКП	Эксперимент
LaTiO ₃	^{47,49} Ti	0,49	0,42	0,57	0,6	0,35 [102], 0,1 [54], 0,49 [15]
YTiO ₃	^{47,49} Ti	0,57	–	–	–	0,02 [55]

1. Расчёт B3LYP100(1) для LaTiO₃ лучше согласуется с экспериментальными данными по сравнению с LDA-расчётами и расчётами в теории кристаллического поля: LDA-расчёты занижают, а расчёты в рамках теории кристаллического поля завышают значения для частоты квадрупольного резонанса по сравнению с экспериментально наблюдаемыми.
2. Результаты расчётов параметров электрического сверхтонкого взаимодействия (ν_Q и η) на ядрах ^{47,49}Ti в случае YTiO₃ существенно отличаются от данных, извлечённых из эксперимента [55]. Результаты [55] для YTiO₃ не являются прямыми экспериментальными данными, а были получены авторами из микроскопической модели в предположении редукции 3d-квадрупольного момента, вызванной орбитальными флуктуациями. Проведённые *ab initio* расчёты предсказывают отсутствие редукции 3d квадрупольного момента. Оценить величину предполагаемой редукции можно либо из микроскопической модели, либо непосредственно из экспериментальных данных.

Как известно, основным состоянием иона титана в YTiO₃ является t_{2g} -состояние. Волновая функция основного состояния иона Ti определяется как $\psi_{1,2} \approx 1/\sqrt{2}(d_{xy} \pm d_{yz})$ и $\psi_{3,4} \approx 1/\sqrt{2}(d_{xy} \pm d_{xz})$. Авторы [55] при описании экспериментальных данных в микроскопической модели использовали волновые функции, перенесённые из задачи с кубической симметрией, которые формируются только t_{2g} -электронным состоянием. Такие волновые функ-

ции имеют вид $c_1 d_{zx} + c_2 d_{xy}$, $c_1 d_{yz} + c_2 d_{xy}$, $c_1 d_{xz} + c_2 d_{xy}$, $c_1 d_{yz} + c_2 d_{xy}$ с разными весами c_1 и c_2 , подчиняющимися условию $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Выбор волновых функций с неодинаковыми весами c_1 и c_2 влияет на орбитальное состояние ионов Ti, что было показано в [156, 157]. В [55] при моделировании спектра авторы использовали волновые функции основного электронного состояния иона титана с параметром $c_1=0,8$, что позволило описать ЯМР спектр титаната иттрия лишь в предположении о редукции квадрупольного момента $3d$ -электрона Ti.

Основываясь на результатах расчёта V3LYP100(1), согласно которым не наблюдается редукции, можно предположить, что предложенный авторами [55] подход к модельному описанию сверхтонких взаимодействий на ядре иона титана не является достаточно полным. Учитывая существенное искажение решётки для YTiO_3 , использование высокосимметричных t_{2g} -волновых функций не совсем корректно. Возможно, модернизированный подход, в котором волновые функции иона Ti будут выбраны в соответствии с симметрией задачи, позволил бы описать спектры ЯМР на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ без предположения о редукции $3d$ квадрупольного момента. Однако это требует дополнительных исследований.

На данный момент нет каких-либо теоретических данных о параметрах сверхтонких взаимодействий на ядрах ионов титана в YTiO_3 помимо данных, извлечённых авторами [55] из анализа спектра ЯМР с привлечением микроскопической модели и полученных из *ab initio* расчёта в настоящей диссертации.

Расчёт V3LYP100(1) был проведён с учётом ферромагнитной конфигурации спинов ионов титана. В Главе 3 было показано, что выбор базисных функций и основного спинового состояния может сказаться на поведении параметров сверхтонких взаимодействий. В связи с этим были проведены дополнительные расчёты в подходе периодического кристалла с использованием различных базисных наборов для описания ионов La^{3+} , Y^{3+} , Ti^{3+} (см. таблицу 4.5) и выбора основного спинового состояния для LaTiO_3 (в случае титаната лантана ферромагнитное упорядочение спинов ионов Ti^{3+} не является корректным, поскольку LaTiO_3 антиферромагнетик). Ионы O^{2-} для всех проведённых расчётов описывались полноэлектронными базисными наборами O(1).

Расчёты V3LYP100(2) и V3LYP100(3) были проведены с использованием полноэлектронных базисных наборов для описания ионов лантана и иттрия, а также другого базиса для описания ионов титана. Оба расчёта выполнены при заданной ферромагнитной структуре. При проведении расчёта V3LYP100(4) была предпринята попытка учесть антиферромагнитное упорядочение спинов для титаната лантана. Антиферромагнитная конфигурация спинов Ti^{3+} задавались согласно рисунку 4.5.

Таблица 4.5. Методы и базисные наборы, используемые в расчётах параметров сверхтонких взаимодействий для титанатов лантана и иттрия в подходе периодического кристалла

Расчёт	Базис		
	La ³⁺	Y ³⁺	Ti ³⁺
B3LYP100(1)	La(1)	Y(1)	Ti(1)
B3LYP100(2)	La(2)	Y(2)	Ti(1)
B3LYP100(3)	La(2)	Y(2)	Ti(2)
B3LYP100(4)	La(2)	–	Ti(2)

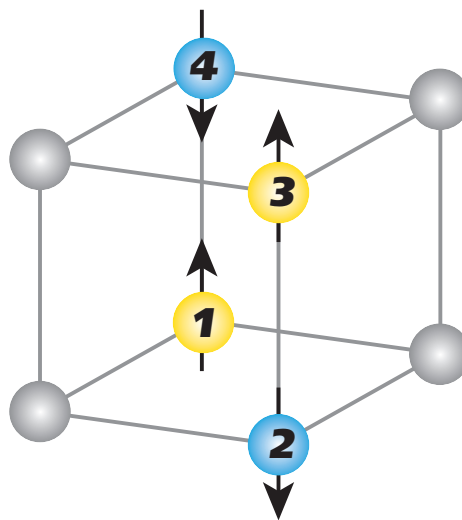


Рисунок 4.5. Возможная антиферромагнитная конфигурация спинов ионов Ti³⁺ в титанате лантана. Номерами обозначены позиции Ti в подрешётке

Помимо первопринципных расчётов, выполненных в подходе периодического кристалла, были также проведены расчёты частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП в кластерном подходе. Параметры кластерных расчётов, а также используемые базисные наборы подробно описаны в Главе 2 настоящей диссертации.

Результаты расчётов параметров СТВ на ядрах ^{47,49}Ti в LaTiO₃ и YTiO₃ в рамках указанных методов и подходов приведены в таблицах 4.6–4.9.

Анализ результатов расчётов параметров СТВ на ядрах ^{47,49}Ti в LaTiO₃ и YTiO₃, приведённых в таблицах 4.6–4.7, показывает следующее.

1. Для всех методов, проведённых в подходе периодического кристалла, характерным является соблюдение тенденции, наблюдаемой ранее при исследовании влияния химического давления на параметры СТВ – значения частоты квадрупольного резонанса для YTiO₃ больше, чем для LaTiO₃.

Таблица 4.6. Результаты расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядре ^{47}Ti в LaTiO_3 и YTiO_3

Метод	LaTiO_3		YTiO_3	
	ν_Q , МГц	η	ν_Q , МГц	η
VЗLYP100(1)	8,196	0,493	8,264	0,573
VЗLYP100(2)	7,802	0,954	8,509	0,508
VЗLYP100(3)	4,654	0,296	7,186	0,611
VЗLYP100(4)	6,266* (6,260**)	0,991* (0,992**)	—	—
Кластерный подход	8,0	—	6,0	0,58

* Результаты получены для позиций Ti1 и Ti3 согласно рисунку 4.5.

** Результаты получены для позиций Ti2 и Ti4 согласно рисунку 4.5.

Таблица 4.7. Результаты расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядре ^{49}Ti в LaTiO_3 и YTiO_3

Метод	LaTiO_3		YTiO_3	
	ν_Q , МГц	η	ν_Q , МГц	η
VЗLYP100(1)	3,230	0,493	3,258	0,573
VЗLYP100(2)	3,075	0,954	3,353	0,508
VЗLYP100(3)	1,834	0,296	2,832	0,611
VЗLYP100(4)	2,469* (2,467**)	0,991* (0,992**)	—	—
Кластерный подход	3,2	—	2,4	0,58

* Результаты получены для позиций Ti1 и Ti3 согласно рисунку 4.5.

** Результаты получены для позиций Ti2 и Ti4 согласно рисунку 4.5.

- Учёт антиферромагнитного состояния в случае LaTiO_3 приводит к слабо различающимся значениям ν_Q и η для позиций Ti(1,3) и Ti(2,4).
- В целом, результаты расчётов частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП в случае LaTiO_3 находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.
- Результаты, полученные в подходе периодического кристалла и в кластерном подходе, хорошо согласуются между собой. Кластерный подход также даёт хорошее согласие с экспериментом для LaTiO_3 .
- Выводы (1)–(5) справедливы как для изотопа ^{47}Ti , так и для изотопа ^{49}Ti .

Таблица 4.8. Результаты расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре ^{47}Ti в LaTiO_3 и YTiO_3

Метод	LaTiO_3		YTiO_3	
	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц
B3LYP100(1)	26,147	16,785	24,761	16,887
B3LYP100(2)	25,731	15,142	24,590	16,856
B3LYP100(3)	37,318	11,826	31,946	13,842
B3LYP100(4)	31,947* (−31,952**)	13,756* (13,756**)	—	—

* Результаты получены для позиций Ti1 и Ti3 согласно рисунку 4.5.

** Результаты получены для позиций Ti2 и Ti4 согласно рисунку 4.5.

Таблица 4.9. Результаты расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре ^{49}Ti в LaTiO_3 и YTiO_3

Метод	LaTiO_3		YTiO_3	
	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц
B3LYP100(1)	26,153	16,790	24,767	16,891
B3LYP100(2)	25,738	15,145	24,596	16,861
B3LYP100(3)	37,328	13,759	31,954	13,845
B3LYP100(4)	31,955* (−31,959**)	11,829* (11,837**)	—	—

* Результаты получены для позиций Ti1 и Ti3 согласно рисунку 4.5.

** Результаты получены для позиций Ti2 и Ti4 согласно рисунку 4.5.

Сравнить данные для величин изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий, полученными из первопринципных расчётов, с экспериментальными или другими теоретическими расчётами не представляется возможным ввиду отсутствия последних. Однако можно провести сравнительный анализ полученных результатов между собой и проследить определённые закономерности.

1. Для всех проведённых расчётов величина изотропного сверхтонкого взаимодействия для LaTiO_3 больше, чем для YTiO_3 , что согласуется с результатами, полученными ранее в ходе исследования влияния химического давления на параметры СТВ.
2. Для всех проведённых расчётов величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия для LaTiO_3 меньше, чем для YTiO_3 .

3. Учёт антиферромагнитного состояния в случае LaTiO_3 приводит к слабо отличающимся значениям величин анизотропного сверхтонкого взаимодействия на позициях $\text{Ti}(1,3)$ и $\text{Ti}(2,4)$. Для величин изотропного сверхтонкого взаимодействия отличными для разных позиций титана являются не только значения, но и знак.
4. Результаты, полученные для всех проведённых расчётов, демонстрируют значение для величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре иона титана, сравнимое по порядку с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия, что аналогично случаю иона ванадия в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.
5. Выводы (1)–(5) справедливы как для изотопа ^{47}Ti , так и для изотопа ^{49}Ti .

Результаты расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий демонстрируют, что величины анизотропного и изотропного СТВ на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ сравнимы по порядку как для LaTiO_3 , так и для YTiO_3 . Величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия определяется тензором квадрупольного момента электрона. Существенно большее значение этой величины, сравнимое по порядку с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия, также свидетельствует об отсутствии редукции квадрупольного момента электрона иона титана в YTiO_3 , наблюдаемого на эксперименте методом ЯМР и связываемого с сильными орбитальными флуктуациями.

