

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

На правах рукописи

Темников Федор Владимирович

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико–математических наук,  
член–корреспондент РАН  
Стрельцов Сергей Владимирович

Екатеринбург — 2026

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>1 Первопринципные и модельные подходы к исследованию свойств кристаллических тел</b> . . . . .	<b>14</b>
1.1 Теория функционала плотности . . . . .	14
1.1.1 Квантово-механическое описание твёрдого тела: становление методов описания многоэлектронных систем . . . . .	15
1.1.2 Основы теории функционала плотности . . . . .	18
1.1.3 Приближения для функционала обменно-корреляционной энергии . . . . .	19
1.1.4 Метод PAW и учёт спин-орбитального взаимодействия . . . . .	22
1.2 Метод Монте-Карло для моделирования магнитных свойств кристаллических систем . . . . .	23
1.2.1 Вычисление термодинамических величин в рамках метода Монте-Карло . . . . .	24
1.2.2 Классический метод Монте-Карло для модели Гайзенберга . . . . .	26
1.2.3 Квантовый метод Монте-Карло для модели Гайзенберга . . . . .	29
1.3 Метод точной диагонализации электронного гамильтониана . . . . .	33
<b>2 Моделирование магнитных свойств квазиодномерной холдейновской системы <math>Gd_2BaNiO_5</math></b> . . . . .	<b>36</b>
2.1 Кристаллическая структура и экспериментальные свойства $Gd_2BaNiO_5$ . . . . .	39
2.2 Расчёты методом функционала плотности . . . . .	41
2.3 Моделирование магнитных свойств $Gd_2BaNiO_5$ . . . . .	43
2.4 Выводы по главе . . . . .	50
<b>3 Магнитные и структурные свойства полуметаллических ферримагнетиков со структурой четверного перовскита</b> . . . . .	<b>51</b>
3.1 Экспериментальные магнитные и транспортные свойства соединений группы $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ . Экспериментальные проявления эффекта рэттлинга в четверных перовскитах . . . . .	53

3.2	Расчёты электронной структуры четверных перовскитов $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ . . . . .	58
3.3	Расчёт параметров обменного взаимодействия $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ . . . . .	63
3.4	Механизм обменного взаимодействия . . . . .	67
3.5	Теоретические расчёты температуры Кюри . . . . .	71
3.6	Температура Кюри в соединениях $LaCu_3B_2Re_2O_{12}$ , $B = Fe, Co, Ni$ . . . . .	72
3.7	Эффект рэтлинга в $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ . . . . .	75
3.8	Псевдоэффект Яна-Теллера как микроскопический механизм рэтлинга . . . . .	78
3.9	Выводы по главе . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Влияние спин-орбитального взаимодействия на эффект Яна-Теллера . . . . .</b>	<b>82</b>
4.1	Постановка $t \otimes T$ задачи Яна-Теллера . . . . .	85
4.2	Модель задачи Яна-Теллера со спин-орбитальным взаимодействием . . . . .	89
4.3	Решение задачи Яна-Теллера для случая одного электрона на $t_{2g}$ уровне . . . . .	91
4.4	Случай двух электронов на $t_{2g}$ уровне . . . . .	99
4.5	Случай трёх электронов на $t_{2g}$ уровне . . . . .	100
4.6	Случай четырёх и пяти электронов на $t_{2g}$ уровне . . . . .	102
4.7	$t \otimes (T + E)$ задача . . . . .	104
4.8	Экспериментальные проявления эффекта Яна-Теллера при сильном спин-орбитальном взаимодействии в $4d/5d$ соединениях . . . . .	108
4.9	Выводы по главе . . . . .	110
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>112</b>
	<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>116</b>

## Введение

Соединения на основе переходных металлов с неполностью 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. Для минимизации кулоновской энергии в некоторых системах становится выгодной локализация электронов на узлах решётки с потерей в кинетической энергии. Подобная локализация может приводить к тому, что система, которая с точки зрения зонной теории должна быть металлом, является изолятором. В таких системах возможен моттовский переход, при котором характер проводимости может меняться под действием внешних факторов (давление, температура, легирование). Обменное взаимодействие локальных магнитных моментов в  $d$  системах может иметь разную природу (прямое обменное взаимодействие, сверхобменное взаимодействие, зонный магнетизм и т. д.) и может приводить к образованию магнитных структур различной, в том числе пониженной, размерности, что в значительной степени определяет физические свойства материала.

Если обменные взаимодействия сильны вдоль одного направления кристаллической решётки и слабы вдоль других, то система может проявлять свойства квазиодномерного магнетика. Они отличаются физическими свойствами, которые не наблюдаются в трёхмерных системах. Например, сильная спин-решёточная связь может приводить к димеризации спиновых цепочек и появлению щели в спектре магнитных возбуждений [1; 2]. Как было показано в 1983 году Холдейном [3], цепочки целочисленных спинов могут находиться в спин-синглетном состоянии, которое характеризуется наличием энергетической щели в спектре магнитных возбуждений. В отличие от цепочек спинов  $S = 1/2$ , для которых существует точное аналитическое решение для модели Гайзенберга [4], холдейновские цепочки не имеют точного решения, поэтому для них активно применяются численные методы.

Существенное отличие соединений на основе  $3d$  и  $5d$  переходных металлов заключается в степени локализации  $d$  состояний. С увеличением главного квантового числа  $n$  соответствующие электронные орбитали становятся более протяжёнными. Если сильная локализация  $3d$  орбиталей способствует формированию диэлектрического состояния с сильным обменным взаимодействием по механизму сверхобмена, то в  $5d$  системах возможно появление делокализованного магнетизма и металлической проводимости. Сочетание  $3d$  и  $5d$  ионов в одном соединении может привести к необычным физическим свойствам, вызванным сочетанием локализованного и зонного механизмов обменного взаимодействия. Пример такого механизма реализуется в четверных перовскитах  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, La, Dy, Ce$ ), в которых присутствуют как  $3d$  ( $Cu, Fe$ ), так и  $5d$  ( $Re$ ) элементы. Теоретические DFT+ $U$  расчёты показывают, что данные соединения являются полуметаллическими ферромагнетиками. Электронная структура характеризуется наличием металлической проводимости за счёт  $5d$  состояний  $Re$  в одном спиновом канале, в то время как другой спиновый канал оказывается изоляторным с большой щелью между локализованными заполненными и пустыми  $3d$  состояниями  $Cu$  и  $Fe$ . В отличие от полуметаллических ферромагнетиков, в данных соединениях реализуется ферромагнитное упорядочение, в котором момент на  $Re$  оказывается противоположен моментам на  $Fe$  и  $Cu$ .

Ещё одно существенное отличие  $3d$  и  $5d$  электронных состояний – это величина спин-орбитального взаимодействия (СОВ). В  $5d$  системах оно оказывается существенно больше, чем в  $3d$  системах [5]. СОВ может приводить к возникновению новых состояний вещества, например, топологических изоляторов [6; 7], а также к появлению необычных эффектов, таких как спиновый эффект Холла [8]. Однако в некоторых системах на основе  $3d$  переходных металлов со слабым СОВ оказываются важны другие явления. Например, в купратах [9] и манганитах [10; 11] существенную роль играет эффект Яна-Теллера (ЯТ), который приводит к понижению симметрии кристаллической решётки. В результате в системе может установиться определённое орбитальное (и, зачастую, связанное с ним магнитное) упорядочение, которое значительно влияет на магнитные свойства системы.

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 моделей.

### **Актуальность темы исследования.**

Вскоре после теоретического предсказания, сделанного Холдейном в 1983 году [3], были найдены проявления холдейновской фазы в различных материалах [12; 13]. Изучение холдейновских материалов активно продолжается и в настоящее время [14–16]. Недавно был поставлен уникальный эксперимент по преодолению холдейновской щели цепочек Ni в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  с помощью сверхсильных магнитных полей [17]. Экспериментально известно, что магнитные моменты на ионах Gd в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  упорядочены антиферромагнитно до  $T_N = 55$  К [18]. 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.

В последнее время четверные перовскиты  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  активно синтезируются и исследуются экспериментально [19–23]. В четверных перовскитах температуры Кюри существенно зависят от A катиона, и в некоторых соединениях существенно превышают комнатную температуру. Полуметаллическое состояние, сохраняющееся при комнатной температуре, делает четверные перовскиты перспективными материалами для спиновых фильтров. Выяснение природы обменного взаимодействия в этих системах и факторов, определяющих величину критической температуры, важно для поиска новых материалов с высокими температурами Кюри.

Особенности четверных перовскитов не ограничиваются их магнитными свойствами. В некоторых соединениях этой группы [24; 25] наблюдается явление рэттлинга (англ. *rattling*) – наличие локализованных колебательных мод в больших полостях кристаллической решётки. Такое явление может существенно уменьшать теплопроводность материалов (поскольку локальные колебания рэттлинг-иона служат источником рассеяния фононов), что делает их перспективными для термоэлектроники [26]. Однако до сих пор не был предложен микроскопический механизм, приводящий к эффекту рэттлинга.

Исследование соединений на основе  $5d$  переходных металлов со сильным СОВ имеет большое значение для спинтроники [27; 28]. При этом остаётся открытым вопрос о том, насколько кристаллические искажения, вызванные эффектом ЯТ, влияют на свойства таких соединений. Существует ряд совре-

менных работ [29–36], исследующих этот вопрос для конкретных соединений. Поэтому остаётся необходимость в систематическом изучении влияния СОВ на эффект ЯТ для поиска новых материалов с уникальными свойствами.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Соединение  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  активно изучалось экспериментально: установлены критические температуры спин-переориентационного перехода и перехода между магнитоупорядоченной и парамагнитной фазами подсистемы Gd [18]. Ранее были предложены оценки обменных взаимодействий Ni–Gd и Gd–Gd в рамках среднеполевых подходов [37], 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 [38].

Четверные перовскиты с химической формулой  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  активно синтезируются и экспериментально исследуются в последнее время [19; 20; 23; 39]. Для них установлено наличие широкого диапазона температур Кюри от 170 до 710 К. Исследуемые образцы имеют поликристаллическую форму, вследствие этого измеренное в них сопротивление может сильно зависеть от наличия границ зёрен. Полуметаллический характер проводимости в  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  на эксперименте установлен по виду магнитосопротивления. Существует также и теоретическое исследование, которое установило зависимость величины  $T_C$  от валентности  $A$  катиона [40]. 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 рэтглинга ранее экспериментально наблюдалось в  $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  [24] и теоретически было предсказано для  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  [41]. 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 [42–44], либо применительно к конкретным материалам [29; 31; 33–36]. Для эффекта ЯТ в случае взаимодействия электронных орбиталей  $t_{2g}$  симметрии с  $E_g$  и  $T_{2g}$  колебаниями решётки обсуждались отдельные

частные случаи, включая режим сильной ЯТ связи, в котором влияние СОВ учитывалось только для  $g$ -фактора [45]. Для  ${}^3T$  терма исследовался сценарий сосуществования тетрагональных смещений вместе с орторомбическими и тригональными смещениями при квадратичном ЯТ-взаимодействии с учётом СОВ [46]. 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 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  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ) 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 рэтлинга 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  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  в области сверхсильных магнитных полей. Выполнены первопринципные расчёты электронной структуры и оценены параметры обменных взаимодействий  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . Установлено влияние обменной связи между холдейновскими цепочками Ni и магнитоупорядоченной подсистемой Gd на величину холдейновской щели.
- Для семейства четверных перовскитов  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  предложен зонный механизм обменного взаимодействия. Для ряда четверных перовскитов ( $A = \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Dy}, \text{Ce}$ , а также  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ) определены величины обменных параметров и рассчитаны температуры Кюри с помощью классического метода Монте-Карло. Теоретически предсказано наличие явления рэттлинга в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ . 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  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  в рамках построенной модели продемонстрировано наличие холдейновской щели в подсистеме цепочек ионов Ni и исследовано влияние обменного взаимодействия с магнитоупорядоченной подсистемой ионов Gd на её величину. Для четверных перовскитов серии  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ) теоретически показана возможность реализации полуметаллического ферромагнитного состояния. Для задачи Яна-Теллера получены зависимости искажений локального окружения  $d$ -иона от величины спин-орбитального взаимодействия, что обобщает известные предельные рассуждения 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 ферромагнетики  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  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 модифицированном под задачи диссертации автором.

### **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  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  ион  $\text{Cu}$ , находящийся в кристаллографической позиции  $A$ , смещается из центрально-симметричного положения, что является теоретическим указанием на наличие эффекта рэттлига 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 автора.** 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  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  и определение зависимости величины холдейновской щели от параметров взаимодействия сделаны автором лично. Анализ обменных параметров проводился совместно с С.В. Стрельцовым и З.В. Пчёлкиной (Институт физики металлов УрО РАН). Моделирование классическим и квантовым методами Монте-Карло проводилось под руководством С.В. Стрельцова и В.Ю. Ирхина (Институт физики металлов 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  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{CeCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . 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  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  проводился автором лично. Псевдоэффект Яна-Теллера как причина возникновения эффекта рэттлига предложен совместно с С.В. Стрельцовым.

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

### **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.

### **Степень достоверности и апробация работы.**

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, 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.

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, 24 ноября – 1 декабря 2022 года (СПФКС-22); XX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления ФИАН», г. Москва, 25 мая, 2023 г.; XI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка», г. Новоабзаково, 2 февраля – 9 февраля 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, 21 – 24 мая 2024 г.; Школа по актуальным проблемам физики конденсированного состояния «Перспективные квантовые материалы», г. Махачкала, 26 сентября – 2 октября 2024 г.; XXII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления ФИАН», г. Москва, 22 мая, 2025 г.; XLI Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка», г. Миасс, 1 февраля – 6 февраля 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 объем 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.

# 1 Первопринципные и модельные подходы к исследованию свойств кристаллических тел

В данной главе рассматриваются используемые в диссертационной работе методы моделирования свойств кристаллических тел. Для теоретического исследования электронной структуры твёрдых тел и определения параметров обменного взаимодействия использовался первопринципный метод теории функционала плотности (ТФП). Кроме того, метод ТФП позволяет рассчитать и некоторые структурные свойства материалов, поскольку он может предсказывать наличие энергетически выгодного состояния системы при смещении атомов из их высокосимметричных положений.

У ТФП есть принципиальные ограничения, в частности, в её рамках решается одноэлектронная задача, поэтому многоэлектронные эффекты не могут быть учтены в этом методе. Кроме того, в рамках метода ТФП рассчитывается только основное состояние при нулевой температуре, поэтому невозможно рассчитать термодинамические свойства систем. В этом случае оказываются полезными модельные методы, с помощью которых определяются свойства системы, описываемой некоторым приближённым гамильтонианом. В данной работе для этих целей использовались классический и квантовый методы Монте-Карло (для модели Гайзенберга) и метод точной диагонализации (для задачи Яна-Теллера).

## 1.1 Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (ТФП, англ. density functional theory, DFT) является одним из наиболее распространённых вычислительных подходов первопринципного моделирования в физике конденсированных сред. Основная идея такого подхода – поиск минимума полной энергии с помощью вариации электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  вместо использования многоэлектронной волновой функции системы  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k)$  (где  $k$  – число электронов в системе). Электронная плотность определяется всего тремя пространственными координатами вместо  $3k$  координат в случае многоэлектронной волновой функции. (Для про-

стоты в этой главе не рассматриваются спиновые степени свободы, если прямо не указано иное.) Это значительно упрощает вычисления, благодаря чему становится возможно моделировать твёрдые тела со множеством атомов (и, значит, электронов) в элементарной ячейке. Однако многоэлектронная задача в рамках ТФП решается неточно, причём существуют различные приближения в рамках данного подхода.

### 1.1.1 Квантово-механическое описание твёрдого тела: становление методов описания многоэлектронных систем

Твёрдое тело можно рассмотреть как систему, состоящую из  $N$  ядер в позициях  $\mathbf{R}_i$  с зарядом  $Z_i e$  и массой  $M_i$ , и  $n$  электронов в позициях  $\mathbf{r}_i$  с зарядом  $-e$  и массой  $m$ . Тогда в стационарном случае (и пренебрегая релятивистскими эффектами) систему можно описать уравнением Шрёдингера  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  с гамильтонианом:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left( - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i,j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right. \\ & \left. + \sum_{i,j>i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{e Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \end{aligned} \quad (1.1)$$

В гамильтониане (1.1) слагаемые описывают соответственно кинетическую энергию ядер и электронов, кулоновское отталкивание ядер, кулоновское отталкивание электронов и кулоновское притяжение электронов и ядер. На практике для решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом вида (1.1) применяется ряд приближений.

Первое приближение основывается на том факте, что ядра на несколько порядков тяжелее электронов, поэтому характерные скорости движения ядер значительно меньше. Условно можно считать ядра неподвижными, из-за чего первый член (кинетическая энергия ядер) в гамильтониане (1.1) можно опустить. Потенциальная энергия ядер в этом случае является внешним (по отношению к электронам) постоянным полем. Если в рамках моделирования системы необходимо учесть движение ядер, то можно разделить ядерную и электронную подсистемы и решать две отдельные задачи – движение электронов в

поле неподвижных ядер и движение ядер в установившемся поле электронов. Такой подход называется адиабатическим приближением Борна-Оппенгеймера [47]. В рамках этого приближения электронная подсистема может быть рассмотрена отдельно.

Электронная подсистема описывается уравнением:

$$\left( - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{eZ_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2) зависит только от  $3n$  координат электронов, а  $3N$  координат ядер являются заданными величинами. Несмотря на то, что подход Борна-Оппенгеймера позволяет в некоторой степени упростить задачу, её точное решение для реальных систем остаётся невозможным. Возникает необходимость в дополнительных приближениях.

Существенного упрощения уравнения (1.2) можно достичь, осуществив переход от многоэлектронной задачи к одноэлектронной. В рамках подхода Хартри [48] многоэлектронная волновая функция представляется в виде произведения одноэлектронных:  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n)$ . Для  $\psi_i(r_i)$  можно записать одноэлектронное уравнение Шрёдингера:

$$\left( - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ext} + U_i^{Coulomb} \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.3)$$

где  $U^{ext}$  – потенциал внешнего поля (в том числе потенциал поля, задаваемый ионами решётки), а  $U_i^{Coulomb}$  – эффективное поле кулоновского взаимодействия между электронами, зависящее от волновых функций всех остальных электронов  $j \neq i$ .

В приближении Хартри не учитывается антисимметричность волновых функций электронов относительно перестановок вида  $\Psi(\dots r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Psi(\dots r_j, \dots, r_i, \dots)$ . Это необходимое свойство было учтено Фоком [49]: оно удовлетворяется автоматически, если в качестве многоэлектронной функции взять детерминант Слэтера:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (1.4)$$

Приближение Хартри-Фока, использующее детерминанты Слэтера в качестве приближения для многоэлектронной функции, существенно упрощает исходную задачу, однако оно остаётся достаточно затратным с точки зрения вычислительных ресурсов для систем с большим количеством электронов.

Совершенно иной подход к решению многоэлектронной задачи был применён в рамках теории Томаса-Ферми [50; 51]. Для определения энергии основного состояния системы вместо одноэлектронных или многоэлектронных волновых функций применяется электронная плотность  $n(\mathbf{r})$ , которая вычисляется по формуле:

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.5)$$

Полная энергия системы как функция электронной плотности в рамках теории Томаса-Ферми задаётся следующим образом:

$$E(n(\mathbf{r})) = \frac{3}{10} \int n(\mathbf{r}) k_F^2(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int U^{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию в приближении невзаимодействующих электронов,  $k_F(n)$  – волновой вектор Ферми,  $\frac{3}{10} k_F^2$  – средняя кинетическая энергия на 1 электрон.  $U^{ext}$ , как и ранее, определяет потенциал внешних полей, а последний член формулы (1.6) описывает кулоновское отталкивание электронов.

Формула (1.6) является упрощённой. Например, в ней не учитывается обменное взаимодействие в отличие от метода Хартри-Фока. Приблизённо обменное взаимодействие было задано Дираком как дополнительный член суммы (1.6), пропорциональный  $\int n^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  [52]. Были предложены и другие уточняющие поправки к уравнению (1.6), однако теория осталась слабо применимой для изучения электронной структуры вещества. Не было у теории и строгого математического обоснования, однако сама идея использования электронной плотности получит развитие в рамках теории функционала плотности [53].

### 1.1.2 Основы теории функционала плотности

ТФП строится на основе строго доказанной теоремы Хоэнберга и Кона. Она гласит, что электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $U^{ext}(\mathbf{r})$  однозначно задаёт (с точностью до аддитивной константы) потенциал  $U^{ext}(\mathbf{r})$  [54]. Поскольку  $n(\mathbf{r})$  задаёт количество частиц  $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  и, согласно теореме, внешний потенциал  $U^{ext}(\mathbf{r})$ , то в неявном виде она задаёт все физические величины, которые можно получить из гамильтониана системы путём решения уравнения Шрёдингера, такие как многоэлектронные собственные состояния, двухчастичные функции Грина или электрическая поляризуемость [53].

Согласно подходу Леви [55], для определения энергии основного состояния необходимо построить функционал электронной плотности, определяющий энергию взаимодействующей системы, в следующем виде:

$$E[n(\mathbf{r})] = E_{\text{kin}}[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{ext}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.7)$$

где  $E_{\text{kin}}$  определяет кинетическую энергию невзаимодействующих электронов,  $E_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  – энергия кулоновского взаимодействия электронов,  $E_{ext} = \int U^{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  – энергия взаимодействия электронной системы с внешними полями. Все эффекты в системе, не учтённые в первых трёх слагаемых суммы (1.7), такие как обменное взаимодействие и изменение кинетической энергии вследствие взаимодействия электронов (корреляции), формально включены в последний член уравнения. Он носит название обменно-корреляционной энергии.

Задача определения минимума энергии (то есть, энергии основного состояния) математически сводится к нахождению условного экстремума функционала (1.7) при постоянном числе частиц  $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Решение задачи проводится методом неопределённых множителей Лагранжа. Электронную плотность можно разложить через некоторые одноэлектронные функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$  в следующем виде:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.8)$$

что позволяет свести задачу минимизации функционала (1.7) относительно электронной плотности к минимизации относительно одноэлектронных функций  $\varphi_i(\mathbf{r})$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Тогда можно построить набор уравнений Кона-Шэма, по своему виду напоминающих одноэлектронные уравнения Шрёдингера с эффективным потенциалом взаимодействия:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U^{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + U^{xc}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

где  $\varepsilon_i$  – множитель Лагранжа с размерностью энергии,  $U^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$  – обменно-корреляционный потенциал. В отличие от (1.7), в уравнении (1.9) в явном виде задана кинетическая энергия. Нахождение энергии основного состояния системы сводится к итерационной процедуре: сначала задаётся некоторый вид плотности состояний  $n(\mathbf{r})$ , затем через него определяется потенциал системы и решаются уравнения Кона-Шэма (1.9). Полученные собственные функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$  определяют новый вид плотности состояний по формуле (1.8). Процедура выполняется до достижения самосогласования, то есть, до тех пор, пока разница между некоторыми величинами текущей и предыдущей итерациями (например, разница энергий основного состояния) не станет меньше заданной величины.

### 1.1.3 Приближения для функционала обменно-корреляционной энергии

ТФП могла бы дать точное решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1.2), если была бы известна зависимость обменно-корреляционной энергии от электронной плотности. Однако задача определения точного вида  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  остаётся нерешённой. На практике используются различные приближения, которые позволяют с некоторой точностью описывать реальные системы.

Простое, но при этом достаточно эффективное приближение для функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$  – это приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA). При таком подходе функционал  $E_{xc}$  в точке  $\mathbf{r}$  зависит только от электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  в этой точке:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.10)$$

где  $\varepsilon_{xc}$  – обменно-корреляционная энергия на один электрон однородного электронного газа. Для спин-поляризованных систем используется обобщение этого метода – приближение локальной спиновой плотности (Local Spin Density Approximation, LSDA):

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.11)$$

где  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  ( $n^\downarrow(\mathbf{r})$ ) – электронная плотность электронов со спином вверх (вниз). Приближение L(S)DA по построению подразумевает, что плотность электронов изменяется медленно, и в предельном случае электронного газа с постоянной плотностью LDA даёт точное решение. Однако на практике оказалось, что вычисления с таким приближением дают хорошие результаты для многих реальных систем [53].

Следующий шаг в уточнении приближения обменно-корреляционного потенциала – это включение градиентных поправок в определение (1.10), что должно улучшить описание систем, в которых электронная плотность меняется не плавно. На подобной идее основано обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA). Функционал обменно-корреляционной энергии тогда примет вид:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \tilde{\varepsilon}_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Такое описание, как правило, достаточно для описания систем с валентными  $s$  и  $p$  электронами, волновые функции которых более протяжённые, чем у  $d$  и  $f$  валентных электронов. Корреляции для  $s$  и  $p$  электронов менее существенны вследствие их малой локализации. Вычисление электронной структуры систем с  $d$  и  $f$  электронами в рамках LDA и GGA может давать результаты, которые не только количественно, но и качественно отличаются от эксперимента. Например, зонная структура, полученная в первопринципном расчёте, может охарактеризовать соединение как металл, когда как экспериментальные данные указывают на то, что оно является изолятором.

Схожие проблемы наблюдаются в рамках модельного подхода сильной связи [56]. Если кулоновское взаимодействие не задано, любая система ионов

с частично заполненными электронными оболочками будет металлической, пока существует ненулевая вероятность туннелирования электрона с узла на узел. Формально эта вероятность не равна нулю даже для атомов, которые разнесены на макроскопическое расстояние друг от друга. Более реалистичное поведение системы можно получить, если учесть кулоновское отталкивание электронов на одном узле. Модельно это взаимодействие можно описать, включив в гамильтониан сильной связи простое слагаемое вида:

$$\hat{H}_{int} = U \sum_i n_i^\uparrow n_i^\downarrow, \quad (1.13)$$

где  $U$  – параметр одноузельного кулоновского отталкивания Хаббарда,  $n_i$  – заселённость узла для соответствующего спина электронов. С учётом (1.13) в системе появляется возможность изоляторного режима, поскольку электронам может быть энергетически выгодно оставаться на «своих» узлах: перескок на другой узел вызывает увеличение энергии системы на  $U$ .

В методы LDA и GGA можно добавить гамильтониан вида (1.13), тогда такое приближение будет усреднённо учитывать сильные корреляции на ионах системы. Данные методы носят, соответственно, название LDA+ $U$  и GGA+ $U$  (в литературе используется также общее название DFT+ $U$ ). Кроме того, обменно-корреляционный потенциал становится орбитально-зависимым – энергия занятых и пустых состояний расщепляется на величину порядка  $U$ . Делокализованные  $s$  и  $p$  электроны по-прежнему описываются с помощью LDA или GGA, тогда как для локализованных  $d$  и  $f$  электронов включается поправка «+ $U$ ». В этом случае обменно-корреляционная энергия для локализованных электронов будет равна:

$$E_{xc} = E_{DFT} + \frac{1}{2}U \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'} - \frac{N(N-1)}{2}U, \quad (1.14)$$

где  $m$  нумерует орбитали на узле,  $\sigma$  – спин электрона.  $E_{DFT}$  означает энергию рассматриваемых электронов, полученную с помощью LDA или GGA подхода.  $N$  задаёт полное число локализованных электронов в системе. Слагаемое  $U \frac{N(N-1)}{2}$  – это усреднённое кулоновское взаимодействие, вычитание которого позволяет избежать двукратного учёта  $d$  и  $f$  состояний (один раз в LDA/GGA подходе, второй раз в методе + $U$ ). Выражение (1.14) не учитывает обменное взаимодействие внутри  $d$  и  $f$  оболочек и несферичность волновых функций.

Существуют различные модификации выражения (1.14), например, подходы Дударева [57] или Лихтенштейна [58].

#### 1.1.4 Метод PAW и учёт спин-орбитального взаимодействия

Волновые функции электронов в кристаллах вдали от ядер можно приблизительно рассматривать как волновые функции в слабом потенциале, которые описываются «хорошими» с точки зрения вычислительных схем плавно меняющимися плоскими волнами. Вблизи ядер потенциал системы имеет сингулярность вида  $1/r$ , и если рассматривать такой потенциал как потенциальную яму большой глубины  $U$ , то волновые функции должны иметь большие частоты  $\sim \sqrt{U}$ . Такие осцилляции волновых функций трудно обрабатывать численными методами. Для оптимизации вычислений используются различные способы аппроксимации реальных волновых функций более гладкими. Одним из таких способов является метод проекционных присоединённых волн (projector augmented-wave, PAW) Блоха.

В методе PAW вводится линейное преобразование, связывающее гладкую псевдоволновую функцию с полноэлектронной:

$$|\Psi_n\rangle = T |\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad T = 1 + \sum_R T_R, \quad (1.15)$$

где сумма проводится по атомам  $R$ . Вблизи ядер в пределах области  $\Omega_R$  операторы  $T_R$  учитываются различия реальных и аппроксимирующих псевдофункций. Вне области  $\Omega_R$  волновые функции не изменяются.

Внутри  $\Omega_R$  волновые функции раскладываются по парциальным волновым функциям  $|\varphi_i\rangle$  (которые являются решениями атомной задачи для отдельного атома  $R$ ) и соответствующим им псевдопарциальным  $|\tilde{\varphi}_i\rangle$  (они связаны отношением  $|\varphi_i\rangle = (1 + T_R)|\tilde{\varphi}_i\rangle$ ). Коэффициенты разложения задаются проекторами  $|p_i\rangle$ , удовлетворяющими  $\langle p_i|\tilde{\varphi}_j\rangle = \delta_{ij}$ . Тогда полноэлектронная функция может быть представлена в следующем виде:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle p_i|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.16)$$

Поскольку в методе PAW вариационными параметрами являются  $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ , для вычисления наблюдаемых необходимо также преобразовать и операторы:

$$\tilde{A} = T^\dagger A T = A + \sum_{i,j} |p_i\rangle \left( \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle - \langle \tilde{\varphi}_i | A | \tilde{\varphi}_j \rangle \right) \langle p_j|. \quad (1.17)$$

Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ, spin-orbit coupling, SOC) – явление наличия связи между орбитальными и спиновыми степенями свободы электронов. Строго данное взаимодействие выводится из релятивистского уравнения Дирака для фермионов при разложении по степеням  $v/c$ . Оператор СОВ  $\hat{H}_{\text{SOC}}$  имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (1.18)$$

СОВ существенно главным образом вблизи ядра, что позволяет учитывать его в рамках PAW. Пренебрегая вкладом СОВ вне областей  $\Omega_R$ , псевдооператор СОВ записывается в компактной форме [59]:

$$\tilde{H}_{\text{SOC}} = \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \varphi_i | H_{\text{SOC}} | \varphi_j \rangle \langle p_j|. \quad (1.19)$$

Действие СОВ на спинорную псевдоволновую функцию задаётся матрично по спиновым индексам:

$$|\tilde{\Psi}_n^\alpha\rangle = \sum_{\beta} \tilde{H}_{\text{SOC}}^{\alpha\beta} |\tilde{\Psi}_n^\beta\rangle, \quad (1.20)$$

где  $\alpha, \beta$  соответствуют компонентам спинора (вверх/вниз).

## 1.2 Метод Монте-Карло для моделирования магнитных свойств кристаллических систем

В основе метода Монте-Карло (МК) лежит идея использовать случайные выборки для оценки значений искомой величины. В качестве простого примера можно рассмотреть нахождение объёма  $N$ -мерной области, ограниченной функциями  $f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) < 0$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ . Пусть область полностью заключена внутри  $N$ -мерного единичного куба. Тогда решение методом МК заключается

в том, что случайным образом задаётся множество точек  $M$  внутри единичного куба, и затем отбираются те  $M'$  точек, которые попали в заданную область. Тогда объём искомой области будет приблизительно равен  $M'/M$  (с учётом, что объём куба равен единице) [60]. Таким образом, метод МК можно определить как численный метод решения математических задач при помощи моделирования случайных величин и статистической оценки их характеристик [61].

Несмотря на то, что метод МК основан на случайных выборках, решаемые им задачи могут не иметь вероятностный характер. Методом МК решаются многие задачи физики и математики: от вычисления интегралов и нахождения корней линейных уравнений [61] до решения примесной модели Андерсона [62]. Методы МК, будучи численными методами, являются более универсальными по сравнению с аналитическими методами. Многие уравнения физики или вовсе не имеют аналитических решений, или существующие решения были получены с помощью грубых приближений, поэтому они дают плохую точность для сложных систем. Например, модель Изинга можно решить с помощью метода среднего поля. Однако в рамках такой модели не учитываются квантовые флуктуации, из-за чего значения критических показателей вблизи фазового перехода для магнитных систем получаются неточными [63]. Относительно других численных методов стохастический подход МК имеет преимущество в скорости вычислений, поскольку в этом случае не требуется проводить вычисления по всем возможным траекториям или конфигурациям, а вместо этого берутся случайные выборки.

В данной работе метод МК используется для решения гамильтониана Гейзенберга в классической и квантовой формах, что позволяет изучать термодинамические величины магнитных систем, основываясь на полученных методом теории функционала плотности параметров обменного взаимодействия.

### 1.2.1 Вычисление термодинамических величин в рамках метода Монте-Карло

В статистической физике среднее значение некоторой величины  $A(x)$  определяется формулой:

$$\langle A(x) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A(x_i) e^{-H(x_i)/k_B T}, \quad (1.21)$$

где  $A(x_i)$  – значение величины в точке  $x_i$  конфигурационного пространства,  $H(x_i)$  – значение гамильтониана в этой точке. Суммирование ведётся по всем состояниям системы. В случае спиновых гамильтонианов (таких как гамильтониан Гайзенберга)  $i$  нумерует всевозможные направления спинов в системе. Нормировочный множитель  $Z$  – это статсумма, которая задаётся формулой:

$$Z = \sum_i e^{-H(x_i)/k_B T}. \quad (1.22)$$

Вероятность, что система находится в состоянии  $j$ , определяется стандартным образом:

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{-H(x_j)/k_B T}. \quad (1.23)$$

Для модели Изинга, в которой на одном узле системы из  $N$  узлов для  $S = 1/2$  может быть только два состояния (спиновый момент вверх или вниз), общее число состояний равно  $2^N$ . Экспоненциальный рост числа состояний делает вычислительно затруднительным определение средних значений величин (1.21). В классической модели Гайзенберга спиновый момент может иметь, в принципе, любое направление в трёхмерном пространстве и даже определение числа состояний оказывается невозможным.

В методе МК подобных проблем удаётся избежать, поскольку для определения среднего значения величины используются только  $N_{MC}$  состояний системы, выбранных случайным образом с вероятностями (1.23):

$$\langle A(x) \rangle = \frac{1}{N_{MC}} \sum_i^{N_{MC}} A(x_i). \quad (1.24)$$

Для вычисления термодинамических параметров системы используются флуктуационные отношения. По формуле (1.21) получается следующее отношение для средних от внутренней энергии  $E$ :

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \sum_i H^2(x_i) e^{-H(x_i)/k_B T} - \left( \frac{1}{Z} \sum_i H(x_i) e^{-H(x_i)/k_B T} \right)^2. \quad (1.25)$$

Подобное выражение справа (с точностью до множителя  $k_B T$ ) можно получить, продифференцировав  $-\partial \langle E \rangle / \partial \beta$ , где  $\beta = 1/k_B T$ . Удельная теплоёмкость при

постоянном объёме по определению равна  $C_V(T) = -(\partial \langle E \rangle / \partial T)_V$ . Тогда из выражения (1.25) можно получить:

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (1.26)$$

Средние в формуле (1.26) можно вычислять, пользуясь выражением (1.24). Таким образом, существует весьма простой способ нахождения удельной теплоёмкости в рамках некоторой модели (определяемой гамильтонианом  $H$ ) с помощью метода МК. Аналогичным способом выводится формула для магнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2), \quad (1.27)$$

где  $M$  – намагниченность системы.

### 1.2.2 Классический метод Монте-Карло для модели Гайзенберга

Гамильтониан Гайзенберга в классическом случае имеет вид:

$$H = - \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - h \sum_i S_i^z, \quad (1.28)$$

где  $J_{ij}$  – параметр обменного взаимодействия между спиновыми моментами  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$  узлов системы  $i$  и  $j$ ,  $h$  – напряжённость магнитного поля. В рамках классического подхода в модели Гайзенберга спиновые моменты  $\mathbf{S}$  могут иметь любое направление. В частности, это приводит к тому, что системе в отсутствие магнитного поля для перехода в возбуждённое состояние требуется бесконечно малая энергия, поскольку бесконечно малый поворот спинов приводит к бесконечно малому изменению скалярного произведения в гамильтониане (1.28).

Вращение спиновых моментов для обхода конфигурационного пространства по случайным точкам может быть реализовано различными способами. Основная идея – выбирать новые компоненты вектора  $\mathbf{S}$  некоторым образом, который обеспечит равномерное случайное распределение направлений, и затем производить нормировки на длину вектора  $|\mathbf{S}|$  [64].

