

Темников Федор Владимирович

**Особенности обменных взаимодействий и искажений  
кристаллической решётки в соединениях на основе  
3d и 5d переходных металлов**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный руководитель: **Стрельцов Сергей Владимирович**  
д.ф.-м.н., член-корр. РАН, г.н.с., зав. лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем ФГБУН Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты: **Кучинский Эдуард Зямович**  
д.ф.-м.н., зав. лабораторией теоретической физики ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН), г. Екатеринбург;

**Сбойчаков Артём Олегович**  
д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории № 1, ФГБУН Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН), г. Москва.

**Ведущая организация:** ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», г. Красноярск.

Защита состоится «3» июля 2026 г. в 13:30 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 при ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института [www.imr.uran.ru](http://www.imr.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д. ф.-м. наук

Чарикова Татьяна Борисовна

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

Соединения на основе переходных металлов с частично заполненными  $3d$ - $5d$  оболочками представляют собой важный класс материалов с разнообразными физическими свойствами. Особенностью таких систем является наличие сильных электрон-электронных взаимодействий, энергия которых сопоставима по величине с кинетической энергией валентных электронов. Такие соединения получили название сильно коррелированных систем. С сильными кулоновскими корреляциями связан широкий спектр физических эффектов.

Существенное отличие  $3d$  и  $5d$  электронных орбиталей заключается в степени их локализации. Если сильная локализация  $3d$  орбиталей способствует формированию диэлектрического состояния с обменным взаимодействием по механизму прямого обмена или сверхобмена, то в  $5d$  системах возможно появление зонного магнетизма и металлической проводимости. В качестве примера соединения на основе  $3d$  ионов в диссертационной работе исследуется соединение  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . Оно является квазиодномерным магнетиком, в котором ионы Ni со спином  $S = 1$  образуют цепочки. Как было показано в 1983 году Холдейном [1], цепочки целочисленных спинов могут находиться в спин-синглетном состоянии с энергетической холдейновской щелью в спектре магнитных возбуждений. Недавно был поставлен уникальный эксперимент по закрытию холдейновской щели цепочек  $3d$  ионов Ni в сверхсильных магнитных полях [A1]. Экспериментально известно, что магнитные моменты на ионах Gd в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  упорядочены антиферромагнитно ниже  $T_N = 55$  K [2]. Теоретическое исследование  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  позволяет не только интерпретировать результаты эксперимента, но и изучить взаимодействие холдейновских цепочек ионов Ni с магнитоупорядоченной подсистемой ионов Gd.

Особенности обменных взаимодействий в соединениях, сочетающих  $3d$  и  $5d$  ионы, в диссертационной работе исследуются на примере четверных перовскитов  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ). Теоретические DFT+ $U$  расчёты показывают, что данные соединения являются полуметаллическими ферромагнетиками. Их электронная структура характеризуется наличием металлической проводимости за счёт  $5d$  состояний Re в одном спиновом канале, в то время как другой спиновый канал оказывается диэлектрическим вследствие локализации  $3d$  состояний Cu и Fe. В четверных перовскитах температуры Кюри существенно зависят от A катиона, и в некоторых соединениях существенно превышают комнатную температуру [A3, A4]. Выяснение механизма обменного взаимодействия в этих системах и факторов, определяющих величину температуры Кюри, имеет важное значение для поиска материалов, перспективных для практического применения в области спинтроники.

Особенности четверных перовскитов не ограничиваются их магнитными свойствами. В некоторых соединениях этой группы [3] наблюдается явление рэттинга (от англ. *rattling* – «дребезжание») – наличие локализованных колебательных мод в больших полостях кристаллической решётки. Такое явление может существенно уменьшать теплопроводность материалов (поскольку локальные колебания рэттинг-иона служат источником рассеяния фононов). Однако до сих пор не был выявлен микроскопический механизм, приводящий к эффекту рэттинга. В данной диссертационной работе предлагается псевдоэффект Яна-Теллера в качестве такого механизма.

В диссертационной работе также рассматривается «классический» эффект Яна-Теллера (ЯТ). Он хорошо изучен для  $3d$  систем, например, для купратов [4]. В  $5d$  системах существенное влияние на свойства материалов оказывает спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), которое действует на  $t_{2g}$  электроны. Эффект ЯТ и СОВ стабилизируют электроны на различных орбиталях, поэтому предположительно являются конкурирующими эффектами. Однако остаётся открытым вопрос о том, будет ли проявляться в  $5d$  соединениях эффект ЯТ, или он будет полностью подавлен СОВ.

В данной диссертационной работе с помощью первопринципных расчётов и решений квантовых моделей рассматривается, как конкуренция сильных электронных корреляций, обменных взаимодействий, электрон-фононной связи (в частности, механизмов типа эффекта ЯТ) и СОВ проявляется в некоторых соединениях  $3d$  и  $5d$  переходных металлов, а также в рамках теоретических подходов.

**Степень разработанности темы.** Соединение  $Gd_2BaNiO_5$  изучалось экспериментально [2,5]. Ранее были предложены оценки обменных взаимодействий Ni-Gd и Gd-Gd в рамках среднопольевых подходов [5], однако отсутствовали первопринципные расчёты обменных параметров, и не было теоретически установлено наличие или отсутствие холдейновского состояния в никелевых цепочках. Взаимодействие между холдейновскими и магнитоупорядоченными подсистемами ранее исследовалось только в рамках упрощённой модели, которая не учитывала все взаимодействия между спиновыми моментами [6].

Четверные перовскиты с химической формулой  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  активно синтезируются и экспериментально исследуются в последнее время [7] [A4]. Для них установлено наличие широкого диапазона температур Кюри от 170 до 710 К. Исследуемые образцы являются поликристаллическими, вследствие этого измеренное в них сопротивление может сильно зависеть от наличия границ зёрен. Полуметаллический характер проводимости в  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  на эксперименте установлен по виду магнитосопротивления [7]. Существует также и теоретическое исследование, которое установило зависимость величины  $T_C$  от валентности  $A$

катиона [8]. Однако ранее не был определён механизм обменного взаимодействия в этих соединениях, для значительной части семейства ранее не были систематически рассчитаны параметры обменного взаимодействия и электронная структура. Явление рэттлинга ранее экспериментально наблюдалось в  $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  [3]. Для соединения  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  этот эффект не был изучен. Кроме того, не было предложено теоретического объяснения микроскопической природы этого явления.

Влияние спин-орбитального взаимодействия на эффект Яна-Теллера рассматривалось в литературе главным образом в предельных режимах слабого или сильного СОВ [9], либо применительно к конкретным материалам (например, [10, 11]). Для эффекта ЯТ в случае взаимодействия электронных орбиталей  $t_{2g}$  симметрии с  $E_g$  и  $T_{2g}$  колебаниями решётки обсуждались отдельные частные случаи, например, режим сильной ЯТ связи, в котором влияние СОВ учитывалось только для  $g$ -фактора [12]. Систематического исследования зависимости ЯТ искажений от произвольной величины СОВ методом точной диагонализации для эффекта ЯТ со взаимодействием  $t_{2g}$  орбиталей с  $T_{2g}$  колебаниями решётки ранее не было выполнено.

**Целью** данной работы является установление особенностей и механизмов формирования обменных взаимодействий и искажений кристаллической решётки в соединениях на основе  $3d$  и  $5d$  переходных металлов первопринципными и модельными методами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Построить спиновую модель  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ , учитывающую взаимодействие холдейновских цепочек Ni с магнитной подсистемой ионов Gd, и с помощью квантового метода Монте-Карло рассчитать зависимость намагниченности  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  от внешнего магнитного поля для оценки полей, необходимых для преодоления холдейновской щели и достижения полного намагничивания системы.
2. Исследовать электронную структуру, рассчитать величины обменных параметров в соединениях группы  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ) и установить механизм обменных взаимодействий в этих соединениях. На основе полученных из расчёта данных определить факторы, влияющие на величину температуры Кюри для данной серии соединений.
3. Установить возможность существования рэттлинга в системе  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  первопринципными методами и определить его микроскопический механизм.
4. Определить методом точной диагонализации наличие ян-теллеровских смещений  $T_{2g}$  симметрии для различного числа электронов на

$t_{2g}$  уровне при сильном спин-орбитальном взаимодействии. Установить условия возникновения ян-теллеровских смещений  $E_g$  или  $T_{2g}$  симметрии в одноэлектронном случае при учёте спин-орбитального взаимодействия.