4.1.3 Первопринципный подход к расчёту параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в титанатах лантана и иттрия

Наряду с измерениями локальных сверхтонких полей на ядрах магнитных ионов во многих веществах возможны также измерения локальных магнитных полей на ядрах немагнитных ионов. В экспериментах по ядерному магнитному резонансу для титанатов лантана и иттрия такие наведённые сверхтонкие поля наблюдались на ядрах ионов ^{139}La и ^{89}Y . При этом на ядре иона лантана наведённое сверхтонкое поле обусловлено как магнитным, так и электрическим сверхтонким взаимодействием, в то время как на ядре иона иттрия вклад в наведённое сверхтонкое поле даёт только магнитное сверхтонкое взаимодействие. Теоретически в работе [28] были рассчитаны частота квадрупольного резонанса и параметр асимметрии тензора ГЭП на ядре ^{139}La в LaTiO_3 . Данных о теоретической оценке параметров магнитных сверхтонких взаимодействий для ядер лантана и иттрия в литературе на данный момент нет. В связи с этим наряду с расчётами параметров СТВ для ядер магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$ были проведены первопринципные расчёты для ядер ^{139}La и ^{89}Y . Расчёты проводились как в подходе периодического кристалла (см. таблицу 4.5), так и в кластерном подходе. На пер-

вом этапе была проведена оценка параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядре иона лантана в LaTiO_3 .

В таблице 4.10 представлены результаты первопринципных расчётов частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП на ядре иона лантана в сравнении с экспериментальными данными и теоретически рассчитанными в работе [28].

Таблица 4.10. Результаты первопринципных расчётов параметров электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{139}La в LaTiO_3 в сравнении с известными литературными данными

Метод	ν_Q , МГц	η
V3LYP100(1)	0,188	0,74
V3LYP100(2)	3,6	0,63
V3LYP100(3)	3,7	0,2
V3LYP100(4)	3,5	0,66
Кластерный подход	1,4	0,62
LDA [28]	3,7	0,59
LDA+U [28]	3,7	0,59
Эксперимент [102]	3,8	0,6
Эксперимент [54]	3,7	0,61

Анализ данных, представленных в таблице 4.10, показывает следующее.

1. Данные, полученные с использованием метода V3LYP100(1) не согласуются ни с экспериментальными данными, ни с другими данными, полученными из первых принципов с использованием иных подходов и методов. В расчёте V3LYP100(1) ионы La^{3+} описывались с помощью псевдопотенциалов. В методе псевдопотенциалов основные электроны, в том числе электроны s -оболочек, описываются неким эффективным псевдопотенциалом. Наведённые сверхтонкие поля обусловлены обменным взаимодействием между электронами внешней d -оболочки магнитного иона и электронами внутренних s - и p -оболочек немагнитного иона. Следовательно, при проведении *ab initio* расчётов параметров наведённых СТВ для описания немагнитных ионов важно использовать базисные наборы с хорошим представлением внутренних s - и p -оболочек. С этой точки зрения, расчёты V3LYP100(1), проведённые для ядра ^{139}La не являются корректными.
2. Расчёты частоты квадрупольного резонанса в подходе периодического кристалла для всех методов, за исключением V3LYP100(1), дают хорошее согласие с экспериментальными

данными и согласуются с данными, полученными в работе [28]. Значение ν_Q , рассчитанное в кластерном подходе, хуже согласуется и с экспериментальными данными и с данными [28], и с данными, полученными в подходе периодического кристалла. Дело в том, что в кластерном расчёте хорошо учитывается влияние только ближайших соседей, которое важно для ядер магнитных ионов, где на величине магнитного сверхтонкого поля сказываются эффекты перекрывания и ковалентности при взаимодействии с ближайшим окружением. Поэтому кластерная модель даёт наиболее точный расчёт констант электрического квадрупольного взаимодействия (ν_Q и η) в случае ядер магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$. В случае ядер немагнитных ионов (^{139}La), при расчёте констант электрических сверхтонких взаимодействий существенным является учёт не только ближайшего окружения, но и окружения, следующего за ближайшим. Учёт окружения, следующего за ближайшим, в виде ограниченного числа точечных зарядов приводит к занижению параметра ν_Q .

На втором этапе была проведена оценка величины внутреннего локального поля и параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре иона лантана в LaTiO_3 и на ядре иона иттрия в YTiO_3 .

В таблице 4.11 представлены результаты первопринципных расчётов величины локального внутреннего поля на ядрах ^{139}La и ^{89}Y , обусловленного перенесённой неспаренной спиновой плотностью от ядра иона титана, в подходе периодического кристалла с использованием неограниченного метода Хартри-Фока и в кластерном подходе в сравнении с экспериментальными данными.

Таблица 4.11. Результаты расчётов внутреннего магнитного поля (H_{int}) на ядрах ^{139}La в LaTiO_3 и ^{89}Y в YTiO_3 , полученные в подходе периодического кристалла неограниченным методом Хартри-Фока и кластерном подходе, в сравнении с экспериментальными данными

Метод	H_{int} , кЭ	
	LaTiO_3	YTiO_3
Периодический кристалл	0,3	-4
Кластер	1	-7
Эксперимент	0 [102]	-10,3 [100], -8,57 [54]

Анализ данных, приведённых в таблице 4.11, показывает следующее.

1. Величины локального магнитного сверхтонкого поля H_{int} на ядре немагнитного иона ^{89}Y для YTiO_3 , рассчитанные в кластерном подходе и подходе периодического кристалла, согласуются с экспериментом по порядку величины.

2. Расчёты, проведённые в подходе периодического кристалла и в кластерном подходе, предсказывают, что локальное магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{139}La в LaTiO_3 ненулевое, в отличие от экспериментальных данных, но фактически на порядок меньше, чем на ядре ^{89}Y в YTiO_3 .

В таблице 4.12 представлены результаты первопринципных расчётов величин изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий. Расчёты проводились в подходе периодического кристалла с использованием методов, описанных в таблице 4.4.

Таблица 4.12. Результаты расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в LaTiO_3 и YTiO_3 соответственно

Метод	^{139}La		^{89}Y	
	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц	A_{iso} , МГц	A_{an} , МГц
V3LYP100(1)	-0,000153	0,045	-0,0000507	-0,0000002
V3LYP100(2)	-19,568	0,164	-2,523	-0,011
V3LYP100(3)	-15,215	0,240	-2,254	-0,010
V3LYP100(4)	-0,005	0,397	—	—

Анализ данных, приведённых в таблице 4.12, показывает следующее.

1. Величины изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий как для ядра ^{139}La , так и для ядра ^{89}Y , рассчитанные методом V3LYP100(1), являются существенно более низкими по сравнению с другими методами. Данный результат аналогичен результату, полученному при расчётах частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП на ядре иона лантана, и подтверждает некорректность использования псевдопотенциалов для описания ионов при оценке параметров сверхтонких взаимодействий.
2. Методы V3LYP100(2) и V3LYP100(3), используемые при расчётах величины изотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре ^{139}La , дают значения, существенно завышенные по сравнению с другими методами. Дело в том, что в указанных методах учитывалось ферромагнитное упорядочение спинов в подрешётке ионов Ti^{3+} . Предполагая, что в результате обменного взаимодействия между электронами внешней $3d$ -оболочки магнитного иона титана и внутренних s -оболочек немагнитного иона лантана часть спиновой плотности с ядра Ti переносится на ядро La , можно сказать, что ферромагнитное упорядочение спинов приведёт к большему значению результирующей спиновой плотности, а, следовательно, и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре лантана.

на по сравнению с антиферромагнитным упорядочением. Учитывая, что полученные из первых принципов значения локального поля на ядре ^{139}La в LaTiO_3 , обусловленного перенесённой неспаренной спиновой плотности, являются существенно более низкими по сравнению со значениями на ядре ^{89}Y в YTiO_3 , что согласуется с экспериментальными данными, можно сказать, что результаты, полученные в рамках методов, учитывающих ферромагнитное упорядочение спинов в подрешётке ионов Ti^{3+} в LaTiO_3 , не являются корректными, и необходим учёт антиферромагнитного упорядочения для правильной оценки параметров магнитных сверхтонких взаимодействий.

3. Для LaTiO_3 превалирующей является величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия по сравнению с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия. Для YTiO_3 наблюдается обратная ситуация.

Аналогично расчётам параметров магнитных СТВ на ядре $^{47,49}\text{Ti}$ результаты расчётов величин изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий не представляется возможным сравнить ни с экспериментальными данными, ни с данными других расчётов.

Эксперименты ЯМР на ядре магнитного иона Ti^{3+} позволяют детектировать локальный орбитальный порядок, в то время как ЯМР на ядрах немагнитных ионов La^{3+} и Y^{3+} зависит от всей картины орбитального и магнитного порядка. В связи с этим расчёты параметров СТВ, позволяющих описать спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{139}La и ^{89}Y , представляют значительный интерес при исследовании орбитального состояния исследуемых соединений.

Расчёты из первых принципов позволяют получить параметры электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в хорошем согласии с известными экспериментальными данными. Однако помимо количественного описания экспериментальных данных необходимо также на качественном уровне понимать механизмы, ответственные за полученный результат. Для этого применяются подходы, основанные на микроскопических моделях. Такой подход был осуществлён при исследовании влияния орбитальной и магнитной подсистем ионов Ti^{3+} на параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия в соединениях LaTiO_3 и YTiO_3 .

4.2 Модельный подход к расчёту наведённых сверхтонких полей в титанатах лантана и иттрия

Природа наведённых сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов обусловлена, в основном, диполь-дипольным и фермиевским взаимодействиями. При этом, если ядро немагнитного иона вступает в спин-спиновую связь со спинами ближайших атомов, то говорят о *наведённых сверхтонких взаимодействиях* (*transferred hyperfine interaction*). Если же ядро немагнитного иона вступает в связь со спинами атомов, следующих за ближайшими, то в этом случае принято говорить о *косвенных сверхтонких взаимодействиях* (*supertransferred hyperfine interaction*) [158]. Классическими примерами наведённых сверхтонких взаимодействий являются взаимодействия анионов типа F^- и O^{2-} со спинами ближайших ионов переходных металлов (см., например, [159, 160]). Примером косвенных сверхтонких взаимодействий считается взаимодействие ядер немагнитных ионов со спинами ионов переходных металлов через промежуточный немагнитный анион (см., например, [161]).

Кристаллическая структура титанатов лантана и иттрия такова, что немагнитный ион La или Y (далее R -ион) находится в окружении атомов кислорода и магнитных ионов Ti (рисунок 1.2). Согласно данным о позициях атомов в кристаллической решётке соединений $RTiO_3$ ($R = La, Y$), представленным в таблице 1.1, ближайшими соседями для R -ионов являются анионы O^{2-} , а следующими за ближайшими – магнитные ионы титана. Таким образом, возникающие магнитные сверхтонкие поля на ядрах немагнитных R -ионов должны быть индуцированы магнитными ионами через промежуточный анион. Однако здесь и далее мы будем полагать, что ближайшими к немагнитным ионам лантана и иттрия являются магнитные ионы титана, и, следовательно, в таком приближении, хотя и достаточно грубом, сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{139}La и ^{89}Y мы будем считать наведёнными. Такой подход ранее уже был успешно применён для расчёта сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов лантана в изоструктурных титанатах манганитах [162].

Одной из причин появления локальных полей на ядрах немагнитных ионов в оксидах переходных металлов является спиновая поляризация электронных оболочек немагнитных ионов, обусловленная эффектами ковалентности и перекрывания [163]. Последние возникают вследствие межатомной гибридизации d -электронов иона переходного металла и s - и p -электронов немагнитного иона. Эта гибридизация определяет зависимость сверхтонкого поля на ядре выбранного иона от распределения спинов и ориентации орбиталей на ионах соседних узлов кристаллической решётки, то есть от кристаллической, спиновой и орбиталь-

ной структур исследуемого соединения. В результате, вид сверхтонких полей сильно зависит от конкретного типа этих структур.

Например, магнитная структура исследуемых титанатов описывается в рамках четырёх-подрешёточной модели, и зачастую вместо средних значений спинов подрешёток $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ в конкретных расчётах удобно использовать их линейные комбинации, выраженные через вектора магнитных структур $\mathbf{F}, \mathbf{A}, \mathbf{G}, \mathbf{C}$ (1.7).

В частности, через компоненты векторов $\mathbf{F}, \mathbf{A}, \mathbf{G}, \mathbf{C}$ удобно выражать компоненты сверхтонких полей на ядрах ^{139}La и ^{89}Y (H_n^α):

$$H_n^\alpha = a_{\alpha\beta}A_\beta + g_{\alpha\beta}G_\beta + c_{\alpha\beta}C_\beta + f_{\alpha\beta}F_\beta, \quad (4.2)$$

где $a_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta}, c_{\alpha\beta}, f_{\alpha\beta}$ – константы СТВ, имеющие вид тензоров второго ранга, симметрия которых определяется симметрией окружения рассматриваемого иона.