Для получения равновесного состояния системы при моделировании методом МК для заданной температуры, необходимо задать некоторый алгоритм, который имеет в качестве стационарного распределения Больцмановское распределение. Такому условию удовлетворяет принцип детального равновесия:

$$P_i W_{i \rightarrow j} = P_j W_{j \rightarrow i}, \quad (1.29)$$

где  $P_i$  – вероятность нахождения системы в состоянии  $i$  – определяется формулой (1.23), а  $W_{i \rightarrow j}$  – вероятность перехода из состояния  $i$  в состояние  $j$  [64]. Принцип детального равновесия соблюдается в алгоритме Метрополиса [65], который определяет вероятность перехода следующим образом:

$$W_{n \rightarrow m} = \begin{cases} \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T}), & \Delta E > 0 \\ 1, & \Delta E < 0 \end{cases}, \quad (1.30)$$

где  $\Delta E$  – разница энергий  $E_n - E_m$ . Алгоритм Метрополиса состоит из следующих шагов:

1. Задаётся начальное состояние  $n$  (некоторое направление спиновых моментов), энергия которого равна  $E_n$ ;
2. Выбирается узел  $m$ ;
3. Изменяется направление спинового момента на узле  $m$  и вычисляется энергия нового состояния системы  $E_m$ ;
4. Если  $E_m < E_n$ , состояние  $m$  принимается как новое начальное состояние для шага 1);
5. Если  $E_m > E_n$ , то генерируется случайное число  $r$  от 0 до 1. Если  $r < \exp(-(E_m - E_n)/k_B T)$ , то новое состояние  $m$  принимается (аналогично шагу 4), иначе – в качестве исходного состояния остаётся состояние  $n$ ;
6. Шаги 2) – 5) повторяются заданное количество раз.

Подобный алгоритм составляет основу *локального* классического метода МК. Его «локальность» проявляется в том факте, что за один шаг алгоритма поворачивается только один магнитный момент в системе. Такой алгоритм оказывается зачастую неэффективен вблизи критической температуры перехода системы из упорядоченной фазы в парамагнитную. В этом режиме возникают дальнедействующие корреляции, которые приводят к увеличению характерных времён системы. Вследствие этого локальные методы МК испытывают *критическое замедление* [64]. Поворот одного спинового момента практически всегда отклоняется, и система не может изменить своё текущее состояние.

Для избежания проблемы критического замедления, а также ускорения обхода системы по конфигурационному пространству используются кластерные алгоритмы обновления. Суть кластерных методов заключается в том, что за один шаг МК совершается поворот сразу группы (кластера) спиновых моментов. Способ отбора спиновых моментов для добавления в кластер может быть различным. Первый алгоритм был предложен Свендсенем и Янгом [66] для модели Поттса, а затем он был обобщён Вольфом [67] для более широкого класса моделей, включая модель Гайзенберга. В алгоритме Вольфа кластер спинов поворачивается относительно гиперплоскости, перпендикулярной случайному вектору  $r$ . Для формирования кластера сначала отбирается случайный узел  $i$ , а затем соседние узлы  $j$  добавляются в кластер с вероятностью:

$$P(S_i, S_j) = 1 - e^{\min(0, 2\beta J_{ij}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_i)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_j))}, \quad (1.31)$$

то есть, вероятность определяется энергией связи между спиновыми моментами на узлах  $i$  и  $j$  и обратной температурой  $\beta = 1/k_B T$ . После обхода ближайших соседей узла  $i$ , отбор узлов для кластера продолжается для  $j$  узлов по тому же алгоритму, а затем для соседей узлов  $j$  и так далее. Формирование кластера закончится, когда на очередном шаге отбора не появится новых связей. Затем происходит отражение относительно плоскости  $R(r)$ , перпендикулярной вектору  $\mathbf{r}$ :  $R(r)\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_i - 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}$ .

Классический метод МК отличается относительно простой реализацией, большой скоростью расчётов и отсутствием ряда технических проблем, характерных для квантовых методов. Тем не менее, он принципиально не точен при описании микроскопических систем, которые по своей природе имеют квантовый характер. В частности, для магнитных моделей классический подход формально применим только в пределе  $S \rightarrow \infty$ . Кроме того, в классическом методе МК невозможно получить состояния с щелью в спектре возбуждений. Например, два узла со спином  $S = 1/2$  в квантовой модели Гайзенберга  $\hat{H} = J\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2$  с антиферромагнитным обменным параметром  $J > 0$  образуют димер с синглетным основным состоянием, которое имеет энергию  $-3/4J$ . Для перехода на любое из трёх возбуждённых состояний с энергией  $1/4J$  системе необходимо передать системе энергию  $\Delta E = J$ . В классическом случае спиновые моменты могут поворачиваться на малые углы, поэтому любое сколь угодно малое возмущение переводит систему в возбуждённое состояние. Таким

образом, классический подход не может описать димеризованные системы (как и некоторые другие) даже качественно.

Ещё одной характерной особенностью классического метода МК для модели Гейзенберга является поведение удельной теплоёмкости при низких температурах. Она должна стремиться к нулю при  $T \rightarrow 0$  вследствие третьего закона термодинамики. Однако расчёты классическим методом Монте-Карло приводят к следующему результату:

$$C(T \rightarrow 0)/N \rightarrow k_B, \quad (1.32)$$

где  $N$  – число спиновых моментов в системе [64]. Такой эффект возникает из-за того, что при низких температурах в классическом режиме спиновые волны вносят вклад в двух направлениях, перпендикулярных тому, вдоль которого упорядочиваются спиновые моменты. Каждая степень свободы даёт дополнительное слагаемое  $k_B T/2$  в выражение для внутренней энергии и, соответственно,  $k_B/2$  для теплоёмкости. В трёхмерном случае таких вкладов два, что и даёт в сумме вклад  $k_B$  для каждого спина системы. В квантовом методе Монте-Карло подобного нефизического поведения не возникает,  $C(T) \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

### 1.2.3 Квантовый метод Монте-Карло для модели Гейзенберга

Квантовая физика позволяет описывать свойства систем, которые принципиально невозможно получить в классической физике – от сверхпроводимости до обменных взаимодействий в магнетиках. Квантовые подходы в методе МК направлены на учёт квантовых особенностей системы. Однако, они весьма узкоспециализированы: для различных задач разработаны свои методы решения в рамках метода МК. Например, метод МК интегралов по траекториям хорошо описывает атомы с достаточно большими массами при не очень низких температурах, однако он плохо подходит для описания свойств основного состояния. Несколько методов (вариационный МК, проекционный МК и подход функций Грина в методе МК) применяются для изучения свойств систем многих тел при нулевой температуре [64].

В квантовом случае формулы статистической физики нуждаются в переформулировке. Среднее от наблюдаемой величины  $A$  определяется следующим образом:

$$\langle \hat{A} \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \left( e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{A} \right) = Z^{-1} \sum_n \langle n | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{A} | n \rangle, \quad (1.33)$$

где статсумма  $Z$  имеет вид:

$$Z = \text{Tr} \left( e^{-\hat{H}/k_B T} \right) = \sum_n \langle n | e^{-\hat{H}/k_B T} | n \rangle. \quad (1.34)$$

В формулы (1.33) и (1.34) подставляется гамильтониан, который (в общем случае) имеет недиагональные элементы. Диагонализация матрицы гамильтониана позволила бы относительно легко вычислить след матрицы для этих формул (если найдены собственные состояния  $|m\rangle$ , то  $e^{-\hat{H}} |m\rangle = e^{-E_m} |m\rangle$ ), однако нахождение собственных векторов и собственных энергий гамильтониана – это отдельная сложная задача. Потому существуют различные способы нахождения следа матрицы в формулах (1.33) и (1.34) без диагонализации гамильтониана, такие как упомянутый выше метод вычисления интегралов по траекториям. Однако, это приводит к появлению вычислительных погрешностей при моделировании системы (например, ошибки Троттера в методе вычисления интегралов по траекториям [68]).

В случае спиновых систем существует несколько реализаций квантового метода МК. Метод Ванга-Ландау [69] основывается на разложении статсуммы по степеням  $1/k_B T$  и случайном блуждании в пространстве функций разложения. В методе Хандскомба [70] обход МК осуществляется в пространстве перестановок операторов вместо пространства состояний. Здесь подробнее будет рассмотрен метод, используемый в данной работе – стохастическое разложение в ряд (Stochastic Series Expansion, SSE) со способом обновления направленных петель (directed loops) для квантовой модели Гайзенберга. В рамках такого подхода удаётся избежать систематических ошибок, характерных, например, для метода вычисления интегралов по траекториям [71].

Модель Гайзенберга в квантовом случае формулируется через гамильтониан:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j - h \sum_i \hat{S}_i^z \\ &= - \sum_{i>j} J_{ij} \left( \frac{1}{2} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+) + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right) - h \sum_i \hat{S}_i^z, \end{aligned} \quad (1.35)$$

где  $\hat{S}_i^-$  ( $\hat{S}_i^+$ ) – оператор понижения (повышения) спина,  $h$  – величина магнитного поля. Гамильтониан Гайзенберга (1.35) имеет как диагональные ( $\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$ ,  $\hat{S}_i^z$ ), так и недиагональные ( $\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+$ ) элементы.

В методе SSE статистическая сумма  $Z$  раскладывается в ряд по степеням  $\beta = 1/k_b T$ :

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \alpha | \hat{H}^n | \alpha \rangle. \quad (1.36)$$

Для модели Гейзенберга антиферромагнетика со спином  $S = 1/2$  используется стандартный базис:

$$|\alpha\rangle = |S_1^z, S_2^z, \dots, S_N^z\rangle. \quad (1.37)$$

Для простоты тут будет описан случай, когда в системе равны все обменные интегралы:  $J_{ij} = J$ . Тогда гамильтониан (1.35) можно представить в виде суммы:

$$\hat{H} = -J \sum_{b=1}^{N_b} \hat{H}_b, \quad (1.38)$$

где  $b$  обозначает пару узлов ( $i(b), j(b)$ ), а  $N_b$  – количество связей в решётке. Каждый оператор  $\hat{H}_b$  разделяется на диагональную и недиагональную части:

$$\begin{aligned} \hat{H}_b &= \hat{H}_{1,b} - \hat{H}_{2,b} \\ \hat{H}_{1,b} &= C - \hat{S}_{i(b)}^z \hat{S}_{j(b)}^z + h_b (\hat{S}_{i(b)}^z + \hat{S}_{j(b)}^z), \\ \hat{H}_{2,b} &= \frac{1}{2} \left( \hat{S}_{i(b)}^+ \hat{S}_{j(b)}^- + \hat{S}_{i(b)}^- \hat{S}_{j(b)}^+ \right), \end{aligned} \quad (1.39)$$

где  $h_b = \frac{h}{2dJ}$ , а  $C$  – константа, необходимая для того, чтобы все матричные элементы  $\hat{H}_{1,b}$  были неотрицательными (поскольку в статсумме (1.36) они по физическому смыслу являются вероятностями). Для нефрустрированных систем всегда можно подобрать константу  $C$ , удовлетворяющую такому условию [72] (случай фрустрированных систем будет отдельно упомянут ниже).

Степени  $\hat{H}$  из формулы (1.36) могут быть выражены как сумма произведений операторов  $\hat{H}_{1,b}$  и  $\hat{H}_{2,b}$  из (1.39), тогда статсумма (1.36) запишется следующим образом:

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{S_n} \frac{(-1)^{n_2} \gamma^n}{n!} \langle \alpha | \prod_{i=1}^n H_{a_n, b_n} | \alpha \rangle, \quad (1.40)$$

где  $\gamma \equiv J\beta$ ,  $S_n = [a_1, b_1], [a_2, b_2], \dots, [a_n, b_n]$  – последовательность индексов операторов ( $a_i$  принимает значения 1 для диагональных или 2 для недиагональных операторов,  $b_i$  нумерует связи),  $n_2$  – количество  $[2, b]$  элементов в  $S_n$ .

Для ускорения расчётов методом МК можно ограничить произведение в (1.40) числом  $M < n$ . Вместо отсутствующих множителей в произведение вставляются  $M - n$  единичных операторов  $\hat{H}_{0,0} \equiv 1$ . Тогда статсумма принимает вид:

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{S_M} \frac{\beta^{n'} (M - n')!}{M!} \langle \alpha | \prod_{i=1}^M H_{a_i, b_i} | \alpha \rangle, \quad (1.41)$$

где  $n'$  – число операторов  $[a_i, b_i] \neq [0, 0]$ .

Симуляцию можно начать с некоторого случайного состояния  $|\alpha\rangle$  и строки операторов  $[0_1, 0_1], \dots, [0_M, 0_M]$ . Дальнейший обход по конфигурационному пространству может осуществляться различными видами обновлений.

Идея метода обхода конфигурационного пространства под названием «направленных петель» заключается в том, что алгоритм задания направлений в конфигурационном пространстве минимизирует количество возвратов назад при обходе. Как было показано в работе [71], подобные возвращения полностью исключаются в широком диапазоне параметров  $XXZ$  модели в магнитном поле, а вне пределов этого диапазона зачастую оказываются редкими (вероятность возвращения порядка нескольких процентов). Условие детального баланса в случае «направленных петель» строится так, что вероятности прямых и обратных процессов оказываются не равны, тем самым обеспечивая «направленность» движения в конфигурационном пространстве. Алгоритм направленных петель зачастую оказывается более эффективным, чем другие методы обновлений (такие как worm algorithm или operator-loop update).

Несмотря на существование различных алгоритмов для квантового МК, развитие методов всё ещё активно продолжается. Одно из важных направлений – это поиск решения *проблемы знака* (sign problem). Формально статсумму можно представить как сумму конфигурационных весов Больцмана  $Z = \sum_c \omega_c$ . В классическом случае (1.22) веса  $\omega_c = \exp(-\beta H(x_c))$  всегда положительны. В квантовом случае прямое вычисление статсуммы (1.34) затруднено, потому применяются различные методы по её преобразованию, один из которых (SSE) был рассмотрен выше. При этом оказывается, что  $\omega_c$  теперь не всегда положительны для фермионных систем. Это приводит к взаимной компенсации вкладов в статсумму, поэтому знаменатель в средних значениях наблюдаемых (1.33)

становится малым, что приводит к экспоненциально большим статистическим ошибкам [73].

В ряде случаев удаётся избежать проблемы знака за счёт различных алгоритмических решений. В методе SSE это обеспечивает подбор константы  $C$  в уравнении (1.39). Однако во фрустрированных системах не удаётся полностью исключить возможность появления отрицательных весов. Это накладывает серьёзное ограничение квантовых методов для исследования широкого класса магнетиков. Классические методы МК не испытывают подобных проблем и потому широко используются для исследования фрустрированных систем. В свою очередь, квантовые методы МК позволяют корректно описывать квантовые явления, которые не могут быть воспроизведены в рамках классических моделей.

### 1.3 Метод точной диагонализации электронного гамильтониана

Метод точной диагонализации является прямым решением стационарного уравнения Шрёдингера, который позволяет получить точные значения собственных значений и собственных состояний в рамках заданной модели. Метод опирается на явное представление оператора в конечномерном базисе и позволяет вычислять как основное, так и возбуждённые состояния, а также связанные с ними наблюдаемые величины. Основным ограничением метода является быстрый рост размерности гильбертова пространства  $D$  при увеличении числа степеней свободы  $D \sim K^N$ , где  $K$  – число локальных состояний,  $N$  – число узлов. Например, для модели Хаббарда  $K = 4$  (ноль электронов на узле, два электрона, один электрон со спином вверх или один электрон со спином вниз), и без учёта симметрий размеры доступных кластеров для точной диагонализации обычно не превышают  $N = 16$  [74].

В работе использована реализация метода точной диагонализации, основанная на стандартных процедурах линейной алгебры LAPACK [75]. Программа находит собственные векторы и энергии для гамильтониана модели Хаббарда, в который могут быть включены: кулоновское и внутриатомное обменное взаимодействие Хунда, кинетическая энергия перескоков между узлами, кристаллическое поле на узле, спин-орбитальное взаимодействие, эффект Яна-Теллера (с помощью операторов орбитального момента) и магнитное поле.

В программе точной диагонализации в матричном виде задаются одно-электронные операторы орбитального и спинового момента, кристаллического поля и другие. Переход в многоэлектронный базис задаётся следующим образом. Базисный набор функций формируется из конфигураций  $\{C_i\}$ , в которых электроны занимают различные спин-орбитали. Волновую функцию конкретной конфигурации можно определить через операторы вторичного квантования:

$$\Psi_{C_i} = \prod_{k=\{C_i\}}^{N_e} a_k^\dagger |0\rangle, \quad (1.42)$$

где произведение берётся в фиксированном порядке занятых спин-орбиталей,  $|0\rangle$  – состояние вакуума,  $N_e$  – количество электронов. Например, в случае двух электронов и четырёх спин-орбиталей (орбиталям присваиваются номера 1 и 2, направление спина обозначается стрелками  $\uparrow$  и  $\downarrow$ ) базис состоит из  $N = 4!/(2!2!) = 6$  волновых функций, которые определяются через (1.42) как:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= a_{1\downarrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \Psi_2 &= a_{2\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \Psi_3 &= a_{2\uparrow}^\dagger a_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \Psi_4 &= a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \Psi_5 &= a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, \\ \Psi_6 &= a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle. \end{aligned} \quad (1.43)$$

В качестве примера будет показано определение оператора кинетической энергии:

$$\hat{H}_{kin} = \sum_{ij} t_{ij} a_i^\dagger a_j, \quad (1.44)$$

где  $t_{ij}$  – элементы матрицы перескоков,  $a_i^\dagger$  – оператор создания,  $a_j$  – оператор уничтожения,  $i, j$  нумеруют спин-орбитали.

При действии оператора  $a_j$  на волновую функцию  $\Psi_{C_i}$  получится ноль, если на узле  $j$  в конфигурации  $\Psi_{C_i}$  нет электрона. Аналогично будет получен ноль из-за оператора  $a_i^\dagger$ , если на узле  $i$  уже есть электрон. В ином случае, как видно из уравнения (1.42), в определении  $\Psi_{C_i}$  присутствует оператор  $a_j^\dagger$ , который может быть скомбинирован с оператором  $a_j$  из оператора кинетической энергии (1.44) путём перестановок. Для этого оператор  $a_j^\dagger$  в выражении:

$$a_j \Psi_{C_i} = a_j (a_{k_1}^\dagger, a_{k_2}^\dagger, \dots, a_j^\dagger, \dots, a_{k_{N_e}}^\dagger |0\rangle) \quad (1.45)$$

необходимо сдвинуть налево. Далее необходимо применить известное соотношение фермионных операторов:

$$[a_l^\dagger, a_m^\dagger]_+ = a_l^\dagger a_m^\dagger + a_m^\dagger a_l^\dagger = 0, \quad (1.46)$$

откуда  $a_l^\dagger a_m^\dagger = -a_m^\dagger a_l^\dagger$ . Таким образом, при изменении порядка операторов  $a_l^\dagger$  и  $a_m^\dagger$  должно поменяться знак выражения. После  $N_j$  перестановок (где  $N_j$  – число операторов  $a_k^\dagger$  слева от  $a_j^\dagger$ ):

$$a_j \Psi_{C_i} = (-1)^{N_j} a_j a_j^\dagger (a_{k_1}^\dagger, a_{k_2}^\dagger, \dots, a_{k_{N_e-1}}^\dagger |0\rangle) = (-1)^{N_j} (a_{k_1}^\dagger, a_{k_2}^\dagger, \dots, a_{k_{N_e-1}}^\dagger |0\rangle). \quad (1.47)$$

Всё ещё остаётся незадействованным оператор  $a_i^\dagger$  из определения (1.44). Этот оператор необходимо путём перестановок поставить справа, что даёт коэффициент  $(-1)^{N_i}$  аналогично рассуждениям выше. Таким образом, итоговое действие одного слагаемого суммы в операторе кинетической энергии (1.44) действует на состояние  $\Psi_{C_i}$  таким образом:

$$t_{ij} a_i^\dagger a_j \Psi_{C_i} = (-1)^{N_i + N_j} t_{ij} \Psi_{C_f}, \quad (1.48)$$

где  $C_f$  – финальная конфигурация. Подобным образом можно задать любые одноэлектронные операторы в многоэлектронной задаче. Итоговый гамильтониан, заданный матричными элементами многоэлектронных операторов, решается методом точной диагонализации, тем самым позволяя получить точное (в математическом смысле) решение для небольших систем, таких как ян-теллеровский кластер.

## 2 Моделирование магнитных свойств квазиодномерной холдейновской системы $Gd_2BaNiO_5$

Одномерными магнетиками называют класс магнитных систем, в которых существуют обменные взаимодействия только вдоль одного пространственного направления. Магнитные ионы в таком случае образуют цепочки магнитных моментов, которые не взаимодействуют между собой. В реальных трёхмерных системах могут образовываться выделенные направления, вдоль которых взаимодействие магнитных ионов велико. Если связь внутри цепочек, образованных такими взаимодействиями, гораздо сильнее взаимодействий между цепочками, то такая система может считаться квазиодномерной.

В квазиодномерных системах резко возрастает роль квантовых и тепловых флуктуаций. Согласно теореме Мермина-Вагнера [76], в идеальной одномерной (и двумерной) бесконечной магнитной системе, описываемой моделью Гайзенберга, невозможно появление магнитного упорядочения при ненулевой температуре. В реальных системах упорядочение может возникнуть за счёт наличия межцепочечных взаимодействий, анизотропии, конечности системы и других факторов.

Одномерные спиновые системы в ряде частных случаев допускают аналитические решения, что делает их удобным объектом для теоретического изучения. В частности, для  $S = 1/2$  и для взаимодействия только между ближайшими соседями в модель Гайзенберга была найдена точная волновая функция основного состояния и спектр возбуждений с помощью анзаца Бете [4]. Данное состояние является безщелевым, то есть, даже небольшие возмущения могут перевести систему в возбужденное состояние. Однако учёт взаимодействий не только между ближайшими соседями внутри цепочки, анизотропии, взаимодействия с решёткой могут приводить систему в другие состояния. Например, возможно получение состояния спиновой жидкости за счёт взаимодействий между следующими за ближайшими соседями [77]. Взаимодействие с решёткой может привести к спин-пайерлсовскому переходу с образованием димеров в цепочке  $S = 1/2$ . Такое состояние будет иметь щель в спектре магнитных возбуждений [1; 2].

Свойства одномерных цепочек зависят также от величины спина  $S$ . В 1983 году Холдейн доказал, что цепочка целочисленных спинов в модели Гайзенберга

с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ближайшими соседями имеет щель в спектре магнитных возбуждений [3]. В этом случае даже при нулевой температуре система находится в немагнитном состоянии с нулевым локальным моментом. Спектр таких спиновых цепочек целочисленных спинов, называемых *холдейновскими*, качественно отличается от бесщелевого энергетического спектра цепочек полуцелых спинов. При этом в холдейновских цепочках не происходит никаких структурных искажений, как в случае спин-пайерлсовского перехода.

Не каждый материал, в структуре которого присутствуют цепочки целочисленных спинов, будет проявлять поведение, предсказанное Холдейном. Межцепочечные взаимодействия должны быть слабее примерно на два порядка, чем сила обменного взаимодействия внутри цепочек, для сохранения холдейновской фазы. Кроме того, она может быть нарушена магнитной анизотропией и биквадратичными спиновыми взаимодействиями [78].

С точки зрения практического применения системы с холдейновскими цепочками могут быть полезны для квантовых вычислений и спинтроники, хотя это остаётся предметом обсуждений. Большой интерес вызывают краевые состояния холдейновских цепочек, которые описываются квазичастицами со спином  $S = 1/2$ . Благодаря тому, что холдейновская фаза является топологически защищённой и имеет большую щель, такие краевые состояния могут быть устойчивы к внешним воздействиям. Обсуждается их применение в качестве кубитов в квантовых вычислениях [79; 80].

Довольно скоро после теоретического предсказания Холдейна были найдены первые соединения с холдейновской фазой. К их числу относятся органические соединения, в которых цепочки из ионов переходных металлов с целочисленными спинами пространственно разделены немагнитными органическими молекулами, что подавляет межцепочечные взаимодействия. Первым таким соединением, для которого в 1987 году было доказано основное состояние с холдейновской щелью, стал материал  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ , в котором параметр обменного взаимодействия (определяющий величину щели) составляет около 50 К [13]. Годом ранее была обнаружена холдейновская фаза в неорганическом соединении  $\text{CsNiCl}_3$ , однако величина параметра обменного взаимодействия в нём составляет всего лишь 17 К [12]. Довольно большой прорыв в вопросе холдейновских соединений с большим обменным взаимодействием (и, соответственно, величиной щели) был совершён в 1993 году [81], когда было

доказано наличие холдейновской фазы в  $Y_2BaNiO_5$ . В этом соединении между ионами никеля со спином  $S = 1$  существует большое (по разным оценкам, 285 К [81] или 240 К [82]) взаимодействие внутри цепочек, которое не подавляется другими взаимодействиями. Обнаружение щели было сделано косвенными методами – по виду магнитной восприимчивости (которая при низких температурах пропорциональна  $e^{-\Delta/k_B T}$ , что характерно для системы с щелевым спектром возбуждения) и по наличию пиков в спектре нейтронного поглощения [81].

Замена иона иттрия в  $Y_2BaNiO_5$  на ионы редкоземельных металлов  $R^{3+}$  приводит к появлению магнитного порядка, сосуществующего с немагнитным состоянием цепочек спинов  $S = 1$  с холдейновской щелью [83; 84]. Качественное моделирование соединений  $R_2BaNiO_5$  с двумя взаимодействующими подсистемами ионов  $R$  и ионов Ni было проведено с помощью квантового метода Монте-Карло (МК) в работе [38]. В ней структура  $R_2BaNiO_5$  была смоделирована на решётке, в которой по одной оси располагаются только ионы Ni со спином  $S = 1$ , связанные обменным интегралом  $J$ , а по другой оси между никелевыми цепочками располагаются ионы  $R$  ( $S = 1/2$ ) с обменным интегралом  $J_c$ .

В данной главе рассматривается соединение  $Gd_2BaNiO_5$ , имеющее аналогичную  $Y_2BaNiO_5$  кристаллическую структуру. Особенностью магнитной структуры  $Gd_2BaNiO_5$  относительно  $Y_2BaNiO_5$  является наличие подсистемы спиновых моментов Gd, которая при низких температурах образует антиферромагнитный порядок. Взаимодействие магнитоупорядоченной подсистемы с холдейновскими цепочками до сих пор остаётся недостаточно исследованным. В данной работе построена спиновая модель на реальной магнитной решётке  $Gd_2BaNiO_5$ , состоящей из спиновых моментов ионов Gd и Ni. Параметры обменных взаимодействий определяются из первопринципных расчётов, и на их основе строятся термодинамические характеристики системы с помощью метода МК для сравнения с экспериментальными данными.

Результаты этой главы опубликованы в работе [A1].

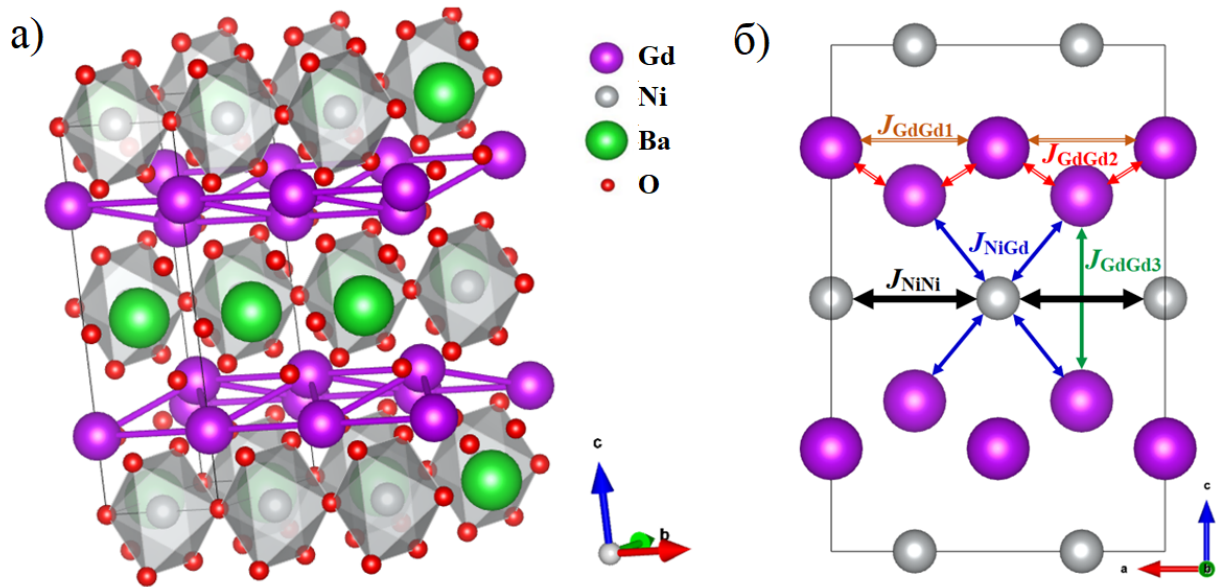


Рисунок 2.1 — а) Кристаллическая структура  $Gd_2BaNiO_5$ . б) Пути обменного взаимодействия в  $Gd_2BaNiO_5$

## 2.1 Кристаллическая структура и экспериментальные свойства $Gd_2BaNiO_5$

Основная особенность кристаллической структуры  $Gd_2BaNiO_5$  – расположенные вдоль оси  $a$  цепочки октаэдров  $NiO_6$ , соединённые по вершине. Ионы  $Ni^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^8$  обладают спиновым моментом  $S = 1$ , потому цепочки Ni могут потенциально быть в холдейновской фазе. Цепочки разделены ионами  $Ba^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  (Рисунок 2.1а). Ионы Gd образуют неидеальную треугольную решётку в плоскости  $ab$  с небольшими смещениями ионов Gd по оси  $c$ . Длина двух сторон треугольников совпадает (3.65 Å), третья сторона немного длиннее (3.79 Å).  $Gd_2BaNiO_5$  обладает орторомбической симметрией (пространственная группа  $Immm$  с параметрами кристаллической решётки  $a = 3.7872$  Å,  $b = 5.8388$  Å и  $c = 11.498$  Å) [85].

В отличие от ионов иттрия в  $Y_2BaNiO_5$ , ионы  $Gd^{3+}$  (конфигурация  $4f^7$ ) имеют ненулевой магнитный момент. Экспериментально было установлено, что  $Gd_2BaNiO_5$  имеет антиферромагнитное упорядочение вплоть до температуры  $T_N = 55$  К. Также соединение испытывает спин-переориентационный переход при  $T_{SR} = 24$  К [18; 37] (Рисунок 2.2а). В работе [37] из высокотемпературной магнитной восприимчивости с помощью разложения свободной энергии были

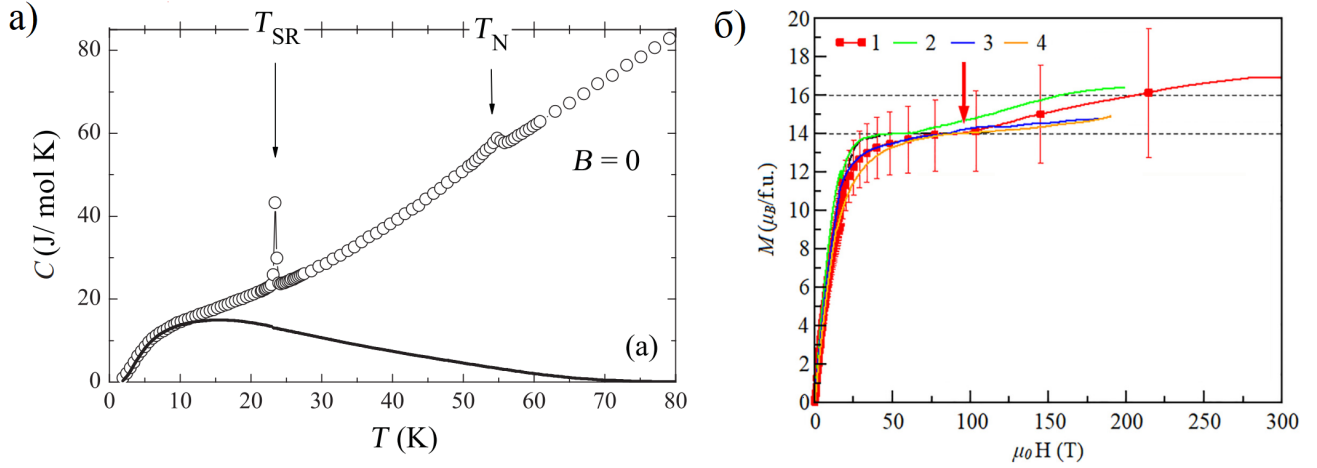


Рисунок 2.2 — а) Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $C(T)$  соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ , измеренная в нулевом поле.  $T_N$  — температура Нееля,  $T_{SR}$  — температура спин-переориентационного перехода.  $C$  с изменениями взято из работы [18]. б) Зависимость намагниченности  $M(H)$  при  $T = 5$  К в сверхсильных магнитных полях для четырёх проведённых измерений соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . Красная стрелка указывает на гипотетическое значение поля, при котором закрывается холдейновская щель.  $C$  с изменениями взято из работы [17]

получены оценки двух параметров обменного взаимодействия  $J_{\text{GdNi}} = 3$  К и  $J_{\text{GdGd}} = 0.6$  К в работе [37].

Экспериментальное исследование холдейновской щели в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  требует сильных магнитных полей. Известно, что для изолированной  $S = 1$  цепочки щель  $\Delta \approx 0.41J$  [86]. Если обменное взаимодействие имеет значение порядка 250 К (что сопоставимо с известными данными по  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ ) щель составит  $\Delta \approx 100$  К и для её преодоления потребуется поле  $H_{C1} = \Delta/g\mu_B \approx 75$  Тл (для  $g = 2$ ). На установке МК-1 был проведён эксперимент [17] по измерению намагниченности в сверхсильных (вплоть до 300 Тл) магнитных полях (Рисунок 2.2б). На эксперименте было установлено, что сначала происходит быстрый рост намагниченности и выход на плато с величиной намагниченности  $14 \mu_B$  на одну формульную единицу, что соответствует полному намагничиванию подсистемы ионов Gd. При полях порядка  $90(\pm 20)$  Тл намагниченность вновь испытывает рост, что может быть связано с преодолением холдейновской щели и намагничиванием ионов Ni. Однако, экспериментальные данные имеют большие погрешности, которые на текущем уровне развития этой методики невозможно преодолеть. Поэтому является важным теоретическое моделирование свойств системы для интерпретации экспериментальных результатов.

Неясным остаётся вопрос, есть ли выход на полное насыщение Ni подсистемы в полях  $\sim 300$  Тл.

Кроме того, экспериментально оказалось невозможным установить величину параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{NiNi}}$  между ближайшими ионами Ni. Для  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$   $J_{\text{NiNi}}$  был извлечён из неупругого рассеяния нейтронов [82] и по положению широкого максимума в зависимости магнитной восприимчивости от температуры [81]. Оба этих способа неприменимы для  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ : большое сечение рассеяния нейтронов исключает возможность исследования методом неупругого рассеяния нейтронов, а в кривой магнитной восприимчивости не наблюдается пика [17].

Таким образом, описание экспериментальных свойств соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  требует теоретической интерпретации. Первопринципные расчёты позволят получить значение  $J_{\text{NiNi}}$ , а также других величин параметров обменных взаимодействий в системе. На основе этих данных можно провести моделирование свойств соединения с помощью метода Монте-Карло. Результаты моделирования намагничённости могут быть применены для анализа эксперимента в сверхсильных магнитных полях.

## 2.2 Расчёты методом функционала плотности

Расчёты электронной структуры  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  были проведены в рамках теории функционала плотности (ТФП) в приближении обобщённого градиента (GGA) с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE [87] с помощью программного пакета VASP [88]. В расчётах энергия обрезания плоских волн была взята равной 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с разбиением по  $k$ -сетке  $8 \times 8 \times 8$ . Корреляционные эффекты в  $d$  оболочке атомов Ni и  $f$  оболочке атомов Gd были учтены в рамках статического среднего поля в приближении DFT+ $U$  [57]. Значения одноузельного кулоновского отталкивания  $U$  и внутриатомного обменного взаимодействия Хунда  $J_{\text{H}}$  входят в метод расчёта [57] в виде разницы  $U^{\text{eff}} = U - J_{\text{H}}$ . Значения  $U^{\text{eff}}$  для гадолиния и никеля были взяты соответственно 8 эВ [89] и 6.1 эВ [90]. Итерации осуществлялись до сходимости по энергии  $10^{-7}$  эВ.