### Научная новизна:

- Смоделирована полевая зависимость намагниченности  $Gd_2BaNiO_5$  в области сверхсильных магнитных полей. Выполнены первопринципные расчёты электронной структуры и оценены параметры обменных взаимодействий  $Gd_2BaNiO_5$ . Установлено влияние обменной связи между холдейновскими цепочками Ni и магнитоупорядоченной подсистемой Gd на величину холдейновской щели.
- Для семейства четверных перовскитов  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  предложен зонный механизм обменного взаимодействия. Для ряда четверных перовскитов ( $A = Na, Cu, Ag, Dy, Ce$ , а также  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$ ) определены величины обменных параметров и рассчитаны температуры Кюри с помощью классического метода Монте-Карло. Теоретически предсказано наличие явления рэттлинга в  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ . Предложен псевдоэффект Яна-Теллера в качестве микроскопического механизма рэттлинга.
- Выполнен систематический анализ методом точной диагонализации зависимости ян-теллеровских искажений  $T_{2g}$  симметрии от произвольной величины спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  для различных заполнений  $t_{2g}$ -уровня.

### Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в построении и анализе микроскопических моделей, что позволяет интерпретировать экспериментальные данные для родственных соединений. Для холдейновского магнетика  $Gd_2BaNiO_5$  в рамках построенной модели продемонстрировано наличие холдейновской щели в спектре магнитных возбуждений в подсистеме Ni и исследовано влияние обменного взаимодействия с магнитоупорядоченной подсистемой ионов Gd на её величину. Для четверных перовскитов серии  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, La, Dy, Ce$ ) теоретически показана возможность реализации полуметаллического ферримагнитного состояния. Для задачи Яна-Теллера получены зависимости искажений локального окружения  $d$ -иона от величины спин-орбитального взаимодействия, что обобщает известные предельные случаи и применимо к широкому классу соединений.

Практическая значимость работы связана с поиском материалов и исследованием их свойств. Холдейновские соединения с большой величиной щели являются потенциальными материалами для реализации кубитов для квантовых вычислений. Полуметаллические ферримагнетики  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  могут лечь в основу спиновых фильтров, поскольку их физические свойства (высокие температуры Кюри, большая щель в

непроводящем канале) делают возможным их применение при комнатных температурах. Теоретическое описание магнетизма этих соединений позволяет выделять наиболее перспективные составы среди родственных соединений. Анализ взаимосвязи спин-орбитального взаимодействия и эффекта Яна-Теллера даёт критерии сохранения или подавления ян-теллеровских искажений в  $5d$  системах, тем самым позволяет интерпретировать результаты экспериментов и помогает поиску материалов с нетривиальными магнитными свойствами.

**Методология и методы исследования.** Электронная структура исследуемых соединений рассчитывалась методом теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) в рамках приближения, позволяющего учесть сильные кулоновские корреляции GGA+ $U$ , а также с учётом спин-орбитального взаимодействия GGA+ $U$ +SO. Для проведения расчётов зонной структуры использовался пакет программ VASP.

Термодинамические свойства спиновых моделей исследовались методами классического и квантового Монте-Карло. Расчёты проводились в пакете программ ALPS, использовались алгоритмы *spinmc* (классический метод с кластерным обновлением) и *dirloop\_sse* (квантовый алгоритм стохастического разложения в ряд с методом обновления направленных петель).

Задачи псевдоэффекта Яна-Теллера и эффекта Яна-Теллера со спин-орбитальным взаимодействием решались методом точной диагонализации, реализованным в программном коде (С.В. Стрельцов) и модифицированным под задачи диссертации автором.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Цепочки Ni в соединении  $Gd_2BaNiO_5$  характеризуются немагнитным основным состоянием с холдейновской щелью. Критическое магнитное поле закрытия холдейновской щели увеличивается за счет взаимодействия Ni с магнитной подсистемой Gd.
2. Четверные перовскиты группы  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, Dy, La, Ce$ ), а также  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$ , являются полуметаллическими ферримагнетиками в рамках расчётов методом функционала плотности в приближении GGA+ $U$ . Величины параметров обменных взаимодействий и температур Кюри  $T_C$  увеличиваются с ростом числа  $t_{2g}$  электронов на Re.
3. В соединении  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  ион Cu, находящийся в кристаллографической позиции A, смещается из центрально-симметричного положения, что является теоретическим указанием на наличие эффекта рэтлинга в системе.
4. Спин-орбитальное взаимодействие влияет на статические ян-теллеровские деформации в случае электронных орбиталей  $t_{2g}$  симметрии и  $T_{2g}$  колебаний кристаллической решётки. В пределе бесконечно сильной спин-орбитальной связи:

- для электронной конфигурации  $t_{2g}^1$  происходит частичное подавление ян-теллеровских деформаций;
- в случаях  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}^4$  и  $t_{2g}^5$  эффект Яна-Теллера подавляется полностью;
- в случае  $t_{2g}^3$  появляется ян-теллеровская неустойчивость за счёт спин-орбитального взаимодействия.

**Личный вклад.** Результаты, изложенные в работе, получены автором под руководством доктора физико-математических наук, члена-корреспондента РАН Стрельцова Сергея Владимировича. Автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке задач и выборе методов их решения.

Расчёт электронной структуры  $Gd_2VaNiO_5$  и определение зависимости величины холдейновской щели от параметров взаимодействия сделаны автором лично. Анализ обменных параметров проводился совместно с С.В. Стрельцовым и Э.В. Пчёлкиной (ИФМ УрО РАН). Моделирование классическим и квантовым методами Монте-Карло выполнялось под руководством С.В. Стрельцова и В.Ю. Ирхина (ИФМ УрО РАН). Анализ полученных результатов проводился совместно с соавторами статьи [A1].

Для всех четверных перовскитов, представленных в главе 3, расчёт критических температур классическим методом Монте-Карло проводился автором лично. Расчёт электронной структуры и обменных параметров проводился автором лично для соединений  $NaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ ,  $LaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ ,  $CeCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ ,  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$ . Анализ природы полуметаллического состояния и механизма обменного взаимодействия проводился совместно с научным руководителем С.В. Стрельцовым. Расчёт зависимости полной энергии от величины смещений в системе  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  проводился автором лично. Псевдоэффект Яна-Теллера как причина возникновения эффекта рэтлинга предложен совместно с С.В. Стрельцовым.

Численные зависимости ян-теллеровских искажений от величины спин-орбитального взаимодействия были получены автором лично. Анализ результатов и их интерпретация проводились совместно со соавторами статьи [A6].

**Публикации.** Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в шести статьях, опубликованных автором по теме диссертации в журналах, включенных в Перечень ВАК и индексируемых международными базами данных, а также в шести тезисах конференций.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается обоснованным выбором физических приближений, использованием широко апробированных методов и подходов для расчета электронной структуры и

магнитных свойств соединений на основе переходных металлов, а также согласием с экспериментальными данными.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались автором на семинарах лаборатории низкоразмерных спиновых систем ИФМ УрО РАН, а также на следующих конференциях: XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества памяти М.И. Куркина, г. Екатеринбург/с. Мостовое, 2022 г.; XX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления ФИАН», г. Москва, 2023 г.; XI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка», г. Новоабзаково, 2024 г.; II Всероссийская научная школа для молодых исследователей, аспирантов и студентов старших курсов по проблемам исследований в сильных и сверхсильных магнитных полях, г. Саров, 2024 г.; Школа по актуальным проблемам физики конденсированного состояния «Перспективные квантовые материалы», г. Махачкала, 2024 г.; XXII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления ФИАН», г. Москва, 2025 г.; XLI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка», г. Миасс, 2026 г.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Текст диссертации, включая 34 рисунка и 4 таблицы, занимает 136 страниц. Список литературы содержит 175 наименований.

## Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи и аргументирована научная новизна исследований, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В **первой главе** приведён обзор первопринципных и модельных подходов к исследованию свойств кристаллических тел. Рассматриваются основы теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Метод DFT используется в работе для определения основного состояния и его энергии, расчёта электронной структуры и параметров обменных взаимодействий. Кроме того, рассматривается метод Монте-Карло в его

классической и квантовой реализациях для решения модели Гайзенберга и описания термодинамических свойств соединений в рамках этой модели. Также описывается метод точной диагонализации электронного гамильтониана, используемый в данной работе для решения задачи ЯТ.

**Вторая глава** посвящена моделированию магнитных свойств квазиодномерной холдейновской системы  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . Соединение обладает орторомбической симметрией (пространственная группа  $Immm$  с параметрами кристаллической решётки  $a = 3.7872 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8388 \text{ \AA}$  и  $c = 11.498 \text{ \AA}$ ). Вдоль оси  $a$  расположены цепочки октаэдров  $\text{NiO}_6$ , соединённые вершинами. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  обладают спиновым моментом  $S = 1$ , поэтому цепочки Ni могут потенциально быть в холдейновской фазе. Ионы Gd с  $S = 7/2$  образуют неидеальную треугольную решётку (Рисунок 1).

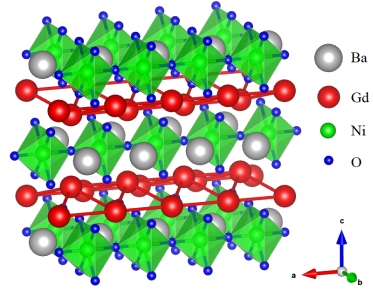


Рисунок 1 — Кристаллическая структура  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$

В ходе экспериментальных исследований в сверхсильных магнитных полях было установлено, что сначала происходит быстрый рост намагниченности с полем, но затем наблюдается выход на плато, что может соответствовать полному намагничиванию подсистемы ионов Gd. При полях порядка  $90 \pm 20 \text{ Тл}$  намагниченность вновь начинает увеличиваться, что может быть связано с закрытием холдейновской щели [A1]. Результаты теоретического исследования, представленные в диссертационной работе, позволяют интерпретировать экспериментально наблюдаемые особенности магнитных свойств данного соединения.

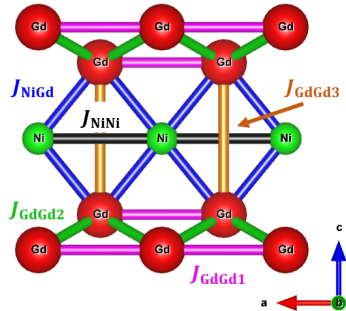


Рисунок 2 — Пути обменного взаимодействия в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$

Расчёты методом функционала плотности выполнялись с помощью программного пакета VASP [13]. Корреляционные эффекты для Ni- $d$  и Gd- $f$  орбиталей учитывались с помощью приближения  $\text{DFT}+U$  [14] ( $U_{\text{Ni}-d}^{\text{eff}} = 6.1 \text{ эВ}$ ,  $U_{\text{Gd}-f}^{\text{eff}} = 8.0 \text{ эВ}$ ). Параметры обменного взаимодействия рассчитывались для модели Гайзенберга в форме  $H = \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ , где  $i$  и  $j$  нумеруют узлы решётки. Параметры обменных взаимодействий находились методом четырёх конфигураций. Было определено пять путей обменного взаимодействия (Рисунок 2). Рассчитанные значения:  $J_{\text{NiNi}} = 265 \text{ К}$ ,  $J_{\text{NiGd}} = 4.2 \text{ К}$ ,  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4 \text{ К}$ ,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.2 \text{ К}$  и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.3 \text{ К}$ .

Все взаимодействия являются антиферромагнитными, причём в системе имеется треугольный мотив, что подразумевает наличие фрустраций.

Были проведены расчёты в рамках модели Гайзенберга классическим и квантовым методами Монте-Карло (МК). Классический метод не применим для холдейновской цепочки, поскольку он не может воспроизвести состояние с энергетической щелью в спектре магнитных возбуждений. Квантовый метод МК из-за проблемы знака не может описывать фрустрированные системы. Поэтому классический метод МК применялся для моделирования подсистемы ионов Gd для слабых полей (подразумевается, что подсистема Ni находится в немагнитном состоянии с холдейновской щелью), а квантовый метод – для моделирования системы в сверхсильных полях (когда спиновые моменты Gd упорядочены по полю и фрустрации в системе исчезают).

Моделирование классическим методом МК было проведено в программном пакете ALPS с использованием алгоритма *spinmc* [15]. Для этого была построена решётка спиновых моментов  $S = 7/2$  с учётом трёх параметров обменных взаимодействий между Gd:  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К. Были рассчитаны намагниченность  $M(H)$  (в области слабых полей) и теплоёмкость  $C_p(T)$  для определения температуры Нееля ( $T_N = 44$  К) (Рисунок 3). Кроме того, было показано, что увеличение величин обменных параметров на 30 % улучшает согласие с экспериментальными данными, в частности, воспроизводится экспериментальная температура Нееля  $T_N^{\text{exp}} = 55$  К. При учёте квантового фактора  $(S + 1)/S$ :  $T_N(S + 1)/S = 56$  К.

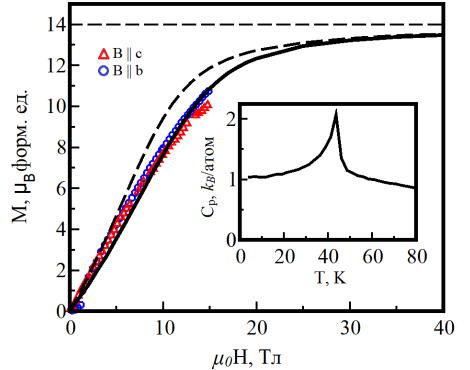


Рисунок 3 — Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  для подсистемы ионов Gd, полученная классическим методом МК. Пунктиром обозначен расчёт для значений  $J_{\text{GdGd}i}$ , полученных в DFT+U расчёте, сплошной линией – для увеличенных на 30 %  $J_{\text{GdGd}i}$ . Символы – экспериментальные данные [2]. Вставка – температурная зависимость  $C_p(T)$  для увеличенных значений  $J_{\text{GdGd}i}$

Для моделирования магнитных свойств  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  в сверхсильных магнитных полях использовался квантовый метод МК с алгоритмом *dirloop\_sse* программного пакета ALPS [16]. Полученная с помощью квантового метода МК намагниченность показана на Рисунке 4. Намагниченность сначала выходит на плато, соответствующее максимальной намагниченности подсистемы ионов Gd, равной  $14\mu_B$ . Затем, после первого

критического поля  $H_{C1}$  происходит дополнительный рост намагниченности. Полное насыщение системы достигается при втором критическом поле  $H_{C2} \approx 850$  Тл. Данная зависимость показывает, что немагнитное состояние с холдейновской щелью существует в системе при низких температурах.  $H_{C1} = 120$  Тл больше теоретического значения для изолированной цепочки  $H_{C1} = 0.41J_{NiNi} = 81$  Тл [16].

Таким образом, взаимодействия цепочек Ni с упорядоченной системой Gd делают холдейновскую фазу более устойчивой в магнитном поле. В полях, близких к  $H_{C1}$ , все магнитные моменты Gd выстроены по полю. Поскольку связь между ионами Ni и Gd антиферромагнитная, то моменты Gd стремятся повернуть момент на Ni против своего направления и, значит, против поля. Поэтому системе Ni оказывается энергетически выгодно оставаться в немагнитном состоянии, пока внешнее поле превысит не только значение холдейновской щели, но и дополнительное внутреннее поле.