Учтём, что положение R -ионов в соединениях титанатов лантана и иттрия описывается точечной группой симметрии C_s . Симметрия окружения R -иона накладывает следующие ограничения на вид тензоров: при отражении в плоскости симметрии, проходящей через R -ион, подрешётки ионов Ti^{3+} меняются местами, поэтому в орторомбической системе координат тензоры $a_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta}, c_{\alpha\beta}, f_{\alpha\beta}$ имеют следующий вид:

$$a_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & a_{xy} & 0 \\ a_{yx} & 0 & a_{yz} \\ 0 & a_{xy} & 0 \end{pmatrix} \quad g_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & g_{xy} & 0 \\ g_{yx} & 0 & g_{yz} \\ 0 & g_{xy} & 0 \end{pmatrix} \quad c_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} c_{xx} & 0 & c_{xz} \\ 0 & c_{yy} & 0 \\ c_{zx} & 0 & c_{zz} \end{pmatrix} \quad f_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} f_{xx} & 0 & f_{xz} \\ 0 & f_{yy} & 0 \\ f_{zx} & 0 & f_{zz} \end{pmatrix}$$

Вычисление компонент тензоров $a_{\alpha\beta}, g_{\alpha\beta}, c_{\alpha\beta}, f_{\alpha\beta}$ для немагнитных ионов Y и La в титанатах является предметом рассмотрения данного раздела. Для вычисления компонент тензоров была разработана схема расчёта, апробированная на изоструктурных титанатах манганитов [162].

4.2.1 Схема расчёта наведённых сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y

Вообще говоря, природа наведённых сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов та же самая, что и природа локальных магнитных сверхтонких полей на ядрах магнитных

ионов. Соответственно полное магнитное сверхтонкое поле на ядре немагнитного иона должно находиться как среднее квантово-механическое

$$H_n = \langle \psi^* | H_{mag}(\mathbf{r}) | \psi \rangle, \quad (4.3)$$

где H_{mag} – гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия, определяемый выражением (1.16); функция ψ строится из одноэлектронных атомных волновых функций.

Рассмотрим пару «магнитный ион – немагнитный ион». В такой паре незамкнутая $3d$ -оболочка магнитного иона вызывает обменную поляризацию заполненных s - и p -оболочек немагнитного иона. Возникает гибридизация волновых функций заполненных s - и p -оболочек лиганда ($\chi_S, \chi_0, \chi_{\pm 1}$) с волновыми функциями незаполненной d -оболочки магнитного иона ($d_0, d_{\pm 1}, d_{\pm 2}$). В результате необходимо рассматривать волновые функции, принадлежащие не какому-либо конкретному иону, а являющиеся общими для пары «магнитный ион – немагнитный ион». При этом для пары «магнитный ион – немагнитный ион» можно построить антисвязывающие молекулярные орбитали вида

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{N_0}}(d_0 - \lambda_S \chi_S - \lambda_\sigma \chi_0), \\ \varphi_{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{N_0}}(d_{\pm 1} - \lambda_\pi \chi_{\pm 1}) \\ \varphi_{\pm 2} &= d_{\pm 2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

и связывающие орбитали вида

$$\begin{aligned} \chi_0 &= N_0(s_0 + \gamma_S d_0) \\ \chi_0 &= N_0(p_0 + \gamma_{\sigma d_0}) \\ \chi_{\pm 1} &= N_1(p_{\pm 1} + \gamma_\pi d_{\pm 1}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

При построении орбиталей учитываются соображения симметрии (согласно [164] одноэлектронные функции $3d$ -иона в поле кубической симметрии принадлежат двумерному e_g и трёхмерному t_{2g} представлениям), а также так называемые «правила связи», согласно кото-

рым в связь вступают s - и d_{z^2} -состояния (s -связь), p_z - и d_{z^2} -состояния (σ -связь), p_x -(p_y -) и d_{xz} -(d_{yz} -) состояния (π -связь) (рисунок 4.6).

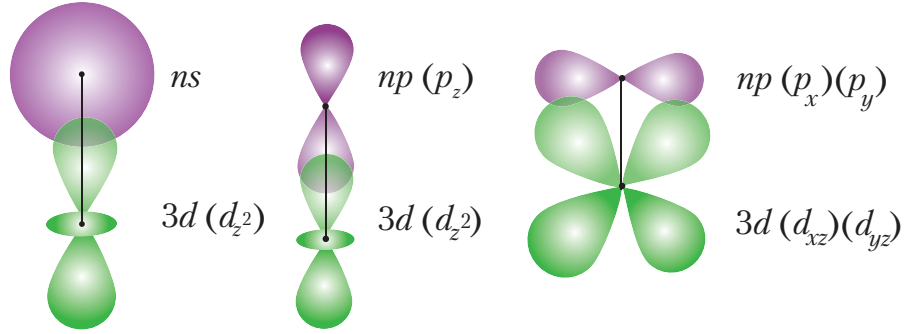


Рисунок 4.6. Схематичное изображение s -связи (слева), σ -связи (в центре) и π -связи между $3d$ -оболочкой магнитного иона и внутренних s - и p -оболочек немагнитного иона

Поскольку сверхтонкое взаимодействие на немагнитном ионе наведено ближайшим магнитным ионом, логично предположить, что оно определяется плотностью электронов магнитного иона. Согласно [23], к магнитному иону относятся антисвязывающие молекулярные орбитали. Соответственно, в выражении (4.3) волновые функции ψ строятся из антисвязывающих функций (4.6), а само выражение переписется в виде:

$$H_n = \langle \varphi_m^* | H_{mag}(\mathbf{r}) | \varphi_m \rangle. \quad (4.6)$$

Таким образом, мы имеем дело со сложной многоэлектронной задачей. Для упрощения такой сложной задачи удобно ввести эффективный спин-гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия $H_{mag}^{eff}(\mathbf{r})$, действующий только на d -функции магнитного иона. Тогда магнитное сверхтонкое поле на немагнитном ионе определяется как среднее квантовомеханическое

$$H_n = \langle d_m^* | H_{mag}(\mathbf{r}) | d_m \rangle. \quad (4.7)$$

В кристаллическом поле эффективный спин-гамильтониан имеет вид:

$$H_{CTB}^{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{I} \cdot A(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}, \quad (4.8)$$

где \mathbf{r} – оператор координаты электрона в системе координат с центром в месте расположения ядра \mathbf{I} , \mathbf{s} – оператор спинового момента электрона магнитного иона, \mathbf{I} – оператор ядерного момента лиганда, A – оператор сверхтонкого взаимодействия

$$A = \sum B_{kq} C_{kq}. \quad (4.9)$$

В (4.9) представляют собой взвешенные сферические гармоники

$$C_{kq}(\vartheta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\vartheta, \phi), \quad (4.10)$$

где (ϑ, ϕ) – угловые координаты электрона титана, $Y_{kq}(\vartheta, \phi)$ – сферические гармоники; B_{kq} – параметры, характеризующие взаимодействие магнитного иона с немагнитным и тесно связанные с кристаллической и орбитальной структурой исследуемых соединений.

Симметрия окружения накладывает на параметры B_{kq} и сферические гармоники $Y_{kq}(\vartheta, \phi)$ следующие ограничения:

- k может принимать только значения 2 и 4 (это связано с d -состоянием магнитного иона);
- $q = 0$ вследствие аксиальной симметрии.

Тогда оператор сверхтонкого взаимодействия A примет вид

$$A = B_0 + B_2 C_{20}(\vartheta, \phi) + B_4 C_{40}(\vartheta, \phi). \quad (4.11)$$

Следует заметить, что эффективный спин-гамильтониан (4.8) записан в локальной системе координат с осью Oz , ориентированной вдоль оси связи «магнитный ион – немагнитный ион». Если -направить оси квантования электронного и ядерного спинов вдоль оси Oz , то в случае аксиальной симметрии связи «магнитный ион – немагнитный ион» спин-гамильтониан (4.8) будет иметь вид [23]

$$A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (4.12)$$

Введя обозначения

$$A^{is} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}), \quad A^{anis} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp}). \quad (4.13)$$

можно переписать выражение (4.12) через изотропную часть и беспшуровый вклад.

Тогда эффективный спин-гамильтониан (4.8) можно представить в виде суммы изотропного и анизотропного вкладов

$$H_{CTB}^{eff} = A^{is}(\mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) + A^{anis}(\mathbf{r})[3I_z S_z - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})]. \quad (4.14)$$

Здесь $A^{is}(\mathbf{r})$ – оператор изотропного сверхтонкого взаимодействия, связанный с поляризацией s -оболочек немагнитного иона, $A^{anis}(\mathbf{s})$ – оператор анизотропного магнитного сверхтонкого взаимодействия, связанный с поляризацией p -оболочек немагнитного иона.

Вид операторов A^{is} и A^{anis} аналогичен виду (4.11) оператора A :

$$A^{is} = B_{00}^{is} + B_{20}^{is} C_{20}(\vartheta, \phi) + B_{40}^{is} C_{40}(\vartheta, \phi), \quad (4.15)$$

$$A^{anis} = B_{00}^{anis} + B_{20}^{anis} C_{20}(\vartheta, \phi) + B_{40}^{anis} C_{40}(\vartheta, \phi). \quad (4.16)$$

Параметры B^{is} и B^{anis} определяются из условия:

$$\langle \varphi_m^* | H_{mag} | \varphi_m \rangle = \langle d_m^* | H_{CTB}^{eff} | d_m \rangle. \quad (4.17)$$

Решение системы (4.17) даёт следующие выражения для операторов изотропного и анизотропного магнитных сверхтонких взаимодействий

$$A^{is} = \left(\frac{1}{5} + C_{20}(\vartheta, \phi) + \frac{9}{5} C_{40}(\vartheta, \phi) \right) \cdot a_S, \quad (4.18)$$

$$A^{anis} = \frac{1}{5}(a_\sigma - a_\pi) + \left(a_\sigma - \frac{a_\pi}{2} \right) C_{20}(\vartheta, \phi) + \frac{3}{5}(3a_\sigma + 2a_\pi) C_{40}(\vartheta, \phi), \quad (4.19)$$

где a_S , a_σ , a_π – величины изотропного и анизотропного сверхтонкого взаимодействий, связанных с гибридизацией s -, p_σ -, p_π -оболочек немагнитного иона с d -оболочкой магнитного иона соответственно.

Всё вышесказанное справедливо для пары «магнитный ион – немагнитный ион», направленной вдоль оси квантования Oz . В данном подразделе рассматриваются наведённые магнитные сверхтонкие поля на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в титанатах лантана и иттрия. Как уже упоминалось выше, вид сверхтонких полей сильно зависит от конкретного типа кристаллической, орбитальной и магнитной структур исследуемых соединений.