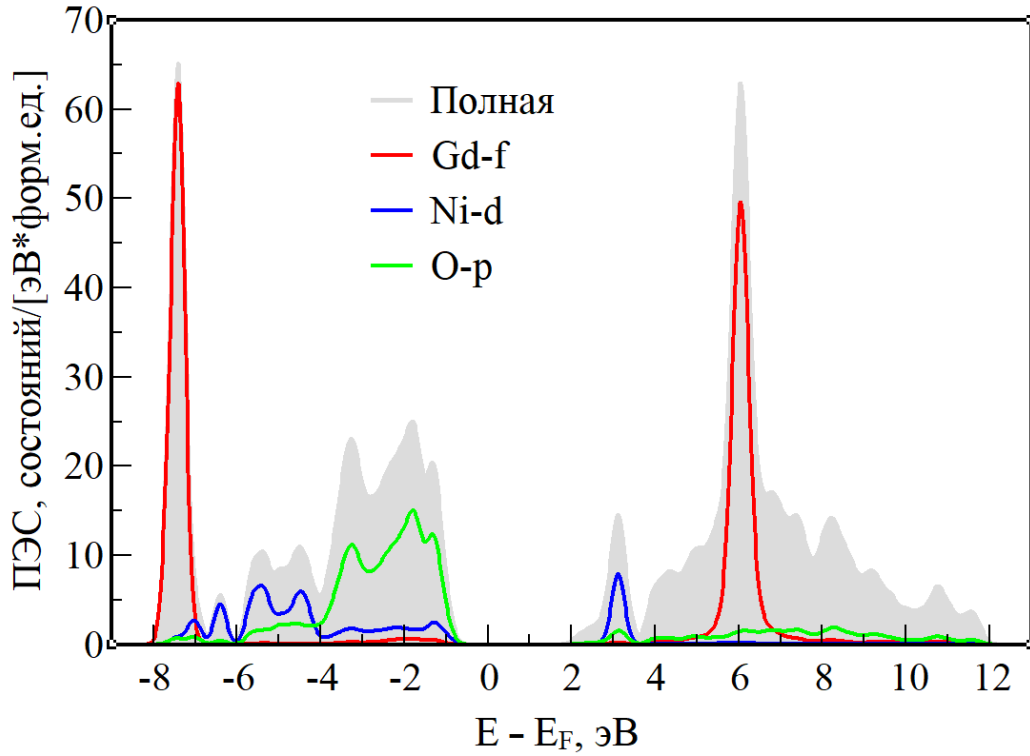


Рисунок 2.3 — Полная и парциальная плотность электронных состояний (ПЭС)  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  для спина вверх, полученная в  $\text{GGA}+U$  расчёте. Плотности состояний для противоположных направлений спина полностью совпадают. Уровень Ферми установлен в нуле

Полученная в результате  $\text{GGA}+U$  расчётов плотность электронных состояний (ПЭС)  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  представлена на Рисунке 2.3. Соединение является изолятором с шириной щели примерно 2.5 эВ.  $4f$  состояния Gd хорошо локализованы, поэтому они образуют явные узкие пики на 7.5 эВ ниже и 6 эВ выше уровня Ферми. Широкая зона ниже уровня Ферми образована преимущественно  $p$  состояниями кислорода, которые гибридизируются с  $d$  состояниями никеля. Небольшой пик выше Ферми составлен преимущественно из Ni- $d$  состояний, что позволяет классифицировать  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  как изолятор с переносом заряда [56]. В одноэлектронном подходе (которым является ТФП) невозможно образование многоэлектронных связанных состояний навряде спин-синглетного состояния с холдейновской щелью, поэтому для магнитных моментов ионов Ni в этом расчёте задано антиферромагнитное упорядочение. Расчёты ТФП позволяют получить параметры обменного взаимодействия для моделирования с помощью квантового метода МК, которое учитывает многоэлектронные эффекты и воспроизводит состояние с холдейновской щелью.

Для расчёта параметров обменного взаимодействия в  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  была взята модель Гайзенберга в следующей форме:

$$H = \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j, \quad (2.1)$$

где  $i$  и  $j$  нумеруют узлы решётки. Было определено пять путей обменного взаимодействия (Рисунок 2.1б).  $J_{\text{NiNi}}$  определяет взаимодействие внутри цепочек ионов Ni между ближайшими соседями.  $J_{\text{GdGd1}}$  и  $J_{\text{GdGd2}}$  – два обменных интеграла, описывающие взаимодействие внутри треугольных решёток Gd, различие между ними обусловлено разными длинами сторон треугольников этой подрешётки.  $J_{\text{GdGd3}}$  связывает ближайшие треугольные решётки Gd вдоль оси  $c$ . Две магнитные подсистемы Ni и Gd связываются друг с другом через параметр обменного взаимодействия  $J_{\text{NiGd}}$ .

Расчёт параметров обменных взаимодействий в модели (2.1) производился методом четырёх конфигураций [91]. Были получены значения  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К,  $J_{\text{NiGd}} = 4.2$  К,  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К. Значение  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К хорошо согласуется с данными для  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  (240 К [82] и 285 К [81]). Значения  $J_{\text{NiGd}} = 4.2$  К и параметров обменных взаимодействий Gd подсистемы сопоставимы с оценками из работы [37]  $J_{\text{GdNi}} = 3$  К и  $J_{\text{GdGd}} = 0.6$  К. Обменное взаимодействие внутри цепочек Ni является преобладающим, поэтому  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  можно назвать (квази)одномерным соединением с цепочками из целых спинов  $S = 1$ , однако достаточно большое взаимодействие между ионами Ni и Gd потенциально может разрушить холдейновскую фазу. Все взаимодействия являются антиферромагнитными, причём, как можно заметить из Рисунка 2.1б, в системе много треугольных мотивов, что означает наличие фрустраций. Это может быть особенно важно для Gd подсистемы с близкими значениями  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К и  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К в треугольной подрешётке.

### 2.3 Моделирование магнитных свойств $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$

Для моделирования магнитных свойств  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  был использован метод МК. В случае спиновых систем возможно описание системы с помощью классического и квантового подходов. Формально использование классического

метода МК оправдано в пределе  $S \rightarrow \infty$ , когда квантовые флуктуации (пропорциональные  $1/\sqrt{S}$ ) подавляются и пропадает разница между квадратом длины спинового момента в квантовом  $\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1)$  и классическом  $\vec{S}^2 = S^2$  случаях. Соотношение  $(S+1)/S$  между этими величинами называется *квантовым фактором*. Он используется для эффективного учёта квантовых эффектов в классическом МК [92].

Для  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  ни один из двух подходов не является универсальным. Классический метод МК хорошо подходит для описания Gd подсистемы с величиной спина  $S = 7/2$ . Квантовый метод МК вследствие сильных фрустраций (которые приводят к проблеме знака) не может описать этот случай. С другой стороны, немагнитное состояние с холдейновской щелью не может быть получено в классической модели Гайзенберга, поэтому для описания магнитной подсистемы ионов Ni необходимо применять квантовые методы. Таким образом, были сделаны следующие допущения для моделирования методами МК:

1. При малых полях и низких температурах цепочки Ni находятся в холдейновской фазе. Такое состояние цепочек немагнитно, потому предполагается, что цепочки Ni практически не оказывают влияние на Gd подсистему и на магнитные свойства вещества в целом. Для этого случая можно применять классический метод МК, полностью пренебрегая существованием подсистемы ионов Ni.
2. Вблизи полей порядка 80 Тл и выше все магнитные моменты Gd направлены по полю. Это следует из экспериментальных данных (видно выход на насыщение); кроме того, факт выхода намагниченности подсистемы ионов Gd на насыщение можно получить моделированием с помощью классического метода МК. Поскольку сильно фрустрированная (в нулевом поле и при температурах ниже 55 К) подсистема ионов Gd переходит в ферромагнитное состояние, можно предположить, что основной источник фрустраций в системе пропадает и результаты, полученные в квантовом методе МК, не будут искажены проблемой знака. Учёт подсистемы ионов Gd при этом всё ещё важен, поскольку магнитные моменты Gd могут оказывать влияние на подсистему цепочек Ni через обменное взаимодействие Ni-Gd.

Моделирование классическим методом МК было проведено в программном пакете ALPS с использованием алгоритма *spinmc* [93]. Была построена решётка спиновых моментов  $S = 7/2$  с учётом трёх параметров обменных

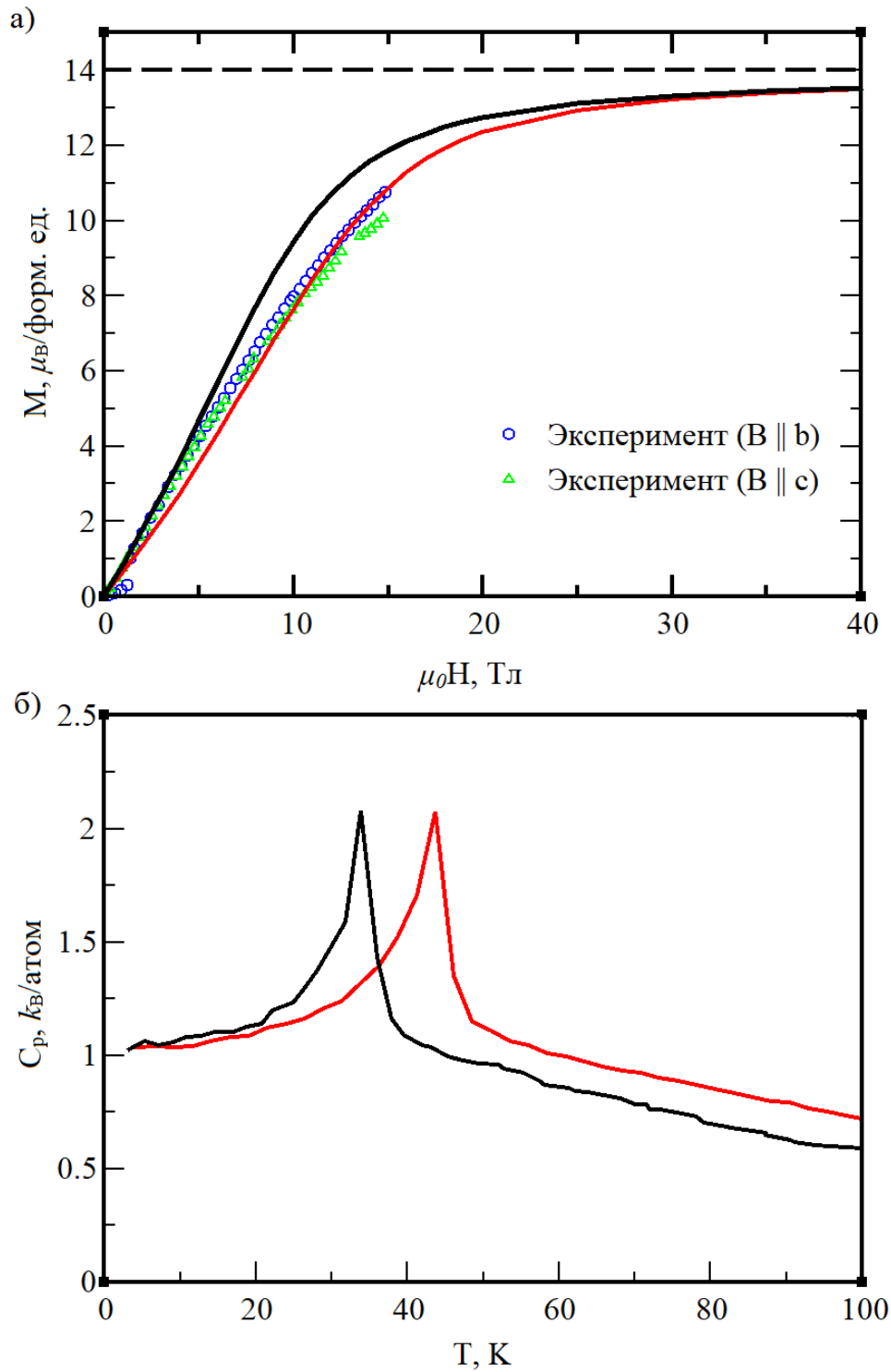


Рисунок 2.4 — Результаты моделирования свойств соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  классическим методом МК: а) Намагниченность подсистемы ионов Gd при  $T = 5$  К в магнитном поле, направленном вдоль оси  $c$  в сравнении с экспериментальными данными. б) Удельная теплоёмкость магнитной подсистемы ионов Gd. Чёрным цветом показаны теоретические данные для значений параметров обменных взаимодействий  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К, красным — для значений  $J_{\text{GdGd1}} = 0.52$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.31$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.73$  К

взаимодействий между гадолиниями  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К. Элементарная ячейка включала в себя два узла, сверхячейка имеет размеры  $20 \times 20 \times 10$  по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Граничные условия периодические. Анизотропия системы, обнаруженная на эксперименте (обуславливающая спин-переориентационный переход при  $T = 24$  К), не была учтена в этой модели. Для сверхсильных магнитных полей, которые представляют наибольший интерес в данной работе, анизотропия незначительна.

Для подсистемы ионов Gd классическим методом МК была рассчитана зависимость намагниченности от магнитного поля для слабых магнитных полей (для температуры  $T = 5$  К, при которой проводился эксперимент) (Рисунок 2.4а). При полях больше 30 Тл намагниченность выходит на насыщение. Также для этой подсистемы была получена зависимость удельной теплоёмкости от температуры (Рисунок 2.4б). На Рисунках 2.4а и 2.4б чёрным показаны данные для исходных значений параметров обменных взаимодействий. Рассчитанная величина  $T_N = 34$  К меньше экспериментальной температуры Нееля. Если принять во внимание квантовый фактор, который эффективно учитывает разницу между классическим и квантовым расчётами магнитных систем, то получится значение  $T_N(S + 1)/S = 44$  К, однако и этот результат меньше, чем экспериментальное значение  $T_N^{\text{exp}} = 55$  К. Увеличение параметров обменных взаимодействий на 30% (то есть,  $J_{\text{GdGd1}} = 0.52$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.31$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.73$  К) позволяет улучшить согласование моделирования с экспериментальными данными по намагничиванию (красный цвет на Рисунке 2.4а). Кроме того, теоретическая температура Нееля  $T_N = 44$  К для красной кривой на Рисунке 2.4б с учётом квантового фактора  $T_N(S + 1)/S = 56$  К практически идеально совпадает с экспериментальным значением 55 К.

Для сильных магнитных полей становится существенным поведение холдейновской цепочки. Если пренебречь наличием в системе ионов Gd с магнитным моментом, то можно получить значения критических полей для намагниченности цепочки, широко известные из литературы [86]. Упомянутое выше первое критическое поле равно  $H_{C1} = 0.41 J_{\text{NiNi}} = 81$  Тл для  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К. Второе критическое поле  $H_{C2}$  соответствует выходу намагниченности цепочки на насыщение:  $H_{C2} = 4 J_{\text{NiNi}} = 792$  Тл.

Для моделирования магнитных свойств  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  в сверхсильных магнитных полях, как обсуждалось выше, использовался квантовый метод МК для получения щели в энергетическом спектре холдейновской цепочки. Для расчёта

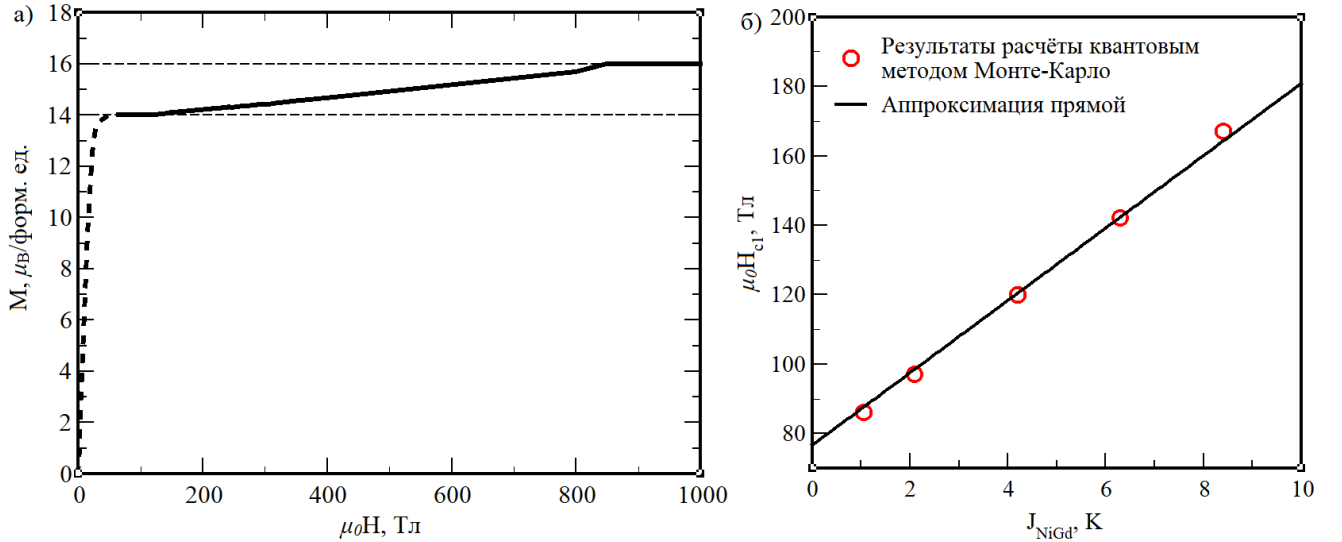


Рисунок 2.5 — Результаты моделирования соединения  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  квантовым методом МК: а) намагниченность системы в сверхсильных магнитных полях. б) Зависимость величины щели (определяемой критическим полем  $H_{C1}$ ) от величины параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{NiGd}}$ . Аппроксимация полученных значений щели сделана по формуле (2.2)

применялся алгоритм *dirloop\_sse* (стохастическое разложение в ряд с алгоритмом обновления направленных петель) программного пакета ALPS [72; 94; 95]. Была построена элементарная ячейка для магнитной системы  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ , состоящая из ионов Ni со спином  $S = 1$  и ионов Gd со спином  $S = 7/2$ . В отличие от работы [38], спиновая решётка была сделана максимально приближенной к реальной кристаллической решётке. Цепочки спинов Ni разделены треугольными решётками из спинов Gd, заданы все пять видов взаимодействий, определённых на Рисунке 2.1б. Для расчёта была задана температура  $T = 5$  К, что соответствует температуре, при которой проводился эксперимент по измерению намагниченности в сверхсильных магнитных полях. Для расчёта использовалась сверхячейка размером  $64 \times 4 \times 4$  по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Вытянутость решётки по оси  $a$  (вдоль которой располагаются цепочки Ni) необходима для того, чтоб размерные эффекты не оказывали существенного влияния на получаемые результаты. Небольшая длина холдейновой цепочки приводит к недооценке величины щели и появлению ступенек намагниченности при полях  $H_{C1} < H < H_{C2}$ , которые должны отсутствовать при  $L \rightarrow \infty$  и не наблюдаются на эксперименте. Длины цепочки в 64 узла оказалось достаточно, чтобы избежать этого эффекта. Размеры в плоскости  $bc$  практически не влияют на

вид кривой намагниченности в области закрытия щели и выше, а дальнейшее увеличение ячейки приводит к значительному росту времени вычислений.

Для первоначального расчёта использовались значения параметров обменных взаимодействий  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К,  $J_{\text{NiGd}} = 4.2$  К (получены в DFT расчёте) и  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К (масштабированные по результатам моделирования классическим методом МК).  $g$  фактор принят равным 2 для обоих видов ионов. Полученная с помощью квантового метода МК намагниченность показана на Рисунке 2.5а. Низкополевая область является недостоверной из-за проблемы знака, поэтому она не будет обсуждаться. Намагниченность в полях до 120 Тл выходит на плато, соответствующее максимальной намагниченности Gd подсистемы, равной  $14\mu_B$  (с учётом двух атомов Gd на формульную единицу). Затем происходит рост намагниченности до  $16\mu_B$ , что соответствует полной намагниченности системы (один ион никеля даёт дополнительные  $2\mu_B$ ). Полное насыщение достигается при полях около 850 Тл.

Таким образом, теоретическое моделирование полной системы даёт значения критических полей  $H_{C1} = 120$  Тл и  $H_{C2} = 850$  Тл. Из этих значений можно сделать несколько выводов. Во-первых, холдейновская фаза продолжает существовать в системе при низких температурах и не нарушается взаимодействием с ионами Gd вне цепочек. Более того,  $H_{C1} = 120$  Тл больше теоретического значения для изолированной цепочки  $H_{C1} = 81$  Тл. Таким образом, взаимодействия цепочек Ni с упорядоченной системой Gd делают холдейновскую фазу более устойчивой в магнитном поле. Во-вторых, в эксперименте в сверхсильных полях до 300 Тл не было достигнуто насыщения магнитной системы (Рисунок 2.2Б). Видимый на графике почти постоянный участок намагниченности вблизи 300 Тл является с точки зрения теоретических расчётов погрешностью эксперимента. Большой разброс экспериментальных значений оставляет возможность для возрастания экспериментальной кривой при полях порядка 300 Тл.

Увеличение значения  $H_{C1}$  относительно значения для изолированных цепочек может объясняться наличием в системе ионов Gd. В полях, близких к  $H_{C1}$ , все магнитные моменты Gd направлены по полю. Каждый ион Ni окружён четырьмя ионами Gd, которые создают эффективное внутреннее среднее поле. Поскольку связь между ионами Ni и Gd антиферромагнитная, это поле будет действовать против внешнего: пока магнитный момент Ni пытается выстроиться по полю, уже направленные по полю магнитные моменты Gd стре-

мятся «повернуть» момент Ni в противоположную от них сторону, то есть, против поля. Как итог, системе Ni оказывается энергетически выгодно оставаться в немагнитном состоянии, пока внешнее поле не перекроет не только значение холдейновской щели, но и дополнительное внутреннее поле.

В рамках модельных расчётов можно проварьировать значение параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{NiGd}}$ , чтобы определить не только качественную, но и количественную зависимость холдейновской подсистемы Ni от эффективного поля Gd. Полученные результаты, показывающие зависимость  $H_{\text{C1}}$  от  $J_{\text{NiGd}}$ , показаны на Рисунке 2.5б. Зависимость почти точно линейная. Она может быть описана простым выражением:

$$H_{\text{C1}}(J_{\text{NiGd}}) = H_{\text{C1}}^0 + H_{\text{eff}} = H_{\text{C1}}^0 + zS_{\text{Gd}}J_{\text{NiGd}}, \quad (2.2)$$

где  $H_{\text{eff}}$  – эффективное поле Gd подсистемы, действующее на Ni холдейновскую цепочку,  $H_{\text{C1}}^0 = 76.5$  Тл – первое критическое поле для изолированной цепочки,  $z = 4$  – координационное число.  $H_{\text{C1}}$  меньше теоретического значения в 81 Тл, вероятно, из-за размерных эффектов. Из этой формулы можно получить значение  $J_{\text{NiGd}} = 1.3$  К, чтобы первое критическое поле соответствовало экспериментальному значению  $H_{\text{C1}}^{\text{exp}} = 90$  Тл.

Необходимо отметить, что расчёт параметров обменного взаимодействия в рамках DFT+ $U$  подхода сильно зависит от величины выбранных параметров, прежде всего от одноузельного кулоновского отталкивания  $U$  [96]. Существует два способа коррекции параметров обменных взаимодействий:

1. Выбирать модельные  $U$  и  $J_{\text{H}}$  таким образом, чтобы рассчитанные в DFT+ $U$  параметры обменных взаимодействий могли достаточно хорошо описать экспериментальные результаты.
2. Использовать полученные в DFT+ $U$  параметры обменных взаимодействий в качестве начального предположения, а затем перемасштабировать их по результатам моделирования для лучшего соответствия эксперименту.

Для данного исследования выбран второй вариант. Наибольшее обменное взаимодействие величиной  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К уже хорошо согласуется с известными оценками для  $\text{Y}_2\text{VaNiO}_5$ , остальные же параметры обменных взаимодействий на два-три порядка меньше. Погрешности расчёта для них более существенны, потому они будут изменены для лучшего соответствия моделированию методами МК. Окончательно набор параметров обменных взаимодействий для описания

магнитной системы  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ :  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К,  $J_{\text{NiGd}} = 1.3$  К (по формуле (2.2) позволяет получить  $H_{\text{C1}} = 90$  Тл, что соответствует эксперименту),  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К (позволяют воспроизвести данные для Gd подсистемы при использовании классического метода МК).

## 2.4 Выводы по главе

С помощью первопринципных расчётов и расчётов методами МК (классическим и квантовым) было промоделировано соединение  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ . Параметры обменных взаимодействий  $J_{\text{NiNi}} = 265$  К,  $J_{\text{NiGd}} = 1.3$  К,  $J_{\text{GdGd1}} = 0.4$  К,  $J_{\text{GdGd2}} = 0.24$  К и  $J_{\text{GdGd3}} = 1.33$  К (Рисунок 2.1б) позволяют воспроизвести результаты эксперимента как в малых магнитных полях (соответствующих намагничиванию Gd подсистемы), так и в сверхсильных магнитных полях. Кроме того, воспроизведена критическая температура магнитного перехода  $T_N = 56$  К (экспериментальное значение  $T_N^{\text{exp}} = 55$  К).

В системе наблюдается основное состояние с холдейновской щелью, которое не разрушается взаимодействием с Gd подсистемой. Наоборот, магнитные моменты ионов Gd создают эффективное поле, которое приводит к дополнительной стабилизации холдейновской фазы в магнитных полях. Это приводит к увеличению значения критического поля  $H_{\text{C1}}$ , соответствующего переходу холдейновской цепочки в состояние с ненулевой немагнитностью. Зависимость  $H_{\text{C1}}$  от величины взаимодействия холдейновской и упорядоченной систем хорошо описывается в рамках метода среднего поля. Второе критическое поле  $H_{\text{C2}}$ , характеризующее момент полного намагничивания холдейновской системы, имеет значение выше 800 Тл. Следовательно, экспериментальные измерения в полях до 300 Тл не достигли точки насыщения холдейновской цепочки.

### 3 Магнитные и структурные свойства полуметаллических ферримагнетиков со структурой четверного перовскита

В 1839 году на Урале был обнаружен минерал с химической формулой  $\text{CaTiO}_3$ , названный «перовскитом» в честь Льва Алексеевича Перовского. Со временем термин распространился на широкое семейство соединений с похожими кристаллическими мотивами. С конца XX века перовскитоподобные оксиды активно изучаются, поскольку они обладают множеством необычных физических свойств, в том числе представляющих практический интерес. Перовскитоподобные оксиды также являются важным объектом теоретической физики твёрдого тела.

Перовскитоподобные оксиды с химической формулой  $\text{ABO}_3$  в идеализированном случае имеют кубическую симметрию. Если в центре элементарной ячейки расположить ион А, тогда в углах ячейки будут находиться ионы В, окружённые октаэдрами из ионов кислорода (Рисунок 3.1а). В реальных соединениях структура может отличаться от идеальной: октаэдры могут быть наклонены относительно кристаллографических осей, они могут растягиваться или сжиматься вдоль одной из осей, В-ион может смещаться из центра октаэдра. Несмотря на схожесть кристаллической структуры, перовскитоподобные оксиды демонстрируют большое разнообразие физических свойств. В соединении  $\text{BiNiO}_3$  наблюдается редкое явление наличия отрицательного коэффициента температурного расширения при температурах 300 – 400 К, который объясняется переходом с переносом заряда  $\text{Bi}_{0.5}^{5+}\text{Bi}_{0.5}^{3+}\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}$  [97].  $\text{PbTi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  имеет отрицательный коэффициент температурного расширения в ещё большем диапазоне  $\sim 300 - 825$  К [98]. В ряде манганитов  $\text{AMnO}_3$  наблюдается колоссальное магнитосопротивление [99]. Большое внимание привлекло открытие явления сверхпроводимости в перовскитоподобных соединениях [100; 101]. Перовскитный оксид  $\text{BiFeO}_3$  является мультиферроиком [102], и помимо этого в нём обнаружен фотогальванический эффект, благодаря чему соединение может найти применение в солнечных батареях [103]. Рассматривается возможность применения перовскитов в качестве материалов для солнечной энергетики [104].

Развитие исследований перовскитов привело к обнаружению более сложных кристаллических структур, включающих в себя более двух различных ионов на узлах А и В. Помимо широко известных двойных перовскитов, в

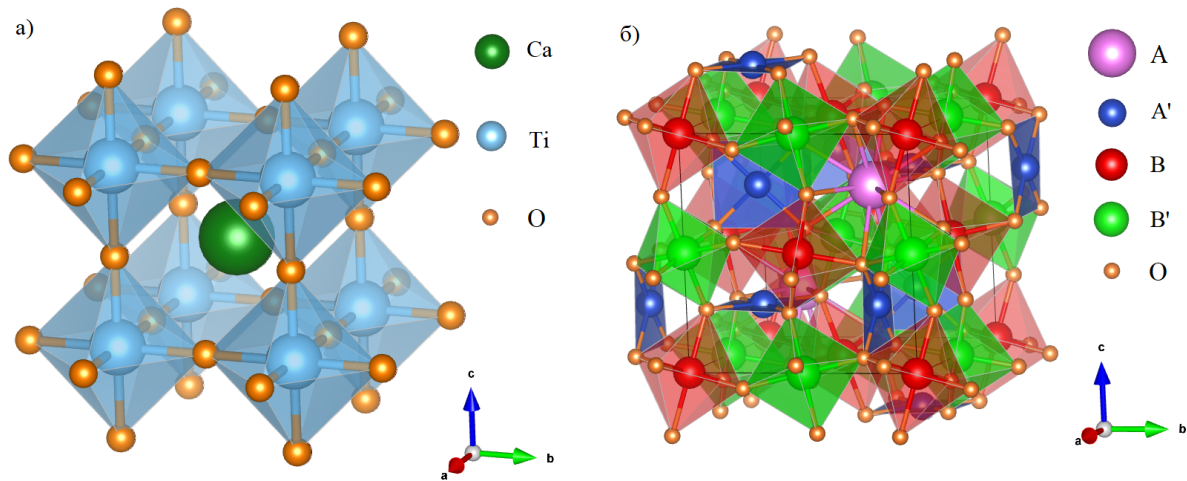


Рисунок 3.1 — Кристаллические структуры а) перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , б) класса четверных перовскитов  $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$

последние годы активно синтезируются более сложные соединения, чья элементарная ячейка может быть представлена как четырёхкратная (по объёму) сверхструктура перовскита. Такие соединения получили название четверных перовскитов (*quadruple perovskites*, термин в русском языке не до конца устоявшийся, возможен также перевод «учетверённые перовскиты») с общей формулой  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ . В случае, когда  $B$ -подрешётка занята двумя различными катионами, формулу записывается в виде  $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ . Кристаллическая структура таких соединений показана на Рисунке 3.1б. Элементарная ячейка четверного перовскита состоит из четырёх элементарных ячеек обычного перовскита, причём одна из них включает в себя  $A$ -ион в центре, а три другие —  $A'$ -ион.  $A$ -катион — это катион металла, расположенный в больших пустотах, которые образованы неидельными икосаэдрами кислорода  $\text{AO}_{12}$ . В узле  $A'$  в центре квадратной плоскости  $A'\text{O}_4$  располагаются ян-теллеровски активные ионы.  $B$  и  $B'$  узлы могут быть заняты одинаковыми или разными ионами переходных металлов, которые располагаются внутри октаэдрических комплексов кислорода  $\text{BO}_6$  и  $\text{B}'\text{O}_6$ . Октаэдры повернуты относительно кристаллографических осей на углы около  $20^\circ$ . Катионы  $A'$ ,  $B$  и  $B'$  могут обладать различными магнитными моментами, тем самым образуя сложную магнитную структуру со множеством неэквивалентных связей.

Аналогично другим разновидностям перовскитоподобных соединений, четверные перовскиты отличаются большим разнообразием физических явлений. Например, группа соединений  $(\text{Ca}/\text{La}/\text{Bi})\text{Cu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  обладает большим магнитосопротивлением в малых полях [105–107].  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  характеризу-

ется аномально большим значением диэлектрической проницаемости, которая слабо зависит от температуры [108]. Кроме того, для этого соединения предсказано наличие пьезоэлектрического эффекта при наличии вакансий меди [22]. Ферромагнетизм с высокими температурами магнитного упорядочения наблюдается в соединениях серии  $RCu_3Mn_4O_{12}$  (где R – редкоземельный металл), в некоторых соединениях этой серии  $T_C$  доходит до 400 К [109; 110]. Кроме того,  $CaCu_3Cr_2Re_2O_{12}$  является ферромагнетиком с температурой Кюри выше комнатной ( $T_C = 360$  К) [21].

В данной работе будут исследованы четверные перовскиты-ферромагнетики с высокими  $T_C$ , описываемые формулой  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, Ce, Dy, La$ ), а также некоторые схожие соединения ( $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  с ионом Ni на узле B, и  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$  с ионом Os на узле B').

Результаты этой главы представлены в работах [A2]–[A5].

### 3.1 Экспериментальные магнитные и транспортные свойства соединений группы $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ . Экспериментальные проявления эффекта рэттлинга в четверных перовскитах

Четверные перовскиты  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $A = Cu, Ag, Na, Ca, Ce, Dy, La$ ) являются магнитоупорядоченными соединениями, температуры Кюри  $T_C$  которых в зависимости от конкретного материала меняется в широком диапазоне 170–710 К [19; 20; 23; 39]. В работе [40] была предложена идея, что температура Кюри зависит от числа  $d$  электронов на ионах Re. Магнитные свойства большинства соединений этой группы схожи, поэтому для примера будет рассмотрен четверной перовскит  $NaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$  [23]. Изменение кривизны зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры (Рисунок 3.2а) показывает, что соединение испытывает ферромагнитный (или ферримагнитный) фазовый переход при температуре  $T_C \approx 240$  К (определена тангенциальным методом). Отсутствие значительных различий в виде кривой  $\chi(T)$  при измерении в нулевом и ненулевом поле свидетельствует о том, что в соединении нет более сложных магнитных состояний, таких как спиновое стекло.

Наличие гистерезиса в кривой изменения намагниченности в малых магнитных полях (вставка на Рисунке 3.2б) также указывает на ферро- или

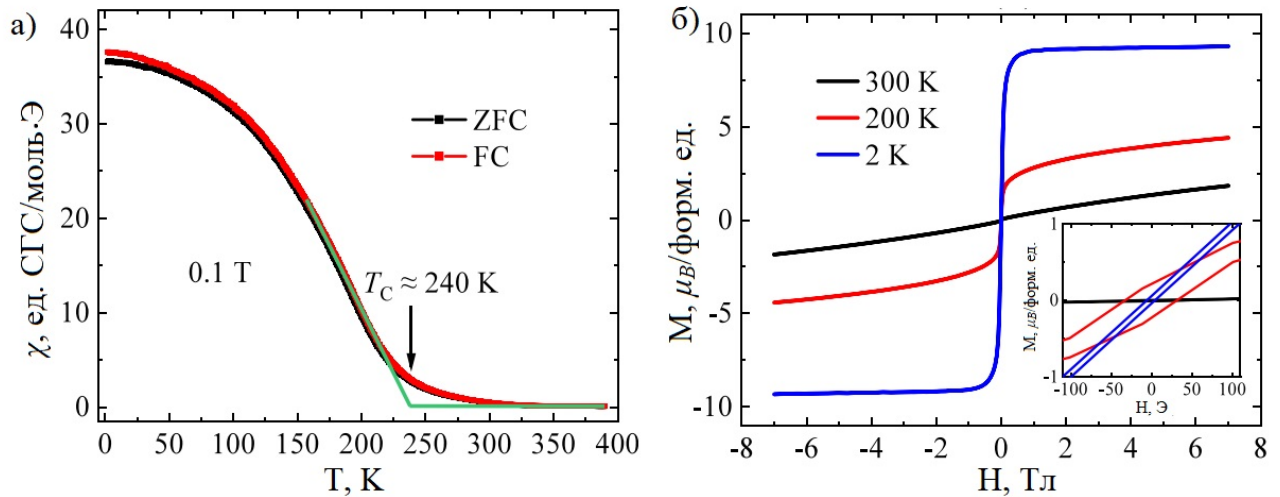


Рисунок 3.2 — Магнитные свойства четверных перовскитов на примере  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (с изменениями из работы [23]). а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости в нулевом магнитном поле (ZFC) и магнитном поле величиной 0.1 Тл (FC). б) Зависимость намагниченности от магнитного поля для трёх температур. Вставка – увеличенный масштаб данной зависимости в малых магнитных полях

ферромагнитное состояние системы. Намагниченность при низких температурах и высоких полях достигает значения  $9.4 \mu_B$ . Чисто спиновый вклад на формульную единицу от трёх ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ), двух ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) и двух ионов Re с номинальной валентностью  $5.5+$  (что соответствует трём электронам на два иона или  $2S = 3/2$ ) был бы равен  $M = 2\mu_B \cdot (3 \cdot 1/2 + 2 \cdot 5/2 + 3/2) = 16\mu_B$  в ферромагнитном случае. Экспериментальные данные лучше согласуются с ферромагнитным случаем, когда спиновый момент на Re направлен в противоположную сторону от моментов на Cu и Fe (тогда  $M = 2\mu_B \cdot (3 \cdot 1/2 + 2 \cdot 5/2 - 3/2) = 10\mu_B$ ). Подтверждение такой магнитной конфигурации можно получить из первопринципных расчётов, которые будут приведены в данной работе.