Прямой расчёт зависимости  $H_{C1}$  от параметра обменного взаимодействия  $J_{NiGd}$  (вставка на Рисунке 4) показал, что она может быть описана в рамках теории среднего поля:

$$H_{C1}(J_{NiGd}) = H_{C1}^0 + zS_{Gd}J_{NiGd}, \quad (1)$$

где  $H_{C1}^0$  – первое критическое поле для изолированной цепочки,  $z = 4$  – координационное число. Из этой формулы можно получить значение  $J_{NiGd} = 1.3$  К, при котором рассчитанное первое критическое поле соответствует экспериментальному значению  $H_{C1}^{\text{exp}} = 90$  Тл.

Величина обменного взаимодействия в рамках DFT+ $U$  подхода зависит от выбора таких параметров, как, например,  $U$ . В работе полученные параметры обменных взаимодействий рассматриваются в качестве начального предположения, затем они масштабируются по результатам моделирования для лучшего соответствия эксперименту. Наибольшее обменное взаимодействие между ближайшими ионами Ni  $J_{NiNi} = 265$  К уже хорошо согласуется с известными оценками для родственной системы  $Y_2BaNiO_5$ , остальные же параметры обменных взаимодействий на два-три порядка меньше. Погрешности расчёта для них более существенны. Их значения были уточнены для лучшего соответствия эксперименту.

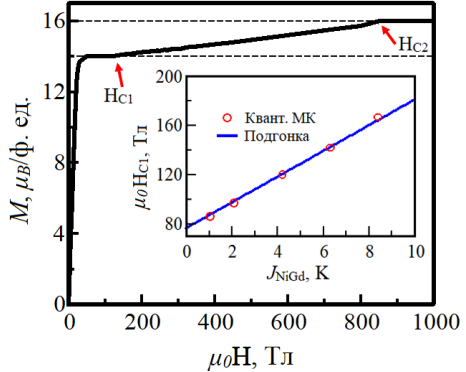


Рисунок 4 — Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  для соединения  $Gd_2BaNiO_5$ , полученная квантовым методом МК. Вставка — зависимость  $H_{C1}$  от  $J_{NiGd}$

Окончательно набор параметров обменных взаимодействий для описания магнитной системы  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ :  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К,  $J_{\text{NiGd}} = 1.30$  К,  $J_{\text{GdGd1}} = 0.40$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К.

Таким образом, в системе  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  взаимодействие спиновых цепочек Ni с подсистемой ионов Gd не разрушает основное магнитное состояние с холдейновской щелью, а, напротив, способствует его дополнительной стабилизации во внешнем магнитном поле за счёт эффективного поля, создаваемого магнитными моментами ионов Gd. Это приводит к увеличению значения критического поля  $H_{\text{C1}}$ , соответствующего переходу холдейновской цепочки в состояние с ненулевой немагнитностью.

Результаты этой главы опубликованы в работе [A1].

В третьей главе исследуются электронные и магнитные свойства четверных перовскитов группы  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ) (а также  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ), и решёточные свойства  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ . Кристаллическая структура данных соединений

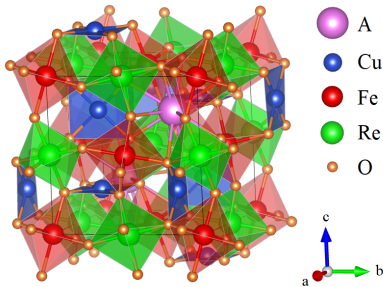


Рисунок 5 — Кристаллическая структура четверных перовскитов  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$

описывается пространственной группой  $\text{Pn}\bar{3}$ , A катион располагается внутри искажённой икосаэдрической полости, Cu – внутри квадратных плакеток, Fe и Re внутри наклонённых октаэдров (Рисунок 5). Экспериментально известно [7] [A4], что соединения являются ферримагнетиками с температурами Кюри, которые меняются в широком диапазоне 170 – 710 К. Четверные перовскиты могут обладать полуметаллической (*half-metal*) зонной

структурой, в которой имеется энергетическая щель для электронов с одним направлением спина, а противоположный спиновый канал является металлическим. Было установлено, что магнитосопротивление уменьшается в магнитных полях, что может быть связано с упорядочением доменов и, соответственно, уменьшением сопротивления для спин-поляризованного тока. Однако это не является однозначным указанием на наличие полуметаллического состояния. В диссертационной работе было проведено теоретическое моделирование четверных перовскитов для определения электронной структуры четверных перовскитов и объяснения магнитных свойств этих соединений.

Были выполнены первопринципные расчёты группы соединений  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  в программном пакете VASP [13] с помощью метода DFT+ $U$  [14] с  $U^{\text{eff}} = 7.0$  эВ (Cu), 4.1 эВ (Fe), 1.5 эВ (Re). Характерная рассчитанная плотность электронных состояний для четверного перовскита  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  приведена на Рисунке 6.

Данное соединение является полуметаллическим ферромагнетиком. Энергетическая щель имеет величину 2.2 эВ для спина «вверх». Состояния на уровне Ферми образованы преимущественно  $5d$  ( $t_{2g}$ ) электронами Re. Плотности электронных состояний для других исследованных четверных перовскитов имеют схожий вид, однако есть общая тенденция смещения уровня Ферми в область более высоких энергий при замене катиона  $A^{1+}$  на  $A^{2+}$  и  $A^{3+}$ . Это соответствует эффективному увеличению количества электронов на  $t_{2g}$  орбиталях Re. Величина щели в ряду рассматриваемых соединений меняется в пределах 1.5 – 2.5 эВ.

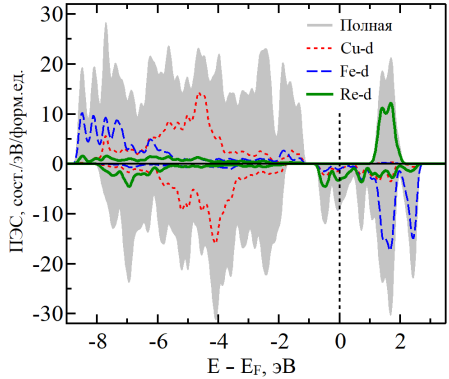


Рисунок 6 — Плотность электронных состояний (ПЭС)  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$

Полученная в рамках DFT+ $U$  расчётов электронная структура может быть объяснена, если учесть особенности  $3d$  и  $5d$  состояний. Более протяжённые волновые функции  $5d$  уровня Re испытывают гораздо меньшее кулоновское отталкивание, и больше гибридизуются с  $2p$  состояниями кислородов. Поэтому для  $5d$  состояний Re нет явного моттовского расщепления и они остаются на уровне Ферми.

Хотя электронные состояния для различных металлов имеют разную степень локализации, в работе предполагается, что модель Гайзенберга  $H = \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$  ( $i$  и  $j$  – узлы решётки) может быть использована для описания их магнитных свойств. Для  $\text{Cu}^{2+}$  задано  $S = 1/2$ , для  $\text{Fe}^{3+}$  –  $S = 5/2$ , в соответствии с их валентностью. При этом спиновый момент на Re определить сложно из-за его дробного числа электронов (номинально на Re находится 1.5 электрона для  $A^{1+}$ , и 2.5 в случае  $A^{3+}$ ). Для того, чтобы анализировать свойства всех соединений в рамках одной модели, спин на Re был задан равным  $S = 1$  для всех соединений. В системе три вида обменных взаимодействий между ближайшими ионами разных типов:  $J_{\text{Cu-Fe}}$ ,  $J_{\text{Cu-Re}}$ ,  $J_{\text{Fe-Re}}$ . Параметры обменного взаимодействия  $J_{ij}$ , полученные с помощью подхода функций Грина [18], приведены в Таблице 1. Там же даны температуры Кюри  $T_C^{\text{MC}}$ , полученные из расчёта теплоёмкости системы в рамках классической модели Гайзенберга с помощью метода Монте-Карло в программном пакете ALPS [15], и экспериментальные значения  $T_C^{\text{exp}}$ , полученные соавторами работ [A3].