Анализ кристаллической структуры показывает, что пара $\text{La}(\text{Y})\text{–Ti}$ образует углы (θ, φ) с осями Oz и Ox (рисунок 4.7). При переходе из локальной системы координат с осью Oz , ориентированной вдоль оси связи двух взаимодействующих ионов, к произвольной системе координат, подвёрнутой относительно осей Oz и Ox исходной системы на углы (θ, φ) , выражения (4.18) и (4.19) для операторов A^{is} и A^{anis} трансформируются к виду

$$A^{is} = \left(\frac{1}{5} + \sum_q C_{20}^*(\theta, \varphi) C_{20}(\vartheta, \phi) + \frac{9}{5} \sum_q C_{40}^*(\theta, \varphi) C_{40}(\vartheta, \phi) \right) \cdot a_S, \quad (4.20)$$

$$A^{anis} = \frac{1}{5}(a_\sigma - a_\pi) + \left(a_\sigma - \frac{a_\pi}{2} \right) \sum_q C_{20}^*(\theta, \varphi) C_{20}(\vartheta, \phi) + \frac{3}{5}(3a_\sigma + 2a_\pi) \sum_q C_{40}^*(\theta, \varphi) C_{40}(\vartheta, \phi). \quad (4.21)$$

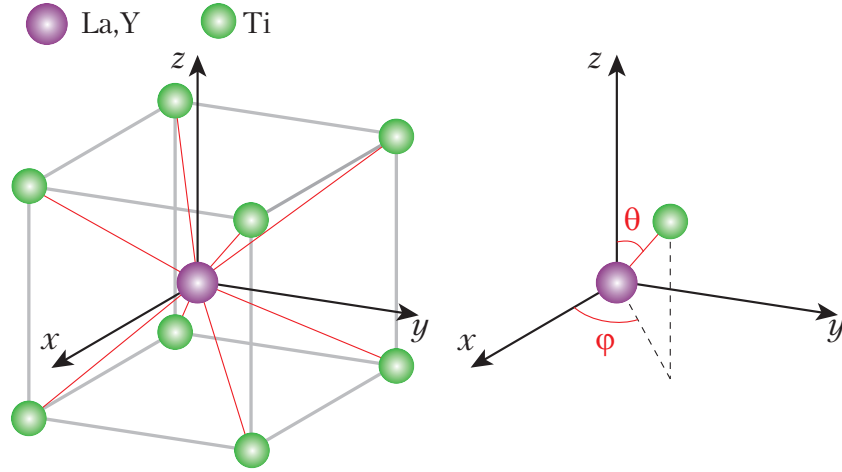


Рисунок 4.7. Окружение R -иона ($R = \text{La}, \text{Y}$) ионами титана в титанатах (слева). Справа – направление связи $\text{La}(\text{Y})\text{--Ti}$ относительно системы координат (x, y, z) , определяемое углами (θ, φ)

Магнитные ионы титана, которые дают вклад в сверхтонкое поле на ядре немагнитного иона лантана или иттрия, расположены в узлах четырёх подрешёток (рисунок 1.15). Орбитали каждой из четырёх подрешёток упорядочены особым образом, что влияет на сверхтонкие поля немагнитных ионов. Поэтому для того чтобы получить выражения для параметров изотропного и анизотропного магнитных сверхтонких взаимодействий, необходимо усреднить операторы A^{is} и A^{anis} , соответственно, на волновых функциях ионов титана для каждой подрешётки, полученные в вибронной модели [17] и определяемые из (1.5).

Величина изотропного сверхтонкого взаимодействия:

$$a_S = (N_0^{-1})^2 \lambda_S^2 \cdot a_S^{(0)}, \quad a_S^{(0)} = \frac{16}{3} \pi \mu_B \gamma_N \hbar |\varphi(0)|^2, \quad (4.22)$$

где $a_S^{(0)}$ – представляет собой вклад в a_S отдельного $4s$ -электрона иона Y и $5s$ -электрона La .

Величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия:

$$a_\sigma = (N_1^{-1})^2 \lambda_\sigma^2 \cdot a_p^0, \quad a_\pi = (N_1^{-1})^2 \lambda_\pi^2 \cdot a_p^0, \quad a_p^0 = \frac{4}{5} \pi \mu_B \gamma_N \hbar \langle r^{-3} \rangle_{np}, \quad (4.23)$$

где $a_p^{(0)}$ – представляет собой вклад в a_σ и a_π отдельного $4p$ -электрона Y и $5p$ -электрона La.

В (4.22) и (4.23) параметры λ_s , λ_σ , λ_π являются характеристиками s -, σ - и π -связей соответственно и представляют собой интегралы перекрывания $\langle s|d_{z^2}\rangle$, $\langle p_z|d_{z^2}\rangle$, $\langle p_x(p_y)|d_{zx}(d_{zy})\rangle$. Явные выражения для интегралов перекрывания на радиальных волновых функциях $5s$ -, $5p$ -электронов La^{3+} [165], $4s$ -, $4p$ -электронов Y^{3+} и $3d$ -электронов Ti^{3+} [166] получены методом, предложенным в работе [167].

С учётом поворота оси связи La(Y)–Ti на углы (θ, φ) , а также вкладов в сверхтонкое взаимодействие на ядрах немагнитных ионов La и Y от восьми ближайших магнитных ионов Ti позволяют записать спин-гамильтониан наведённого локального магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{139}La и ^{89}Y (4.8) в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CTB}^{eff} = & \sum_{n=1}^8 (A^{is}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n) + A^{an} \frac{3}{2} \times \left(\left(\cos^2 \theta_n - \frac{1}{3} \right) (3I_z S_z^n - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n)) + \right. \\ & + \sin 2\theta_n \cdot [\cos \varphi_n (I_x S_z^n + I_z S_x^n) + \sin \varphi_n (I_y S_z^n + I_y S_x^n)] + \\ & \left. + \sin^2 \theta_n [\cos 2\varphi_n (I_x S_x^n - I_y S_y^n) + \sin 2\varphi_n (I_x S_y^n + I_y S_x^n)] \right), \end{aligned} \quad (4.24)$$

В (4.25) индекс n означает суммирование по ближайшим магнитным соседям, окружающим немагнитный ион, \mathbf{S}^n – среднее значение спинов подрешёток. При переходе от \mathbf{S}^n к векторам магнитных структур \mathbf{F} , \mathbf{C} , \mathbf{A} , \mathbf{G} получаем выражение для наведённого магнитного сверхтонкого поля (4.2).

4.2.2 Результаты расчётов сверхтонких полей на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в рамках модельного подхода

С использованием схемы расчёта наведённых сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия в LaTiO_3 и YTiO_3 соответственно, были получены компоненты тензоров магнитного сверхтонкого взаимодействия $a_{\alpha\beta}$, $g_{\alpha\beta}$, $c_{\alpha\beta}$, $f_{\alpha\beta}$. При расчёте, во-первых, учитывалась реальная кристаллическая структура титанатов лантана и иттрия, где ион La(Y) смещён из центра куба. Соответственно расстояния от иона La(Y) до каждого из восьми ионов Ti будут разные, в отличие от идеальной перовскитной структуры. Во-вторых, расчё-

ты проводились при статическом орбитальном упорядочении, где основное состояние каждого из четырёх ионов титана, образующих подрешётку, характеризуется волновой функцией, полученной в вибронной модели [17]. И, наконец, в расчётах учитывались неколлинеарные магнитные структуры LaTiO_3 и YTiO_3 полученные в работе [17].

Спин-гамильтониан рассчитываемых наведённых магнитных сверхтонких полей зависит только от трёх параметров – a_S , a_σ , a_π . Набор параметров a_S , a_σ , a_π оценивался из сравнения с экспериментальным спектром [54], а также с использованием формул (4.22) и (4.23) и атомных волновых функций ионов [165, 166], участвующих в сверхтонком взаимодействии. Сравнительный анализ результатов показал, что оценка параметров с использованием микроскопических расчётов на атомных волновых функциях даёт заниженное значение параметров a_S , a_σ , a_π по отношению к оценке из сравнения с экспериментальным спектром. Однако в обоих случаях имеет место соотношение $a_S/a_\sigma = a_S/a_\pi = 10^{-1}$.

Теоретико-групповой анализ магнитной структуры для кристаллов с пространственной группой $Pnma$ даёт следующие возможные типы магнитных структур: (A_x, F_y, G_z) , (G_x, C_y, A_z) , (F_x, A_y, C_z) и (C_x, G_y, F_z) [89]. В работе [17] были определены магнитные структуры для титанатов лантана и иттрия для статического орбитального состояния и для состояния с сильными орбитальными флуктуациями. Расчёты дают для LaTiO_3 и YTiO_3 в состоянии орбитального порядка магнитную структуру с кодом (A_x, F_y, G_z) . В состоянии с сильными орбитальными флуктуациями магнитная структура в LaTiO_3 определяется кодом (G_x, C_y, A_z) , а в YTiO_3 – кодом (F_x, A_y, C_z) . В титанате лантана в обоих состояниях наибольшим является вклад G -компоненты, а в титанате иттрия – F -компоненты. Таким образом, анализ кода магнитной структуры магнетиков может отличить статическое орбитальное состояние и состояние с сильными орбитальными флуктуациями, что проявляется в ядерном магнитном резонансе.

В состоянии орбитального порядка тип магнитной структуры (A_x, F_y, G_z) оставляет ненулевой только ту компоненту наведённого сверхтонкого поля (4.2), которая направлена вдоль орторомбической оси b :

$$\begin{aligned} {}^{139}H_y^{is} &= -\frac{1}{139\gamma_N\hbar} \cdot 0,693 \cdot a_S \cdot F_y \\ {}^{139}H_y^{anis} &= -\frac{1}{139\gamma_N\hbar} \cdot [(0,030a_\pi + 0,317a_\sigma)A_x + \\ &+ (-0,006a_\pi - 0,063a_\sigma)F_y + (-0,040a_\pi - 0,219a_\sigma)G_z]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^{89}H_y^{is} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot 0,582 \cdot a_S \cdot F_y \\
{}^{89}H_y^{anis} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot [(-0,087a_\pi - 0,432a_\sigma)A_x + \\
&+ (0,008a_\pi + 0,040a_\sigma)F_y + (0,015a_\pi + 0,067a_\sigma)G_z].
\end{aligned}$$

Из анализа выражений для наведённых сверхтонких полей видно, что изотропное сверхтонкое поле как для LaTiO_3 , так и для YTiO_3 определяется вкладом только F -компоненты. Остальные компоненты не дают вклад в изотропное сверхтонкое поле из соображений симметрии немагнитных ионов (La и Y). Для LaTiO_3 вклад F_y -компоненты мал ($\approx 0,006$). Поэтому вклад от изотропного сверхтонкого поля практически равен нулю, что и наблюдается экспериментально [54]. Однако есть вклад от анизотропного сверхтонкого поля, где появляется вклад G_z -компоненты ($\approx 0,999$), являющийся основным для антиферромагнитного LaTiO_3 . Следовательно, можно сделать вывод о том, что на ядре иона La возникает ненулевое локальное магнитное сверхтонкое поле, имеющее анизотропную природу. Для YTiO_3 наведённое сверхтонкое поле на ядре немагнитного иона Y имеет изотропную природу, так как вклад F_y -компоненты, определяющий изотропное сверхтонкое поле, является основным в формировании статической магнитной структуры ($\approx 0,993$). Анизотропное сверхтонкое взаимодействие даёт дополнительный вклад в сверхтонкое поле на ядре ${}^{89}\text{Y}$ из-за примешивания вкладов от A_x ($\approx 0,115$)- и G_z ($\approx 0,008$)-компонент магнитного поля. Данный результат согласуется с результатом, полученным при расчётах из первых принципов величин изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий на ядрах ${}^{139}\text{La}$ и ${}^{89}\text{Y}$ в LaTiO_3 и YTiO_3 соответственно.

В состоянии с сильными орбитальными флуктуациями реализуемый в LaTiO_3 тип магнитной структуры оставляет ненулевой только H_y -компоненту наведённого магнитного сверхтонкого поля:

$$\begin{aligned}
{}^{139}H_y^{is} &= -\frac{1}{139\gamma_N\hbar} \cdot (-0,305 \cdot a_S \cdot C_y) \\
{}^{139}H_y^{anis} &= -\frac{1}{139\gamma_N\hbar} \cdot [(0,071a_\pi + 0,467a_\sigma)G_x \\
&+ (-0,006a_\pi - 0,047a_\sigma)C_y + (0,012a_\pi + 0,082a_\sigma)A_z].
\end{aligned}$$

Для YTiO_3 реализуемый код магнитной структуры оставляет ненулевыми H_x - и H_z -компоненты наведённого магнитного сверхтонкого поля:

$$\begin{aligned}
{}^{89}H_x^{is} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot 0,582 \cdot a_S \cdot F_x, & {}^{89}H_z^{is} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot (-0,080 \cdot a_S \cdot C_z) \\
{}^{89}H_x^{anis} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot [(0,056a_\pi + 0,114a_\sigma)F_x + \\
&+ (0,030a_\pi + 0,316a_\sigma)A_y + (-0,005a_\pi - 0,033a_\sigma)G_z] \\
{}^{89}H_z^{anis} &= -\frac{1}{89\gamma_N\hbar} \cdot [(-0,011a_\pi - 0,069a_\sigma)F_x + \\
&+ (-0,033a_\pi - 0,240a_\sigma)A_y + (-0,148a_\pi - 0,390a_\sigma)G_z].
\end{aligned}$$

Анализ расчётов показывает, что для LaTiO_3 изотропное сверхтонкое поле, определяемое только вкладом C_y -компоненты (≈ 0.088), практически равно нулю, и наведённое магнитное сверхтонкое поле на ядре ${}^{139}\text{La}$ имеет анизотропную природу, где основную роль играет вклад G_x -компоненты (≈ 0.996). Для YTiO_3 наведённое магнитное сверхтонкое поле на ядре ${}^{89}\text{Y}$ задаётся компонентами H_x и H_z . Тем не менее, расчёты показывают, что природа этого поля является изотропной, определяемой вкладом F_x -компоненты магнитного поля (≈ 0.999) с дополнительным вкладом, связанным с анизотропным сверхтонким полем.