Потенциально вся эта группа четверных перовскитов является также полуметаллами (*half-metal*) в том смысле, что для электронов с одним направлением спинов существует металлическая проводимость, в то время как зонная структура для электронов с противоположным направлением спина имеет запрещённую зону на уровне Ферми. Это отличает полуметаллы-*halfmetals* от полуметаллов-*semimetals*. Semimetals являются проводниками для электронов с любым направлением спина, но число электронов проводимости у *semimetals*

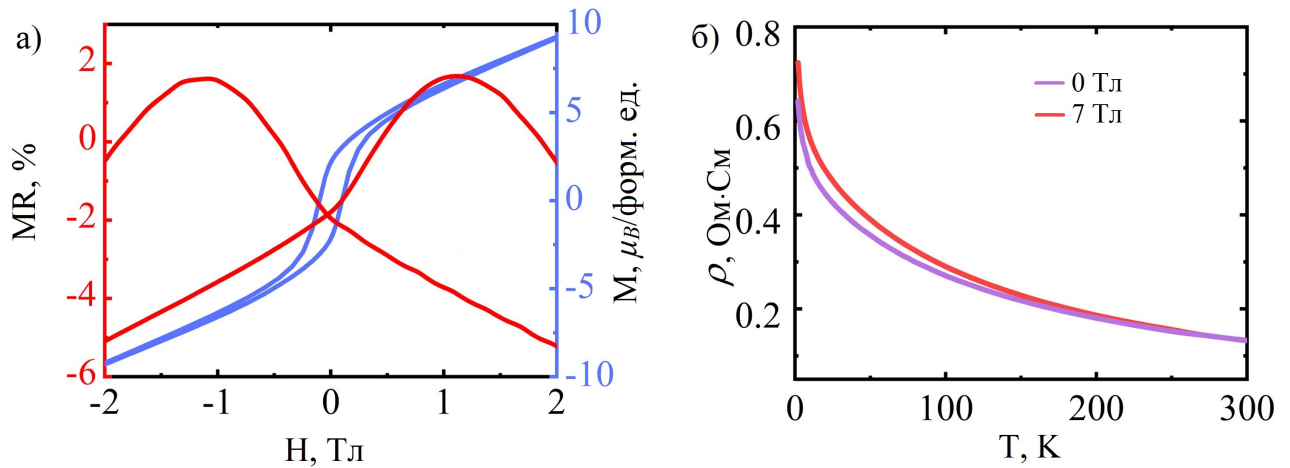


Рисунок 3.3 — Экспериментальные данные по  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  [20]. а) Относительное изменение изотермического магнитосопротивления  $\text{MR} = 100\% * (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$  в магнитных полях (красная кривая) и зависимость намагниченности  $M$  от магнитного поля (синяя кривая) при температуре  $T = 2$  К. б) Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры в магнитных полях 0 и 7 Тл

на порядки меньше по сравнению с обычными металлами. В дальнейшей работе термин «полуметалл» употребляется только в значении half-metal.

Наличие полуметаллического состояния экспериментально было определено для соединений  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  [39] и  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  [20] по виду кривой магнитосопротивления (Рисунок 3.3а). Транспортные измерения выполнены на поликристаллических образцах, полученных синтезом при высоком давлении и высокой температуре. Транспортные свойства в таком случае определяются не только внутризонной проводимостью, но и границами зёрен, играющими роль туннельных барьеров. В полуметаллическом состоянии ток создаётся электронами одного направления спина, поэтому вероятность туннелирования через границу зёрен становится чувствительной к относительной ориентации намагниченности соседних зёрен. При малых полях домены разориентированы, поэтому эффективная туннельная проводимость мала, что ведёт к увеличению сопротивления. По мере роста величины магнитного поля домены выстраиваются по полю и сопротивление падает. Подобная картинка симметрична для полей противоположного направления. Это приводит к виду кривой магнитосопротивления, напоминающему «бабочку», как на Рисунке 3.3а.

В свою очередь, зависимость электрического сопротивления от температуры (Рисунок 3.3б) является плохим индикатором свойств материала.

Сопротивление уменьшается с температурой, что характерно для изоляторов, однако этот вид сопротивления может объясняться зернистостью исследованных образцов. Сложности явного измерения сопротивления не позволяют экспериментально продемонстрировать наличие спин-поляризованного тока, который должен возникнуть в полуметалле. Теоретический расчёт зонной структуры, в свою очередь, может явно показать наличие (или отсутствие) полуметаллического состояния.

Рассмотренные свойства делают класс соединений  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  потенциально полезными для применения в спинтронике, например, для спиновых фильтров. Для такого практического применения полуметаллические ферро- (или ферри-) магнетики должны обладать рядом свойств:

1. Температуры Кюри  $T_C$  должны быть выше комнатной температуры. Это обеспечивает сохранение уникального состояния различной проводимости в разных спиновых каналах для использования материалов в нормальных условиях. Ряд соединений, такие как  $LaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $T_C = 710$  К [19]) и  $DyCu_3Fe_2Re_2O_{12}$  ( $T_C = 650$  К [20]), удовлетворяют этому условию.
2. Большая величина намагниченности, поскольку она определяет величину спиновой поляризации. Значение намагниченности в этих соединениях может достигать  $10 \mu_B$  на формульную единицу, как было показано в экспериментах над  $NaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$  [20].
3. Большая ширина запрещённой зоны в диэлектрическом спиновом канале. Это необходимо для того, чтобы не происходило тепловых перебросов валентных электронов в зону проводимости.

Однако свойства четверных перовскитов не ограничиваются только их специфичной электронной структурой и значительными критическими температурами магнитных переходов. Большой интерес представляют и особенности их кристаллических структур, а точнее, наличие в них колебательных мод, связанных с так называемым эффектом «рэттлинга» (*rattling*, дословно «дребезжание»).

Явление рэттлинга в кристаллических телах 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 смещаться от положения равновесия. Колебания рэттлинг-ионов служат дополнительным источником

рассеяния фононов, что сильно уменьшает теплопроводность кристалла. Это делает данный эффект перспективным для термоэлектрических материалов [26].

Кроме того, сильное электрон-фононное взаимодействие, вызванное рэттлингом, может приводить к появлению сверхпроводимости. В частности, в соединениях со структурой  $\beta$ -пирохлора, таких как  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ ,  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  и  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$ , были установлены критические температуры сверхпроводимости  $T_C = 9.6$  К [111],  $T_C = 6.3$  К [112],  $T_C = 3.3$  К [113] соответственно. Большая критическая температура в  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  может быть связана с эффектом рэттлинга, который имеется в этом соединении, но подавляется в соединениях с катионами Rb и Cs. Вместе с этим, под давлением  $T_C$  в  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  и  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  значительно растёт, тогда как в  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  зависимость  $T_C$  от давления испытывает лишь небольшой рост и затем происходит спад [114], что может объясняться эффектом подавления «рэттлинга», вызванного сжатием кристаллической полости, в которой находится колеблющийся ион [115].

Наличие эффекта рэттлинга в четверных перовскитах было предложено для ряда соединений. Большой изотропный параметр тепловых смещений  $U_{\text{iso}} = 2.43 * 10^{-2} \text{ \AA}^2$  иона меди на  $A$  узле и наличие эйнштейновского вклада в зависимость теплоёмкости от температуры указывают на потенциальное наличие рэттлинга в  $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  – первом соединении из четверных перовскитов, для которого было предположено наличие этого свойства [24]. Теоретически наличие рэттлинга в этом соединении, а также в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ , которое относится к рассматриваемой в данной работе группе четверных перовскитов, было предсказано в работе [41]. Особенности поведения теплоёмкости, которые могут быть связаны с рэттлингом, исследовались экспериментально и анализировались теоретически для широкой серии соединений  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}$ ) [116]. Аномально низкая теплопроводность и большой параметр  $U_{\text{iso}}$  для атома Cu на  $A$  узле указывает на наличие рэттлинга в соединении  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  [25].

В данной работе будет проведено теоретическое моделирование четверных перовскитов первопринципными и модельными методами. Это позволит определить основное состояние системы (его магнитную конфигурацию, наличие полуметаллического состояния), ширину запрещённой зоны в диэлектрическом спиновом канале, объяснить сильную зависимость  $T_C$  от вида материала. Также для четверного перовскита  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  анализируется явление рэттлинга.

### 3.2 Расчёты электронной структуры четверных перовскитов $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$

Первопринципные расчёты проводились в программном пакете VASP [88]. Использовалось приближение GGA с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE [87]. Сильное кулоновское взаимодействие на  $d$  ионах было учтено с помощью метода GGA+ $U$  в формулировке Дударева [57]. Для всех расчётов использовались следующие значения  $U^{\text{eff}} = U - J_H$ : 7 эВ для ионов Cu [117], 4.1 эВ ионов Fe [118], 1.5 эВ для ионов Re [119]. Сетка в обратном пространстве имела размеры  $8 \times 8 \times 8$ , энергия обрезания плоских волн была взята равной 500 эВ. Кристаллические структуры соединения были взяты из экспериментальных данных, приведённых в работах [39] ( $A = \text{Ca}$ ), [19] ( $A = \text{La}$ ), [20] ( $A = \text{Dy}$ ), [23] ( $A = \text{Na}$ ). Для соединений с  $A = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ce}$  использовались экспериментальные кристаллографические данные, которые были предоставлены автору экспериментальной группой из Пекинской национальной лаборатории физики конденсированного состояния (Институт физики Китайской академии наук, Пекин, Китай). Эти соединения имеют пространственную группу  $Pn\bar{3}$  (№201), параметры решётки  $a = 7.41015 \text{ \AA}$  для  $A = \text{Cu}$ ,  $a = 7.43647 \text{ \AA}$  для  $A = \text{Ag}$ ,  $a = 7.4824$  для  $A = \text{Ce}$ . Атомные позиции соответствовали общей структурной модели данного семейства; в зависимости от соединения отличаются координаты кислорода в позиции  $24h$ :  $(x, y, z) = (0.5562, 0.7430, 0.0684)$  для  $A = \text{Cu}$ ,  $(0.5634, 0.7569, 0.0617)$  для  $A = \text{Ag}$  и  $(0.5757, 0.7537, 0.0555)$  для  $A = \text{Ce}$ .

В соединениях группы  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  есть как минимум три магнитных различных иона:  $\text{Cu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$  и спином  $S = 1/2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  с  $3d^5$  и  $S = 5/2$  и, наконец,  $\text{Re}$  с переменной степенью окисления (зависит от степени окисления иона  $A$ ) и различным числом электронов на  $d$  оболочке, которое может быть дробным ( $5d^{1.5} - 5d^{2.5}$ ). Иногда ион  $A$  тоже обладает магнитным моментом: среди рассматриваемых катионов  $A$  это  $\text{Dy}^{3+}$  с половину заполненной  $f$  оболочкой ( $S = 7/2$ ). Однако из-за большой степени локализации  $f$  орбиталей спиновые моменты  $\text{Dy}$  почти не взаимодействуют со спиновыми моментами  $d$  элементов.

Было рассмотрено четыре спиновые конфигурации, которые могут реализовываться в системе в одной элементарной ячейке:  $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\uparrow)$ ,  $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\downarrow)$ ,  $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\downarrow)\text{Re}(\uparrow)$ ,  $\text{Cu}(\downarrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\uparrow)$ . Наименьшей энергией для

Таблица 1 — Спиновые моменты, полученные в DFT+ $U$  расчёте и экспериментальные магнитные моменты насыщения для  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с различными катионами  $A$ .

\* С учётом наличия магнитного момента на  $A$  катионе.

\*\* Нет экспериментальных данных.

\*\*\* Данные для магнитного поля величиной  $\sim 7$  Тл, при котором система не вышла на полное насыщение

$A$	Cu	Ag	Na	Ca	Dy	La	Ce
$m_s(\text{Cu}), \mu_B$	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
$m_s(\text{Fe}), \mu_B$	4.1	4.1	4.2	4.1	4.1	4.0	4.1
$m_s(\text{Re}), \mu_B$	-0.8	-0.8	-0.7	-1.1	-1.3	-1.3	-1.4
$n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$	1.5	1.5	1.5	2	2.5	2.5	2.5
$m_{\text{total}}^{\text{calc}}, \mu_B$	10.0	10.0	10.0	8.0	16.3*	8.0	8.0
$m_{\text{total}}^{\text{exp}}, \mu_B$	$\sim 5$	**	9.4	8.7	14.0***	8.0	8.0

всех рассматриваемых соединений обладает конфигурация  $\text{Cu}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)\text{Re}(\downarrow)$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Максимальный суммарный момент на одну ячейку, полученный из первопринципных расчётов, для большинства соединений примерно или полностью совпадает с экспериментальными значениями намагниченности насыщения именно в такой конфигурации (Таблица 1). Разница в случае  $A = \text{Dy}$  возникает из-за того, что на эксперименте не было достигнуто выхода на насыщение кривой намагниченности в магнитном поле [20]. Значительная разница (примерно в два раза) в случае  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  объясняется сильными корреляциями, которые не в полной мере учитываются в методе GGA+ $U$ . Как показано в работе [120], в рамках DFT+DFMT подхода удаётся улучшить согласие с экспериментом, поскольку полный магнитный момент уменьшается до  $m_{\text{total}}^{\text{calc}} = 7.6 \mu_B$ . Однако исследование эффекта сильных корреляций в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  выходит за рамки диссертационной работы.

Величины магнитных моментов на ионах Cu и Fe (Таблица 1) практически не зависят от  $A$ -катиона, поэтому можно утверждать, что их магнитные состояния остаются одинаковыми для всех соединений этой группы. Момент на ионе Re увеличивается с ростом числа электронов на  $5d$  оболочке ( $n_{\text{Re-d}}^{\text{nominal}}$  в Таблице 1). В среднем,  $m_s(\text{Re})$  равен примерно половине от номинального теоретического значения, что может свидетельствовать о том, что  $5d$  состояния

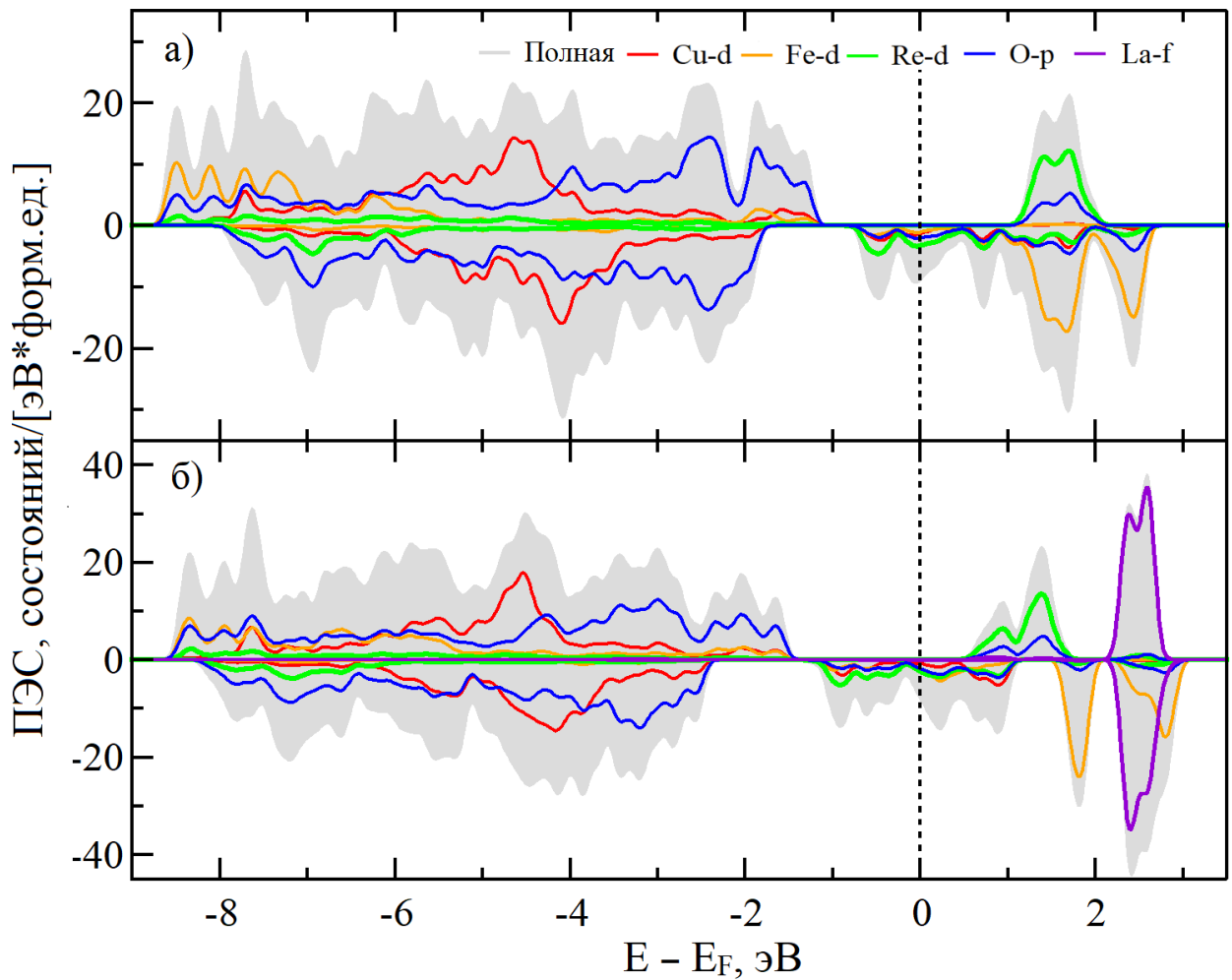


Рисунок 3.4 — Плотности электронных состояний (ПЭС), полученные в DFT+ $U$  расчёте, для двух четверных перовскитов: а)  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  и б)  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Уровень Ферми установлен в нуле

Re сильно гибридизуются с  $2p$  состояниями кислорода и слабо локализуются на узлах. Наблюдается поляризация ионов O, приводящая к возникновению небольшого магнитного момента величиной  $0.09\text{--}0.13 \mu_B$  на атом. Эти вклады, вероятно, связаны с гибридизацией состояний кислорода с  $d$  состояниями Re. Их учёт (вместе с небольшими вкладами, локализованными на других состояниях) позволяет получить целочисленное значение полного спинового момента на формульную единицу, приведённое в Таблице 1 и улучшить согласие с экспериментальными данными для случаев  $A = \text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}$ .

Плотность электронных состояний для двух из рассматриваемых соединений ( $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  и  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ) приведена на Рисунке 3.4. Данные соединения являются полуметаллическими ферримагнетиками: в основном спиновой канале для электронов со спином «вверх» существует большая энергетическая щель на уровне Ферми, для  $A = \text{Na}$  она составляет примерно 2.2 эВ,

для  $A = \text{La} - \sim 2.0$  эВ. Зона выше уровня Ферми образованна преимущественно пустыми состояниями  $t_{2g}$  электронами рения, тогда как  $e_g$  состояния лежат выше ( $E \sim 5 - 6$  эВ) из-за расщепления кристаллическим октаэдрическим полем. Ниже уровня Ферми располагается широкая зона, в которой  $2p$  состояния кислорода гибридизуются с  $d$  состояниями меди и железа.

Для противоположного спинового канала на уровне Ферми находятся электронные состояния, образованные преимущественно  $5d$  ( $t_{2g}$ ) состояниями рения. Уровень Ферми располагается примерно в середине зоны, лежащей на Ферми, для  $A = \text{Na}$ , поскольку в этом соединении заполнена ровно половина состояний  $t_{2g}$  уровня рения (при номинальной степени окисления  $\text{Re}^{5.5+}$  на один атом рения приходится 1.5 электрона на  $5d$  уровне. На формульную единицу приходится два иона рения, потому общее число электронов в системе остаётся целым числом). Для  $A = \text{La}$  уровень Ферми смещается ближе к концу зоны, поскольку в этом соединении приходится 2.5 электрона на ион рения. Пустые состояния выше уровня Ферми и зоны рения в этом спиновом канале образуются прежде всего из пустых состояний железа (пять пустых  $3d$  уровня) и меди (один пустой  $3d$  уровень). Поскольку у железа все пять электронов на  $3d$  уровне имеют направление спина «верх», ниже уровня Ферми для электронной плотности со спином «вниз» нет состояний железа. Там находятся только состояния меди, которые гибридизуются с  $2p$  состояниями кислорода.  $4f$  уровень лантана образует хорошо локализованные состояния выше уровня Ферми.

Схожие плотности состояний получаются для всех соединений семейства  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Для всех них теоретически предсказано, что они являются полуметаллическими ферромагнетиками с шириной щели около  $1.5 - 2.5$  эВ. Сильное кулоновское отталкивание на ионах Fe и Cu (а также на редкоземельном ионе, если он присутствует в системе) приводит к смещению их  $3d$  (и  $4f$ ) состояний от уровня Ферми. Более широкие волновые функции  $5d$  уровня Re испытывают гораздо меньшее кулоновское отталкивание ( $U$  по разным оценкам изменяется в пределах  $\sim 1.5 - 2$  eV [119; 121; 122]), и больше гибридизуются с  $2p$  состояниями кислорода. Потому для  $5d$  состояний Re нет явного моттовского расщепления и хорошо определённых хаббардовских зон. Вместо этого здесь наблюдается расщепление, подобное стонеровскому. Сильные антиферромагнитные взаимодействия Fe-Re и Re-Cu приводят к тому, что все ионы Re упорядочиваются ферромагнитно и их электронные плотности состояний принадлежат только одному спиновому каналу. Поэтому в рамках DFT+ $U$

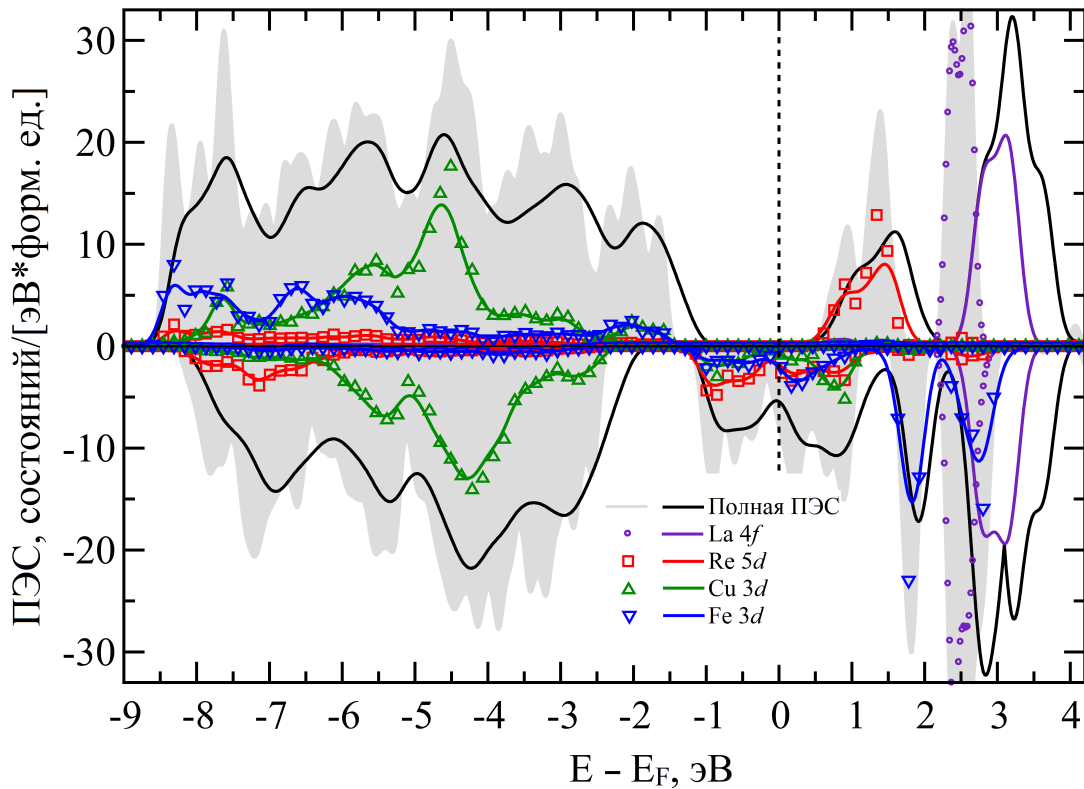


Рисунок 3.5 — Плотности электронных состояний (ПЭС), полученные в DFT+ $U$  расчёте для  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  с учётом СОВ (сплошные линии) и без учёта СОВ (символы для частичных плотностей состояний и серый фон для полной ПЭС)

подхода соединения  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  оказываются полуметаллическими ферри-магнетиками. Была проверена зависимость величины щели от параметра  $U$  для  $\text{CeCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  – она слабо изменяется в пределах от 2.4 эВ до 2.65 эВ при изменении  $U_{\text{Re}} = 1.5 - 2.5$  эВ.

Отдельно было рассмотрено, как учёт спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в первопринципных расчётах меняет свойства рассматриваемых систем. Рений является тяжёлым  $5d$  элементом, поэтому для него СОВ (зависящее от заряда ядра  $Z$  примерно как  $Z^2$  [123]) должно быть велико. DFT+ $U$ +SO расчёты с учётом СОВ, проведённые для некоторых соединений из данной группы ( $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{CeCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ ), показали, что направления магнитных моментов на ионах Fe лишь незначительно отклоняются от кристаллографических осей: 4 ( $A=\text{Dy}$ ) и 2.5 ( $A=\text{Ce}$ ) градусов отклонения от оси  $c$  в сторону, в которую наклонены октаэдры  $\text{FeO}_6$ . Сравнение плотностей состояния в расчётах без СОВ и со СОВ приведено на Рисунке 3.5 для соединения  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Включение СОВ приводит к уменьшению величины щели в диэлектрическом спиновом

канале на 0.4 эВ. Кроме того, наблюдается уменьшение плотности состояний на уровне Ферми для проводящего канала. Также La  $f$  состояния смещаются в стороны более высоких энергий. Таким образом, влияние СОВ на электронные свойства соединения, также как и на направление магнитных моментов невелико. Дальнейшие расчёты данных соединений проводились без учёта СОВ.

### 3.3 Расчёт параметров обменного взаимодействия $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$

Хотя электронные состояния для различных ионов металла имеют разные степени локализации, в работе предполагается, что модель Гайзенберга является разумным приближением. Она имеет стандартный вид:

$$H = \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.1)$$

где  $i$  и  $j$  нумеруют узлы решётки. Для  $Cu^{2+}$  задано значение спинового момента  $S = 1/2$ , для  $Fe^{3+}$  –  $S = 5/2$ , в соответствии с их валентностью. При этом спиновый момент на Re определить сложно из-за его дробного числа электронов. Для того, чтобы анализировать свойства всех соединений в рамках одной модели, спин на Re задан равным  $S = 1$  для всех соединений.

Параметры обменного взаимодействия  $J_{ij}$  были получены с помощью подхода функций Грина [124]. Метод опирается на формулу Лихтейнштейна [125]:

$$J_{ij} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon \sum_{mm'm''m'''} \text{Im} \left( \Delta_i^{mm'} G_{ij,\downarrow}^{m'm''} \Delta_j^{m''m'''} G_{ji,\uparrow}^{m'''m} \right), \quad (3.2)$$

где  $G_{ji,\uparrow}^{m'''m}$  ( $G_{ij,\downarrow}^{m'm''}$ ) – функция Грина в реальном пространстве между узлами для спина вверх (вниз). В эту формулу входит энергия Ферми  $E_F$  как один из пределов интегрирования.  $\Delta_i^{mm'}$  определяется уравнением:

$$\Delta_i^{mm'} = \int_{BZ} \left( H_{i,\uparrow}^{mm'}(\mathbf{k}) - H_{i,\downarrow}^{mm'}(\mathbf{k}) \right) d\mathbf{k}, \quad (3.3)$$

где  $H_{i,\sigma}^{mm'}(\mathbf{k})$  – одноэлектронный гамильтониан, построенный в локализованном базисе функций Ванье в обратном пространстве для спина  $\sigma$ , получаемый, например, на основе DFT (или DFT+ $U$ ) расчёта. Точность расчёта этим методом

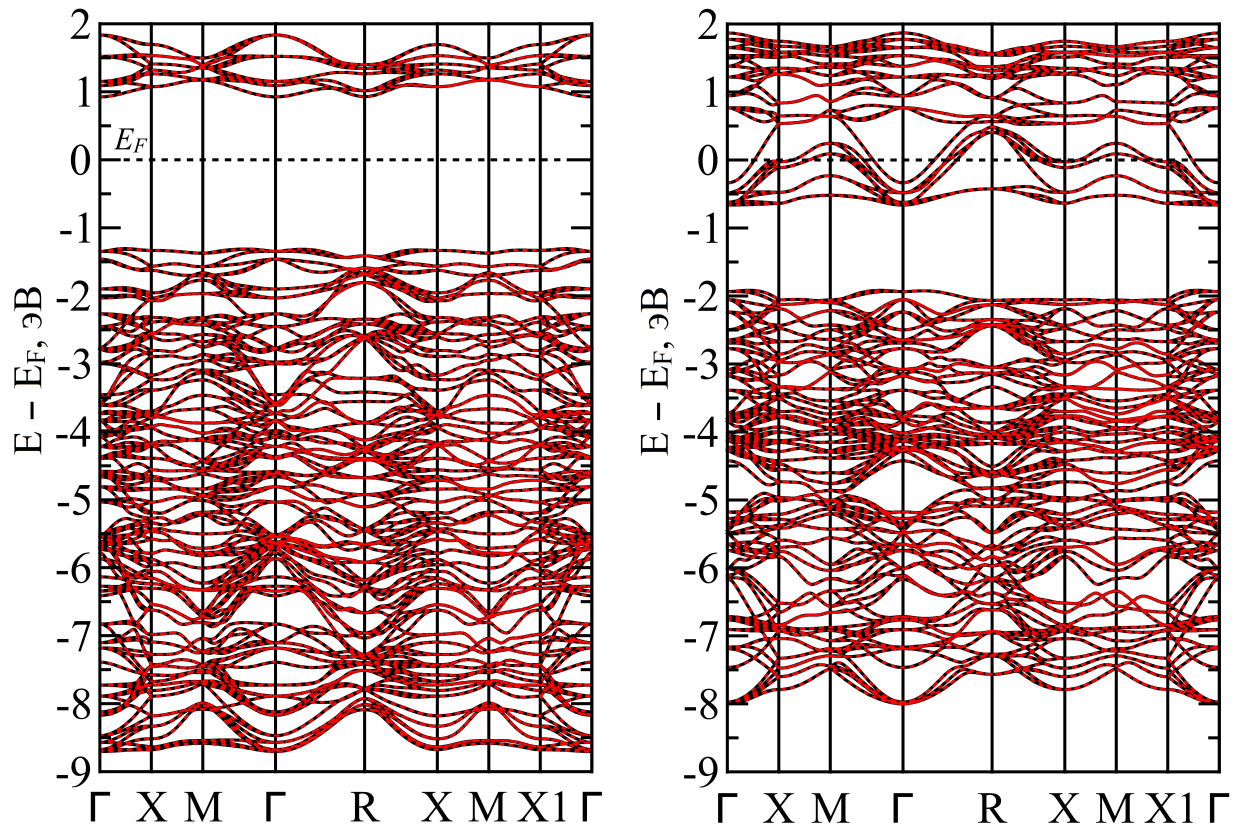


Рисунок 3.6 — Сравнение зонных структур четверного перовскита  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ , полученные в  $\text{DFT}+U$  расчёте. Первоначальные  $\text{DFT}+U$  зоны изображены чёрными линиями, зоны, полученные из проекции на Ванье функции, показаны красным. Слева изображён диэлектрический спиновый канал, справа – проводящий спиновый канал

зависит от того, насколько хорошо зонная структура, полученная первопринципным методом (в случае программного пакета VASP – с помощью метода проекционных присоединенных волн), воспроизводится модельным гамильтонианом в базисе функций Ванье. Было проведено сравнение для каждого рассматриваемого соединения, в качестве примера на Рисунке 3.6 приведены зонные структуры для двух направлений спина, полученные в  $\text{DFT}+U$  расчёте и с помощью Ванье-функций для  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Проекция выполнялась на подпространство состояний  $\text{O-}2p$ ,  $\text{Cu-}3d$ ,  $\text{Fe-}3d$  и  $\text{Re-}t_{2g}$ . Как видно из Рисунка 3.6, совпадение зонных структур практически идеальное, что свидетельствует о надёжности проведённых расчётов параметров обменного взаимодействия.

Результаты расчёта параметров обменного взаимодействия для четверных перовскитов группы  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  приведены в Таблице 2. В Таблице учтены взаимодействия только между ближайшими соседями разных видов ионов.

Таблица 2 — Параметры обменного взаимодействия, рассчитанные для группы соединений  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с различными  $A$ , экспериментальные значения температур Кюри  $T_C^{\text{exp}}$

	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

Таблица 3 — Параметры обменного взаимодействия для  $LaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ , полученные в DFT+ $U$  расчётах для различными значениями  $U^{\text{eff}} = U - J_H$ . Изменялось только одно значение  $U^{\text{eff}}$  для каждого столбца таблицы, остальные параметры оставались равны значениям  $U_{\text{Cu}}^{\text{eff}} = 7 \text{ эВ}$ ,  $U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 4.1 \text{ эВ}$ ,  $U_{\text{Re}}^{\text{eff}} = 1.5 \text{ эВ}$

	$U_{\text{Cu}}^{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$	$U_{\text{Cu}}^{\text{eff}} = 7 \text{ eV}$	$U_{\text{Cu}}^{\text{eff}} = 8 \text{ eV}$
$J_{\text{Fe-Re}}, \text{K}$	72	73	83
$J_{\text{Fe-Cu}}, \text{K}$	18	24	18
$J_{\text{Cu-Re}}, \text{K}$	476	496	518
	$U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 3.1 \text{ eV}$	$U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 4.1 \text{ eV}$	$U_{\text{Fe}}^{\text{eff}} = 5.1 \text{ eV}$
$J_{\text{Fe-Re}}, \text{K}$	81	73	81
$J_{\text{Fe-Cu}}, \text{K}$	14	24	18
$J_{\text{Cu-Re}}, \text{K}$	486	496	512
	$U_{\text{Re}}^{\text{eff}} = 1 \text{ eV}$	$U_{\text{Re}}^{\text{eff}} = 1.5 \text{ eV}$	$U_{\text{Re}}^{\text{eff}} = 2 \text{ eV}$
$J_{\text{Fe-Re}}, \text{K}$	70	73	80
$J_{\text{Fe-Cu}}, \text{K}$	14	24	22
$J_{\text{Cu-Re}}, \text{K}$	456	496	532

Величины параметров обменного взаимодействия в  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  демонстрируют схожую тенденцию. Все взаимодействия в системе между ближайшими соседями антиферромагнитные. Максимальное значение  $J$  получено для взаимодействия Cu–Re, которое примерно в пять раз больше  $J_{Fe-Re}$ . Однако, если учесть, что величина спина  $S_i$  у железа в пять раз выше, чем у меди, тогда магнитная энергия  $J_{ij}S_iS_j$  оказывается примерно равной для обоих видов взаимодействия Cu–Re и Fe–Re. При этом параметр обменного взаимодействия  $J_{Fe-Cu}$  гораздо меньше по величине, чем  $J_{Cu-Re}$  и  $J_{Fe-Re}$ , как и магнитная энергия  $J_{Fe-Cu}S_{Fe}S_{Cu} \approx 25 - 50$  К значительно меньше энергий двух других взаимодействий, несмотря на большую величину спина железа.

Параметр  $J_{Cu-Re}$  проявляет тенденцию к увеличению вместе с увеличением числа электронов на Re; другие параметры обменного взаимодействия слабо зависят от  $n_{Re-d}^{nominal}$ . С  $n_{Re-d}^{nominal}$  растут также и температуры Кюри, как было установлено в экспериментальных работах по этим соединениям.

В системе есть слабые взаимодействия между следующими за ближайшими соседями: например,  $J_{Fe-Fe} = 2$  К,  $J_{Re-Re} = 22$  К,  $J_{Cu-Cu} = 8$  К для  $A = Ce$ . Эти взаимодействия значительно меньше, чем между ближайшими соседями; относительно большое взаимодействие есть только между магнитными моментами на Re, что объясняется тем, что  $5d$  электроны Re слабо локализованы. Но даже  $J_{Re-Re}$  слабо влияет на поведение системы, поскольку взаимодействие Re с Fe и Cu гораздо сильнее.

Магнитная структура  $Cu(\uparrow)Fe(\uparrow)Re(\downarrow)$  полностью объясняется обменными взаимодействиями между ближайшими соседями: магнитные моменты Cu и Fe направлены противоположно моменту на Re вследствие сильных взаимодействий  $J_{Fe-Re}$  и  $J_{Cu-Re}$ , и поэтому моменты на Cu и Fe оказываются сонаправлены. Обменное взаимодействие  $J_{Fe-Cu}$  оказывается слишком слабым, чтобы привести систему в состояние с антиферромагнитными Cu и Fe, хотя оно пытается создать в системе состояние фрустрации. Аналогично антиферромагнитные взаимодействия между одинаковыми ионами слишком слабы, чтобы помешать их ферромагнитному упорядочению.