Все обменные взаимодействия являются антиферромагнитными.  $J_{\text{Fe-Re}}$  и  $J_{\text{Cu-Re}}$  – наибольшие обменные взаимодействия в системе (соответствующие им магнитные энергии  $J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$  с учётом  $S = 5/2$  на ионах Fe примерно равны), и именно они определяют ферромагнитное состояние

Таблица 1 — Параметры обменного взаимодействия и температуры Кюри  $T_C$  для четверных перовскитов  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с различными ионами  $A$ .  $n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$  — номинальное число электронов на  $5d$  орбиталях Re

	Cu	Ag	Na	Ca	Dy	La	Ce
$J_{\text{Fe-Re}}, \text{K}$	72	73	40	103	84	73	78
$J_{\text{Fe-Cu}}, \text{K}$	41	41	23	42	41	24	41
$J_{\text{Cu-Re}}, \text{K}$	364	356	314	506	530	496	528
$n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$	1.5	1.5	1.5	2	2.5	2.5	2.5
$T_C^{\text{exp}}, \text{K}$	200	174	240	560	650	710	625
$T_C^{\text{MC}}, \text{K}$	400	410	320	600	575	560	570

в системе (моменты на Fe и Cu направлены против момента на Re, из-за чего стабилизируется конфигурация  $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\downarrow)$ , несмотря на антиферромагнитную связь между Cu и Fe). Из Таблицы 1 можно заметить тенденцию увеличения параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$ , а также температур Кюри (экспериментальных и рассчитанных) с ростом номинального числа электронов на Re  $n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$ , которое определяется степенью окисления иона Re.

Существуют различные механизмы обменного взаимодействия. В подходе, характерном для локализованных электронов, можно использовать сверхобменное взаимодействие Cu-Re через промежуточные атомы кислорода для описания связи между магнитными моментами Cu и Re. Усиление обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  тогда должно объясняться увеличением числа орбиталей, которые участвуют в сверхобменном взаимодействии: в случае Cu это  $x^2 - y^2$  орбиталь, тогда как у иона Re могут участвовать несколько  $t_{2g}$  орбиталей. Против этой гипотезы выступают результаты теоретических расчётов: расчёт параметров обменного взаимодействия по методу функций Грина позволяет получить величину вклада взаимодействий между конкретными орбиталями. Основной вклад в обменное взаимодействие вносится Cu  $x^2 - y^2$  и Re  $xy$  орбиталями, остальные вклады малы и компенсируют друг друга (для  $A = \text{Na}$   $J_{\text{Cu-Re}} = 314 \text{ K}$ , а вклад  $\text{Cu-}x^2 - y^2/\text{Re-}xy$  составляет  $312 \text{ K}$ ).

Однако особенности обменного взаимодействия для данной пары ионов можно объяснить с точки зрения зонного магнетизма. Схематично этот механизм изображён на Рисунке 7 для случаев ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) упорядочений. Пустая  $x^2 - y^2$  орбиталь Cu лежит немного выше уровня Ферми.  $t_{2g}$  состояния Re расположены на уровне Ферми. Поскольку гибридизация возможна только между состояниями с одним и тем же направлением спина, в АФМ случае она происходит между пустыми  $x^2 - y^2$  состояниями Cu и  $t_{2g}$  состояниями Re.  $t_{2g}$  состояния Re становятся ниже по энергии (уменьшая энергию системы в целом), в то время как смещение пустых состояний Cu вверх не меняет энергии системы. В ФМ случае такого выигрыша по энергии нет.

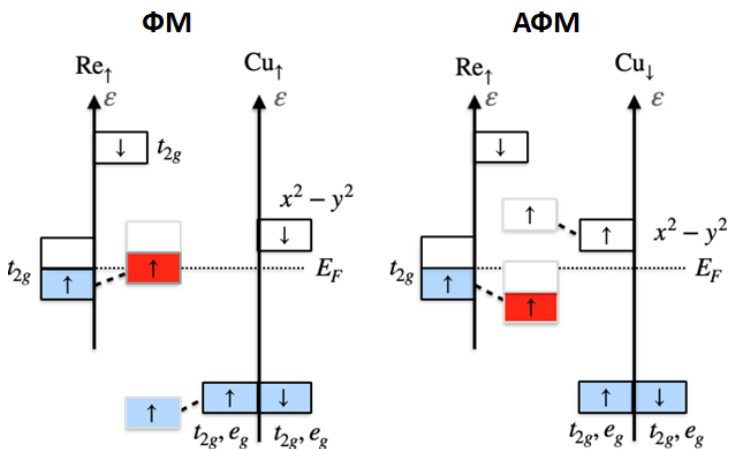


Рисунок 7 — Схема зонного механизма обменного взаимодействия между металлическими 5d состояниями Re и локализованными 3d состояниями Cu. Слева представлена электронная структура в случае ФМ, а справа – АФМ упорядочения.  $E_F$  – энергия Ферми, пунктиром показан эффект гибридизации

Таким образом, именно антиферромагнитное взаимодействие Cu-Re оказывается энергетически более выгодным. Энергия, на которую уменьшается полная энергия системы вследствие обменного взаимодействия, пропорциональна ёмкости зоны, то есть, числу электронов на 5d уровне рения. Тем самым зонный механизм обменного взаимодействия объясняет зависимость  $J_{\text{Cu-Re}}$  (а, значит, и температур Кюри) от  $n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$ .

Зависимость параметров обменного взаимодействия между ионами Re и Cu от числа электронов на Re можно показать с помощью модельных вычислений  $J_{\text{Cu-Re}}$  со сдвигом уровня Ферми без перерасчёта зонной структуры. Расчёт выполнялся методом функций Грина [18]. Результаты подобного моделирования приведены на Рисунке 8. Уменьшение энергии Ферми, и, значит, эффективного числа 5d электронов Re, понижает величину обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  (и наоборот, её повышение увеличивает  $J_{\text{Cu-Re}}$ ). Следовательно, модельный расчёт прямо показывает, что величина обменного взаимодействия в значительной степени определяется числом  $t_{2g}$  электронов Re.

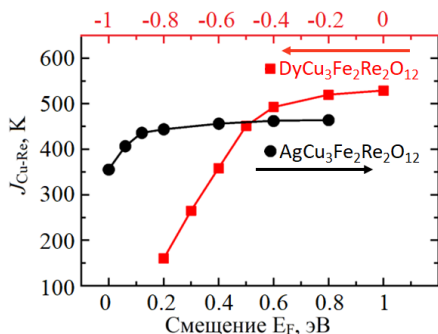


Рисунок 8 — Зависимость величины параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  от положения уровня Ферми в модельном расчёте без проведения самосогласованного расчёта

Проведённый анализ группы четверных перовскитов  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с вариацией катиона на  $A$  узле можно распространить на другие четверные перовскиты с иными катионами в  $B$  позиции. В диссертационной работе был рассмотрен четверной перовскит  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$ . Первопринципные расчёты показывают, что  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  имеет полуметаллическое ферромагнитное основное состояние [A5]. Для этого соединения  $n_{Re-d}^{nominal} = 1.5$ .  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  имеет низкую температуру Кюри  $T_C = 210$  К, что близко к другим соединениям с  $n_{Re-d}^{nominal} = 1.5$ . Тем самым полученные в работе выводы применимы при анализе других четверных перовскитов, а не только для соединений серии  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ .

Большой интерес представляют и особенности кристаллических структур некоторых четверных перовскитов, а именно, наличие в них колебательных мод, связанных с эффектом рэттинга. Явление рэттинга проявляется в наличии низкочастотных колебаний ионов, слабо связанных с остальной кристаллической структурой. Такие ионы, как правило, находятся в больших кристаллических полостях и потому могут относительно свободно и с большой амплитудой смещаться от положения равновесия. Колебания рэттинг-ионов служат источником рассеяния фононов, уменьшая теплопроводность кристалла.