Обсуждаемые особенности наведённых магнитных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов La и Y в соединениях LaTiO_3 и YTiO_3 в состояниях орбитального порядка и с сильными орбитальными флуктуациями сказываются на поведении частот ЯМР, которое в этих орбитальных состояниях качественно различно, что можно наблюдать в ЯМР на монокристаллах. Однако к настоящему времени нет экспериментальных работ по ЯМР на ядрах немагнитных ионов в монокристаллах титанатов.

4.3 Заключение к Главе 4

В Главе 4 представлены результаты первопринципных расчётов параметров магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий на ядрах ${}^{47,49}\text{Ti}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{89}\text{Y}$ в титанатах с общей формулой $R\text{TiO}_3$, где R – редкоземельный ион или Y . Расчёты проводились в кластерном подходе и подходе периодического кристалла в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и варьированием базисных наборов, описывающих ионы Ti^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , O^{2-} .

С микроскопической точки зрения, в рамках модельного подхода получен спин-гамилтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия на ядрах ${}^{139}\text{La}$ и ${}^{89}\text{Y}$.

Проведён сравнительный анализ рассчитанных данных между собой и с известными литературными данными.

По результатам расчётов из первых принципов параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов титана можно сделать следующие выводы.

1. В соединениях $RTiO_3$ изменение радиуса R -иона приводит к изменению параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}Ti$. С уменьшением радиуса R -иона уменьшаются величины неспаренной спиновой плотности на ядре и, соответственно, изотропного сверхтонкого взаимодействия. Величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия и частоты квадрупольного резонанса возрастают при движении от Y к Nd и уменьшаются при движении от Nd к La , что может служить индикатором изменения характера орбитального упорядочения в $LaTiO_3$ по сравнению с $RTiO_3$, где $R = Nd, Sm, Gd, Y$.
2. Подход периодического кристалла и кластерный подход к расчётам частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора градиента электрического поля на ядрах $^{47,49}Ti$ для $LaTiO_3$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.
3. Согласно данным, полученным в ходе первопринципных расчётов как в подходе периодического кристалла, так и в кластерном подходе, не наблюдается редукции квадрупольного момента $3d$ -электрона титана в $YTiO_3$.
4. Результаты для всех расчётов, проведённых в подходе периодического кристалла для титанатов лантана и иттрия, демонстрируют значение величины анизотропного сверхтонкого взаимодействия на ядре $^{47,49}Ti$, сравнимой по порядку с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия.

По результатам расчётов из первых принципов параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия можно сделать следующие выводы.

1. Метод псевдопотенциалов, используемый для ионов La^{3+} и Y^{3+} в подходе периодического кристалла, является неприемлемым при проведении расчётов параметров сверхтонких взаимодействий. Сделано предположение, что замена остовных электронов эффективным псевдопотенциалом не позволяет достаточно полно описать электроны внутренних s -оболочек, играющих основную роль в формировании наведённых сверхтонких полей.
2. Подход периодического кристалла к расчёту частоты квадрупольного резонанса и параметра асимметрии тензора ГЭП для $LaTiO_3$ даёт хорошее согласие с известными литературными данными. Кластерный подход занижает значение частоты квадрупольного резонанса.

3. Кластерный подход и подход периодического кристалла к расчётам внутренних локальных полей на ядрах немагнитных ионов дают согласие с экспериментом по порядку величины для YTiO_3 . Для LaTiO_3 , согласно проведённым расчётам, значение H_{int} ненулевое, в отличие от экспериментальных данных, но фактически на порядок ниже, чем в YTiO_3 .
4. Подход периодического кристалла к расчётам величины изотропного сверхтонкого взаимодействия демонстрирует её чувствительность к магнитному упорядочению спинов ионов Ti^{3+} . Ферромагнитное упорядочение спинов приводит к существенно большому значению A_{iso} , антиферромагнитное – к более низкому значению, согласующемуся с экспериментом.
5. Подход периодического кристалла к расчётам параметров магнитного сверхтонкого взаимодействия демонстрирует, что для LaTiO_3 преобладающей является величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия по сравнению с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия, для YTiO_3 – наоборот.

По результатам расчётов сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов лантана и иттрия в рамках модельного подхода с использованием полученного спин-гамильтониана можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что анализ типа и кода магнитной структуры позволяет отличать статическое орбитальное состояние и состояние с сильными орбитальными флуктуациями, что сказывается на сверхтонких полях на ядрах немагнитных ионов.
2. Показано, что в состоянии статического орбитального порядка сверхтонкое поле на ядре ^{139}La имеет анизотропную природу, обусловленную большим вкладом G_z -компоненты, являющейся основной в формировании магнитной структуры LaTiO_3 , с небольшой долей изотропного вклада, обусловленного малой F_y -компонентой. Сверхтонкое поле на ядре ^{89}Y имеет изотропную природу, обусловленную большим вкладом F_y -компоненты, с небольшой долей анизотропного вклада, обусловленного малыми A_x - и G_z -компонентами. Данный результат согласуется с результатом, полученным из первых принципов.

Основные результаты, представленные в Главе 3 были опубликованы в статьях [A1], [A2] и [A3] из списка работ автора.

Заключение

Для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

1. Проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядре магнитного иона V^{4+} в подходе периодического кристалла (в программном пакете CRYSTAL) неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фокковского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов V^{4+} , Lu^{3+} , O^{2-} и выбором основного спинового состояния исследуемого соединения.

Показано, что:

- анизотропное и изотропное сверхтонкие взаимодействия сравнимы по величине;
- построенные карты спиновой плотности вокруг ядер ионов ванадия соответствуют орбитальному упорядочению типа d_{z^2} .

2. Разработана микроскопическая модель для анализа угловой зависимости спектра ЯМР на ядре ^{51}V , учитывающая орбитальное и магнитное упорядочения ионов ванадия в подрешётке.

Показано, что:

- существенным является учёт анизотропии сверхтонкого взаимодействия;
- изменение орбитального состояния изменяет анизотропный вклад в сверхтонкое поле на ядре иона ванадия.

Для RTiO_3

1. Проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$, ^{139}La , ^{89}Y в кластерном подходе (в программном пакете GAMESS) неограниченным методом Хартри-Фока и в подходе периодического кристалла (в программном пакете CRYSTAL) неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фокковского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов Ti^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} и выбором основного спинового состояния для LaTiO_3 :

- обнаружено сильное влияние спинового упорядочения ионов титана на величины изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий – магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{139}La в антиферромагнитном LaTiO_3 определяется анизотропным сверхтонким взаимодей-

ствием, а магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{89}Y в ферримагнитном YTiO_3 – изотропным сверхтонким взаимодействием;

- показано отсутствие редукции квадрупольного момента $3d$ электрона иона титана в YTiO_3 , которая наблюдалась в экспериментах по ядерному магнитному резонансу и связывалась с сильными орбитальными флуктуациями;
- показано, что вклады изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий в сверхтонкое поле на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ сравнимы по величине.

2. Разработана микроскопическая модель, учитывающая влияние реальной кристаллической структуры (сдвиги R -ионов), орбитальной структуры (разное орбитальное состояние ионов Ti^{3+}) и магнитной структуры (скошенный ферри- и антиферромагнетизм) на магнитные сверхтонкие поля на ядрах ^{139}La в LaTiO_3 и ^{89}Y в YTiO_3 , которая позволила выделить особенности наведённых магнитных сверхтонких полей в состоянии орбитального порядка:

- для антиферромагнетика LaTiO_3 со скошенной магнитной структурой $(A_x F_y G_z)$ -типа магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{139}La определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием, обусловленным большим вкладом G_z -компоненты;
- для ферримагнетика YTiO_3 со скошенной магнитной структурой $(A_x F_y G_z)$ -типа магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{89}Y определяется изотропным сверхтонким взаимодействием, обусловленным большим вкладом F_y -компоненты.

Общий вывод, который можно сделать по результатам всех проведённых в настоящей диссертации исследований, таков: *в соединениях $R\text{TiO}_3$ со структурой перовскита и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора орбитальное состояние ионов V^{4+} и Ti^{3+} с одним электроном на внешней $3d$ -оболочке определяет существенный вклад анизотропного сверхтонкого взаимодействия в сверхтонкое поле на ядрах магнитных ионов, сравнимый с вкладом изотропного сверхтонкого взаимодействия.*

Список сокращений

ГЭП – градиент электрического поля

МО ЛКАО – молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей

НХФ – неограниченный Хартри-Фок

ОГП – обобщённое градиентное приближение

ПЛП – приближение локальной плотности

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ТФП – теория функционала плотности

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

В заключение, хочется выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю Никифорову Анатолию Елеферьевичу за постановку научных задач, мудрые советы, отзывчивость и помощь в решении возникающих вопросов на всех этапах выполнения работы.

Я выражаю признательность заведующему лабораторией комплексных методов контроля ИФМ УрО РАН Смородинскому Якову Гавриловичу и всем сотрудникам лаборатории, а также огромную благодарность всему коллективу сотрудников лаборатории компьютерного моделирования ИЕН УрФУ им. Б.Н. Ельцина, в особенности: Лесковой Юлии Владимировне, Чернышёву Владимиру Артуровичу, Петрову Владиславу Павловичу, Назипову Дмитрию Валерьевичу и Гончарь Людмиле Эдуардовне – за всестороннюю помощь и ценные рекомендации.

Отдельные самые теплые слова благодарности хочется выразить своим родителям за то, что верили в меня, а также Куркину Михаилу Ивановичу и Мостовщиковой Елене Викторовне за мудрые советы, полезные дискуссии, отзывчивость и вдохновение.

Список работ автора

- A1. Агзамова, П.А. Сверхтонкие взаимодействия в титанатах: исследование орбитального упорядочения и локальных магнитных свойств [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 143, вып. 5. – С. 953-959.
- A2. Agzamova, P.A. Hyperfine interactions on magnetic ions nuclei in titanates [Текст] / P.A. Agzamova, Yu.V. Leskova, A.E. Nikiforov // Solid State Phenomena. – 2014. V. 215. – P. 109-112.
- A3. Особенности магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий в титанатах по данным *ab initio* расчётов [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, Д.О. Закирьянов, А.Е. Никифоров // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115, № 12. – С. 1262-1267.
- A4. Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{51}V в пироклоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / П.А. Агзамова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, А.Е. Никифоров // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41, № 1. – С. 46-51.
- A5. Agzamova, P. Magnetic hyperfine fields in $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$: a model approach [Текст] / P. Agzamova, A. Nikiforov, D. Nazipov // Journal of Low Temperature Physics. – 2016. – Vol. 185, № 5. – P. 544-550.
- A6. Магнитные сверхтонкие поля в LaTiO_3 [Текст] / П.А. Агзамова, А.Е. Никифоров, Н.М. Зорин // X Юбилейная Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов, 9-15 ноября 2009 г. – Екатеринбург, 2009. – С. 139.
- A7. Магнитные свойства системы $R\text{TiO}_3$ [Текст] / П.А. Агзамова, А.А. Можегоров, А.Е. Никифоров // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIII»: Тезисы докладов, 22-27 февраля 2010 г. – Екатеринбург, 2010. – С. 5.
- A8. Магнитные сверхтонкие поля в системе $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Y}$) [Текст] / П.А. Агзамова, А.Е. Никифоров // XLIV Зимняя школа ПИЯФ РАН, Секция физики конденсированного состояния: Программа, тезисы и список участников, 15-20 марта 2010 г. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 34.