Значения параметров обменного взаимодействия, полученные в DFT+ $U$  расчёте, зависят от значения  $U$ , которое в этой работе является модельным параметром. Если параметры обменного взаимодействия при разумном изменении  $U$  изменятся значительно, то полученные значения окажутся недостоверными, поскольку точные значения  $U$  неизвестно. Поэтому была произведена провер-

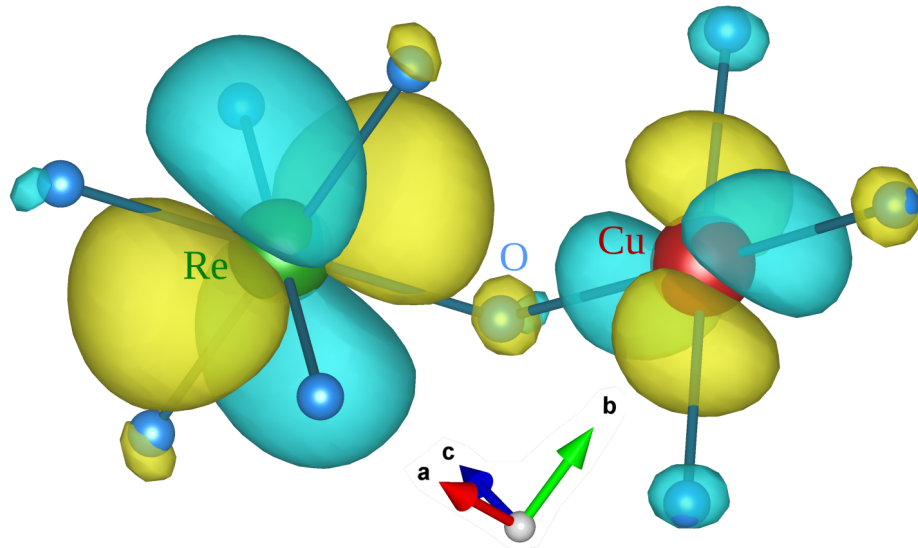


Рисунок 3.7 — Вид Ванье орбиталей ( $\text{Cu } x^2 - y^2$  и  $\text{Re } xy$ ) в четверных перовскитах, которые преимущественно определяют величину параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$ . Рисунок получен для соединения  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$

ка зависимости параметров обменного взаимодействия от  $U$  для одного из рассматриваемых четверных перовскитов  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (Таблица 3). Даже значительное изменение  $U^{\text{eff}}$  на Re с 1 до 2 эВ приводит к изменению  $J_{\text{Cu-Re}}$  только на 20 %. Разница между полученными значениями для других  $U^{\text{eff}}$  ещё меньше для  $J_{\text{Cu-Re}}$ . Другие параметры обменного взаимодействия изменяются слабее, чем  $J_{\text{Cu-Re}}$ . Можно сделать вывод, что эти значения хорошо определены, погрешность составляет примерно  $\pm 10$  %.

### 3.4 Механизм обменного взаимодействия

Существуют различные подходы, которые объясняют механизм обменного взаимодействия. С точки зрения подхода локализованных электронов, взаимодействие Cu-Re должно быть сверхобменным, то есть, взаимодействие осуществляется через промежуточные атомы кислорода. Усиление обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  тогда должно объясняться увеличением числа орбиталей, которые участвуют в сверхобменном взаимодействии: в случае меди это одна наполовину заполненная  $x^2 - y^2$  орбиталь, тогда как у иона Re могут участвовать несколько  $t_{2g}$  орбиталей. Точное взаимодействие между орбиталями по правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона установить сложно, поскольку

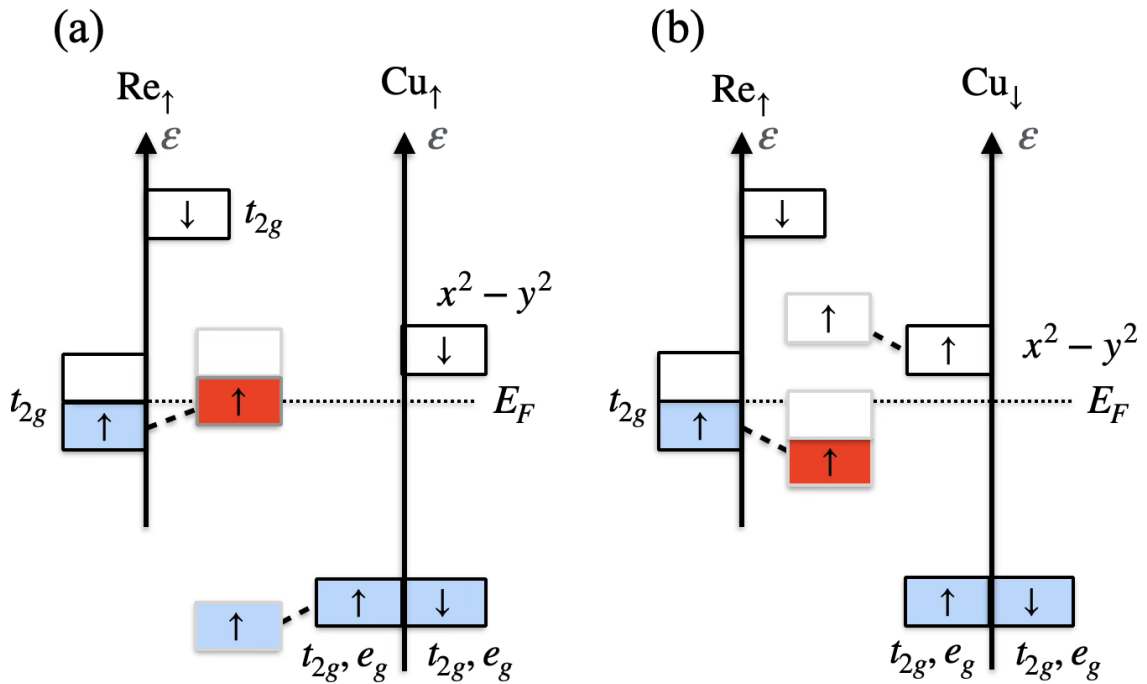


Рисунок 3.8 — Схема зонного обменного взаимодействия между металлическими  $5d$  состояниями Re и локализованными  $3d$  состояниями Cu в случае ферромагнитной (а) и антиферромагнитной (б) связей

угол связи составляет примерно  $\angle \text{Re} - \text{O} - \text{Cu} \approx 110^\circ$  (это значение приблизительно одинаково для всех рассматриваемых материалов).

Однако против гипотезы о сверхобменном взаимодействии выступают результаты теоретических расчётов: расчёт параметров обменного взаимодействия по методу функций Грина позволяет, помимо прочего, получить величину вклада взаимодействий между конкретными орбиталями. Основной вклад в обменное взаимодействие вносится Cu  $x^2 - y^2$  и Re  $xy$  орбиталями. Примеры этих орбиталей, построенных с помощью проектирования на Ванье функции, приведены на Рисунке 3.7. Параметры обменных взаимодействий остальных  $d$  орбиталей Re с  $x^2 - y^2$  орбиталью Cu на порядок меньше, чем  $J_{x^2-y^2/xy}$ . Кроме того, они имеют разные знаки и потому практически полностью компенсируют друг друга.

Другой подход для описания обменного взаимодействия Cu-Re – это зонный магнетизм. Схематично этот механизм изображён на Рисунке 3.8 для случаев ферромагнитного и антиферромагнитного направления магнитных моментов на ионах Cu и Re. Из-за внутриатомного кулоновского отталкивания  $x^2 - y^2$  орбиталь меди наполовину заполнена, и пустое состояние лежит немного выше уровня Ферми (на уровне энергии  $\sim 1$  эВ согласно Рисунку 3.4). При

этом другие, занятые  $d$  состояния меди лежат далеко от  $E_F$  (на  $\sim -5$  эВ).  $t_{2g}$  состояния рения расположены на самом уровне Ферми. Известно, что гибридизация возможна только между состояниями с одним и тем же направлением спина. В ферромагнитном случае (Рисунок 3.8а) гибридизуются занятые состояния меди и  $t_{2g}$  состояния рения, вызывая рост полной энергии системы вследствие роста энергии  $t_{2g}$  зоны Re. В антиферромагнитном случае (Рисунок 3.8б) гибридизация происходит между незанятой зоной  $x^2 - y^2$  состояний меди со спином вверх и нижележащими  $t_{2g}$  состояниями рения.  $t_{2g}$  состояния Re становятся ниже по энергии (уменьшая энергию системы в целом), в то время как смещение пустых состояний меди вверх не меняет энергии системы. Таким образом, именно антиферромагнитное взаимодействие Cu-Re оказывается энергетически более выгодным. Аналогичные рассуждения можно привести и для обменного взаимодействия Fe-Re. Подобный механизм применим для всех соединений рассматриваемой группы четверных перовскитов на качественном уровне, тогда как количественные оценки существенно зависят от зонной структуры конкретного материала.

Зонный механизм антиферромагнитного обменного взаимодействия приводит к нескольким важным следствиям. Во-первых, энергия, на которую уменьшается полная энергия системы вследствие обменного взаимодействия, пропорциональна ёмкости зоны, то есть, числу электронов на  $5d$  уровне рения. Во-вторых, этот механизм должен приводить к появлению ферромагнитной связи, если  $t_{2g}$  зона заполнена больше, чем наполовину ( $n_{\text{Re-d}} > 3$ ). Следовательно, максимально возможное обменное взаимодействие должно быть вблизи половинного заполнения  $t_{2g}$  уровня. Именно это наблюдается в расчётах  $J_{\text{Cu-Fe}}$  в Таблице 2. Также это соответствует наибольшим экспериментально наблюдаемым температурам Кюри для  $n_{\text{Re-d}} = 2.5$ . Можно предположить, что замена иона Re на  $\text{Os}^{4.5+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$  или аналогичные ионы для таких же структур четверных перовскитов ослабит обменные взаимодействия Cu-Re и Fe-Re, что приведёт к снижению температуры Кюри.

Зависимость параметров обменного взаимодействия взаимодействия ионов Re и Cu можно прямо показать с помощью следующих модельных вычислений. Сдвиг уровня Ферми, например, в сторону меньших энергий в  $\text{CeCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (Рисунок 3.4) формально означает уменьшение числа электронов на  $t_{2g}$  уровне рения, и наоборот. В формуле (3.2) уровень Ферми – это один из пределов интегрирования, который можно изменить вручную для моделиро-

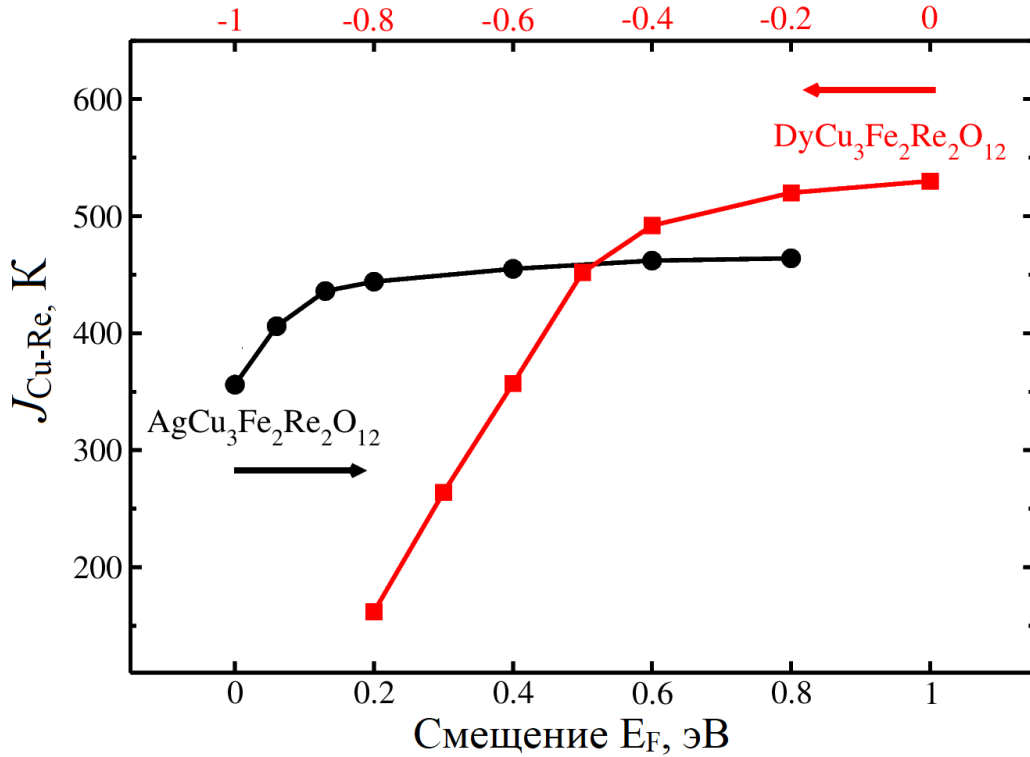


Рисунок 3.9 — Результаты модельных расчётов параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  в зависимости от положения уровня Ферми. Смещение уровня Ферми в сторону меньших энергий моделирует уменьшение числа  $t_{2g}$  электронов рения в  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (красный цвет). И наоборот, сдвиг  $E_F$  к большим энергиям симулирует увеличение заселённости  $t_{2g}$  уровня рения для  $\text{AgCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (чёрный цвет). Электронная структура не пересчитывалась

влияния изменения числа электронов на ионах Re без пересчитывания всей зонной структуры. Результаты подобного моделирования приведены на Рисунке 3.9. Уменьшение энергии Ферми, и, значит, эффективного числа  $5d$  электронов рения понижает величину  $J_{\text{Cu-Re}}$  обменного взаимодействия. Уменьшение  $E_F$  на 0.6 эВ в  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  уменьшает величину параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Cu-Re}}$  до величины  $\sim 360\text{K}$ , которая примерно соответствует величине этого параметра обменного взаимодействия в  $\text{AgCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  и  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Верно и обратное – параметр обменного взаимодействия для  $\text{AgCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  растёт при смещении  $E_F$  в сторону больших энергий. Расчёт числа электронных состояний на один ион Re  $N(E)$ , полученного с помощью интегрирования плотности электронных состояний  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  и  $\text{AgCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ , показал, что сдвиг энергии на 0.55 – 0.6 эВ вблизи уровня Ферми соответствует изменению  $N(E)$  на единицу (то есть, изменению  $n_{\text{Re-d}} = 1.5$  на  $n_{\text{Re-d}} = 2.5$  и наоборот).

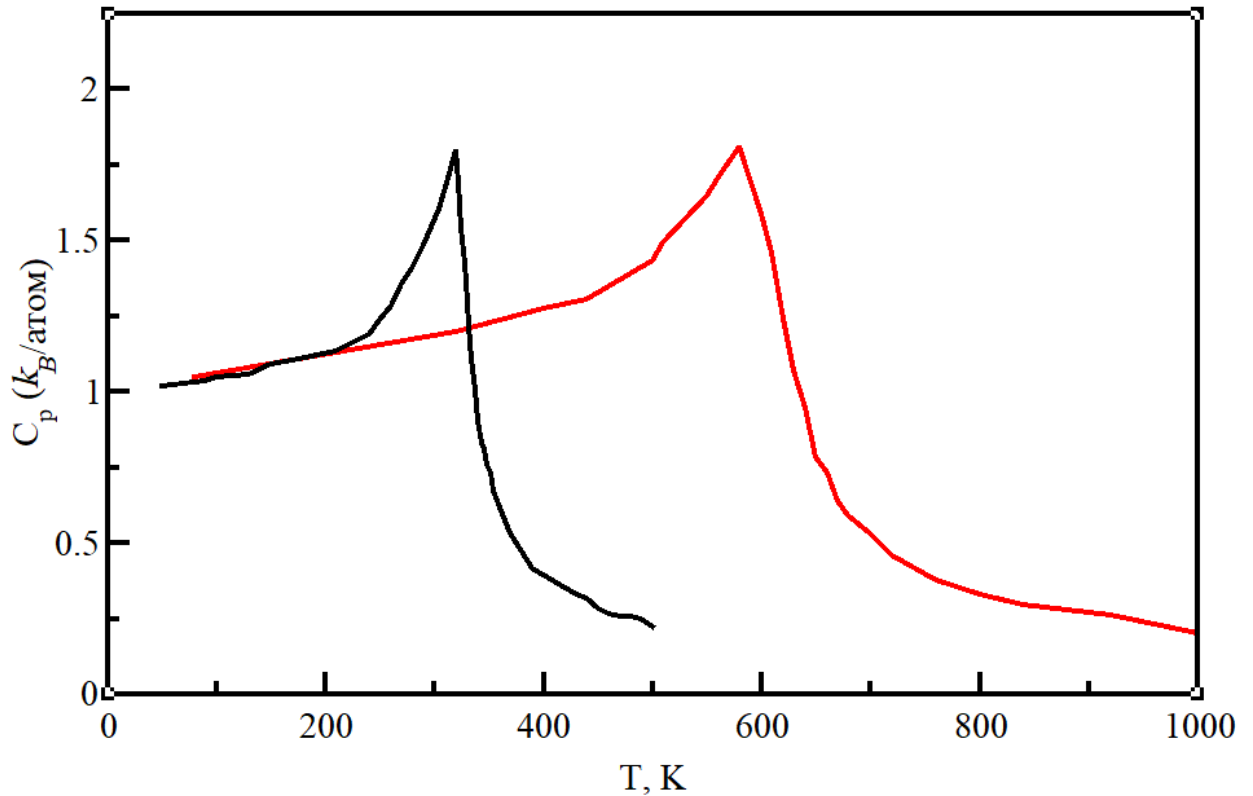


Рисунок 3.10 — Рассчитанная удельная теплоёмкость классическим методом МК для  $\text{NaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (чёрная кривая) и  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (красная кривая)

Следовательно, модельный расчёт прямо показывает, что величина обменного взаимодействия (и, соответственно, значение  $T_C$ ) определяется в значительной степени числом  $t_{2g}$  электронов рения. Причём зависимость не является линейной, что может объяснить, почему «промежуточный» случай  $n_{\text{Re-d}} = 2$  для  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  по величинам параметров обменных взаимодействий очень близок к случаю  $n_{\text{Re-d}} = 2.5$ , а не занимает промежуточное положение между  $n_{\text{Re-d}} = 1.5$  и  $n_{\text{Re-d}} = 2.5$ .

### 3.5 Теоретические расчёты температуры Кюри

Хотя рост величин некоторых параметров обменного взаимодействия (Таблица 2) объясняет увеличение  $T_C$  при переходе от  $\text{Re-5d}^{1.5}$  к  $\text{Re-5d}^{2.5}$ , для более точной оценки  $T_C$  необходимо произвести модельные расчёты магнитной структуры соединения. Для этого использовался метод Монте-Карло (МК) в его

Таблица 4 — Температуры Кюри  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с различными ионами  $A$ : экспериментальные значения и значения, рассчитываемые классическим методом МК  $T_C^{MC}$

	Cu	Ag	Na	Ca	Dy	La	Ce
$n_{Re-d}^{nominal}$	1.5	1.5	1.5	2	2.5	2.5	2.5
$T_C^{exp}$ , К	200	174	240	560	650	710	625
$T_C^{MC}$ , К	400	410	320	600	575	560	570

классической версии, поскольку система является фрустрированной и квантовый метод МК даёт ненадёжные результаты вследствие *проблемы знака* ([64]).

Моделирование классическим методом МК было проведено в программном пакете ALPS с использованием алгоритма *spinmc* [93]. Была построена решётка из магнитных узлов системы Cu ( $S = 1/2$ ), Fe ( $S = 5/2$ ) и Re (был принят  $S = 1$  для всех расчётов). При построении учитывалось наличие «пустого» узла на месте  $A$  иона (см. Рисунок 3.1б). Даже если ион  $A$  обладает магнитным моментом, его взаимодействие с ионами Cu, Fe и Re пренебрежительно мало. Параметры обменного взаимодействия были взяты из Таблицы 2. Элементарная ячейка включает в себя две формульные единицы соединения, размер сверхячейки  $12 \times 12 \times 12$ . Граничные условия периодические.

Температура Кюри определялась по расположению  $\lambda$ -образного пика в кривой теплоёмкости. Пример расчёта для случаев  $n_{Re-d}^{nominal} = 1.5$  ( $A = Na$ ) и  $n_{Re-d}^{nominal} = 2.5$  ( $A = Dy$ ) приведён на Рисунке 3.10. Полученные результаты представлены в Таблице 4. На качественном уровне наблюдается рост  $T_C$  с ростом  $n_{Re-d}^{nominal}$ , что соответствует экспериментальным данным. Однако теоретические  $T_C$  немного меньше экспериментальных для случая  $n_{Re-d}^{nominal} = 2.5$  ( $A = Dy, La, Ce$ ) и значительно превышают экспериментальные значения для  $n_{Re-d}^{nominal} = 1.5$ .

### 3.6 Температура Кюри в соединениях $LaCu_3B_2Re_2O_{12}$ , $B = Fe, Co, Ni$

Проведённый в данной работе анализ группы четверных перовскитов  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  с вариацией катиона на  $A$  узле можно расширить на другие четверные перовскиты с заменой других катионов. Данный анализ ограни-

чен небольшим числом синтезированных соединений за пределом группы  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ . Соединение с заменой ионов железа на кобальт на  $B$  узле,  $LaCu_3Co_2Re_2O_{12}$ , было синтезировано, исследовано экспериментально и теоретически (была построена электронная структура с помощью ТФП в методе  $GGA+U$ ) в работе [126]. Относительно  $LaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$  у соединения  $LaCu_3Co_2Re_2O_{12}$  наблюдается резкое уменьшение температуры Кюри с 710 К до 150 К.

Недавно был синтезирован методом высоких давлений и высоких температур четверной перовскит  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  [127], который позволяет изучить ещё один пример замены  $B$  катиона в четверных перовскитах. Экспериментально установлено, что соединение является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C = 210$  К. В данной работе будут проанализированы электронная структура и магнитные свойства  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$ .

Первопринципные расчёты  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  проводились в программном пакете VASP [88] с учётом кулоновского взаимодействия с помощью метода  $GGA+U$  в формулировке Дударева [57].  $U^{eff} = U - J_H$  был равен 7 эВ (Cu) [117], 5 эВ (Ni) [128], 1.5 эВ (Re) [119]. Сетка в обратном пространстве имела размеры  $6 \times 6 \times 6$ , энергия обрезания плоских волн осуществлялась на значении 500 эВ. Кристаллическая структура соединения соответствует экспериментальным данным [127].

Плотность электронных состояний и зонная структура  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  представлены на Рисунке 3.11 для магнитной конфигурации  $Cu(\uparrow)Ni(\uparrow)Re(\downarrow)$ , которая является основным состоянием системы согласно теоретическим расчётам и экспериментальным данным. Аналогично семейству  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  соединение обладает полуметаллическим поведением. Ширина щели в изоляторном спиновом канале равна приблизительно 1.5 эВ. В проводящем канале на уровне Ферми расположены преимущественно  $d$  состояния рения, которые гибридизуются с  $p$  состояниями кислорода и  $d$  состояниями меди и никеля. Широкая зона ниже уровня Ферми в обоих каналах формируется  $d$  состояниями Ni, Cu и Re, сильно гибридизованными с  $O-p$  состояниями. Пустые состояния выше уровня Ферми для проводящего канала образованы двумя пустыми  $d$  состояниями  $Ni^{2+}$  и одним пустым  $d$  состоянием  $Cu^{2+}$ . В изоляторном канале лежат пустые  $t_{2g}$  состояния Re со спином вверх. Пустые  $f$  состояния лантана образуют выше уровня Ферми на  $\sim 3$  эВ два близко расположенных узких пика для обоих спиновых каналов. Магнитные моменты из первопринципных расчётов

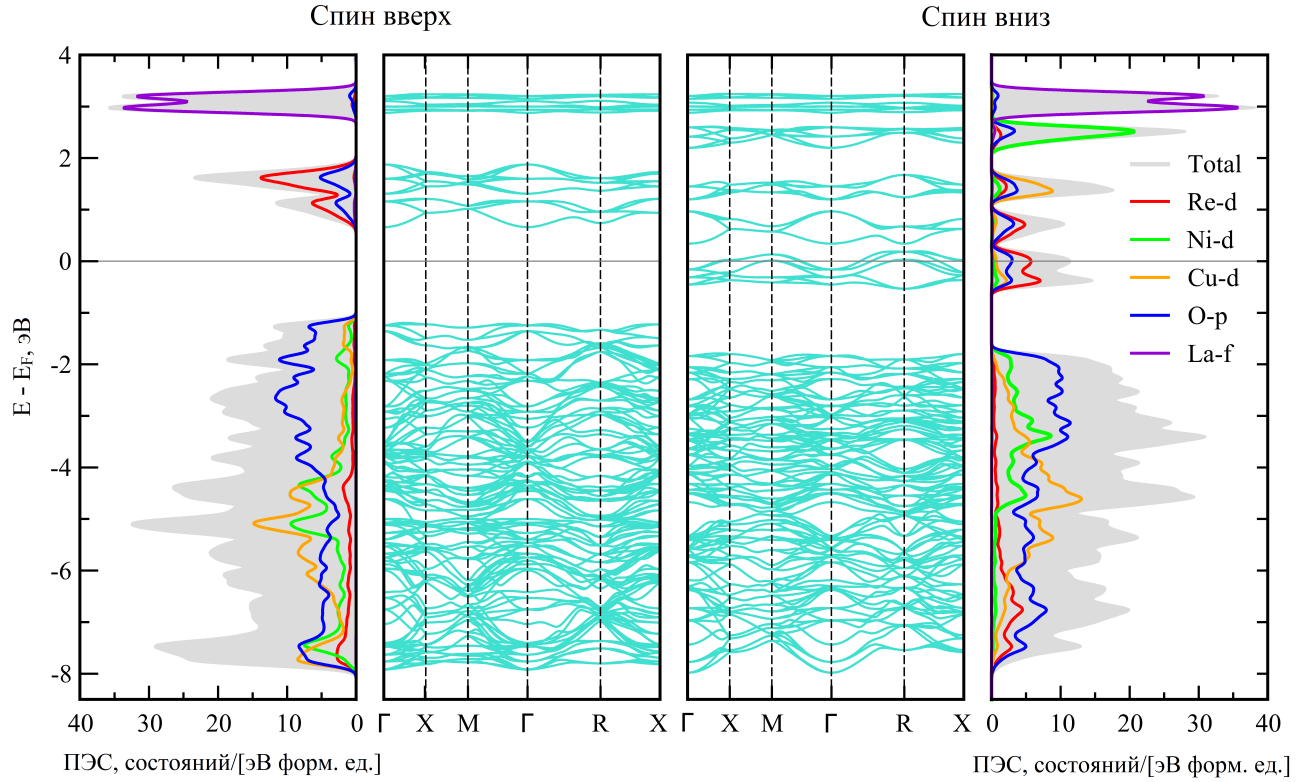


Рисунок 3.11 — Плотность электронных состояний ПЭС (по краям) и зонная структура (в центре)  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ , полученные в DFT+ $U$  расчёте для направлений спина вверх и вниз

равны  $m_s(\text{Cu}) = 0.6\mu_B$ ,  $m_s(\text{Ni}) = 1.7\mu_B$ ,  $m_s(\text{Re}) = -0.5\mu_B$ . Общая намагниченность системы  $m_{total}^{calc} = 4\mu_B$  меньше экспериментальной  $m_{total}^{exp} = 5\mu_B$ .

Сравнение ряда четверных перовскитов  $\text{LaCu}_3\text{B}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  с  $B = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  позволяет проследить изменение магнитных свойств при замене иона B. Температуры Кюри  $T_C$  довольно близки для  $B = \text{Co}$  (150 K) и  $B = \text{Ni}$  (210 K), в то время как для  $B = \text{Fe}$   $T_C = 710$  K. Валентные состояния ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  совпадают, при этом ион  $\text{Fe}^{3+}$  отдаёт на один электрон больше. Это приводит к изменению числа электронов на ионах Re от  $d^{1.5}$  (Co, Ni) до  $d^{2.5}$  (Fe). Таким образом,  $T_C$  определяется преимущественно заполнением  $t_{2g}$  зон рения, такой же механизм наблюдается в семействе  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  при изменении иона A. Относительно небольшие изменения  $T_C$  в зависимости от иона B при равном числе электронов на ионе Re для случаев  $B = \text{Ni}, \text{Co}$  могут объясняться структурными факторами, такими как углы связи B-O-Re, ионными размерами катиона на узле B, октаэдрическими искажениями и/или ковалентностью связи металл-кислород.

Для расчёта параметров обменного взаимодействия использовался метод функций Грина [124]. Расчёт производился для классического гамильтониана Гайзенберга  $H = \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j$ , спиновые моменты различны для разных ионов: для  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ )  $S = 1/2$ , для  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ )  $S = 1$ , для  $\text{Re}^{5.5+}$  ( $d^{1.5}$ ) спиновый момент принят равным  $S = 1$ , как и при рассмотрении группы  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ . Обменные параметры для ближайших соседей получились равными  $J_{\text{Cu-Re}} = 460$  К,  $J_{\text{Ni-Re}} = 85$  К и  $J_{\text{Ni-Cu}} = 4$  К. Расчёт классическим методом МК даёт  $T_C = 500$  К, сильно переоценивая экспериментальное значение  $T_C^{\text{exp}} = 200$  К. В данном случае все спиновые моменты в системе малы (не больше единицы), что приводит к значительным квантовым флуктуациям. Поэтому классический метод МК для данной системы даёт завышенную оценку температуры Кюри.

### 3.7 Эффект рэтлинга в $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ .

Явление рэтлинга в рамках этой работы анализируется для четверного перовскита  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ . Для данного соединения было найдено несколько экспериментальных подтверждений наличия эффекта рэтлинга [25]. Соединение характеризуется низкой теплопроводностью в 1.4 Вт/(К·м) при комнатной температуре, что на два-три порядка ниже, чем у хороших металлических проводников (свыше 100 – 200 Вт/(К·м) для Cu, Al). Кроме того, один из ионов Cu, расположенный в позиции А в общей формуле  $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ , имеет большой изотропный параметр тепловых смещений атома  $U_{\text{iso}} = 9.82 * 10^{-2} \text{ \AA}^2$  (для сравнения,  $U_{\text{iso}} = 0.23 * 10^{-2} \text{ \AA}^2$  для ионов Cu в позиции А').

Для соединения  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  был проведён первопринципный расчёт с целью определения наличия в системе эффекта рэтлинга. В соединении присутствуют два вида ионов меди: один  $\text{Cu}^{1+}$  (далее обозначаемый как Cu1) находится в позиции А (в центре большого  $\text{CuO}_{12}$  икосаэдра) и три  $\text{Cu}^{2+}$  иона расположены в позиции А', кристаллическое окружение которых – квадратные плоскости  $\text{CuO}_4$ . Только ион Cu1 имеет возможность сильно смещаться относительно положения центра икосаэдра.

Смещения  $\text{Cu}^{1+}$  иона для  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  производились в различных высокосимметричных направлениях. Для каждого направления проводился самосогласованный расчёт полной энергии системы в программном пакете

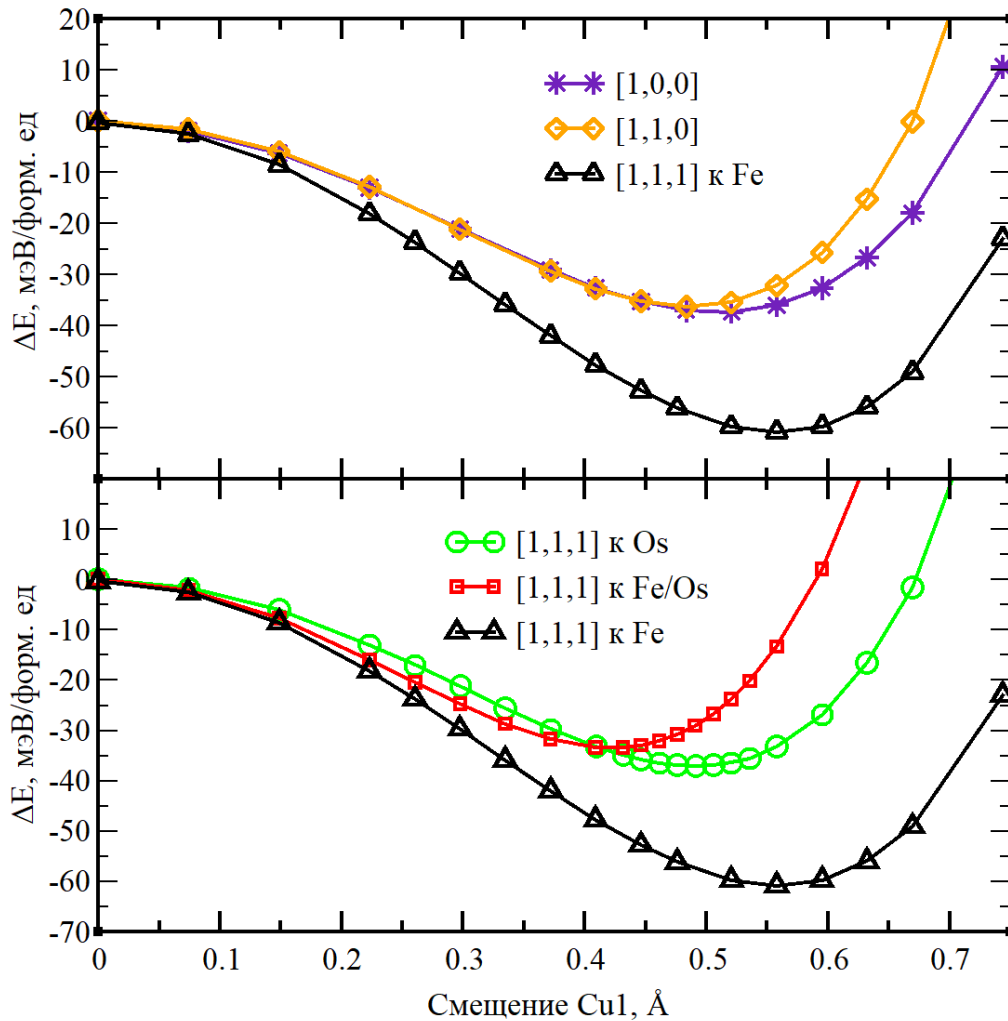


Рисунок 3.12 — Изменение полной энергии четверного перовскита  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  при смещении иона Cu1 от центра  $\text{CuO}_{12}$  икосаэдра по различным высокосимметричным направлениям. (а) Смещения вдоль [1,0,0], [1,1,0] и одного из [1,1,1] направлений. (б) Смещение вдоль различных [1,1,1] направлений: оба Cu1 иона смещаются к ионам Os; один Cu1 к Os, второй Cu1 к Fe; и оба Cu1 к Fe

VASP [88] в рамках приближения GGA с учётом сильных корреляций методом DFT+ $U$  по Дудареву [57]. Эффективный параметр кулоновского отталкивания  $U^{\text{eff}} = U - J_H$  равен 7 эВ для Cu [117], 4.1 эВ для Fe [118] и 1.5 эВ для Os [129]. Первоначальная кристаллическая структура без смещений Cu1 была задана согласно экспериментальным данным.  $k$ -сетка содержала 216  $k$ -точек ( $6 \times 6 \times 6$ ), энергия обрезания плоских волн осуществлялась на значении 500 эВ.

Высокосимметричные смещения вдоль кристаллических осей (такие как [1,0,0]), или в плоскостях (как смещение в плоскости  $ab$  [1,1,0]), оказываются энергетически менее выигрышными, чем смещения в направлении [1,1,1] (Рису-

нок 3.12а). При этом не все смещения типа  $[1,1,1]$  эквивалентны. Элементарная ячейка  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  содержит два  $\text{Cu1}$  иона, а вдоль направления  $[1,1,1]$  лежат ионы как железа, так и осмия. Поэтому возможны три случая смещений: оба  $\text{Cu1}$  иона сдвигаются в сторону  $\text{Fe}$  ионов; оба сдвигаются к  $\text{Os}$  ионам; или один смещается к  $\text{Fe}$ , а другой к  $\text{Os}$  иону. Расчёты демонстрируют, что наиболее низкой энергии соответствует смещение в направлении  $[1,1,1]$  обоих ионов  $\text{Cu1}$  к ионам  $\text{Fe}$ .

Величина смещений  $\text{Cu1}$  ионов в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  примерно равна  $0.5 - 0.6 \text{ \AA}$ , что сравнимо со смещениями в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  [41], хотя длина  $\text{Cu1-O}$  связи в  $2.723 \text{ \AA}$  в соединении с  $\text{Os}$  слегка меньше, чем длина связи в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $2.763 \text{ \AA}$ ). Более того, минимум энергии для  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  лежит ниже примерно на  $10 \text{ мэВ}$ . Таким образом, эффект рэттинга в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  выражен несколько сильнее, чем в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ .

Для  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  была оценена частота колебаний  $\text{Cu1}$  иона в гармоническом приближении вблизи минимума потенциала. Потенциал, приведённый на Рисунке 3.12, можно аппроксимировать полиномом четвёртой степени  $P_4(x)$  по методу наименьших квадратов. Раскладывая  $P_4(x)$  в ряд Тейлора вблизи минимума  $x_0 \sim 0.55 \text{ \AA}$ , можно найти коэффициент перед квадратичным членом  $\frac{1}{2}P_4''(x_0)$ , который определяет константу жёсткости  $k$ . Тогда частоту колебаний можно найти как  $\omega = \sqrt{k/m_{\text{Cu1}}}$ . Коэффициент  $k$  примерно равен  $24 \text{ Дж/м}^2$  и тогда частота колебаний  $\omega \approx 40 \text{ см}^{-1}$  или  $1.2 \text{ ТГц}$ . Это значение вполне типично для систем с рэттингом. Для четверного перовскита со схожей кристаллической структурой  $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  была определена частота рэттинга из подгонки удельной теплоёмкости  $\omega = 38 \text{ см}^{-1}$  [24], что практически совпадает с теоретическим результатом данной работы. Кроме того, похожие частоты были получены экспериментально для  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  ( $x=0.2-0.6$ ) (частота  $\omega = 40 - 45 \text{ см}^{-1}$ ) [130] и для  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  (установлены две частоты колебаний:  $\omega_1 = 1.3 \text{ ТГц}$  и  $\omega_2 = 1.7 \text{ ТГц}$ , первая частота в обратных сантиметрах равна  $\omega_1 = 43 \text{ см}^{-1}$ ) [131].