Явление рэттинга в рамках этой работы анализируется для четверного перовскита  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ . Один из ионов  $Cu$  (далее называемый  $Cu1$ ), а именно, расположенный в узле  $A$ , имеет большой изотропный параметр смещений  $U_{iso} = 9.82 * 10^{-2} \text{ \AA}^2$  (для сравнения  $U_{iso} = 0.42 * 10^{-2} \text{ \AA}^2$  для  $Fe$ ) [A4] и поэтому для него возможен эффект рэттинга. Зависимость полной энергии  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  от величины смещений иона  $Cu1$  вдоль различных направлений была рассчитана в рамках теории функционала плотности в программном пакете VASP. Оказалось, что высокосимметричное положение  $Cu1$  энергетически невыгодно (Рисунок 9).

В качестве микроскопического механизма, который приводит к рэттингу, в диссертационной работе предлагается псевдоэффект Яна-Теллера (ПЭЯТ) – явление спонтанного понижения симметрии системы в молекулах и твёрдых телах при отсутствии орбитального вырождения. Вибронное взаимодействие может приводить к смешению электронных состояний различной симметрии, вследствие чего при искажении структуры достигается понижение полной энергии системы за счёт усиления ковалентных связей.

Ион  $Cu1$  расположен внутри искажённого икосаэдра  $O_{12}$ . В первом приближении можно считать, что симметрия задачи соответствует икосаэдру, описываемому точечной группой симметрии  $I_h$ . ПЭЯТ связывает

пустые  $Cu1-4s$  и заполненные  $O-2p$  состояния. Тогда гамильтониан задачи имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{B}{2} (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) + \begin{pmatrix} \Delta & gQ_x & gQ_y & gQ_z \\ gQ_x & -\Delta & 0 & 0 \\ gQ_y & 0 & -\Delta & 0 \\ gQ_z & 0 & 0 & -\Delta \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $B$  – модуль упругости,  $g$  – константа вибронной связи,  $2\Delta$  – разница энергий между  $s$  и  $p$  состояниями.  $Q_x$ ,  $Q_y$  и  $Q_z - T_{1u}$  моды колебаний. Решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (2) даёт энергию основного состояния  $E(\rho) = B\frac{\rho^2}{2} - \sqrt{\Delta^2 + g^2\rho^2}$ , где  $\rho^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2$ . ЯТ смещения активны при условии  $\Delta < g^2/B$ .

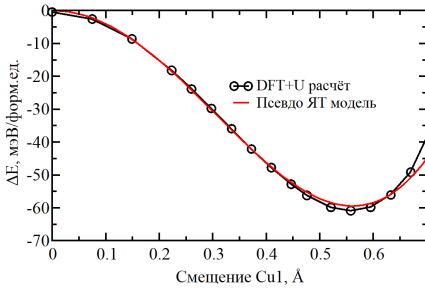


Рисунок 9 — Энергия как функция смещения ионов  $Cu1$  вдоль направления  $[111]$  к  $Fe$  в  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ , полученная из расчётов  $DFT+U$  и из модели (2)

Параметры псевдо ЯТ-модели можно оценить из  $DFT$  расчётов. Для  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  из ПЭС получено  $2\Delta = 5.6$  eV. Аппроксимация методом наименьших квадратов зависимости полной энергии от смещений вдоль направления  $[111]$ , даёт  $g = 1.84$  eV/Å и  $B = 1$  eV/Å<sup>2</sup>, что позволяет воспроизвести результаты  $DFT+U$  расчётов (Рисунок 9).

Таким образом, было продемонстрировано, что в рамках  $DFT+U$  расчётов рассмотренные четверные перовскиты

$ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  и  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  являются полуметаллическими ферромагнетиками. Их температуры Кюри определяются числом электронов на  $t_{2g}$  уровне  $Re$ , которое зависит от степени окисления  $A$  иона. Зонный механизм магнетизма объясняет полученные результаты. Кроме того, для  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  первопринципными расчётами показано наличие рэтлинга и предложен псевдоэффект ЯТ в качестве микроскопического механизма возникновения рэтлинга в рассматриваемой системе.

Результаты главы представлены в работах [A2–A5].

В четвёртой главе рассматривается влияние СОВ на эффект ЯТ в модели изолированного ЯТ кластера, имеющего кубическую симметрию в неискажённом случае. Кластер представляет собой октаэдр  $XY_6$ , где  $X$  – ион переходного металла в центре кластера,  $Y$  – лиганды в вершинах октаэдра. В работе решается статическая  $t \otimes T$  задача ЯТ, то есть, взаимодействие электронов  $t_{2g}$  симметрии с  $T_{2g}$  колебаниями решётки ( $Q_4, Q_5, Q_6$ ) (Рисунок 10).

В рамках модели не рассматриваются электронные  $e_g$  состояния. Тогда  $t_{2g}$  орбитали могут быть описаны как состояния с эффективным орбитальным моментом  $l_{\text{eff}} = -1$ . В дальнейшем для краткости  $l_{\text{eff}}$  и связанный с ним эффективный полный момент  $j_{\text{eff}}$  будут обозначаться как  $l$  и  $j$ .

Гамильтониан системы с учётом введённых обозначений имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}_{JT} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SOC} + \hat{H}_U = & -g \sum_{\alpha} \left( (\hat{l}_{\alpha}^y \hat{l}_{\alpha}^z + \hat{l}_{\alpha}^z \hat{l}_{\alpha}^y) Q_4 + (\hat{l}_{\alpha}^x \hat{l}_{\alpha}^z + \hat{l}_{\alpha}^z \hat{l}_{\alpha}^x) Q_5 + \right. \\ & \left. + (\hat{l}_{\alpha}^y \hat{l}_{\alpha}^x + \hat{l}_{\alpha}^x \hat{l}_{\alpha}^y) Q_6 \right) + \frac{B}{2} (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) - \lambda \sum_{\alpha} \mathbf{l}_{\alpha} \cdot \mathbf{s}_{\alpha} + \\ & + \left[ (U - 3J_H) \frac{\hat{N}(\hat{N} - 1)}{2} - 2J_H \hat{S}^2 - \frac{J_H}{2} \hat{L}^2 + \frac{5}{2} J_H \hat{N} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

ЯТ-активный ион имеет фиксированное число электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях.  $\hat{H}_{JT}$  определяет выигрыш энергии, обусловленный эффектом ЯТ, с константой вибронной связи  $g$ .  $\hat{H}_{el}$  описывает упругую энергию, вызванной сдвигом лигандов.  $B$  – модуль упругости.  $\hat{H}_{SOC}$  задаёт СОВ, величина которого определяется константой  $\lambda$ . Наконец,  $\hat{H}_U$  определяет кулоновское взаимодействие ( $J_H$  – константа внутриатомного хундовского взаимодействия,  $U$  – константа одноузельного кулоновского

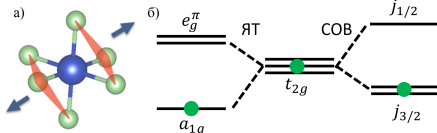


Рисунок 11 — а) Тригональное растяжение октаэдра. б) Схема расщепления  $t_{2g}$  уровня под действием эффекта ЯТ или СОВ

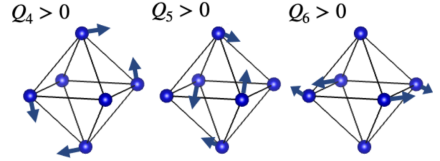


Рисунок 10 —  $T_{2g}$  моды колебаний в октаэдре.

отталкивания,  $\hat{N}$  – оператор числа частиц). ЯТ смещения  $Q_i$  в работе измеряются в единицах  $g/B$  (размерность длины); энергетические величины в единицах  $g^2/B$ . Параметр  $J_H$  был задан равным  $10g^2/B$  в приводимых ниже расчётах,  $U = 0$ .