- A9. Magnetic properties of $RTiO_3$ system ($R=La, Y$) [Текст] // IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism: Nanospintronics": Program and abstract, 28, June – 2, July 2010. – Ekaterinburg, –2010. -P. 365.
- A10. Магнитные свойства системы $RTiO_3$ [Текст] / П.А. Агзамова, А.Е. Никифоров // XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов, 15-21 ноября 2010 г. – Екатеринбург, 2010. – С. 123.
- A11. Magnetic properties of lanthanum and yttrium titanates [Текст] / P.A. Agzamova, A.E. Nikiforov // International Conference “Resonance in Condensed Matter”: Book of abstracts, June 21-25, 2011. – Kazan, Russia, 2011. P. 98.
- A12. Hyperfine interactions in $(La, Y)TiO_3$ system [Текст] / P.A. Agzamova, A.E. Nikiforov, Yu.V. Leskova // XIV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”: Program, proceedings, June 20-25, 2011. – Kazan, Russia, 2011. – P. 118-120.
- A13. Сверхтонкие взаимодействия в титанатах лантана и иттрия [Текст] / Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV»: Тезисы докладов, 26 февраля–3 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 61.
- A14. Сверхтонкие взаимодействия в титанатах: исследование орбитального упорядочения и локальных магнитных свойств [Текст] / XXXVI Собрание по физике низких температур: Тезисы докладов, 2-6 июля 2012 г. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 85.
- A15. Hyperfine interactions on magnetic ions nuclei in titanates [Текст] / P.A. Agzamova, Yu.V. Leskova, A.E. Nikiforov // V Euro-Asian Symposium on MAGnetism (EASTMAG-2013): Abstracts, September 15-21, 2013. – Vladivostok, Russia, 2013. – P. 192.
- A16. *Ab initio* расчёты сверхтонких полей в титанатах [Текст] / П.А. Агзамова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, А.Е. Никифоров // XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов, 20-26 ноября 2013 г. – Екатеринбург, 2013. – С. 127.
- A17. *Ab initio* подход к исследованию сверхтонких полей в титанатах [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, А.Е. Никифоров // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXV»: Тезисы докладов, 23 февраля – 1 марта 2014 г. – Екатеринбург, 2014. – С. 39.
- A18. Magnetic hyperfine interactions on ^{51}V nucleus in pyrochlore $Lu_2V_2O_7$ [Текст] / P.A. Agzamova, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov // XVII International Youth Scientific School

“Actual problems of magnetic resonance and its application”: Program, Lecture notes, Proceedings, June 22-27, 2014. – Kazan, Russia, 2014. – P. 55.

- A19. Local magnetic properties and orbital ordering in $R_2V_2O_7$ systems ($R^{3+}=\text{Lu, Y}$) [Текст] / P.A. Agzamova, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, Yu.V. Leskova, A.E. Nikiforov // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014): Book of Abstracts, June 29 – July 3, 2014. – Moscow, Russia, 2014. – P. 509.
- A20. Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{51}V в пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / П.А. Агзамова, В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, Д.В. Назипов // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тезисы докладов, 13-20 ноября 2014 г. – Екатеринбург, 2014. – С. 110.
- A21. Магнитные сверхтонкие поля в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / П.А. Агзамова, А.Е. Никифоров, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, Д.В. Назипов // XXXVII Совецание по физике низких температур: Программа, тезисы докладов, 29 июня – 3 июля 2015 г. – Казань, 2015. – С. 69-70.
- A22. Модельный подход к расчёту магнитных сверхтонких полей в пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / П.А. Агзамова, Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVI»: Программа и тезисы докладов, 21-27 февраля 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – С. 66.

Список литературы

1. Wollan, E.O. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1 - x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ [Текст] / E.O. Wollan, W.C. Koehler // Physical Review. – 1955. – Vol. 100, № 2. – P. 545–563.
2. Goodenough, J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, M(\text{II})]\text{MnO}_3$ [Текст] / J.B. Goodenough // Physical Review. – 1955. – Vol. 100, № 2. – P. 564–573.
3. Anderson, P.W. New approach to the theory of superexchange interactions [Текст] / P.W. Anderson // Physical Review. – 1959. – Vol. 115, № 1. – P. 2–13.
4. Kanamori, J. Crystal distortion in magnetic compounds [Текст] / J. Kanamori // Journal of Applied Physics Supplement. – 1960. – Vol. 31, № 5. – P. 14S–23S.
5. Bednorz, J.G. Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system [Текст] / J.G. Bednorz, K.A. Müller // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1986. – Vol. 64, № 2. – P. 189–193.
6. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films [Текст] / R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer // Physical Review Letters. – 1993. – Vol. 71, № 14. – P. 2331–2333.
7. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films [Текст] / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen // Science. – 1994. – Vol. 264, № 5157. – P. 413–415.
8. Keimer, B. Focus on orbital physics [Текст] / B. Keimer, A. Oles // New Journal of Physics. – 2004. – Vol. 6. – P. 1.
9. Reduction of ordered moment in strongly correlated $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ upon band filling [Текст] / G.I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O.-S. Becker, J.G. Bednorz, C. Rossel, P. Wachter // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – P. 11832.
10. Crystal and magnetic structure of LaTiO_3 : evidence for nondegenerate t_{2g} orbitals [Текст] / M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth,

- R. Schmitz, E. Müller-Hartmann, M. Braden // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68, № 6. – P. 060401 (R) (1–4).
11. Doping- and pressure induced change of electrical and magnetic properties in the Mott-Hubbard insulator LaTiO_3 [Текст] / Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura, C. Murayama, N. Mori // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48, № 13. – P. 9677–9683.
 12. Change of electronic structures with carrier doping in the highly correlated electron system $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [Текст] / Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Arima, F. Inaba // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48, № 1. – P. 511–518.
 13. MacLean, D.A. Crystal structures and crystal chemistry of the RETiO_3 perovskites: RE = La, Nd, Sm, Gd, Y [Текст] / D.A. MacLean, H.-N. Ng, J.E. Greedan // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1979. – Vol. 30, № 1. – P. 35–44.
 14. Khaliullin, G. Orbital liquid in three dimensional Mott insulator: LaTiO_3 [Текст] / G. Khaliullin, S. Maekawa // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, № 18. – P. 3950–3953.
 15. Kiyama, T. Presence of $3d$ quadrupole moment in LaTiO_3 studied by $^{47,49}\text{Ti}$ NMR [Текст] / T. Kiyama, M. Itoh // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, № 16. – P. 167202 (1–4).
 16. Magnetic structure of the Jahn-Teller system LaTiO_3 [Текст] / R. Schmitz, O. Entin-Wohlmann, A. Aharony, A. Brooks Harris, E. Müller-Hartmann // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, № 14. – P. 144412 (1–20).
 17. Theory of magnetic resonance as an orbital state probe [Текст] / A.A. Mozhegorov, A.V. Larin, A.E. Nikiforov, L.E. Gonchar, A.V. Efremov // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, № 5. – P. 054418 (1–8).
 18. Solovyev, I.V. Lattice distortion and magnetism of $3d-t_{2g}$ perovskite oxides [Текст] / I.V. Solovyev // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, № 5. – P. 054412 (1–26).
 19. Raman scattering in the Mott insulators LaTiO_3 and YTiO_3 : evidence for orbital excitations [Текст] / C. Ulrich, A. Gössling, M. Grüninger, M. Guennou, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, G. Khaliullin, B. Keimer // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 97, № 15. P. – 157401 (1–4).
 20. LaSrVO_4 : a candidate for the spin-orbital liquid state [Текст] / Z.L. Dun, V.O. Garlea, C. Yu, Y. Ren, E.S. Chou, H.M. Zhang, S. Dong, H.D. Zhou // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 235131 (1–7).

21. Singlet-triplet excitations and long-range entanglement in the spin-orbital liquid candidate FeScS_4 [Текст] / N.J. Laurita, J. Deisenhofer, LiDong Pan, C.M. Morris, M. Schmidt, M. Johansson, V. Tsurkan, A. Loidl, N.P. Armitage // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – P. 207201 (1–5).
22. Jahn-Teller versus quantum effects in the spin-orbital material LuVO_3 [Текст] / M. Scoulatos, S. Toth, B. Roessli, M. Enderle, K. Habicht, D. Sheptyakov, A. Cervellino, P.G. Freeman, M. Reehuis, A. Stunault, G.J. McIntyre, L.D. Tung, C. Marjerrison, E. Pomjakushina, P.J. Brown, D.I. Khomskii, Ch. Rüegg, A. Kreyssig, A.I. Goldman, J.P. Goff // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91. – P. 161104(R) (1–5).
23. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: пер. с англ. / А. Абрагам, Б. Блини; под ред. С.А. Альшулера, Г.А. Скороцкого. – М.: Мир, 1973.
24. Сверхтонкие взаимодействия в твёрдых телах: Избранные лекции и обзоры / Под ред. Е.А. Турова. – М.: Мир, 1970. – 368 с.
25. Watson, R.E. Origin of effective fields in magnetic materials [Текст] / R.E. Watson, A.J. Freeman // *Physical Review*. – 1961. – Vol. 123, № 6. – P. 2027–2047.
26. *Ab initio* cluster calculations of the electric field gradients at the Nb site in the LiNbO_3 crystal [Текст] / M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, B.F. Shchegolev, E.V. Charnaya // *Physica Status Solidi (b)*. – 2001. – V. 225, № 1. – P. 171–177.
27. Bredow, T. Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with ^7Li NMR results [Текст] / T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, № 15. – P. 115111 (1–11).
28. Zwanziger, J.W. First-principles study of the nuclear quadrupole resonance parameters and orbital ordering in LaTiO_3 [Текст] / J.W. Zwanziger // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, № 3. – P. 033112 (1–4).
29. Сверхтонкое взаимодействие в зарядово-упорядоченных манганитах [Текст] / Ю.В. Лескова, Л.Э. Гончарь, С.Э. Попов, П.А. Агзамова // *Физика твёрдого тела*. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1465–1467.
30. Patterson, C.H. Hybrid DFT calculation of ^{57}Fe NMR resonances and orbital order in magnetite [Текст] / C.H. Patterson // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 075134 (1–11).

31. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields [Текст] / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frish // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623–11627.
32. Perdew, J.P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations [Текст] / J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // Journal of Chemical Physics. – 1996. – Vol. 105, № 22. – P. 9982.
33. GAMESS [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
34. CRYSTAL [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.crystal.unito.it
35. Найш, В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. I. Проблемы симметричного описания [Текст] / В.Е. Найш // ФММ. – 2001. – Т. 92, № 4. – С. 3–21.
36. Bilbao Crystallographic Server [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.cryst.ehu.es
37. Ковалёв, О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство / О.В. Ковалёв. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1968. – 368 с.
38. Magnetoelastic coupling in $RTiO_3$ ($R = La, Nd, Sm, Gd, Y$) investigated with diffraction techniques and thermal expansion measurements [Текст] / A.C. Komarek, H. Roth, M. Cwik, W.-D. Stein, J. Baier, M. Kriener, F. Bourée, T. Lorenz, M. Braden // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, № 22. – P. 224402 (1–12).
39. Крупи́чка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 1: пер. с нем. / С. Крупи́чка; под ред. А.С. Пахомова. – М. Мир, 1976. – 359 с.
40. Можегоров, А.А. Структура и решёточные искажения орторомбических кристаллов с $3d$ -ионами [Текст] / А.А. Можегоров, А.В. Ларин, А.Е. Никифоров // ФММ. – 2008. – Т. 105, № 3. – С. 235–244.
41. Структура, электронные и магнитные свойства $LaTiO_3$ [Текст] / А.А. Можегоров, А.Е. Никифоров, А.В. Ларин, А.В. Ефремов, П.А. Агзамова // Физика твёрдого тела. – 2008. – Т. 50, № 9. С. – 1724–1727.

42. Soderholm, L. Relationship between crystal structure and magnetic properties of $(RE)_2V_2O_7$; $RE = Lu, Yb, Tm$ [Текст] / L. Soderholm, J.E. Greedan // Material Research Bulletin. – 1982. – Vol. 17. – P. 707–713.
43. Gardner, J.S. Magnetic pyrochlore oxides [Текст] / J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan // Reviews of Modern Physics. – 2010. – Vol. 82. – P. 53–107.
44. Synthesis, structure, and ferromagnetism of a new oxygen defect pyrochlore system $Lu_2V_2O_{7-x}$ ($x = 0.40-0.65$) [Текст] / G.T. Knoke, A. Niazi, J.M. Hill, D.C. Johnston // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, № 5. – P. 054439 (1–11).
45. Кугель, К.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов [Текст] / К.И. Кугель, Д.И. Хомский // УФН. – 1982. – Т. 136, № 4. – С. 621–664.
46. Khaliullin, G. Orbital order and fluctuations in Mott insulators [Текст] / G. Khaliullin // Progress in Theoretical Physics Supplement. – 2005. – № 160. – P. 155–202.
47. Mochizuki, M. Orbital-spin structure and lattice coupling in $RTiO_3$ where $R = La, Pr, Nd,$ and Sm [Текст] / M. Mochizuki, M. Imada // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91, № 16. – P. 167203 (1–4).
48. Orbital ordering in ferromagnetic $Lu_2V_2O_7$ [Текст] / H. Ichikawa, L. Kano, M. Saitoh, S. Miyahara, M. Takeda, K. Hirota // Journal of the Physical Society of Japan. – 2005. – Vol. 74, № 3. – P. 1020–1025.
49. Spin dynamics and orbital state in $LaTiO_3$ [Текст] / B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J.W. Lynn, M. v. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi, Y. Tokura // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 85, № 18. – P. 3946–3949.
50. Quantitative determination of the atomic scattering tensor in orbitally ordered $YTiO_3$ by using a resonant x-ray scattering technique [Текст] / H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi, Y. Tokura // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, № 18. – P. 184419 (1–7).
51. Orbital ordering near a Mott transition: resonant x-ray scattering study of the perovskite Ti oxides $RTiO_3$ and $LaTiO_{3.02}$ ($R = Gd, Sm, Nd,$ and La) [Текст] / M. Kubota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, M. Iwama, Y. Tokura // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70, № 24. – P. 245125 (1–8).