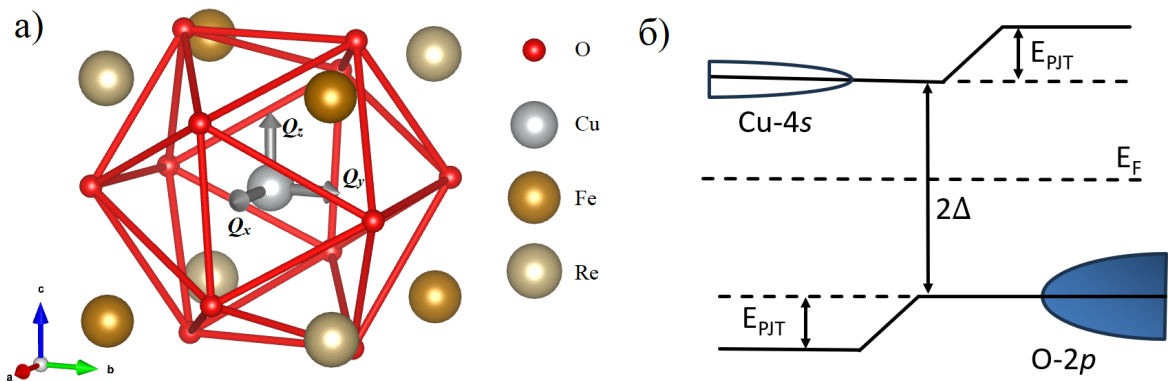


Рисунок 3.13 — а) Часть кристаллической структуры четверного перовскита  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ , ближайшее окружение рэтлинг-активного иона Cu. Серые стрелки обозначают высокосимметричные атомные смещения, преобразующиеся согласно симметрии  $T_{1u}$ . б) Схема гибридизации зон в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$

### 3.8 Псевдоэффект Яна-Теллера как микроскопический механизм рэтлинга

Псевдоэффект Яна-Теллера (псевдоэффект ЯТ) – явление спонтанного понижения симметрии системы в молекулах и твёрдых телах при отсутствии орбитального вырождения в системе. При псевдоэффекте ЯТ происходит смешение состояний определённой симметрии с различными энергиями. Это смешение может усиливаться при смещении атомов, и если разница энергий между состояниями не слишком велика, это приводит к понижению энергии системы за счёт ковалентной связи. Псевдоэффект ЯТ естественным образом может объяснять смещение рэтлинг иона из высокосимметричного положения.

Применимость модели псевдоэффекта ЯТ для четверных перовскитов рассматривается на примере исследованного в работе четверного перовскита  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ . В первом приближении кластер  $\text{Cu}_1\text{O}_{12}$  может быть рассмотрен как идеальный икосаэдр с симметрией  $I_h$  (Рисунок 3.13а). В отличие от случая  $\text{BaTiO}_3$  [132], в котором рассматривается связь между  $\text{Ti-}d^0$  и  $\text{O-}2p$  состояниями, в четверном перовските  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$   $3d^{10}$  орбитали  $\text{Cu}_1$  полностью заполнены. Следовательно,  $\text{Cu-}d$  зоны лежат ниже уровня Ферми, и их гибридизация с  $\text{O-}p$  состояниями не приводит к понижению энергии через вибранный механизм. Поэтому в работе рассматривается связь между пустыми  $\text{Cu-}4s$  и заполненными  $\text{O-}2p$  зонами. Схема их гибридизации показана на Рисунке 3.13б.

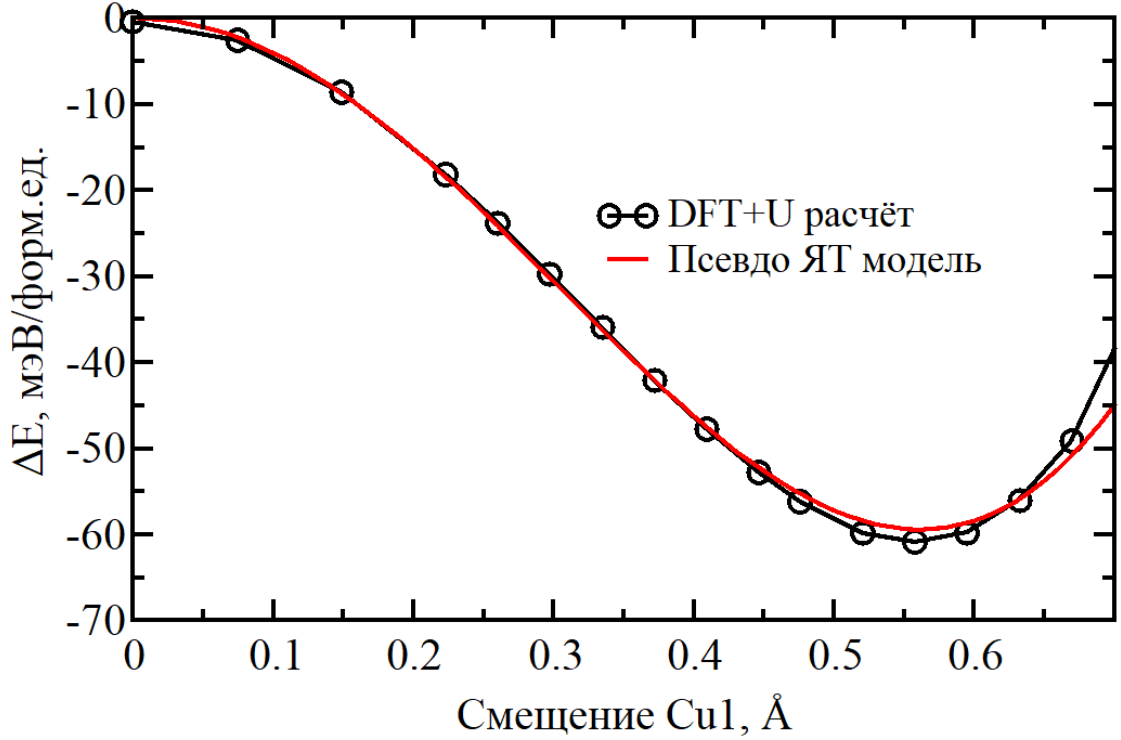


Рисунок 3.14 — Энергия основного состояния как функция смещения ионов Cu1 вдоль направления [111] к ионам Fe в четверном перовските  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ , полученная из расчётов DFT+ $U$  и из модельного гамильтониана (3.5)

Для линейной псевдо ЯТ-связи вибранный оператор должен удовлетворять правилу отбора

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_Q \supset \Gamma_j, \quad (3.4)$$

где  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_j$  — неприводимые представления электронных состояний, а  $\Gamma_Q$  — неприводимое представление моды смещения. В рассматриваемом случае  $\Gamma_i = A_{1g}$  для Cu- $s$  орбитали и  $\Gamma_j = T_{1u}$  для O- $p$  орбиталей. Поскольку  $A_g \otimes \Gamma_Q = \Gamma_Q$ , в данном случае  $\Gamma_Q = T_{1u}$ . Как показано в работе [41], ионы Cu1 сдвигают вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , что действительно соответствует смещениям  $T_{1u}$  симметрии.

Согласно этому симметричному анализу, рассматриваемое соединение описывается  $(A_{1g} + T_{1u}) \otimes t_{1u}$  псевдо ЯТ задачей. Её гамильтониан в линейной форме имеет вид [133]:

$$\hat{H} = \frac{B}{2} (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) \mathbb{I} + \begin{pmatrix} \Delta & gQ_x & gQ_y & gQ_z \\ gQ_x & -\Delta & 0 & 0 \\ gQ_y & 0 & -\Delta & 0 \\ gQ_z & 0 & 0 & -\Delta \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

где  $\mathbb{I}$  – единичная матрица размеров  $4 \times 4$ ,  $g$  – константа псевдо ЯТ-связи, а  $2\Delta$  – разница энергий между  $s$  и  $p$  зонами.  $Q_x$ ,  $Q_y$  и  $Q_z$  – симметризованные смещения иона Cu1 по соответствующим декартовым осям (Рисунок 3.13).

Решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (3.5) хорошо известно. Энергия основного состояния равна:

$$E(\rho) = B \frac{\rho^2}{2} - \sqrt{\Delta^2 + g^2 \rho^2}, \quad (3.6)$$

где  $\rho^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2$ , а минимум энергии достигается в точке:

$$\rho_0^2 = \frac{g^2}{B^2} - \frac{\Delta^2}{g^2}. \quad (3.7)$$

ЯТ смещения активны при условии  $\Delta < g^2/B$ . Иначе псевдоэффект ЯТ приводит только к смягчению колебаний около высокосимметричного положения иона [133].

Параметры псевдо ЯТ-модели можно оценить из расчётов с помощью метода ТФП. Для соединения  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  разница энергий между Cu1- $s$  и O- $p$  зонами  $2\Delta = 5.6$  eV (получена из центров масс  $s$ - и  $p$ -зон по плотности электронных состояний). Аппроксимация методом наименьших квадратов кривой  $E(Q)$  вдоль направления [111] к узлам Fe, извлечённой из расчётов DFT+ $U$  для  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ , даёт  $g = 1.84$  eV/Å и  $B = 1$  eV/Å<sup>2</sup>. Зависимость псевдо ЯТ энергии от смещений при таких значениях параметров хорошо согласуются с результатами DFT+ $U$  расчётов (Рисунок 3.14).

### 3.9 Выводы по главе

В данной главе были теоретически исследованы электронная структура и магнитные взаимодействия в четверных перовскитах группы  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Dy}, \text{La}, \text{Ce}$ ), а также  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  с помощью GGA+ $U$  расчётов и моделирования классическим методом МК. Все соединения в рамках GGA+ $U$  являются полуметаллическими ферримагнетиками, электронная структура которых объясняется стонеровским расщеплением делокализованных  $5d$  состояний рения и сильным кулоновским взаимодействием на узлах железа и меди, которое разделяет занятые и пустые  $3d$  состояния этих металлов.

Магнитная структура определяется сильными антиферромагнитными взаимодействиями между Re-Cu и Re-Fe, которые стабилизируют ферромагнитное основное состояние. Моменты Cu и Fe сонаправлены, тогда как момент Re  $t_{2g}$  направлен в противоположную сторону. В  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  существуют как локализованные (на Fe и Cu), так и делокализованные спиновые моменты (на Re).

Экспериментально было известно большое различие температур Кюри среди рассматриваемых четверных перовскитов. В данной работе было показано, что соединения с  $A = Ca, La, Dy$  и  $Ce$ , которые экспериментально имеют  $T_C$  порядка 600-700 К имеют большие величины параметров обменного взаимодействия. С другой стороны, соединения с  $A = Cu, Ag$  и  $Na$  имеют меньшие  $T_C$ , чему соответствуют меньшие рассчитанные параметры обменного взаимодействия. Моделирование удельной теплоёмкости классическим методом МК подтверждает различие в величинах  $T_C$  в зависимости от типа  $A$  иона. Четверной перовскит  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  имеет экспериментальную температуру Кюри, сравнимую с  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$  для  $A = Cu, Ag$  и  $Na$ .

Был предложен зонный механизм магнетизма, который объясняет природу и силу Cu-Re обменного взаимодействия. Вычисления демонстрируют зависимость величин параметров обменных взаимодействий от числа электронов на рении. Уменьшение числа  $d$ -электронов рения, обусловленное заменой катиона в позиции  $A$  с  $A^{3+}$  на  $A^{2+}$  и  $A^{1+}$ , уменьшает ёмкость занятых  $t_{2g}$  зон Re, лежащих ниже уровня Ферми. Это, в свою очередь, уменьшает силу обменных взаимодействий и, как следствие, приводит к снижению  $T_C$ . Кроме того, модельные расчёты показывают, что смещение уровня Ферми оказывает аналогичное влияние на величины параметров обменного взаимодействия. Предложенный механизм магнетизма оказывается применим за пределами систем  $ACu_3Fe_2Re_2O_{12}$ , а именно, он объясняет величину температур Кюри для  $LaCu_3Ni_2Re_2O_{12}$  и  $LaCu_3Co_2Re_2O_{12}$ .

Кроме того, было исследовано явление рэттлинга в  $CuCu_3Fe_2Os_2O_{12}$ . Теоретическое моделирование показало, что наиболее выгодно по энергии смещения в направлении  $[1,1,1]$  к ионам железа, но и другие смещения по высокосимметричным направлениям тоже возможны. Явление рэттлинга объясняет низкие значения теплопроводности, обнаруженные на эксперименте – колебания иона меди являются источником рассеяния фононов. Показано, что псевдоэффект Яна-Теллера может служить микроскопическим механизмом рэттлинга.

## 4 Влияние спин-орбитального взаимодействия на эффект Яна-Теллера

К числу эффектов, которые существенно влияют на свойства материалов через искажения кристаллической решётки, относится эффект Яна-Теллера (эффект ЯТ, Jahn-Teller (JT) effect). Согласно теореме Яна-Теллера [134], если электронное состояние иона в высокосимметричном кристаллическом поле орбитально вырождено, то система становится неустойчивой: она спонтанно переходит в состояние с более низкой симметрией за счёт смещений ионов решётки вдоль соответствующих нормальных мод, что снимает орбитальное вырождение и понижает энергию системы. В случае соединений переходных металлов речь, как правило, идёт об орбитальном вырождении в  $d$  оболочке металла. Понижение симметрии происходит за счёт искажения лигандного каркаса, окружающего ион переходного металла. Смещения лигандов приводят к уменьшению электростатической энергии (в линейном приближении  $\sim -gQ$ , где  $g$  – линейный коэффициент ЯТ, а  $Q$  – нормальная координата моды смещения), однако также происходят потери в упругой энергии (в гармоническом приближении  $\sim BQ^2/2$ , где  $B$  – модуль упругости). Тогда минимум энергии  $E(Q) = BQ^2/2 - gQ$  в системе оказывается в точке  $Q_0 = g/B \neq 0$ , что соответствует искажённому состоянию кристаллической решётки с более низкой симметрией.

Существуют различные виды эффекта ЯТ. Как правило, поверхность потенциальной энергии  $E(Q)$  имеет несколько минимумов, соответствующих различным смещениям ионов в системе. Если при рассмотрении состояния системы пренебрегают возможностью туннельных переходов между различными минимумами потенциала, то тогда речь идёт о статической задаче ЯТ. При учёте квантовой динамики решётки возможны туннельные переходы между эквивалентными минимумами, что соответствует динамическому эффекту ЯТ. В экспериментах, усредняющих структуру на временных масштабах, превышающих характерное время перехода системы между минимумами (например, в ядерном магнитном резонансе), статические ЯТ-искажения могут не фиксироваться напрямую вследствие усреднения по минимумам [135]. Кроме того, динамический эффект ЯТ вызывает подавление недиагональных матричных элементов электронных операторов (таких как оператор орбитального момента

$\hat{L}$ ), что приводит к перенормировке некоторых эффектов (например, величины спин-орбитального расщепления  $\lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \rightarrow u \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ ,  $u < 1$ ) [136].

Динамический ЯТ чаще реализуется для изолированных ЯТ центров – в молекулах или в примесных включениях в кристаллах, которые в основном состоят из ЯТ-неактивных ионов. В концентрированных системах ЯТ центры связаны между собой через упругие деформации, а также через квадрупольное и обменное взаимодействия [135]. Изменение состояния одного ЯТ центра приводит к локальному искажению кристаллической структуры, которое, в свою очередь, зачастую изменяет состояние соседних ЯТ центров, и такое изменение может распространяться по всему кристаллу. В концентрированных системах возможно появление структурных переходов, связанных с упорядочением деформаций. Явления, связанные с сильным взаимодействием ЯТ центров, носят название кооперативного эффекта ЯТ. Зачастую в таком режиме из-за взаимодействий между центрами система стабилизируется в одном из минимумов энергии ЯТ и динамические эффекты оказываются подавлены [137].

Влияние эффекта ЯТ на свойства материалов заключается не только в понижении их симметрии. Эффект ЯТ способен стабилизировать орбитальное упорядочение, существенно влияя на магнитные свойства системы. Фиксированная орбитальная конфигурация меняет перекрывание орбиталей и тем самым может усиливать одни обменные пути и подавлять другие [135]. Эффект ЯТ связывает орбитальные (электронные) и решёточные (фононные) степени свободы кристалла, что может приводить к сильной электрон-фононной связи. Наиболее хорошо изучены ЯТ соединения с  $3d$  переходными металлами с орбитальным вырождением на  $e_g$  уровне. Электрон-фононное взаимодействие, связанное с эффектом ЯТ, обсуждается как возможное объяснение высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  [9] (электронная конфигурация  $3d^9$  – одна дырка на  $e_g$  уровне). Также эффект ЯТ (вместе с другими эффектами) связан с колоссальным магнитосопротивлением в перовскитоподобных соединениях с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  [10; 11] ( $3d^4$  – один электрон на  $e_g$  уровне).

В последние годы существенно возрос интерес к соединениям с  $4d$ - и  $5d$ -переходными металлами, в которых валентные электроны заполняют  $t_{2g}$ -подуровень и спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) оказывает существенное влияние на физические свойства материалов [138–140]. СОВ ведёт к появлению эффектов, отсутствующих (или слабо выраженных) в  $3d$ -системах, например, к спиновому эффекту Холла [8]. Связывая спиновый и орбитальный

моменты, СОВ также приводит к возникновению анизотропных обменных взаимодействий, в том числе стабилизируя взаимодействия китаевского типа в ряде иридатов и родственных соединений [141–143].

Несмотря на важную роль СОВ в реальных  $4d/5d$  материалах, их свойства определяются также и другими эффектами. В частности, для  $t_{2g}$ -систем показано, что даже относительно небольшие искажения кубического окружения переходных металлов (такие как тригональная деформация, приводящая к расщеплению локальных уровней) способны существенно изменить структуру электронных состояний и характер анизотропного обмена, лежащего в основе модели Китаева [144; 145]. Поэтому механизмы, понижающие локальную симметрию, могут быть принципиально важными и в случае  $4d/5d$  систем. Отсюда возникает естественный вопрос о существовании и силе эффекта ЯТ в системах с сильным СОВ.

Задача влияния СОВ на эффект ЯТ активно обсуждается в литературе. На качественном уровне эффект ЯТ и СОВ трактуются как конкурирующие взаимодействия. При одном электроном на  $t_{2g}$ -орбиталях ЯТ стабилизирует состояние с  $l_z = 0$ , тогда как СОВ активно для состояний с  $l_z = \pm 1$ , для которых эффект ЯТ оказывается слабее [135]. Частично рассмотрение этой темы было сделано в ранних работах XX века, в которых использовались главным образом симметричные соображения и методы теории возмущений [42; 44–46; 146; 147]. Одна из наиболее полных работ [43] описывает всевозможные числа заполнения  $d$  уровня и рассматривает эффект ЯТ в пределах слабого и сильного СОВ. Более поздние исследования в основном посвящены конкретным соединениям [29–36]. Однако остаётся необходимость более общего описания, которое не ограничивается пределами слабого или сильного СОВ и позволяет рассматривать произвольную величину СОВ. Для  $t \otimes E$  задачи ЯТ вибронного взаимодействия электронов  $t_{2g}$  уровня с  $E_g$  колебаниями решётки такая теория была построена в работе [148]. В данной диссертации будет рассмотрена  $t \otimes T$  задача ЯТ вибронного взаимодействия электронов  $t_{2g}$  уровня с  $T_{2g}$  колебаниями решётки для различных чисел заполнения  $t_{2g}$  уровня для произвольной величины СОВ, а также более общая  $t \otimes (E + T)$  (с учётом колебаний  $E_g$  и  $T_{2g}$  симметрии) задача ЯТ для случая одного электрона в присутствии СОВ.

Результаты работы опубликованы в статье [А6].

#### 4.1 Постановка $t \otimes T$ задачи Яна-Теллера

Рассматривается задача смещений ионов в октаэдрическом комплексе  $XU_6$ , где  $X$  – ион  $d$  переходного металла,  $U$  – лиганд, расположенный в одной из вершин октаэдра. В высокосимметричном состоянии система обладает кубической симметрией  $O_h$ . Колебания ядер можно представить в системе нормальных координат  $Q_i$ , число которых равно числу степеней свободы (21 для октаэдрической системы). Только некоторые  $Q_i$  могут приводить к снятию орбитального вырождения и уменьшению энергии системы. Такие нормальные моды называются ЯТ активными.

С помощью теории групп можно определить, какие нормальные координаты могут привести к понижению симметрии системы для данного иона с определённым орбитально-вырожденным состоянием. Для существования эффекта ЯТ необходимо, чтобы матричный элемент вида:

$$\hat{H}_{ij}^k = \langle \Psi_i | \frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_k} | \Psi_j \rangle Q_k \quad (4.1)$$

не был равен нулю при  $Q_k \neq 0$ . Данный элемент показывает изменение энергии в линейном приближении, вызванное нормальным смещением  $Q_k$ , для системы с орбитально-вырожденными состояниями  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  и электростатическим потенциалом  $\hat{V}$ . Пусть  $\Psi_i$  преобразуется по неприводимому представлению  $\Gamma_i$ ,  $\Psi_j$  по неприводимому представлению  $\Gamma_j$  и, наконец,  $\frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_k}$  по представлению  $\Gamma_k$ . Тогда матричный элемент (4.1) не равен нулю, если приводимое представление  $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_k$  содержит единичное представление при разложении, или, что эквивалентно, если разложение  $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$  содержит  $\Gamma_k$ .

Приводимое представление  $\Gamma$  группы  $O_h$  содержит следующие неприводимые представления:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{2u} + 2T_{1u}. \quad (4.2)$$

Волновые функции  $d$  электронов преобразуются по представлениям  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$ . В линейном эффекте ЯТ ненулевой вклад образуются волновыми функциями, которые относятся к одному представлению (в отличие от псевдо-эффекта ЯТ). Поэтому необходимо рассмотреть произведения  $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$  следующего вида:

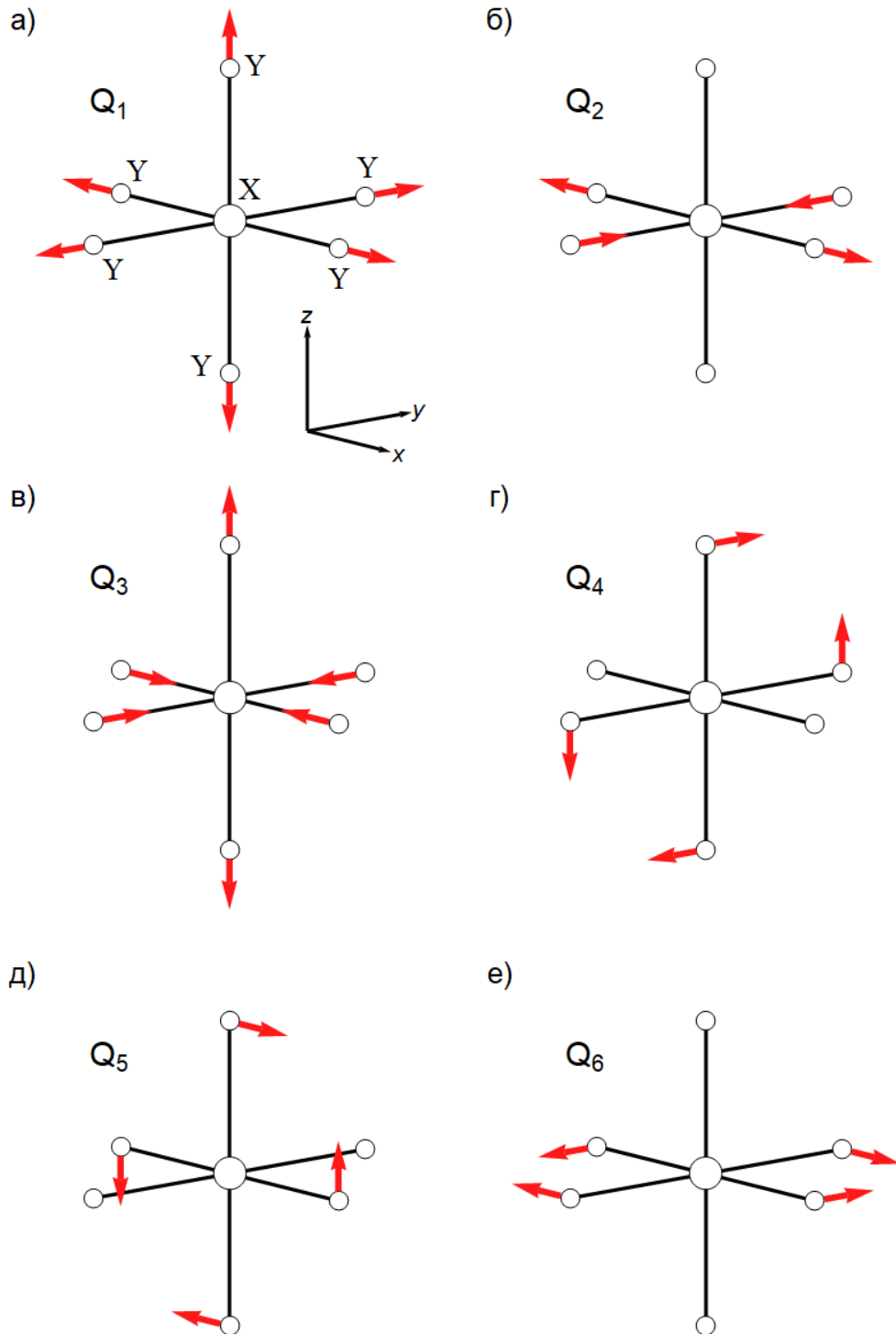


Рисунок 4.1 — Некоторые нормальные смещения атомов в октаэдрическом комплексе  $XY_6$ . а) Симметричное  $A_{1g}$  смещение  $Q_1$ . б)  $E_g$  смещение  $Q_2$ . в)  $E_g$  смещение  $Q_3$ . г)  $T_{2g}$  смещение  $Q_4$ . д)  $T_{2g}$  смещение  $Q_5$ . е)  $T_{2g}$  смещение  $Q_6$

$$\begin{aligned}
A_{1g} \otimes A_{1g} &= A_{1g}, \\
E_g \otimes E_g &= A_{1g} + E_g, \\
T_{2g} \otimes T_{2g} &= A_{1g} + E_g + T_{2g}.
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Таким образом, взаимодействие электронной системы возможно с колебаниями симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$ . Неприводимому представлению  $A_{1g}$  соответствует нормальная координата  $Q_1$ , которая является так называемой «breathing mode» («дыхательной модой») – однородным расширением или сжатием всего комплекса. Оно не снимает орбитальное вырождение, поскольку сохраняет высокосимметричное состояние, поэтому далее не рассматривается.

По представлению  $E_g$  преобразуются нормальные колебания  $Q_2$  и  $Q_3$ , по  $T_{2g}$  –  $Q_4$ ,  $Q_5$  и  $Q_6$  (см. Рисунок 4.1). Остальные нормальные моды колебаний оказываются ЯТ-неактивными (по крайней мере, в линейном приближении). Причём  $e_g$  состояния в октаэдрическом поле взаимодействуют только с  $E_g$  нормальными смещениями, и рассмотрение этого явления происходит в рамках  $e \otimes E$  задачи ЯТ. В свою очередь,  $t_{2g}$  орбитали могут расщепляться вследствие как  $T_{2g}$ , так и  $E_g$  нормальных смещений, из-за чего могут быть сформулированы  $t \otimes E$  (взаимодействие  $t_{2g}$  орбиталей с  $E_g$  смещениями),  $t \otimes T$  (взаимодействие  $t_{2g}$  орбиталей с  $T_{2g}$  смещениями) и  $t \otimes (E + T)$  (взаимодействие  $t_{2g}$  орбиталей с  $E_g$  и  $T_{2g}$  смещениями одновременно) задачи ЯТ [133].

Решение  $e \otimes E$  задачи ЯТ давно известно; здесь оно будет приведено для сравнения с результатами решения других задач. Гамильтониан задачи имеет следующий вид [149]:

$$\hat{H} = \frac{B}{2}(Q_2^2 + Q_3^2) - g(\hat{\sigma}_1 Q_2 - \hat{\sigma}_3 Q_3), \tag{4.4}$$

где  $\hat{\sigma}_1$  и  $\hat{\sigma}_3$  – матрицы Паули. Удобно перейти в полярные координаты:

$$\begin{aligned}
Q_2 &= \rho \sin(\varphi) \\
Q_3 &= \rho \cos(\varphi),
\end{aligned} \tag{4.5}$$

тогда уравнение (4.4) примет следующий вид:

$$\hat{H} = \frac{B}{2}\rho^2 - g\rho(\hat{\sigma}_1 \sin(\varphi) - \hat{\sigma}_3 \cos(\varphi)). \tag{4.6}$$

Решение гамильтониана даёт следующие энергии:

$$E_{1,2} = \frac{B}{2}\rho^2 \pm g\rho. \tag{4.7}$$

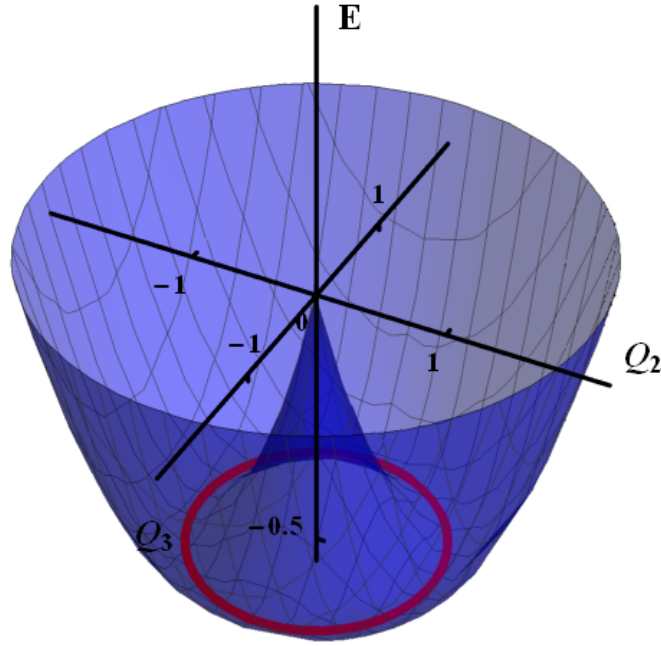


Рисунок 4.2 — Энергетическая поверхность в виде «мексиканской шляпы», подчиняющаяся соотношению  $E(Q_2, Q_3) = \frac{B}{2}(Q_2^2 + Q_3^2) - g\sqrt{Q_2^2 + Q_3^2}$  для  $B = 1$ ,  $g = 1$ . Красным цветом выделено множество точек минимума, подчиняющихся закону  $Q_2^2 + Q_3^2 = g^2/B^2 = 1$

Минимумы энергий находятся в точках  $\rho = \pm g/B$ . После возвращения к координатам  $Q_2$  и  $Q_3$  по соотношению  $\rho^2 = Q_3^2 + Q_2^2$ , получается бесконечное множество точек минимума, которые подчиняются выражению:

$$Q_2^2 + Q_3^2 = \frac{g^2}{B^2}. \quad (4.8)$$

Энергия основного состояния как функция нормальных координат имеет такой вид:

$$E(Q_2, Q_3) = \frac{B}{2}(Q_2^2 + Q_3^2) - g\sqrt{Q_2^2 + Q_3^2}. \quad (4.9)$$

График энергии  $E(Q_2, Q_3)$  для  $B = g = 1$  представлен на Рисунке 4.2. Такая форма поверхности энергии получила название «мексиканской шляпы» или «сомбреро» за свой характерный вид [149].

С точки зрения исследования влияния СОВ на смещения, вызванные эффектом ЯТ,  $e \otimes E$  задача не представляет большого интереса, поскольку в первом приближении для  $e_g$  орбитали с орбитальным моментом  $l_z = 0$  СОВ подавлено. В свою очередь для  $t_{2g}$  орбиталей с эффективным орбитальным моментом  $|l_{\text{eff}}| = 1$  [149] СОВ остаётся активным, поэтому оно может существенно влиять на эффект ЯТ.

## 4.2 Модель задачи Яна-Теллера со спин-орбитальным взаимодействием

В данной модели рассматривается статическая задача ЯТ. Такое приближение естественно для кооперативного эффекта ЯТ в концентрированных системах. В работе анализируется модель одного изолированного кластера  $XU_6$ , состоящего из ЯТ иона  $X$ , взаимодействующего только с ближайшим окружением лигандов  $Y$ . Предполагается, что взаимодействие между ЯТ кластерами сводится к закреплению системы в одном из минимумов и потому оно несущественно для качественного описания влияния СОВ на устойчивость ЯТ-искажений.

ЯТ-активный ион имеет фиксированное число электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях, а кристаллическое поле создаётся ближайшим октаэдрическим окружением лигандов. На электронную подсистему действуют три ключевых механизма: СОВ, связывающее орбитальные и спиновые степени свободы; эффект ЯТ, снимающий орбитальное вырождение за счёт локальной деформации; и внутриатомное обменное хундовское взаимодействие, для которого энергетически выгодно состояние с максимальным суммарным спиновым моментом. В общем случае эти механизмы конкурируют, и именно их совместное действие определяет спектр низкоэнергетических  $t_{2g}$ -состояний.

В рамках этой модели электронные состояния  $e_g$  не рассматриваются. Подразумевается, что расщепление  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояний, обусловленное кристаллическим полем, значительно превышает все остальные энергетические масштабы задачи. Тогда  $t_{2g}$  состояния могут быть описаны как состояния с эффективным орбитальным моментом  $l_{\text{eff}} = -1$  [149]. В дальнейшем в диссертационной работе для краткости эффективный орбитальный момент  $l_{\text{eff}}$  и связанный с ним эффективный полный момент  $j_{\text{eff}}$  будут обозначаться как  $l$  и  $j$  соответственно.

Гамильтониан изолированного ЯТ кластера представим в виде суммы трёх вкладов – ян-теллеровского (JT), спин-орбитального (SOC) и внутриатомного обменного (Hund):

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{JT}} + \hat{H}_{\text{SOC}} + \hat{H}_{\text{Hund}}. \quad (4.10)$$

Член, связанный с эффектом ЯТ, включает в себя два слагаемых. Одно из них определяет выигрыш энергии, обусловленный эффектом ЯТ. Второе

слагаемое задаёт потерю в упругой энергии, вызванной сдвигом лигандов. Электронные степени свободы описываются операторами эффективного орбитального момента  $\mathbf{l}_\alpha$  ( $\alpha$  нумерует электроны), а деформации характеризуются нормальными координатами  $Q_4$ ,  $Q_5$  и  $Q_6$  (см. Рисунок 4.1). ЯТ член гамильтониана для  $t \otimes T$  задачи имеет вид [133]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{JT}} = -g \sum_{\alpha} \left( (\hat{l}_\alpha^y \hat{l}_\alpha^z + \hat{l}_\alpha^z \hat{l}_\alpha^y) Q_4 + (\hat{l}_\alpha^x \hat{l}_\alpha^z + \hat{l}_\alpha^z \hat{l}_\alpha^x) Q_5 + (\hat{l}_\alpha^y \hat{l}_\alpha^x + \hat{l}_\alpha^x \hat{l}_\alpha^y) Q_6 \right) + \\ + \frac{B^2}{2} (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2), \end{aligned} \quad (4.11)$$

где  $B$  – модуль упругости, а  $g$  – линейный коэффициент ЯТ.

Гамильтониан СОВ задаётся в полной векторной форме, что обеспечивает инвариантность относительно вращений:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = -\lambda \sum_{\alpha} \mathbf{l}_\alpha \cdot \mathbf{s}_\alpha = -\lambda \sum_{\alpha} (l_\alpha^x s_\alpha^x + l_\alpha^y s_\alpha^y + l_\alpha^z s_\alpha^z), \quad (4.12)$$

где  $\lambda$  – константа СОВ. Знак минус в гамильтониане (4.12) обусловлен тем, что для  $t_{2g}$  состояний эффективный орбитальный момент равен минус единице.

Гамильтониан внутриатомного кулоновского взаимодействия  $\hat{H}_{\text{Hund}}$  задаётся обобщённой параметризацией Канадори [150]:

$$\hat{H}_{\text{Hund}} = (U - 3J_H) \frac{\hat{N}(\hat{N} - 1)}{2} - 2J_H \hat{S}^2 - \frac{J_H}{2} \hat{L}^2 + \frac{5}{2} J_H \hat{N}, \quad (4.13)$$

где  $J_H$  – константа внутриатомного обменного хундовского взаимодействия,  $U$  – константа кулоновского отталкивания Хаббарда,  $\hat{N}$  – оператор полного числа электронов, а операторы полного орбитального и спинового моментов задаются как  $\hat{\mathbf{L}} = \sum_{\alpha} \mathbf{l}_\alpha$  и  $\hat{\mathbf{S}} = \sum_{\alpha} \mathbf{s}_\alpha$ . Для случая изолированного иона параметр  $U$  приводит только к сдвигу всех уровней энергии, не меняя их положение друг относительно друга. Поэтому было принято  $U = 0$ .