Решение модели с гамильтонианом (3) производится методом точной диагонализации для различных значений параметров  $g$ ,  $B$  и  $\lambda$  на сетке координат  $(Q_4, Q_5, Q_6)$ . Решение модели с гамильтонианом (3) для различного числа  $t_{2g}$  электронов показало, что в системе имеются четыре точки минимума  $|Q_4| = |Q_5| = |Q_6|$ , соответствующие тригональным деформациям вдоль направления  $[1,1,1]$  и симметричным ему (Рисунок 11а).

Для случая 1 электрона на  $t_{2g}$  уровне по мере увеличения СОВ происходит уменьшение ЯТ смещений (Рисунок 12а). СОВ стремится стабилизировать электрон на состояниях с  $j = 3/2$ , в то время как ЯТ

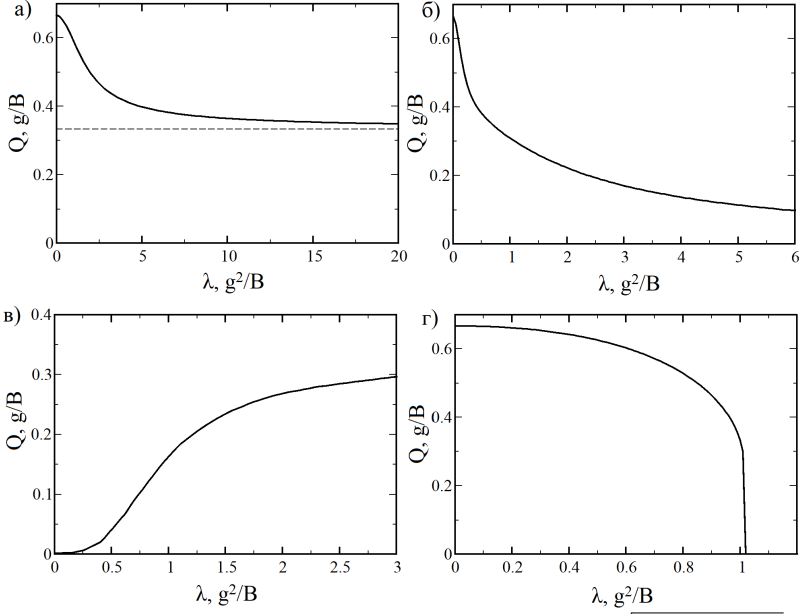


Рисунок 12 — Зависимость величины ЯТ смещений  $Q = \sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2}$  от константы СОВ  $\lambda$  для различного числа  $t_{2g}$  электронов: а)  $t_{2g}^1$  б)  $t_{2g}^2$  в)  $t_{2g}^3$  г)  $t_{2g}^5$ .  $Q(\lambda)$  для  $t_{2g}^4$  имеет вид, схожий с  $t_{2g}^5$

смещения — на  $|a_{1g}\rangle$  орбитали (Рисунок 11б). Конкуренция между этими двумя эффектами приводит к уменьшению амплитуды ЯТ смещений с ростом  $\lambda$ . Однако, даже при очень большом значении  $\lambda$ , ЯТ смещения не исчезают полностью. Это связано с тем, что состояние  $j = 3/2$  остаётся орбитально вырожденным.

Случай  $\lambda \rightarrow \infty$  был рассмотрен отдельно. Аналитическое решение для  $\lambda \rightarrow \infty$  с переходом в базис собственных состояний квартета  $j = 3/2$  даёт собственное значение энергии в форме  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = -\frac{g}{\sqrt{3}}\sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2} - \frac{\lambda}{2} + \frac{B}{2}(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2)$ . Минимуму энергии соответствует множество точек  $Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 = \text{const}$ . Это случай энергетической поверхности так называемой «мексиканской шляпы» [19].

Для электронной конфигурации  $t_{2g}^2$  при  $\lambda \rightarrow \infty$  ЯТ смещения асимптотически приближаются к нулю (Рисунок 12б). При большом  $\lambda$  два электрона занимают состояния  $|j_{3/2}, j_{3/2}^z\rangle$  и  $|j_{3/2}, j_{1/2}^z\rangle$  (или  $|j_{3/2}, j_{-3/2}^z\rangle$  и  $|j_{3/2}, j_{-1/2}^z\rangle$ ), поскольку в таком случае суммарный спин  $S_z$  будет максимальным, что выгодно с точки зрения внутриатомного обменного взаимодействия. При этом ЯТ смещения, соответствующие этим состояниям, компенсируют друг друга. Можно показать, что состояние  $j_{3/2}^z$  приводит

к смещению  $Q_{JT}^{3/2} = -\frac{1}{3}\frac{g}{B}$ , в то время как состояние  $j_{1/2}^z$  к  $Q_{JT}^{1/2} = \frac{1}{3}\frac{g}{B}$ . Эти вклады компенсируют друг друга в пределе сильного СОВ.

Случай трёх электронов на  $t_{2g}$  уровне является особенно интересным с точки зрения взаимосвязи эффекта ЯТ и СОВ. Поскольку  $t_{2g}$  уровень заполнен наполовину, в такой системе без учёта СОВ исключена возможность возникновения эффекта ЯТ из-за отсутствия орбитального вырождения. Однако в случае  $\lambda \gg J_H$  основное состояние системы описывается кваттетом с полным моментом  $j = 3/2$ . Для трёх электронов на  $t_{2g}$  орбитали это означает восстановление орбитального вырождения. Расчёты показывают, что  $\lambda = 0$  деформации в системе отсутствуют; они возникают по мере увеличения СОВ и асимптотически стремятся к значению  $g/3B$  (Рисунок 12в).

Случаи  $t_{2g}^4$  и  $t_{2g}^5$  схожи. В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  орбитальное вырождение пропадает: в случае  $t_{2g}^4$  оказывается занят весь кваттет  $j = 3/2$  (состояние  $J = 0$ ). В случае  $t_{2g}^5$  один электрон занимает одно из двух состояний  $j = 1/2$ , однако состояния  $j = 1/2$  вырождены только по спину. В этом пределе из-за отсутствия орбитального вырождения нет эффекта ЯТ. Численные расчёты показали, что, в отличие от случая  $d^2$ , ЯТ деформации пропадают полностью после некоторого критического значения  $\lambda$  (Рисунок 12г).

Кроме того, было показано, что в случае одного электрона на  $t_{2g}$  уровне решение  $t \otimes (T + E)$  задачи ЯТ, известное для модели без СОВ, остаётся таким же и с его учётом. За исключением случая большого вырождения, когда минимумы энергии для  $T_{2g}$  и  $E_g$  смещений совпадают,  $t \otimes (T + E)$  задача переходит в  $t \otimes T$  или  $t \otimes E$  задачу ЯТ. В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  энергетическая поверхность приобретает вид «мексиканской шляпы», и в зависимости от соотношения параметров задачи «шляпа» может реализовываться в различных пространствах координат ( $E_g$ ,  $T_{2g}$  или одновременно  $E_g + T_{2g}$ ).

Результаты главы опубликованы в работе [А6].

В **заклЮчении** приведены основные результаты и выводы работы:

- Для квазиодномерного соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  была построена спиновая модель, учитывающая связь холдейновских цепочек Ni с магнитной подсистемой ионов Gd. В данном соединении при низких температурах сосуществуют немагнитное состояние с холдейновской щелью в цепочках ионов Ni и антиферромагнитное упорядочение в подрешётке ионов Gd. Моделирование поведения намагниченности  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  в сверхсильных магнитных полях квантовым методом Монте-Карло показало, что взаимодействие холдейновских цепочек с магнитоупорядоченной подсистемой Gd увеличивает значение магнитного поля, необходимого для преодоления холдейновской щели, относительно случая изолированной цепочки. Для полного намагничивания системы требуются магнитные поля, превосходящие 800 Тл.