52. Direct observation of orbital ordering in YTiO_3 [Текст] / H. Ichikawa, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai // *Physica B*. – 2000. – Vol. 281–282. – P. 482–484.
53. Momentum dependence of orbital excitations in Mott-insulating titanates [Текст] / C. Ulrich, L.J.P. Ament, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, M. Moretti Sala, N. Pezzotta, T. Schmitt, G. Khaliullin, J. van den Brink, H. Roth, T. Lorenz, B. Keimer // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103, № 10. – P. 107205 (1–4).
54. Orbital ordering and local magnetic properties of Mott-Hubbard insulators YTiO_3 and LaTiO_3 : NMR study [Текст] / M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka, K. Motoya // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1999. – Vol. 68, № 8. – P. 2783–2789.
55. Orbital fluctuations in ground state of YTiO_3 : $^{47,49}\text{Ti}$ NMR study [Текст] / T. Kiyama, H. Saitoh, M. Itoh, K. Kodama, H. Ichikawa, J. Akimitsu // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2005. – Vol. 74, № 4. – P. 1123–1126.
56. Anisotropy of the paramagnetic susceptibility in LaTiO_3 : the electron-distribution picture in the ground state [Текст] / R.M. Eremina, M.V. Eremin, V.V. Iglamov, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, F. Lichtenberg, A. Loidl // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, № 22. – P. 224428 (1–6).
57. Игламов, В.В. Теория кристаллического поля и градиенты электрических полей на ядрах ^{49}Ti в LaTiO_3 [Текст] / В.В. Игламов, М.В. Ерёмин // *Физика твёрдого тела*. – 2007. – Т. 49, № 2. – С. 221–226.
58. Orbital order, anisotropic spin couplings, and the spin-wave spectrum of the ferromagnetic Mott insulator YTiO_3 [Текст] / R. Schmitz, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, E. Müller-Hartmann // *Annalen der Physik (Leipzig)*. – 2005. – Vol. 14, № 9–10. – P. 626–641.
59. Mott transition and suppression of orbital fluctuations in orthorhombic $3d^1$ perovskites [Текст] / E. Pavarini, S. Bierman, A. Poteryaev, A.I. Lichtenstein, A. Georges, O.K. Andersen // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92, № 17. – P. 176403 (1–4).
60. How chemistry controls electron localization in $3d^1$ perovskites: a Wannier-function study [Текст] / E. Pavarini, A. Yamasaki, J. Nuss, O.K. Andersen // *New Journals of Physics*. – 2005. – Vol. 7. – P. 188 (1–89).

61. Orbital-selective charge dynamics in YTiO_3 across the magnetic transition: combined local density approximation and dynamical mean-field theory [Текст] / L. Craco, S. Leoni, M.S. Laad, H. Rosner // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76, № 11. – P. 115128 (1–6).
62. Craco, L. Hidden orbital fluctuations in the solid solution $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x < 0.2$) [Текст] / L. Craco, S. Leoni, E. Müller-Hartmann // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, № 15. – P. 155128 (1–5).
63. Sawada, H. Theoretical study of orbital ordering in YTiO_3 [Текст] / H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura // *Physica B*. – 1997. – Vol. 237–238. – P. 46–47.
64. The role of covalency in the orbital-order of $3d^1$ perovskites [Текст] / S. Leoni, L. Craco, A. Ormeci, H. Rosner // *Solid State Sciences*. – 2006. – Vol. 8. – P. 1138–1143.
65. Crystal-field splitting for low symmetry systems in *ab initio* calculations [Текст] / S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, A.O. Shorikov, Z.V. Pchelkina, D.I. Khomskii, V.I. Anisimov // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, № 24. – P. 245114 (1–10).
66. Okatov, S. Structural distortions and orbital ordering in LaTiO_3 and YTiO_3 [Текст] / S. Okatov, A. Poteryaev, A. Lichtenstein // *Europhysics Letters*. – 2005. – Vol. 70, № 4. – P. 499–505.
67. Mizokawa, T. Unrestricted Hartree-Fock study of transition-metal oxides: spin and orbital ordering in perovskite-type lattice [Текст] / T. Mizokawa, A. Fujimori // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51, № 18. – P. 12880–12883.
68. Mizokawa, T. Electronic structure and orbital ordering in perovskite-type $3d$ transition-metal oxides studied by Hartree-Fock band-structure calculations [Текст] / T. Mizokawa, A. Fujimori // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54, № 8. – P. 5368–5380.
69. Mizokawa, T. Interplay between orbital ordering and lattice distortions in LaMnO_3 , YVO_3 , and YTiO_3 [Текст] / T. Mizokawa, D.I. Khomskii, G.A. Sawatsky // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60, № 10. – P. 7309–7313.
70. Fingerprints of spin-orbital physics in cubic Mott insulators: magnetic exchange interactions and optical spectral weights [Текст] / A. Oleś, G. Khaliullin, P. Horsch, L.F. Feiner // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 21. – P. 214431 (1–32).
71. Khaliullin, G. Theory of orbital state and spin interactions in ferromagnetic titanates [Текст] / G. Khaliullin, S. Okamoto // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68, № 20. – P. 205109 (1–24).

72. Khaliullin, G. Order from disorder: Quantum spin gap in magnon spectra of LaTiO_3 [Текст] / G. Khaliullin // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64, № 21. – P. 212405 (1–4).
73. Ament L.J.P. Theory of Raman and resonant inelastic x-ray scattering from collective orbital excitations in YTiO_3 [Текст] / L.J.P. Ament, G. Khaliullin // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81, № 12. – P. 125118 (1–16).
74. Oleś, A.M. Spin-orbital liquid on a triangular lattice [Текст] / A.M. Oleś, J. Chaloupka // Acta Physica Polonica A. – 2012. – Vol. 121, № 5–6. – P. 1026–1028.
75. Можегоров А.А. Магнитные возбуждения в орторомбических диэлектриках с сильным электрон-решёточным взаимодействием: дисс. . . . канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Можегоров Алексей Анатольевич. – Екатеринбург, 2008. – 172 с.
76. Determination of the orbital moment and crystal-field splitting in LaTiO_3 [Текст] / M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, G. Ghiringhelli, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, C. Schüssler-Langeheine, S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, V.I. Anisimov, C. de Nadai, N.B. Brooks, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, T. Mizokawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 94, № 5. – P. 056401 (1–4).
77. Ali Biswas, A. Crystal-field, exchange interactions and magnetism in pyrochlore ferromagnet $R_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($R^{3+} = \text{Y, La}$) [Текст] / A. Ali Biswas, Y. Jana // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 329. – P. 118–124.
78. Agzamova, P. Magnetic hyperfine fields in $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$: a model approach [Текст] / P. Agzamova, A. Nikiforov, D. Nazipov // Journal of Low Temperature Physics. – 2016. – Vol. 185, № 5. – P. 544–550.
79. Magnetic order and dynamics in an orbitally degenerate ferromagnetic insulator [Текст] / C. Ulrich, G. Khaliullin, S. Okamoto, M. Reehuis, A. Ivanov, H. He, Y. Taguchi, Y. Tokura, B. Keimer // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 89, № 16. – P. 167202 (1–4).
80. Low-field magnetic anisotropy in Mott-insulating ferromagnet $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x \leq 0.01$) [Текст] / M. Tsubota, F. Iga, T. Takabatake, N. Kikugawa, T. Suzuki, I. Oguro, H. Kawanaka, H. Bando // Physica B. – 2000. – Vol. 281–282. – P. 622–624.
81. Optical response of ferromagnetic YTiO_3 studied by spectral ellipsometry [Текст] / N.N. Kovaleva, A.V. Boris, P. Yordanov, A. Maljuk, E. Brücher, J. Stremper, M. Konuma,

- I. Zegkinoglou, C. Bernhard, A.M. Stoneham, B. Keimer // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – P. 155125.
82. Dipole-active optical phonons in YTiO_3 : ellipsometry study and lattice-dynamics calculations [Текст] / N.N. Kovaleva, A.V. Boris, L. Capogna, J.L. Gavartin, P. Popovich, P. Yordanov, A. Maljuk, A.M. Stoneham, B. Keimer // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, № 4. – P. 045114 (1–13).
83. Greedan, J.E. The rare earth-titanium (III) perovskite oxides – an isostructural series with a remarkable variation in physical properties [Текст] / J.E. Greedan // *Journal of the Less Common Metals*. – 1985. – Vol. 111, № 1–2. P. – 335–345.
84. Katsufuji, T. Transport and magnetic properties of a Mott-Hubbard system whose bandwidth and band filling are both controllable: $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [Текст] / T. Katsufuji, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – P. 10145.
85. Optical spectra in $(\text{La},\text{Y})\text{TiO}_3$: variation of Mott-Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling [Текст] / Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 9581.
86. Goral, J.P. Magnetic behavior in the series $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{TiO}_3$ [Текст] / J.P. Goral, J.E. Greedan, D.A. MacLean // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1982. – Vol. 43, № 3. – P. 244–250.
87. Митрофанов, В.Я. Спектроскопия обменно-связанных комплексов / В.Я. Митрофанов, А.Е. Никифоров, В.И. Черепанов. – М.: Наука. 1985. – 144 с.
88. Nikiforov, A.E. Effective Hamiltonian method in the theory of activated crystals [Текст] / A.E. Nikiforov, V.Ya. Mitrofanov, A.N. Men // *Physica Status Solidi (b)*. – 1972. – Vol. 51, № 1. – P. – 175–184.
89. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. М.: Физматлит. 2001. 560 с.
90. Substitution effects on ferromagnetic Mott insulator $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / Sh. Shamoto, T. Nakano, Y. Nozue, T. Kajitani // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2002. – Vol. 63, № 6–8. – P. 1047–1050.
91. Miyahara, S. Orbital ordering induced ferromagnetism in $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / S. Miyahara, A. Murakami, N. Furukawa // *Journal of Molecular Structure*. – 2007. – Vol. 838. – P. 223–226.

92. Single-ion anisotropy, Dzyaloshinskii-Moriya interaction, and negative magnetoresistance of the spin-1/2 pyrochlore $R_2V_2O_7$ [Текст] / H.J. Xiang, E.J. Kan, M.-H. Whangbo, C. Lee, S.-H. Wei, X.G. Gong // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – P. 174402.
93. Spin-wave spectrum of the quantum ferromagnet on the pyrochlore lattice $Lu_2V_2O_7$ [Текст] / M. Mena, R.S. Perry, T.G. Perring, M.D. Le, S. Guerrero, M. Storni, D.T. Adroja, Ch. Rüegg, D.F. McMorrow // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 113. – P. 047202.
94. Дзюба, С.А. Основы магнитного резонанса. Часть 1: Спектры магнитного резонанса: Учебное пособие / С.А. Дзюба. – Н.: Новосибирский государственный университет, 1994. – 108 с.
95. Абрагам, А. Ядерный магнетизм: пер. с англ. / А. Абрагам; под ред. Г.В. Скороцкого. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 551 с.
96. Куркин, М.И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения / М.И. Куркин, Е.А. Туров. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. – 248 с.
97. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии: пер. с англ. / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан; под ред. А.Н. Ермакова. – М.: Мир, 1970. – 447 с.
98. Fermi, E. Zur theorie der hyperfeinstruktur [Текст] / E. Fermi, E. Segré // *Zeitschrift für Physik*. – 1933. – Vol. 82. – P. 729–749.
99. Sternheimer, R. Effect of the atomic core on the magnetic hyperfine structure [Текст] / R. Sternheimer // *Physical Review*. – 1952. – Vol. 86, № 3. – P. 316–324.
100. NMR study on electronic and magnetic state in $RTiO_3$ ($R = La, Y$) [Текст] / Y. Furukawa, I. Okamura, K. Kumagai, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1996. – Vol. 105, № 3/4. – P. 413–418.
101. NMR study of ferromagnetic $YTiO_3$ and antiferromagnetic $LaTiO_3$ [Текст] / Y. Furukawa, I. Okamura, K. Kumagai, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Physica B*. – 1997. – Vol. 237–238. – P. 39–40.
102. Electronic correlations on the verge of the Mott transition in $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ by $^{47/49}Ti$ and ^{139}La nuclear magnetic resonance [Текст] / Y. Furukawa, I. Okamura, K. Kumagai, T. Goto, T. Fukase, Y. Taguchi, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59, № 16. – P. 10550–10558.