В настоящей работе исследуется теоретическая модель взаимосвязи эффекта ЯТ и СОВ без привязки к конкретным значениям параметров, характерных для того или иного материала. Это позволяет представить все величины, входящие в гамильтониан (4.10), а также ЯТ смещения  $Q_i$ ,  $i = 4, 5, 6$ , в безразмерной форме. Такой выбор записи удобен тем, что позволяет проследить общие закономерности поведения системы независимо от выбора конкретных единиц измерения.

### 4.3 Решение задачи Яна-Теллера для случая одного электрона на $t_{2g}$ уровне

Без учёта СОВ  $t \otimes T$  задача имеет хорошо известное решение [133; 149]. В системе существуют четыре минимума энергии, с  $E_{JT} = -\frac{4g^2}{3B}$ , для которых все нормальные смещения равны по модулю  $|Q_4| = |Q_5| = |Q_6|$  и смещения происходят по направлениям  $[-1, -1, -1]$ ,  $[-1, 1, 1]$ ,  $[1, -1, 1]$  или  $[1, 1, -1]$  в пространстве нормальных координат  $[Q_4, Q_5, Q_6]$ . Такой вид деформации называется тригональным, в этом случае рассматриваемый октаэдр растягивается (или сжимается) вдоль одного из эквивалентных направлений  $[1, 1, 1]$  (Рисунок 4.3а). Поскольку энергетическая поверхность  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  является четырёхмерной, для определения числа точек минимума на ней строились поверхности постоянной энергии  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = C$ , где  $C$  – число, которое немного больше значения  $E_{\min}$  минимума энергии  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$ . Четыре минимума энергии  $t \otimes T$  задачи ЯТ без СОВ изображены на Рисунке 4.4а.

При тригональных деформациях  $|Q_4| = |Q_5| = |Q_6|$  три вырожденных  $t_{2g}$  орбитали расщепляются на  $a_{1g}$  и два  $e_g^\pi$  уровня. В системе координат, в которой координатные оси направлены на лиганды,  $a_{1g}$  и  $e_g^\pi$  орбитали соотносятся с  $xy$ ,  $yz$  и  $xz$  орбиталями следующим образом:

$$\begin{aligned} |a_{1g}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|xy\rangle + |xz\rangle + |yz\rangle), \\ |e_g^\pi\rangle &= \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \left( |xy\rangle + e^{\pm 2\pi i/3} |xz\rangle + e^{\mp 2\pi i/3} |yz\rangle \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

$a_{1g}$  орбиталь изображена на Рисунке 4.3б. Если в качестве оси  $oZ$  задать направление  $[1, 1, 1]$ , функции (4.15) могут быть записаны в более удобной форме [151]:

$$\begin{aligned} |a_{1g}\rangle &= |3z^2 - r^2\rangle, \\ |e_{g,1}^\pi\rangle &= -\frac{2}{\sqrt{6}} |xy\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |yz\rangle, \\ |e_{g,2}^\pi\rangle &= \frac{2}{\sqrt{6}} |x^2 - y^2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |xz\rangle. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Также можно составить  $|l_{\pm 1}^z\rangle$  состояния из  $e_g^\pi$  орбиталей:

$$|l_{\pm 1}^z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_{g,1}^\pi\rangle \pm i |e_{g,2}^\pi\rangle), \quad (4.16)$$

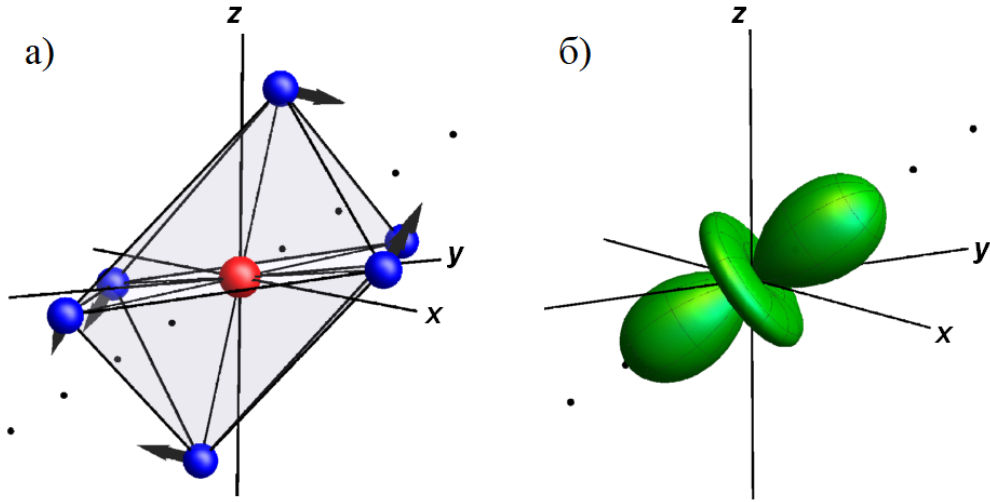


Рисунок 4.3 — а) Октаэдр, деформированный вдоль направления  $[1,1,1]$  (направление обозначено линией из чёрных точек), для которого нормальные смещения  $Q_4 = Q_5 = Q_6 < 0$ . Стрелки указывают направление смещения лигандов. б) Электронная орбиталь  $|a_{1g}\rangle$

в то время как  $|l_0^z\rangle = |a_{1g}\rangle$ . В этом базисе волновые функции, соответствующие состояниям с полным орбитальным моментом  $j = 3/2$ , записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 |j_{3/2}, j_{3/2}^z\rangle &= |l_1^z, \uparrow\rangle, \\
 |j_{3/2}, j_{-3/2}^z\rangle &= |l_{-1}^z, \downarrow\rangle, \\
 |j_{3/2}, j_{1/2}^z\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|l_0^z, \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|l_1^z, \downarrow\rangle, \\
 |j_{3/2}, j_{-1/2}^z\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|l_0^z, \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|l_{-1}^z, \uparrow\rangle.
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Расчёты с учётом СОВ проводились следующим образом. Был задан гамильтониан вида (4.10) (без учёта внутриатомного обменного взаимодействия  $\hat{H}_{\text{Hund}}$ , поскольку оно действует только в системе с несколькими электронами). Для заданных параметров задачи ЯТ  $g$  и  $B$  (в работе, как правило, задавались модельные значения  $B = g = 1$ ) брались различные значения константы силы СОВ  $\lambda$ . Для каждого значения  $\lambda$  методом точной диагонализации находились значения энергии  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  на сетке нормальных координат  $Q_4$ ,  $Q_5$  и  $Q_6$ . Среди полученных значений энергии  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  определялось минимальное значение  $E_{\min}(Q_4^0, Q_5^0, Q_6^0)$ , и нормальные координаты  $Q_4^0$ ,  $Q_5^0$ ,  $Q_6^0$  в этой точке являются искомыми ЯТ смещениями для данного значения  $\lambda$ .

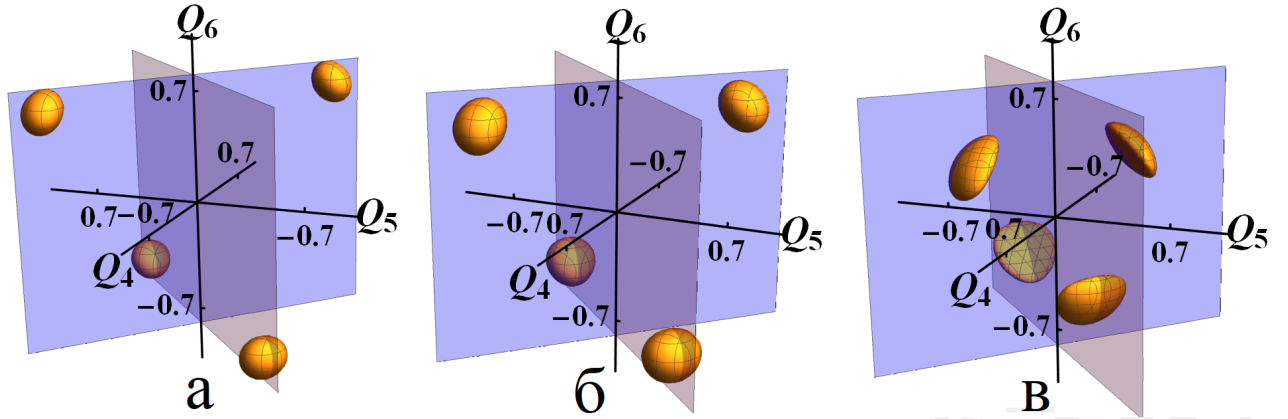


Рисунок 4.4 — Изоэнергетические поверхности  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = C$  для различных значений  $\lambda$  для случая одного электрона на  $t_{2g}$  уровне. Значение  $C$  берётся немногом большим, чем значение минимума энергии  $E_{\min}$  для данного значения  $\lambda$ . Голубые и сиреневые плоскости проходят через биссектрисы углов плоскости  $Q_4Q_5$  а)  $\lambda = 0$ ,  $C = 0.99E_{\min}$ , б)  $\lambda = 1$ ,  $C = 0.99E_{\min}$  в)  $\lambda = 10$ ,  $C = 0.9995E_{\min}$

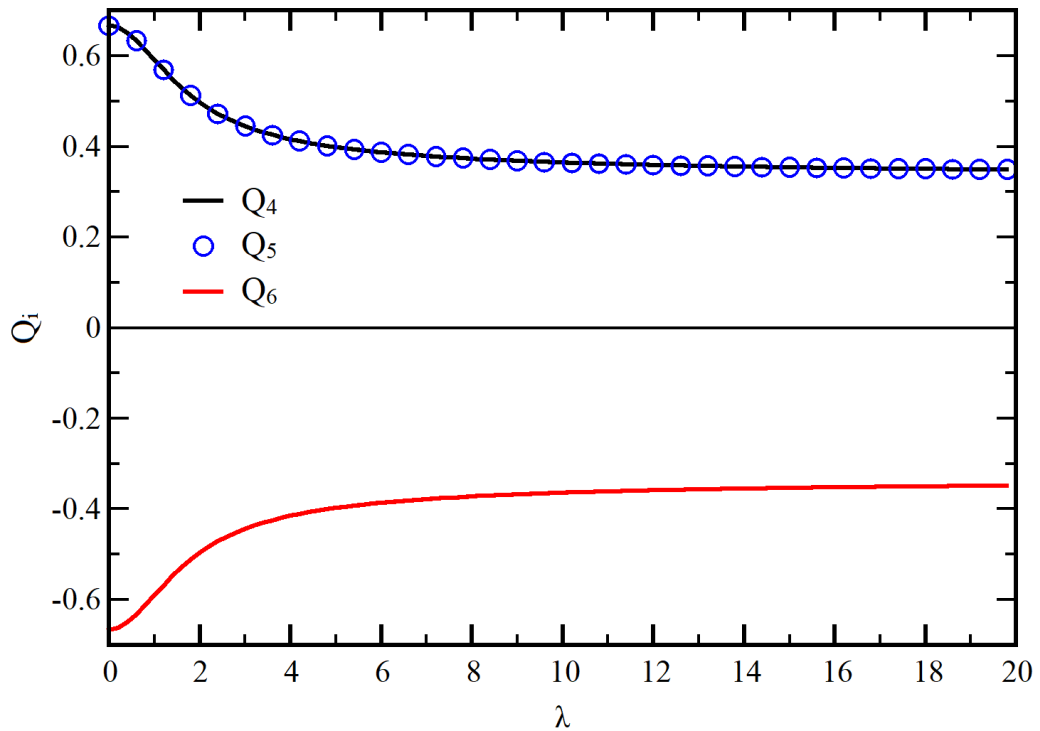


Рисунок 4.5 — Зависимость нормальных ЯТ смещений  $Q_4$ ,  $Q_5$  и  $Q_6$  от константы СОВ  $\lambda$  для случая одного электрона на  $t_{2g}$  орбитали. Здесь и далее величины задачи приведены в безразмерной форме; на данном рисунке показан расчёт для модельных параметров  $B = g = 1$ . Смещения соответствуют точке минимума  $[1, 1, -1]$

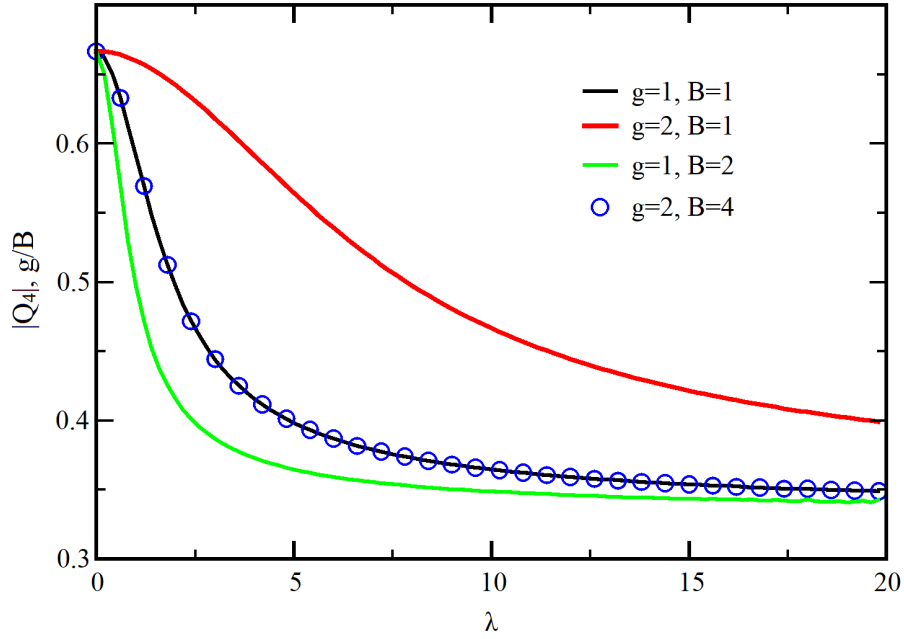


Рисунок 4.6 — Зависимость нормального смещения  $|Q_4|$  от константы СОВ  $\lambda$  для различных значений констант  $g$  и  $B$  для случая  $t_{2g}^1$ .  $|Q_5|$  и  $|Q_6|$  демонстрируют такую же зависимость от  $\lambda$  при изменении значений  $g$  и  $B$

Значения  $Q_4^0$ ,  $Q_5^0$ ,  $Q_6^0$  не являются единственными — сохраняется четыре эквивалентных минимума, аналогично случаю без СОВ. Это явно показано на Рисунке 4.4б и 4.4в — поверхности точек минимума остаются на тех же направлениях  $[-1, -1, -1]$ ,  $[-1, 1, 1]$ ,  $[1, -1, 1]$  и  $[1, 1, -1]$ , но по мере роста  $\lambda$  сдвигаются ближе к нулю.

По мере увеличения силы СОВ происходит уменьшение ЯТ смещений (Рисунок 4.5). Такое поведение наблюдается для всех четырёх точек минимума. Зависимость  $Q(\lambda)$ , показанная на Рисунке 4.5, качественно остаётся такой же для значений  $g$  и  $B$ , не равных единице. Как показано на Рисунке 4.6, увеличение  $g$  уменьшает скорость подавления величины смещений СОВ, тогда как увеличение  $B$  приводит к более быстрому подавлению эффекта ЯТ. Если измерять величину СОВ в единицах энергии ЯТ  $\sim g^2/B$ , а величину деформации в  $g/B$ , тогда вид кривой не изменится (чёрная кривая и зелёные кружки, для которых соотношение  $g^2/B$  одинаково, на Рисунке 4.6).

Таким образом, СОВ частично подавляет эффект ЯТ в  $t \otimes T$  задаче. СОВ стремится стабилизировать электрон на состояниях (4.17), в то время как ЯТ смещения стремятся стабилизировать электрон на  $|l_0^z\rangle = |a_{1g}\rangle$  орбитали. Конфликт между этими двумя эффектами приводит к уменьшению амплитуды ЯТ смещений с ростом  $\lambda$ . Однако, даже при очень большом значении  $\lambda$ , ЯТ смеще-

ния не исчезают полностью. Это связано с тем, что состояние  $j = 3/2$  остаётся орбитально вырожденным, и эффект ЯТ не может быть полностью подавлен. Подобное явление наблюдается и в  $t \otimes E$  задаче [148].

Решение  $t \otimes T$  задачи в пределе сильного СОВ важно для понимания симметрии  $j = 3/2$  состояний и методов их описания. В литературе (например, [140]) состояния  $j = 3/2$  рассматривают как аналог  $e_g$  состояний. Оба квартета  $j = 3/2$  и  $e_g$  состоят из двух крамеровских дублетов, то есть, их четыре состояния могут быть описаны с помощью спина  $S = 1/2$  и псевдоспина  $\tau = 1/2$ , который различает орбитали внутри квартета ( $x^2 - y^2$  и  $3z^2 - r^2$  для  $e_g$  состояний;  $j_z = 1/2$  и  $j_z = 3/2$  для  $j = 3/2$  состояний). Однако, результаты работы показывают, что  $j = 3/2$  не являются полностью эквивалентными  $e_g$  состояниям. В типичных ЯТ системах с одним электроном (или дыркой) на  $e_g$  уровне (как в соединениях с ионами  $Mn^{3+}$  или  $Cu^{2+}$ ) эффект ЯТ, приводящий к снятию этого вырождения, существует для тетрагональных и орторомбических деформаций  $E_g$  симметрии, но отсутствует для тригональных деформаций [56; 133]. Тем не менее, в рассмотренном случае для одного электрона на  $j = 3/2$  квартете существует ЯТ эффект не только для тетрагональных [148], но и для тригональных деформаций. Таким образом, показано, что  $j = 3/2$  квартет не является полностью эквивалентным  $e_g$  состояниям.

Случай  $\lambda \rightarrow \infty$  представляет особый интерес. Метод точной диагонализации позволяет определить не только основное, но и возбуждённое состояние системы. Расчёты показывают, что низколежащее возбуждённое состояние соответствует седловым точкам с величиной смещения  $g/3B$  (что в два раза меньше смещений в точке минимума при  $\lambda = 0$ ). При этом в седловых точках октаэдры испытывают сжатие, а не растяжение, вдоль направления [111] (и эквивалентных ему направлений). Положение седловых точек не изменяется с ростом  $\lambda$ . Энергетическая разница между седловой точкой и точкой минимума уменьшается с ростом  $\lambda$  (Рисунок 4.7). В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  эта разница стремится к нулю, а положение точек минимума по модулю стремится к значению  $g/3B$ . Таким образом, в пределе сильного СОВ энергия точек минимума и седловых точек совпадает. Известно, что в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  в  $t \otimes E$  задаче ЯТ поверхность энергии обретает вид «мексиканской шляпы» аналогично  $e \otimes E$  задаче [148]. В  $t \otimes T$  задаче ЯТ может быть получен аналогичный результат.

Анализ поверхности вида «мексиканской шляпы» для  $t \otimes T$  задачи затруднён из-за того, что  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  является функцией четырёх перемен-

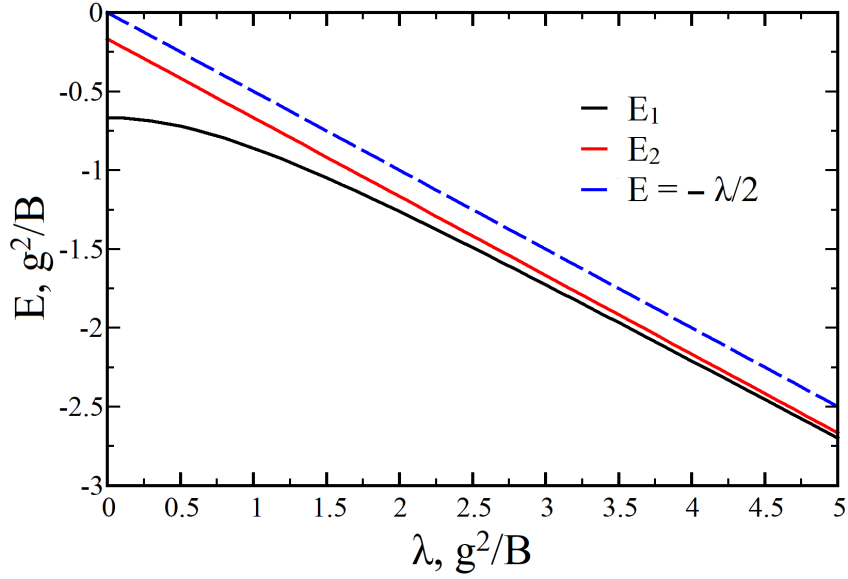


Рисунок 4.7 — Зависимость энергий  $E_1$  основного и  $E_2$  нижнего возбуждённого состояний  $t \otimes T$  задачи от  $\lambda$  для случая одного электрона, для значений ЯТ параметров  $B = g = 1$ . Для каждой из зависимостей энергия вычислена в собственной точке минимума по нормальной координате  $Q$ . Пунктиром проведена энергия  $E = -\lambda/2$ , соответствующая состоянию  $j = 3/2$  для СОВ без учёта эффекта ЯТ

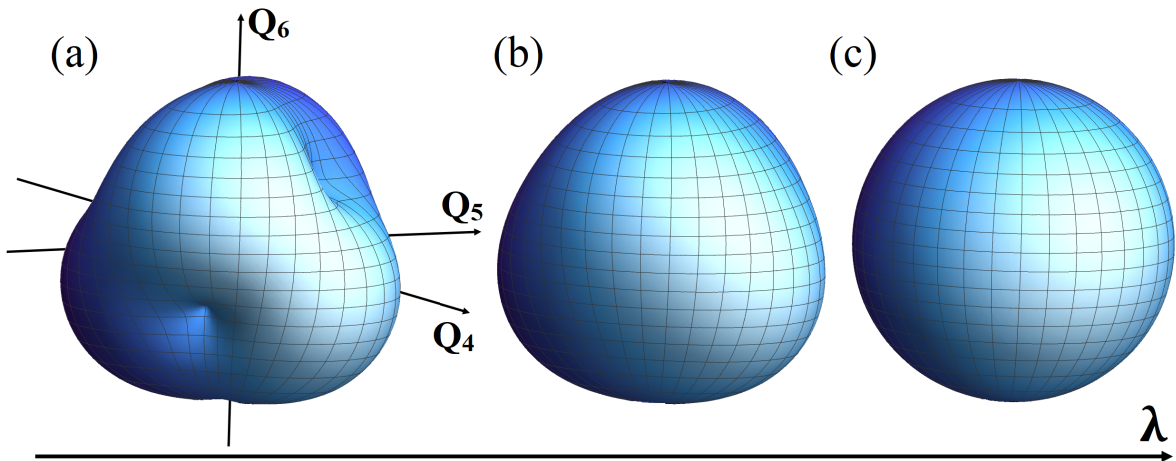


Рисунок 4.8 — Изменение изоповерхности  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = E_{\min}$  по мере роста величины СОВ с ростом константы  $\lambda$  для  $t_{2g}^1$  конфигурации. а)  $\lambda = 0$  б)  $\lambda = 5g^2/B$  с)  $\lambda = 50g^2/B$ . Для вычисления изоповерхности гамильтониан (4.11) был записан в сферических координатах  $Q_4 = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $Q_5 = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $Q_6 = r \cos \theta$  и затем минимизирован по переменной  $r$  для каждой точки  $(\theta, \varphi)$

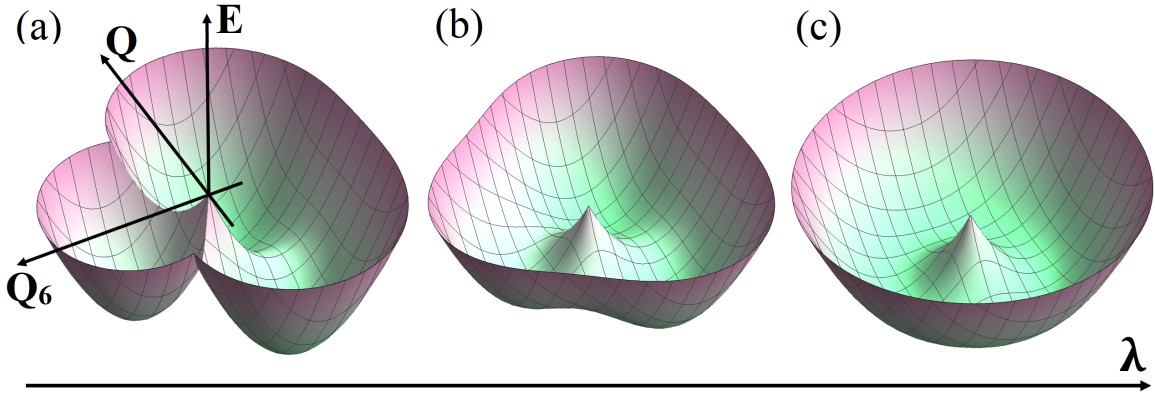


Рисунок 4.9 — Срезы поверхности энергии ЯТ  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$  вдоль направления  $\varphi = 45^\circ$  для случая  $t_{2g}^1$  конфигурации для а)  $\lambda = 0$  б)  $\lambda = 5g^2/B$  и в)  $\lambda = 50g^2/B$ .  $Q$  определено как нормализованное смещение вдоль направления  $\varphi = 45^\circ$ ,  $Q = (Q_4 + Q_5)/\sqrt{2}$

ных. Визуализировать изоповерхности  $E(Q_4^0, Q_5^0, Q_6^0) = E_{\min}$  можно различными способами. На Рисунке 4.8 показаны изоповерхности минимума энергии  $E(Q_4^0, Q_5^0, Q_6^0)$ , построенные с помощью перехода в сферические координаты для различных значений  $\lambda$ . Видно, что по мере роста  $\lambda$  поверхность становится всё более гладкой, и в пределе больших  $\lambda$  превращается практически в ровный шар, что соответствует  $E(Q_4^0, Q_5^0, Q_6^0) \sim Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 = r^2$ . Другой вариант построения – свести график энергии к трёхмерному с помощью среза поверхности вдоль некоторого направления. На Рисунке 4.9 показаны срезы вдоль направления азимутального угла  $\varphi = 45^\circ$  для тех же значений  $\lambda$ , что и на Рисунке 4.8. Нормализованные смещения  $Q_4$  и  $Q_5$  в этом случае представлены одной координатой  $Q = (Q_4 + Q_5)/\sqrt{2}$ . На данном рисунке хорошо видно, что с ростом  $\lambda$  срезы становятся всё более похожими на известную «мексиканскую шляпу» из  $e \otimes E$  задачи (Рисунок 4.2). Локальный минимум из Рисунка 4.2а и 4.2б, расположенный в точке  $Q_6 = g/3B$ , соответствует седловой точке поверхности  $E(Q_4, Q_5, Q_6)$ , и по мере увеличения  $\lambda$  разница в энергии сглаживается и энергетический барьер между седловыми точками и точками минимума пропадает.

Зависимость  $E(Q_4^0, Q_5^0, Q_6^0) \sim Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2$  в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  можно получить и аналитически. При  $\lambda \rightarrow \infty$  более удачным базисом будут собственные функции оператора СОВ, поэтому необходимо перевести гамильтониан (4.10) в этот базис. При этом в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  переход из состояний  $j = 3/2$  в выше лежащие состояния  $j = 1/2$  оказывается невозможным (из-за бесконечной щели

$\sim 3\lambda/2$  между ними), что позволяет уменьшить размер гамильтониана. Переход в базис собственных функций оператора СОВ осуществляется по формуле:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{JT} + \tilde{H}_{soc} = T^{-1}(\hat{H}_{JT} + \hat{H}_{soc})T, \quad (4.18)$$

где тильдой отмечены операторы в новом базисе,  $T$  – матрица перехода, составленная из собственных векторов матрицы  $H_{SOC}$ . Полученная матрица  $\tilde{H}$  обрезается до матрицы  $\tilde{H}'$  в базисе состояний  $j = 3/2$  размера  $4 \times 4$ . Для матрицы  $\tilde{H}'$  можно аналитически найти собственные значения. Минимум энергии соответствует собственному значению энергии:

$$E(Q_4, Q_5, Q_6) = -\frac{g}{\sqrt{3}}\sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2} - \frac{\lambda}{2} + \frac{B}{2}(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2). \quad (4.19)$$

Поскольку в уравнение (4.19) нормальные координаты входят только в виде суммы квадратов  $Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2$ , естественно перевести его в систему сферических координат:

$$\begin{aligned} Q_4 &= r \sin(\Theta) \cos(\varphi), \\ Q_5 &= r \sin(\Theta) \sin(\varphi), \\ Q_6 &= r \cos(\Theta). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Тогда (4.19) переходит в более простое уравнение, зависящее только от одной переменной:

$$E(r) = -\frac{g}{\sqrt{3}}r - \frac{\lambda}{2} + \frac{B}{2}r^2. \quad (4.21)$$

Для энергии (4.21) легко найти точку минимума  $r^2 = 4g^2/3B^2$  или, с учётом (4.20),  $Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 = 4g^2/3B^2$ . Поэтому минимуму энергии соответствует поверхность точек в пространстве  $\{Q_4, Q_5, Q_6\}$ , образующая сферу в четырёхмерном пространстве. Таким образом доказано, что в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  система имеет поверхность энергии вида «мексиканской шляпы», то есть, основное состояние системы сильно вырождено. По аналогии с  $e \otimes E$  задачей [133], вырождение может сниматься взаимодействиями более высокого порядка, например, квадратичными членами гамильтониана эффекта ЯТ.

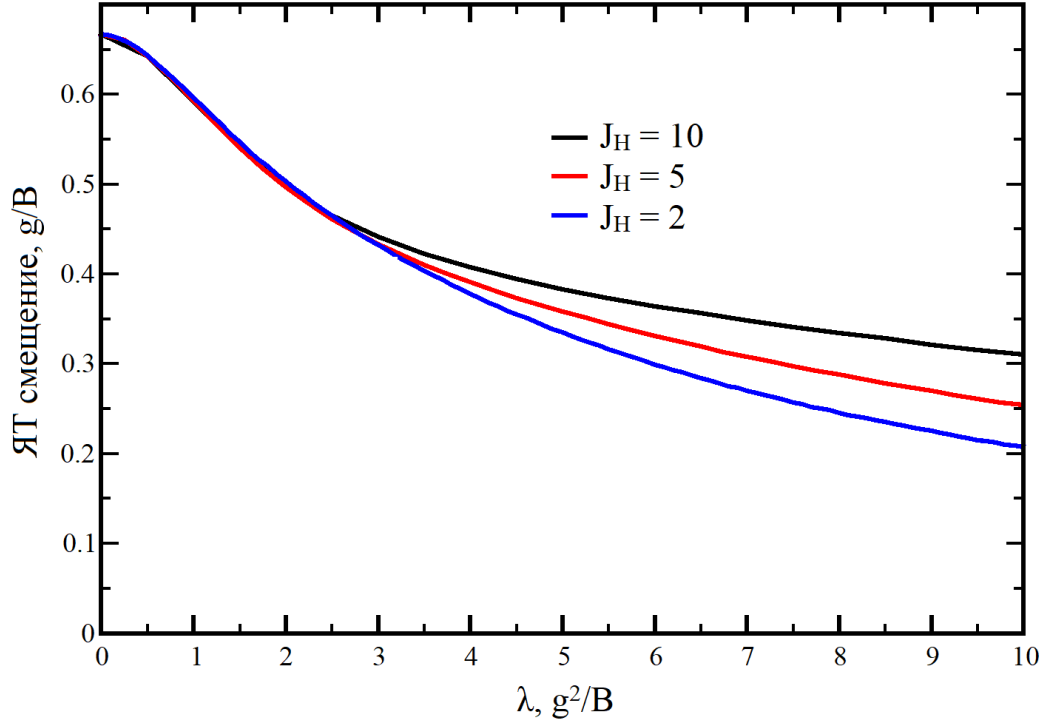


Рисунок 4.10 — Зависимость модуля ЯТ смещений  $|Q_4| = |Q_5| = |Q_6|$  от константы СОВ  $\lambda$  для случая  $t_{2g}^2$ ,  $g = B = 1$  для различных значений  $J_H$

#### 4.4 Случай двух электронов на $t_{2g}$ уровне

Для случая электронной конфигурации  $t_{2g}^2$  необходимо учитывать внутриатомное обменное хундовское взаимодействие  $J_H$ . В диссертационной работе рассматривается случай, когда выигрыш энергии за счёт ЯТ деформаций всегда меньше, чем  $J_H$  (что типично для реальных физических систем), однако величина СОВ, определяемая константой  $\lambda$ , может быть как больше, так и меньше  $J_H$  и  $g^2/2B$ .

Без учёта СОВ, два электрона с сонаправленными спинами будут занимать  $e_g^\pi$  орбитали, что приводит к тригональному растяжению октаэдра вдоль четырёх направлений вида  $[111]$ . В свою очередь, СОВ стремится стабилизировать электрон на двух состояниях с полным моментом  $j = 3/2$ , см. (4.17). Следовательно, возникает эффект ЯТ и СОВ противодействуют друг другу, что должно приводить к уменьшению ЯТ деформаций по мере роста величины СОВ. Это и было получено с помощью расчётов методом точной диагонализации (Рисунок 4.10).

В отличие от случая  $t_{2g}^1$ , для двух электронов на  $t_{2g}$  орбиталях при  $\lambda \rightarrow \infty$  ЯТ смещения асимптотически приближаются к нулю. При большом  $\lambda$  два элект-

трона 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 (см. 4.17), что выгодно с точки зрения внутриатомного обменного взаимодействия. При этом ЯТ смещения, соответствующие этим состояниям, компенсируют друг друга. Используя уравнения (4.11) и (4.17), 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. Величина внутриатомного обменного хундовского взаимодействия практически не влияет на вид кривой  $Q(\lambda)$  для малых  $\lambda$ , однако для больших значений оно стабилизирует ЯТ смещения. Выбор двух состояний с  $l_z = \pm 1$  и одним спином выгоден как для эффекта ЯТ, так и для хундовского взаимодействия, и при увеличении  $J_H$  для данного  $\lambda$  уменьшается доля состояний вида  $|j_{3/2}, j_{3/2}^z\rangle$  и  $|j_{3/2}, j_{1/2}^z\rangle$ , в которых ЯТ вклад скомпенсирован.

#### 4.5 Случай трёх электронов на $t_{2g}$ уровне

Случай трёх электронов на  $t_{2g}$  уровне является особенно интересным с точки зрения взаимосвязи эффекта ЯТ и СОВ. На первый взгляд, из-за того, что  $t_{2g}$  уровень заполнен наполовину, в такой системе исключена возможность возникновения эффекта ЯТ из-за отсутствия орбитального вырождения. Основное состояние имеет суммарный орбитальный момент  $L = 0$  (что исключает СОВ) и суммарный спиновый момент  $S = 3/2$  (что энергетически выгодно с точки зрения внутриатомного обменного взаимодействия).

Однако при учёте СОВ ситуация качественно меняется. При сильном СОВ, когда  $\lambda \gg J_H$ , основное состояние системы описывается квинтетом с полным моментом  $j = 3/2$ . Для трёх электронов на  $t_{2g}$  орбитали это означает восстановление орбитального вырождения, поскольку одно из  $j = 3/2$  состояний должно быть пустым. Расчёты, представленные ниже, позволяют численно продемонстрировать такой эффект.