- Расчёты методом функционала плотности в приближении DFT+ $U$  показали, что четверные перовскиты серии  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, La, Dy, Ce$ ), а также  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  являются полуметаллическими ферромагнетиками. Сильные электронные корреляции на  $3d$  орбиталях Cu и Fe создают энергетическую щель в плотности состояний для одного из направлений спинов.  $5d$  электроны Re являются электронами металлическими. Рассчитанные обменные параметры и температуры Кюри  $T_C$  для этой группы соединений имеют тенденцию к увеличению с ростом числа электронов Re. Антиферромагнитный характер и величины параметров обменных взаимодействий в этой группе соединений объясняются с помощью зонного механизма магнетизма.
- Для четверного перовскита  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  в рамках первопринципных расчётов установлена возможность существования эффекта рэтлинга. Показано, что модель, основанная на псевдоэффекте Яна-Теллера, воспроизводит результаты первопринципных расчётов. Тем самым установлено, что псевдоэффект Яна-Теллера является микроскопическим механизмом рэтлинга в  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ .
- Методом точной диагонализации построены зависимости величины ян-теллеровских смещений  $T_{2g}$  симметрии для произвольной силы спин-орбитального взаимодействия и различного числа электронов на  $t_{2g}$  уровне. Показано, что спин-орбитальное взаимодействие может подавлять эффект Яна-Теллера полностью (случаи двух, четырёх и пяти электронов) или частично (случай одного электрона), а также усиливать его в случае трёх электронов на  $t_{2g}$  орбитали. Установлено, что при учёте колебаний  $E_g$  и  $T_{2g}$  симметрии в случае одного электрона на  $t_{2g}$  уровне спин-орбитальное взаимодействие не влияет на условия возникновения ян-теллеровских смещений определённой симметрии.

## Публикации автора по теме диссертации

[A1] *Bykov A.* Ultrahigh magnetic field study on  $Gd_2BaNiO_5$ : Suppression of the Haldane gap / A. Bykov, **F. Temnikov**, A. Korshunov, R. Kozabaranov, Yu. Kudasov, I. Makarov, D. Maslov, V. Platonov, P. Repin, I. Strelkov, O. Surdin, V. Selemir, E. Bychkova, A. Bochkarev, P. Katenkov, A. Filippov, A. Moskin, E. Popova, V. Irkhin, S. Streltsov, A. Vasiliev – Текст: непосредственный // Physical Review B – 2024 – V. 110 – № 21 – P. 214439, K1.

[A2] *Temnikov F.* Exchange interaction in  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Ca, La, Dy, Na, Cu, Ag, Ce$ ) quadruple perovskites. / **F. Temnikov**, A.V. Ushakov,

E.V. Komleva, Z. Liu, Y. Long, V.Y. Irkhin, S.V. Streltsov – Текст: непосредственный // Physical Review B – 2025 – V. 112 – № 22 – P. 224427, K1.

[A3] *Zhang J.* Large Manipulation of Ferrimagnetic Curie Temperature by A-Site Chemical Substitution in  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Na, Ca, \text{ and } La$ ) Half Metals / J. Zhang, **F. Temnikov**, X. Ye, X. Wang, Z. Pan, Zh. Liu, M. Pi, Sh. Tang, C.-T. Chen, C.-W. Pao, W.-H. Huang, C.-Y. Kuo, Z. Hu, Y. Shen, S. V. Streltsov, Y. Long – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry – 2025 – V. 64 – № 1 – PP. 472–478, K1.

[A4] *Wang X.*  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ : A Room-Temperature Ferrimagnet with Reduced Thermal Conductivity / X. Wang, **F. Temnikov**, X. Ye, M. Pi, Zh. Pan, W. Li, Zh. Hu, Ch.-T. Chen, Ch.-Y. Kuo, Ch. Dong, Y. Shen, W. Li, S. V. Streltsov, Y. Long, – Текст: непосредственный // Inorganic chemistry – 2025. – V. 64 – № 41 – PP. 20796-20803, K1.

[A5] *Tang, S.* B-Site-Tuned Curie Temperature and Band Gap in Half-Metallic  $LaCu_3B_2Re_2O_{12}$  ( $B = Fe, Co, Ni$ ) Quadruple Perovskite Oxides / S. Tang, Zh. Liu, A.V. Ushakov, F. Temnikov, X. Ye, Zh. Pan, C.-T. Chen, C.-Y. Kuo, Zh. Hu, S. V. Streltsov, Y. Long – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry – 2026 – V. 65 – № 6 – PP. 3491–3497, K1.

[A6] *Streltsov S.V.* Interplay of the Jahn-Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations. / S. V. Streltsov, **F. V. Temnikov**, K.I. Kugel, D.I. Khomskii – Текст: непосредственный // Physical Review B – 2022 – V. 105 – № 20 – P. 205142.

### Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций

[B1] Взаимосвязь эффекта Яна–Теллера и спин-орбитального взаимодействия для  $t_{2g}$  орбиталей и тригональных колебаний / Ф.В. Темников, С.В. Стрельцов, К.И. Кугель, Д.И. Хомский // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния. – Екатеринбург, 2022. – С. 281 – Текст: непосредственный.

[B2] Interplay of the Jahn–Teller effect and spin-orbit coupling: The case of trigonal vibrations / F. V. Temnikov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii, K. I. Kugel // XX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления». – 2023. – P. 118 – Текст: непосредственный.

[B3] Interplay of the Jahn–Teller effect and spin-orbit coupling in  $t_{2g}$  systems / F. V. Temnikov, S. V. Streltsov, K. I. Kugel, D. I. Khomskii // XL Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка». – Екатеринбург, 2024. – P. 104 – Текст: непосредственный.

[B4] Теоретическое моделирование магнитных свойств  $Gd_2BaNiO_5$  / Ф. В. Темников, С. В. Стрельцов, В. Ю. Ирхин // II Всероссийская научная школа по проблемам исследований в сильных и сверхсильных магнитных полях. – Саров, 2024. – С. 94 – Текст: непосредственный.

[B5] Теоретическое исследование четверных перовскитов  $ACu_3V_2Re_2O_{12}$  / Ф.В. Темников, Ю. Лун, Ц. Чжан, С.В. Стрельцов,

В. Ю. Ирхин, З. В. Пчёлкина, А. В. Ушаков, Е. В. Комлева // XXII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления». – 2025. – С. 59 – Текст: непосредственный.

[B6] Rattling effect in quadruple perovskites and its possible pseudo Jahn–Teller origin / F. V. Temnikov, S. V. Streltsov // XLI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка». – Екатеринбург, 2026. – Р. 95 – Текст: непосредственный.

## Список литературы

- [1] Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- [2] Popova *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 174402 (2012).
- [3] Akizuki *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 10870–10874 (2015).
- [4] Keller *et al.*, Mater. Today **11**, 38–46 (2008).
- [5] Butera *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 1681–1682 (1995).
- [6] Alvarez and Valenti, Eur. Phys. J. B **44**, 439–445 (2005).
- [7] Liu *et al.*, Fundam. Res. Published online DOI:10.1016/j.fmre.2024.11.024
- [8] Wang *et al.*, Phys. Rev. Mater. **5**, 054405 (2021).
- [9] Warren, Struct. Bond. **57**, 119 (1982).
- [10] Khaliullin *et al.*, Phys. Rev. Research **3**, 033163 (2021).
- [11] Mosca *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 104401 (2021).
- [12] O'Brien, Phys. Rev. **187**, 407 (1969).
- [13] Kresse and Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [14] Dudarev *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [15] Bauer *et al.*, J. Stat. Mech. **2011**, P05001 (2011).
- [16] Sandvik, Phys. Rev. B **59**, R14157 (1999).
- [17] Sakai and Takahashi, Phys. Rev. B **43**, 13383 (1991).
- [18] Korotin *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 224405 (2015).
- [19] Bersuker, *The Jahn–Teller Effect* (Cambridge Univ. Press, 2006).