103. NMR study of orbital ordering in $RTiO_3$ ($R = Y, Gd, \text{ and } La$) [Текст] / Т. Kiyama, S. Fujisawa, H. Saitoh, M. Itoh, K. Kodama, M. Takigawa // *Physica B*. – 2003. – Vol. 329–333. – P. 733–735.
104. Mochizuki, M. Orbital physics in the perovskite Ti oxides [Текст] / М. Mochizuki, М. Imada // *New Journal of Physics*. – 2004. – Vol. 6, № 1. – P. 154 (1–42).
105. Direct observation of the orbital state in $Lu_2V_2O_7$: A ^{51}V NMR study [Текст] / Т. Kiyama, Т. Shiraoka, М. Itoh, L. Kano, H. Ichikawa, J. Akimitsu // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, № 18. – P. 184422 (1–5).
106. Almanac 2012. Analytical Tables and Product Overview [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.pascal-man.com/pulseprogram/BrukerAlmanac2012.pdf
107. Цирельсон, В.Г. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
108. Фудзинага, С. Метод молекулярных орбиталей: пер. с японск. / С. Фудзинага. – М.: Мир, 1983. – 461 с.
109. Попл Д.А. Квантово-химические модели [Текст] / Д.А. Попл // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 349–356.
110. Эварестов, Р.А. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера [Текст] / Р.А. Эварестов, И.И. Тупицын // *Физика твёрдого тела*. – 2002. – Т. 44, № 9. – С. 1582–1595.
111. Хартри, Д. Расчёты атомных структур: пер. с англ. / Д. Хартри; под ред. и с предисл. ак. В.А. Фока. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 271 с.
112. Roothaan, C.C.J. New developments in molecular orbital theory [Текст] / C.C.J. Roothaan // *Reviews of Modern Physics*. – 1951. – Vol. 23, № 2. – P. 69–89.
113. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности [Текст] / В. Кон // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
114. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas [Текст] / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. B864–B871.
115. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Текст] / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review*. – 1965. – Vol. 140. – P. A1133.

116. Burke, K. Perspective on density functional theory [Текст] / K. Burke // Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol. 136. – P. 150901 (1–9).
117. Møller, Chr. Note on an approximation treatment for many-electron systems [Текст] / Chr. Møller, M.S. Plesset // Physical Review. – 1934. – Vol. 46. – P. 618.
118. Dirac, P.A.M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom [Текст] / P.A.M. Dirac // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1930. – Vol. 26, № 3. – P. 376–385.
119. Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method [Текст] / J.C. Slater // Physical Review. – 1951. – Vol. 81. – P. 385.
120. Арбузников, А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции [Текст] / А.В. Арбузников // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. – С. S5–S38.
121. Becke, A.D. Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior [Текст] / A.D. Becke // Physical Review A. – 1988. – Vol. 38. – P. 3098.
122. Lee, Ch. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [Текст] / Ch. Lee, W. Yang, R. Parr // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37. – P. 785.
123. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple [Текст] / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
124. Becke, A.D. Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange [Текст] / A.D. Becke // Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648.
125. Vosko, S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis [Текст] / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of Physics. – 1980. – Vol. 58, № 8. – P. 1200–1211.
126. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters. The PBE0 model [Текст] / C. Adamo, V. Barone // Journal of Chemical Physics. – 1999. – Vol. 110. – P. 6158.
127. Эварестов, Р.А. Квантовохимические методы в теории твёрдого тела / Р.А. Эварестов; под ред. д. ф.-м. н., проф. А.В. Тулуба. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1982. – 280 с.

128. Агзамова, П.А. Сверхтонкие взаимодействия в манганитах [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов. – 2003. – Вып. 15. – С. 11–17.
129. Касперович, В.С. Неэмпирические кластерные расчёты тензора градиентов электрического поля в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$ [Текст] / В.С. Касперович, Н.Г. Соколь, М.Г. Шеляпина // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1593–1597.
130. Воротилова, Л.С. Неэмпирический расчёт градиента электрического поля на ядрах Al в корунде [Текст] / Л.С. Воротилова, Б.Ф. Щеголев, Л.В. Дмитриева // Физика твёрдого тела. – 1991. – Т. 33, № 5. – С. 1527–1530.
131. Квадрупольные эффекты в спектрах ЯМР ^{27}Al в неупорядоченных смешанных соединениях $CaREAlO_4$ ($RE = La, Pr, Eu, Y$) [Текст] / Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев // Физика твёрдого тела. – 1997. Т. 39, № 4. – С. 618–623.
132. Ашкрофт, Н. Физика твёрдого тела. Том 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 458 с.
133. The periodic Hartree-Fock method and its implementation in the CRYSTAL code [Текст] / R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V.R. Saunders // Physica Status Solidi (b). – 2000. – Vol. 217. – P. 63–88.
134. Schafer, A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr [Текст] / A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs // Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 100, № 8. – P. 5829.
135. Huzinaga, S. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wave functions [Текст] / S. Huzinaga, M. Klobukowski // Chemical Physics Letters. – 1993. – Vol. 212, № 3–4. – P. 260.
136. Schafer, A. Fully optimized contracted Gaussians basis sets for atoms Li to Kr [Текст] / A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs // Journal of Chemical Physics. – 1992. – Vol. 97. – P. 2571.
137. Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group [Электронный ресурс].
Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
138. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare-earth elements [Текст] / M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // Theoretica Chimica Acta. – 1989. – Vol. 75, № 3. – P. 173–194.

139. Dolg, M. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds [Текст] / M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *Theoretica Chimica Acta*. – 1993. – Vol. 85, № 6. – P. 441–450.
140. Ruiz, E. Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets [Текст] / E. Ruiz // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – Vol. 176. P. 400.
141. *Ab initio* Hartree-Fock calculations of CaO, VO, MnO and NiO / W.C. Mackrodt, N.M. Harrison, V.R. Saunders, N.L. Allan, M.D. Towler, E. Aprá, R. Dovesi // *Philosophical Magazine A*. – 1993. – Vol. 68, № 4. – P. 653–666.
142. Titanium Basis Set [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/titanium.html#Ti_8-6411%28d311f%29_mahmoud_2013
143. Corà, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃ [Текст] / F. Corà // *Molecular Physics*. – 2005. – Vol. 103. – P. 2483–2496.
144. *Ab initio* study of MnO and NiO [Текст] / M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt, E. Aprá // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 5041–5054.
145. Ferrari, V. Oxygen stripes in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ from *ab initio* calculations [Текст] / V. Ferrari, M. Towler, P.B. Littlewood // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, № 22. – P. 227202.
146. CRYSTAL14. User's manual [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.crystal.unito.it/Manuals/crystal14.pdf
147. Назипов, Д.В. Обменное взаимодействие в пироклоровых ванадатах Lu₂V₂O₇, Y₂V₂O₇: *ab initio* подход [Текст] / Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 10. – С. 1921–1925.
148. A DFT-based analysis of the NMR Fermi contact shifts in tavorite-like LiMPO₄·OH and MPO₄·H₂O (*M* = Fe, Mn, V) [Текст] / A. Castets, D. Carlier, Y. Zhang, F. Boucher, M. Ménétrier // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 18002–18014.
149. A quantum mechanical study of TiCl₃ α , β and γ crystal phases: geometry, electronic structure and magnetism [Текст] / L. Sementa, M. D'Amore, V. Barone, V. Busico, M. Causa' // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – P. 11264–11275.

150. Ruiz, E. Spin density distribution in transition metal complexes [Текст] / E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez // Communication Chemistry Reviews. – 2005. – Vol. 249. – P. 2649–2660.
151. The d orbital character in the spin-Pierls system NaV_2O_5 / T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe, Y. Ueda // Journal of the Physical Society of Japan. – 1997. – Vol. 66, № 10. – P. 3008–3011.
152. $3d$ orbital state in CaV_2O_5 / T. Ohama, M. Isobe, Y. Ueda // Journal of the Physical Society of Japan. – 2000. – Vol. 69, № 5. – P. 1574–1575.
153. Takeda, H. Local magnetic properties of the antiferromagnetic metal NaV_2O_4 with frustrated double-chain structure investigated by NMR and magnetization measurements [Текст] / H. Takeda, M. Itoh, H. Sakurai // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – P. 174405 (1–8).
154. Аминов, Л.К. Теория симметрии (конспекты лекций и задачи) / Л.К. Аминов. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 192 с.
155. Mochizuki, M. G-type antiferromagnetism and orbital ordering due to the crystal field from the rare-earth ions induced by the GdFeO_3 -type distortion in $R\text{TiO}_3$ where $R = \text{La, Pr, Nd}$ and Sm / M. Mochizuki, M. Imada // Journal of the Physical Society of Japan. – 2004. – Vol. 73, № 7. – P. 1833–1850.
156. Determination of the orbital polarization in YTiO_3 by using soft X-Ray linear dichroism [Текст] / F. Iga, M. Tsubota, M. Sawada, H.B. Huang, S. Kura, M. Takemura, K. Yaji, M. Nagira, A. Kimura, T. Jo, T. Takabatake, H. Namatame, M. Taniguchi // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93, № 25. – P. 257207 (1–4).
157. Erratum: determination of the orbital polarization in YTiO_3 by using soft X-Ray linear dichroism [Phys. Rev. Lett. 93, 257207 (2004)] [Текст] / F. Iga, M. Tsubota, M. Sawada, H.B. Huang, S. Kura, M. Takemura, K. Yaji, M. Nagira, A. Kimura, T. Jo, T. Takabatake, H. Namatame, M. Taniguchi // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97, № 13. – P. 139901.
158. Сверхтонкие взаимодействия. Методические указания по курсу квантовой теории твёрдого тела / Сост. А.С. Москвин. – Свердловск: Уральский государственный университет, 1988. – 41 с.
159. Shulman, R.G. Nuclear magnetic resonance in KMnF_3 [Текст] / R.G. Shulman, K. Knox // Physical Review. – 1960. – Vol. 119, № 1. – P. 94–101.

160. Induced hyperfine interactions at the nuclei of the O^{2-} ions in ferrite spinels [Текст] / N.M. Kovtun, A.M. Kotel'va, A.S. Moskvina, A.A. Shemyakov // Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki. – 1989. – Vol. 95, № 4. – P. 1459–1466.
161. Cation-cation interaction contributions to the hyperfine interaction. The "supertransferred hyperfine interaction" [Текст] / N.L. Huang, R. Orbach, E. Šimánek, J. Owen, D.R. Taylor // Physical Review. – 1967. – Vol. 156, № 2. – P. 383–390.
162. Сверхтонкие взаимодействия на ядре иона лантана в соединении $LaMnO_3$ [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров, Л.Э. Гончарь, С.Э. Попов // Физика низких температур. – 2007. – Т. 33, № 2/3. – С. 304–307.
163. Туров, Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е.А. Туров, М.П. Петров. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. – 260 с.
164. Бальхаузен, К. Введение в теорию поля лигандов: пер. с англ. / К. Бальхаузен. – М.: Мир, 1964. – 360 с.
165. McLean, A.D. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions Slater basis set expansions for $Z = 55-92$ [Текст] / A.D. McLean, R.S. McLean // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1981. – Vol. 26. – P. 197–381.
166. Clementi, R. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$ [Текст] / E. Clementi, C. Roetti // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1974. – Vol. 14, № 3–4. – P. 177–478.
167. Спектроскопия кристаллов: Сборник научных трудов / Под ред. А.А. Каплянского, Т.Т. Басиева, Б.З. Малкина, А.И. Рыскина, А.М. Ткачук. – Л.: Наука, 1989. – 183 с.