Расчёт был выполнен для констант  $J_H = 10$ ,  $J_H = 3$  и  $J_H = 1$  и для констант ЯТ задачи  $g = B = 1$ . Полученные зависимости величины ЯТ смещений от  $\lambda$  приведены на Рисунке 4.11. При  $\lambda = 0$  деформации в системе отсутствуют; они возникают по мере увеличения СОВ и асимптотически стремятся к

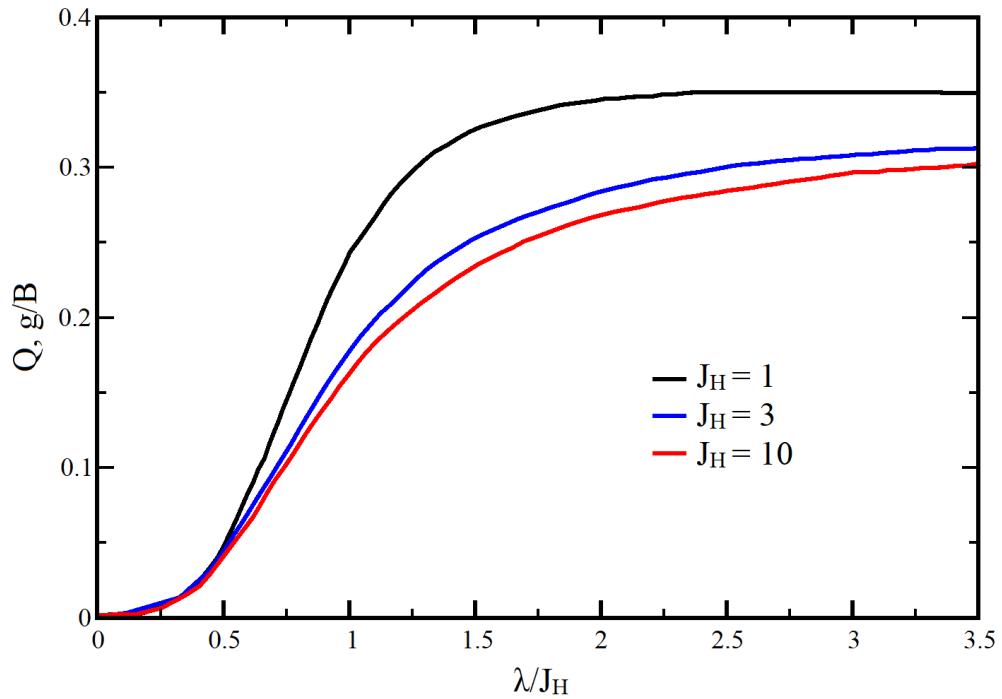


Рисунок 4.11 — Зависимость величины нормальной координаты  $Q = \sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2}$  от константы СОВ  $\lambda$  для случая  $t_{2g}^3$ ,  $g = B = 1$

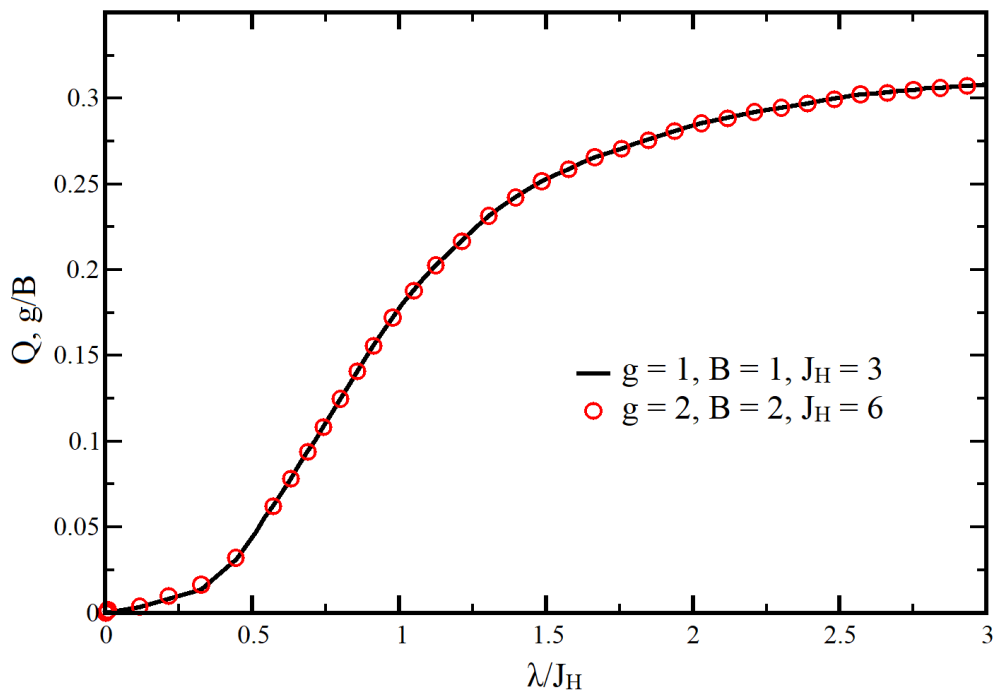


Рисунок 4.12 — Зависимость величины нормальной координаты  $Q = \sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2}$  от константы СОВ  $\lambda$  для случая  $t_{2g}^3$  с различными значениями констант задачи

значению  $g/3B$ . Можно ожидать, что в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  поверхность энергии приобретёт вид «мексиканской шляпы», аналогично случаю  $t_{2g}^1$ , поскольку в этом случае на  $j = 3/2$  уровнях находится одна дырка (эквивалентная одному электрону для случая  $t_{2g}^1$ ).

Кроме того, было изучено влияние внутриатомного обменного хундовского взаимодействия на ЯТ деформации для случая  $t_{2g}^3$ . Состояния  $j = 3/2$  (формула 4.17), выгодные для СОВ и, в данном случае, для эффекта ЯТ, не могут максимизировать спин, что невыгодно с точки зрения внутриатомного обменного взаимодействия. Поэтому можно ожидать, что в данном случае будет наблюдаться не только возникновение эффекта ЯТ благодаря СОВ, но и взаимное противодействие этих эффектов внутриатомному обменному хундовскому взаимодействию. Расчёты показывают, что численные кривые  $Q_i(\lambda)$  будут совпадать, если сумма  $E_{JT} \sim g^2/B$  и  $E_{SOC} \sim \lambda$  увеличится во столько же раз, во сколько изменится параметр  $J_H$ . На Рисунке 4.12 приведены зависимости величины деформации  $Q(\lambda) = \sqrt{Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2}/\sqrt{3}$  для двух наборов констант  $g$ ,  $B$  и  $J_H$  (переменная  $\lambda$  измеряется в единицах  $J_H$ ), при которых сумма  $E_{JT} + E_{SOC}$ , как и значение  $J_H$ , увеличиваются вдвое. Кривые, как и ожидалось, совпадают. При заданных  $g$ ,  $B$ ,  $\lambda$  увеличение  $J_H$  приведёт к подавлению ЯТ деформаций.

Таким образом, случай  $t_{2g}^3$  конфигурации демонстрирует уникальный пример взаимного усиления эффекта ЯТ и СОВ, и подавление этих эффектов внутриатомным обменным хундовским взаимодействием.

## 4.6 Случаи четырёх и пяти электронов на $t_{2g}$ уровне

Эти две конфигурации показывают очень похожее поведение, поэтому они рассматриваются вместе. В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  орбитальное вырождение пропадает: в случае четырёх электронов оказываются занятыми все четыре состояния  $j = 3/2$  (состояние  $J = 0$ ). В случае пяти электронов 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 эффекта ЯТ нет.

Для случая  $t_{2g}^5$  конфигурации задачу можно считать одночастичной (не зависящей от обменного хундовского взаимодействия), поскольку её можно опи-

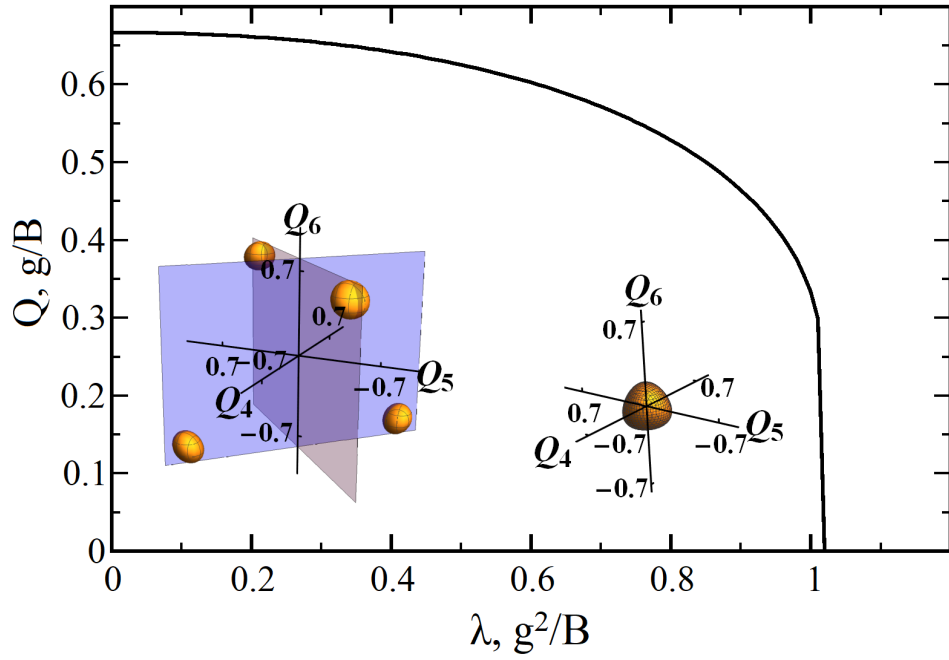


Рисунок 4.13 — Зависимость ЯТ деформаций, определённых как  $Q = \sqrt{(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2)}/3$ , от константы СОВ  $\lambda$  для случая  $t_{2g}^5$ . На вставках изображены изоэнергетические поверхности  $E(Q_4, Q_5, Q_6) = E_{iso}$ , где  $E_{iso}$  — значение, близкое к минимальной энергии системы для данной константы  $\lambda$ . На левой вставке изображён случай  $\lambda = 0 < \lambda_c$ , на правой вставке  $\lambda = 1.2 > \lambda_c$

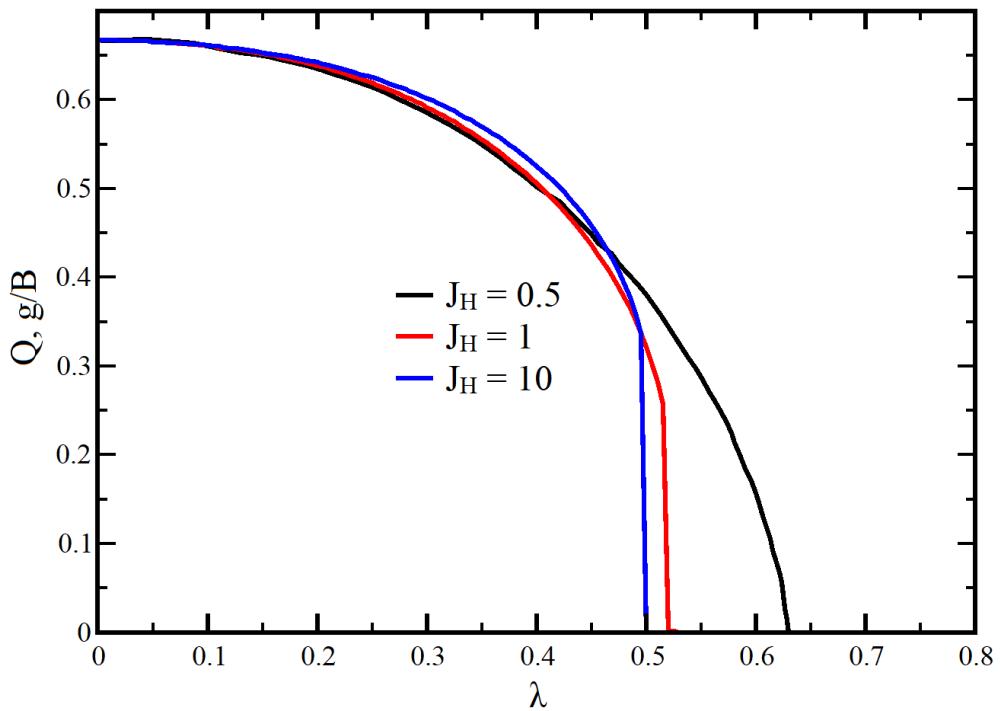


Рисунок 4.14 — Зависимость ЯТ деформаций, определённых как  $Q = \sqrt{(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2)}/3$ , от константы СОВ  $\lambda$  для разных величин внутриатомного обменного взаимодействия  $J_H$  для случая  $t_{2g}^4$

сать на языке одной дырки. В гамильтониане в этом случае нужно сделать замену  $g$  на  $-g$  и  $-\lambda$  на  $\lambda$ . Смена знака  $g$  приводит к тому, что минимумы получают по противоположным (относительно случая  $t_{2g}^1$ ) осям  $[1,1,1]$ ,  $[1,-1,-1]$ ,  $[-1,1,-1]$  или  $[-1,-1,1]$  в  $Q_4 Q_5 Q_6$  пространстве, что соответствует тригональному сжатию (вместо растяжения). С увеличением  $\lambda$  ЯТ смещения медленно уменьшаются до критического значения  $\lambda_c$ , после чего пропадают полностью (Рисунок 4.13). Вставки на Рисунке 4.13 показывают наличие в системе четырёх минимумов до  $\lambda_c$  и наличие только одного минимума  $Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$  для  $\lambda > \lambda_c$ .

Случай  $t_{2g}^4$  даёт практически такой же результат (Рисунок 4.14). ЯТ смещения существуют только до некоторого значения  $\lambda_c$ . Наблюдается небольшая зависимость  $\lambda_c$  от величины  $J_H$  – чем больше  $J_H$ , тем раньше пропадают ЯТ смещения. При малых  $J_H$  возможно примешивание возбуждённых состояний к основному, что может стабилизировать эффект ЯТ.

#### 4.7 $t \otimes (T + E)$ задача

Обычно для описания конкретных материалов достаточно рассмотреть взаимодействие электронов с одним из видов деформаций ( $E$  или  $T$ ). Но для полноты описания решения задачи ЯТ для  $t_{2g}$  электронов с учётом СОВ, необходимо рассмотреть общую  $t \otimes (T + E)$  задачу, включающую в себя как тетрагональные ( $Q_2, Q_3$ ), так и тригональные ( $Q_4, Q_5, Q_6$ ) смещения (Рисунок 4.1). В этом случае оператор эффекта ЯТ записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{JT}^{TE} &= \frac{B_e}{2}(Q_2^2 + Q_3^2) + \frac{B_t}{2}(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) \\
 &- g_e \left( \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{l}_x^2 - \hat{l}_y^2)Q_2 + \left(\hat{l}_z^2 - \frac{2}{3}\right)Q_3 \right) \\
 &- g_t \left( (\hat{l}_y \hat{l}_z + \hat{l}_z \hat{l}_y)Q_4 + (\hat{l}_x \hat{l}_z + \hat{l}_z \hat{l}_x)Q_5 + \right. \\
 &\left. + (\hat{l}_x \hat{l}_y + \hat{l}_y \hat{l}_x)Q_6 \right),
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

где,  $B_e$  и  $g_e$  ( $B_t$  и  $g_t$ ) – константы задачи Яна-Теллера для смещений  $E$  ( $T$ ) симметрии.

Решение уравнения (4.22) для случая отсутствия СОВ ( $\lambda = 0$ ) для одного электрона  $t_{2g}^1$  давно известно [133]. Решение задачи даёт три вида экстремумов: первый вид – три тетрагональных экстремума, для которых  $Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$ ; второй вид – четыре тригональных экстремума с  $Q_2 = Q_3 = 0$ ; наконец, третий вид экстремумов – шесть орторомбических точек, которые, как правило, являются седловыми точками. Глобальные минимумы определяются соотношением между энергиями  $E^e = -2g_e^2/9B_e$  (за счёт ЯТ взаимодействия с  $E$  модами) и  $E^t = -2g_t^2/3B_t$  (за счёт взаимодействия с  $T$  модами). Если  $E^e < E^t$ , то тетрагональные экстремумы являются абсолютными минимумами, а остальные – седловыми точками. И наоборот, если  $E^t < E^e$ , то тригональные точки соответствуют глобальным минимумам, а остальные – седловым точкам. Таким образом, обычно  $t \otimes (T + E)$  задача ЯТ сводится к  $t \otimes E$  или  $t \otimes T$  задаче.

Отдельно рассматривается случай равенства энергий  $E^e = E^t$ , в котором решением являются все вышеупомянутые точки экстремума (включая орторомбические). Более того, существует непрерывное множество точек минимума. Вследствие этого энергетическую поверхность можно считать многомерным (в данном случае шестимерным) аналогом «мексиканской шляпы». Для частного случая  $B_e = B_t$  и  $g_e = g_t/\sqrt{3}$  (так называемая  $t \otimes D$  задача [133]) все минимумы удовлетворяют соотношению  $Q_2^2 + Q_3^2 + Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 = Q_0^2 = g_t^2/3B_t$ . В таком случае минимумы можно параметризовать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 Q_2 &= -\sqrt{3} Q_0 \sin^2 \theta \cos 2\varphi, \\
 Q_3 &= -Q_0 (3 \cos^2 \theta - 1), \\
 Q_4 &= -\sqrt{3} Q_0 \sin 2\theta \sin \varphi, \\
 Q_5 &= -\sqrt{3} Q_0 \sin 2\theta \cos \varphi, \\
 Q_6 &= -\sqrt{3} Q_0 \sin^2 \theta \sin 2\varphi.
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Ранее в литературе изучались статический и динамический эффекты ЯТ для  $t \otimes (T + E)$  задачи, в частности, для случая сильной ЯТ связи [45], и случай сосуществования тетрагональных, орторомбических и тригональных смещений для квадратичного ЯТ взаимодействия [46]. Однако в этих работах СОВ учитывалось только для частных случаев: изменение  $g$ -фактора [45] и  ${}^3T$  терм [46]. В данной работе СОВ было включено в полную  $t \otimes (T + E)$  задачу для произвольной величины СОВ для случая  $t_{2g}^1$ .

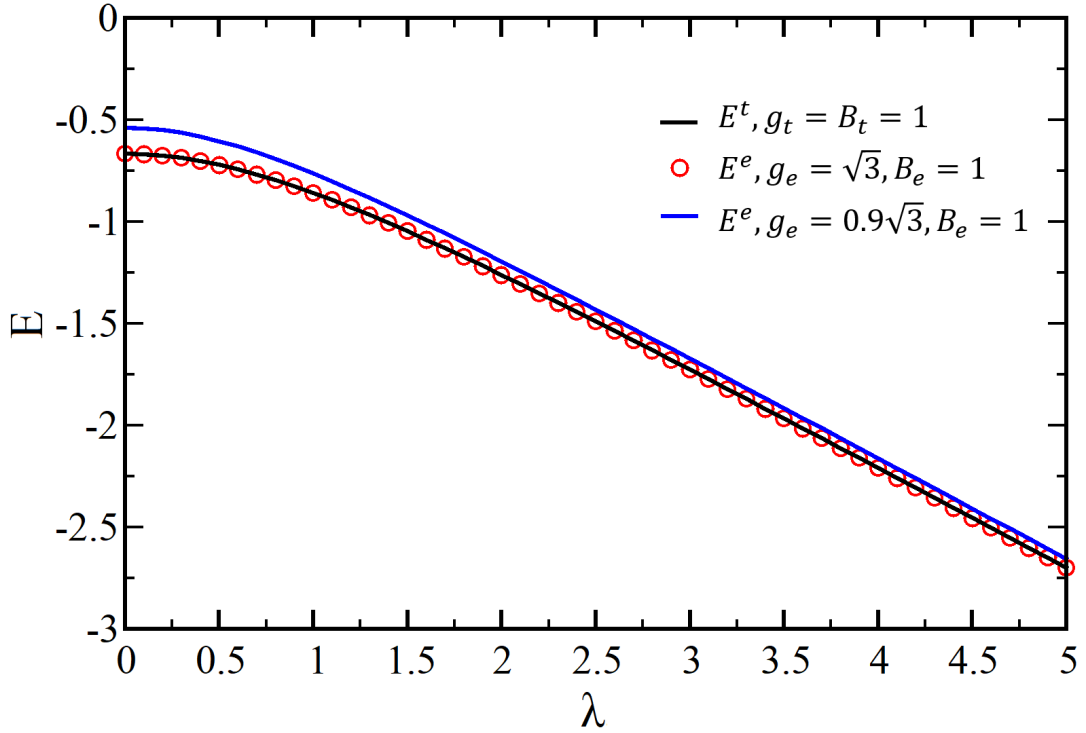


Рисунок 4.15 — Энергия как функция от  $\lambda$  для  $t \otimes T$  и  $t \otimes E$  задач для конфигурации  $t_{2g}^1$ . Коэффициент  $g_e = \sqrt{3}$  задаёт равенство энергий  $E^e = E^t$  для  $\lambda = 0$ , а коэффициент  $g_e = 0.9\sqrt{3}$  задаёт  $|E^e| < |E^t|$

Зависимость ЯТ смещений от СОВ для  $t \otimes E$  и  $t \otimes T$  задач имеет схожий функциональный вид (см. Рисунок 4.5 и [148]). Следовательно, и зависимость энергий основного состояния для  $t \otimes E$  и  $t \otimes T$  задач от  $\lambda$  должна описываться схожим образом. Поэтому включение СОВ в  $t \otimes (T + E)$  задаче в теории не должно менять выводов, полученных для случая  $\lambda = 0$ . Более строго это можно показать с помощью расчётов  $E^t(\lambda)$  и  $E^e(\lambda)$ . Расчёты были сделаны для  $E^e$  со значениями параметров  $B_t = g_t = 0$ ,  $g_e = \sqrt{3}$ ,  $B_e = 1$ ,  $E^t$  для  $B_e = g_e = 0$ ,  $g_e = 1$ ,  $B_e = 1$  (это обеспечивает равенство энергий  $E^e(0) = E^t(0)$  при  $\lambda = 0$ ), а также  $E^e$  для  $B_t = g_t = 0$ ,  $g_e = 0.9\sqrt{3}$ ,  $B_e = 1$  (энергия немного выше, чем для предыдущих случаев). Результаты расчётов приведены на Рисунке 4.15. Если  $E^e$  равно (или больше, или меньше)  $E^t$  при  $\lambda = 0$ , то  $E^e$  равно (или больше, или меньше)  $E^t$  при любом значении константы СОВ  $\lambda$ . Следовательно, все выводы, полученные для  $t \otimes (T + E)$  задачи без учёта СОВ, остаются справедливыми и в случае ненулевого  $\lambda$ .

Кроме того, параметризация (4.23) (для значений параметров  $B_e = B_t$ ,  $g_e = g_t/\sqrt{3}$ ) может быть использована и при учёте спин-орбитального взаимодействия, при этом все нормальные смещения (включая  $Q_0$ ) становятся

функциями от  $\lambda$ , аналогичными зависимостями  $Q_i(\lambda)$  на Рисунке 4.5. Были выполнены расчёты для ЯТ гамильтониана (формула (4.22)) с СОВ для значений параметров  $B_e = B_t = 1$ ,  $g_e = 1$ ,  $g_t = 1/\sqrt{3}$  с параметризацией нормальных координат по формулам (4.23). Для отдельных значений  $\lambda$  было получено, что энергия основного состояния системы одинакова для любых  $\theta$  и  $\varphi$ . Таким образом, СОВ не разрушает непрерывный набор точек минимума в  $t \otimes D$  задаче.

Случай  $\lambda \rightarrow \infty$  в  $t \otimes (T + E)$  задаче был рассмотрен отдельно. Был использован алгоритм, описанный в разделе 4.3 для этого же предела, с одним дополнительным шагом. Точное выражение для полной энергии оказывается громоздким, однако его можно разложить в ряд Лорана при  $\lambda \rightarrow \infty$  и взять ведущие члены (порядка  $\lambda^1$  и  $\lambda^0$ ). После этих преобразований энергия основного состояния принимает вид:

$$E(Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6) = -\frac{\lambda}{2} + \frac{B_e}{2}(Q_2^2 + Q_3^2) + \frac{B_t}{2}(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) - \frac{1}{3}\sqrt{g_e^2(Q_2^2 + Q_3^2) + 3g_t^2(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2)}. \quad (4.24)$$

Для значений параметров  $B_e = B_t = B$  и  $g_e = g_t/\sqrt{3} = g$  уравнение (4.24) приобретает вид  $E = B \sum_i Q_i^2 - \frac{1}{3}g\sqrt{\sum Q_i^2} - \frac{\lambda}{2}$ . После применения параметризации (4.23), уравнение (4.24) сводится к зависимости от одной переменной  $Q_0$ :  $E = 5BQ_0^2/2 - \frac{\sqrt{5}}{3}gQ_0 - \frac{\lambda}{2}$ . Последнее выражение имеет минимум при  $Q_0^2 = g^2/45B^2$ . С учётом определения  $Q_0^2 = Q_2^2 + Q_3^2 + Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2$ , оказывается, что в этом пределе снова образуется энергетическая поверхность типа «мексиканской шляпы» в шестимерном пространстве.

Если  $E^e \neq E^t$ , то в уравнении (4.24) можно отдельно сгруппировать суммы  $E_g$  смещений  $Q_2^2 + Q_3^2$  и суммы  $T_{2g}$  смещений  $Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2$ . Поэтому можно совершить стандартные преобразования  $E_g$  колебаний в цилиндрические координаты, а  $T_{2g}$  колебаний в сферические координаты:

$$\begin{aligned} Q_2 &= Q_e \sin \varphi, \\ Q_3 &= Q_e \cos \varphi, \\ Q_4 &= Q_t \sin \theta \cos \varphi \\ Q_5 &= Q_t \sin \theta \sin \varphi, \\ Q_6 &= Q_t \cos \theta. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Тогда энергия основного состояния имеет вид:

$$E(Q_e, Q_t) = \frac{B_e}{2} Q_e^2 + \frac{B_t}{2} Q_t^2 - \frac{1}{3} \sqrt{g_e^2 Q_e^2 + 3g_t^2 Q_t^2} - \frac{\lambda}{2}. \quad (4.26)$$

Уравнение (4.26) зависит только от двух переменных  $Q_e$  и  $Q_t$  и может быть легко проанализировано аналитически. Первые производные позволяют найти стационарные точки  $(0, \pm g_t/\sqrt{3}B_t)$  (с  $E_{JT}^t = -g_t^2/18B_t$ ) и  $(\pm g_e/3B_e, 0)$  (с  $E_{JT}^e = -g_e^2/6B_e$ ) в координатах  $(Q_e, Q_t)$ . Расчёт гессианов показывает, что точка  $(0, \pm g_t/\sqrt{3}B_t)$  является абсолютным минимумом, если  $3g_t^2 B_t > g_e^2/B_e$  (или  $E_{JT}^t < E_{JT}^e$ ), а точка  $(\pm g_e/3B_e, 0)$  является абсолютным минимумом, если  $3g_t^2 B_t < g_e^2/B_e$  (или  $E_{JT}^e < E_{JT}^t$ ).

Следовательно, в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  можно получить три «мексиканские шляпы»: первая – четырёхмерная, включающая только  $T_{2g}$  смещения ( $Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 = Q_t^2 = g_t^2/3B_t$ ) для случая  $E_{JT}^t < E_{JT}^e$ . Вторая трёхмерная «мексиканская шляпа» включает только  $E_g$  смещения  $Q_2^2 + Q_3^2 = Q_e^2 = g_e^2/9B_e^2$  для  $E_{JT}^e < E_{JT}^t$ . Наконец, третий вид «мексиканской шляпы» – шестимерная в пространстве  $T_{2g}$  и  $E_g$  мод.

#### 4.8 Экспериментальные проявления эффекта Яна-Теллера при сильном спин-орбитальном взаимодействии в $4d/5d$ соединениях

Несмотря на то, что в некоторых соединениях константа ЯТ связи с  $T_{2g}$  колебаниями может быть по величине сопоставима с константой для  $E_g$  фононов [152], на данный момент вопрос сосуществования тригональных ЯТ деформаций при сильном СОВ в реальных соединениях остаётся открытым. Связь с тригональными колебаниями должна быть особенно важной для систем, в которых октаэдрические ЯТ кластеры соединены общими гранями – таких как, например, соединения  $Ba_3XRu_2O_9$  или  $Ba_3XIr_2O_9$ , где X – Na, Ca, Y, Ce и другие катионы. Детальное исследование этих материалов является непростой задачей, поскольку помимо обычного эффекта ЯТ на искажения решётки влияет множество других факторов, таких как геометрические эффекты, определяемые фактором толерантности Гольдшмидта, или мультипольные упорядочения высоких порядков [36; 153]. Кроме того, не все экспериментальные

методы способны обнаруживать ЯТ искажения. Локальное нарушение точечной симметрии в  $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$  обнаруживается локальными методами, такими как ядерный магнитный резонанс [154], тогда как дифракционные методы зачастую не выявляют каких-либо отклонений от кубической симметрии [155].

В ряде соединений с электронной конфигурацией  $t_{2g}^1$  ( $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  [156],  $\text{Ba}_2\text{NdMoO}_6$  [157],  $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$  [158],  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  [159]) наблюдается деформация октаэдров, которая иногда сопровождается ещё большим понижением симметрии и, следовательно, может включать  $T_{2g}$  моды. Сценарий сосуществования эффекта ЯТ и СОВ для  $E_g$  колебаний для случая  $t_{2g}^1$  может реализовываться для  $\text{K}_2\text{TaO}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{TaO}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{TaO}_6$ , в которых наблюдается структурный переход из кубической фазы в тетрагональную [33]. Недавнее исследование двойного перовскита  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  показывает сосуществование динамического эффекта ЯТ и СОВ [160]. В этом случае октаэдры  $\text{ReO}_6$ , в которых находятся ЯТ ионы  $\text{Re}$ , не имеют общих вершин, поскольку они разделены октаэдрами  $\text{MgO}_6$ . Такая геометрия не позволяет развиваться кооперативным эффектам. Потенциал вида «мексиканской шляпы» способствует динамическому режиму ЯТ (поскольку отсутствуют барьеры между различными минимумами), что обсуждается и в работе [160]. Полученная в данной работе теория показывает, что в пределе сильного СОВ поверхность энергии ЯТ действительно приближается к такому виду.

В электронной конфигурации  $t_{2g}^2$  согласно теоретическим результатам этой главы ЯТ искажения могут сосуществовать с СОВ, однако они подавляются сильнее, чем в случае  $t_{2g}^1$ . На практике это может означать, что уже «ослабленный» спин-орбитальным взаимодействием эффект ЯТ может быть окончательно подавлен другими эффектами. Возможно, это происходит в группе соединений  $\text{Ba}_2\text{MOsO}_6$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ), в которых экспериментально был обнаружен один структурный переход в состояние, в котором сохраняется кубическая симметрия, но отсутствует симметрия обращения во времени [161; 162]. Дипольный магнитный момент также не обнаружен на эксперименте, поэтому было предложено, что в системах устанавливается октупольное упорядочение [34; 163; 164], для реализации которого квадрупольное (то есть, орбитальное) упорядочение должно быть подавлено. Если бы эффект ЯТ был достаточно силён, он мог бы стабилизировать определённую орбитальную конфигурацию, которая обладала бы квадрупольными моментами. Однако эффект ЯТ может быть подавлен СОВ в соответствии с выводами, полученными в данной диссер-

тационной работе. Впрочем, ЯТ деформации могут сохраняться при конечном СОВ и поэтому они могут реализовываться в  $t_{2g}^2$  системах – в случае  $E_g$  деформаций это проявляется в соединении  $\text{Sr}_2\text{MgOsO}_6$  [165].

В пределе сильной СОВ для случаев  $t_{2g}^4$  и  $t_{2g}^5$  ожидается, что система описывается основным состоянием  $J = 0$  и  $j = 1/2$  соответственно без ЯТ искажений.  $J = 0$  состояние без искажений кубического кристаллического поля подтверждено для соединений  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$  [166] и  $\text{K}_2\text{OsY}_6$  ( $Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) [167]. Случай  $t_{2g}^5$  является дискуссионным в литературе – состояние  $j = 1/2$  подтверждается в некоторых придатах ( $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$  [168],  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  [169],  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CeIrO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{MgIrO}_6$  и  $\text{La}_2\text{ZnIrO}_6$  [170]), хотя в этих системах возможны небольшие искажения кристаллической структуры. С другой стороны, существуют работы, которые предполагают, что в  $\text{CaIrO}_3$  [171] и в  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$  [172] из-за сильных локальных искажений октаэдров системы не могут описываться чистым  $j = 1/2$  состоянием. Более того, локальные измерения методом парной функции распределения показали, что искажения кубической симметрии присутствуют в  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  [173], что не было отражено в уже упомянутой работе [169]. В данных случаях оказывается существенным смешивание  $j = 1/2$  и  $j = 3/2$  состояний, поэтому требуется более аккуратное исследование  $5d^5$  соединений как на теоретическом, так и на экспериментальном уровнях.

Самое интригующее явление усиления эффекта ЯТ с помощью СОВ для случая  $t_{2g}^3$  остаётся на данный момент и самым слабоизученным. Насколько известно, работ по поиску ЯТ искажений для данного заполнения  $t_{2g}$  оболочки не велось до работы [148], в которой был предложен  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  как кандидат на наличие эффекта ЯТ при большом СОВ. Однако экспериментально не было найдено проявления эффекта ЯТ в  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  [174; 175]. ЯТ деформации в  $t_{2g}^3$  могут быть малыми, что усложняет их поиск.

## 4.9 Выводы по главе

В данной главе было исследовано влияние СОВ на статический эффект ЯТ в  $t \otimes T$  задаче для различного числа электронов на  $t_{2g}$  уровне в модели изолированного иона. Методом точной диагонализации были получены зависимости величин ЯТ деформаций от величины СОВ.

Для случая  $t_{2g}^1$  эффект ЯТ частично подавляется из-за СОВ, однако никогда не пропадает полностью. В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  потенциал энергии ЯТ принимает вид «мексиканской шляпы» в четырёхмерном пространстве. Для случаев  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}^4$  и  $t_{2g}^5$  происходит полное подавление эффекта ЯТ в случае бесконечной величины СОВ. Однако при конечной величине СОВ, для случая  $t_{2g}^2$  ЯТ смещения подавляются постепенно и остаются ненулевыми, тогда как в случаях  $t_{2g}^4$  и  $t_{2g}^5$  ЯТ деформации резко пропадают после критического значения  $\lambda_c$ . Случай  $t_{2g}^3$  характеризуется усилением эффекта ЯТ благодаря СОВ. ЯТ смещения отсутствуют при  $\lambda = 0$  и начинают возрастать по мере усиления СОВ. В данном случае происходит конкуренция эффекта ЯТ с внутриатомным обменным взаимодействием.

Была решена общая  $t \otimes (T + E)$  задача для одного электрона на  $t_{2g}$  уровне при наличии СОВ. Численное решение показывает, что известное решение задачи без учёта СОВ остаётся верным и при наличии СОВ. Аналитически показано, что в случае  $\lambda \rightarrow \infty$  потенциал энергии может приобретать вид «мексиканской шляпы».

## Заключение

Данная диссертационная работа посвящена исследованию обменных взаимодействий и кристаллических искажений в соединениях на основе  $3d$  и  $5d$  переходных металлов. Основные **результаты и выводы** работы заключаются в следующем:

- 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  $A\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Ce}$ ), а также  $\text{LaCu}_3\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  являются полуметаллическими ферримагнетиками. 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  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$  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 рэттлинга в  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ .

- 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.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Сергею Владимировичу Стрельцову. Под его руководством автор прошёл долгий путь от бакалавриата до подготовки диссертации к защите. На протяжении всего этого времени Сергей Владимирович не только помогал во всех вопросах, связанных с научной работой, но и оказывал поддержку в жизненных ситуациях.

Также автор благодарит сотрудников лаборатории теории низкоразмерных спиновых систем, лаборатории оптики металлов и других лабораторий Института физики металлов УрО РАН за оказанную поддержку, помощь в работе и полезные научные дискуссии.

Отдельную благодарность автор выражает своей семье за моральную поддержку.

## Публикации автора по теме диссертационной работы

### Статьи в рецензируемых журналах

[A1] *Bykov A.* Ultrahigh magnetic field study on  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ : 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.

[A2] *Temnikov F.* Exchange interaction in  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{La}, \text{Dy}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ce}$ ) 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.

[A3] *Zhang J.* Large Manipulation of Ferrimagnetic Curie Temperature by A-Site Chemical Substitution in  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{and La}$ ) 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.

[A4] *Wang X.*  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ : 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.

[A5] *Tang, S.* B-Site-Tuned Curie Temperature and Band Gap in Half-Metallic  $\text{LaCu}_3\text{B}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $B = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 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.

[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 вещества. – 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. – Р. 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. – Р. 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  $ACu_3B_2Re_2O_{12}$  / 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. *Pytte, E.* Peierls instability in Heisenberg chains / E. Pytte. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1974. — Т. 10, № 11. — С. 4637.
2. *Cross, M.* A new theory of the spin-Peierls transition with special relevance to the experiments on TTFCuBDT / M. Cross, D. S. Fisher. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1979. — Т. 19, № 1. — С. 402.
3. *Haldane, F. D. M.* Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state / F. D. M. Haldane. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1983. — Т. 50, № 15. — С. 1153.
4. *Bethe, H.* Zur theorie der metalle: I. Eigenwerte und eigenfunktionen der linearen atomkette / H. Bethe. — Текст: непосредственный // Zeitschrift für Physik. — 1931. — Т. 71, № 3. — С. 205—226.
5. *Khomskii, D. I.* Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities / D. I. Khomskii, S. V. Streltsov. — Текст: непосредственный // Chemical Reviews. — 2020. — Т. 121, № 5. — С. 2992—3030.
6. *Hasan, M. Z.* Colloquium: topological insulators / M. Z. Hasan, C. L. Kane. — Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. — 2010. — Т. 82, № 4. — С. 3045—3067.
7. *Qi, X. L.* Topological insulators and superconductors / X. L. Qi, S. C. Zhang. — Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. — 2011. — Т. 83, № 4. — С. 1057.
8. *Hirsch, J.* Spin hall effect / J. Hirsch. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1999. — Т. 83, № 9. — С. 1834.
9. *Keller, H.* Jahn–Teller physics and high-Tc superconductivity / H. Keller, A. Bussmann-Holder, K. A. Müller. — Текст: непосредственный // Materials Today. — 2008. — Т. 11, № 9. — С. 38—46.
10. *Salamon, M. B.* The physics of manganites: Structure and transport / M. B. Salamon, M. Jaime. — Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. — 2001. — Т. 73, № 3. — С. 583.

11. *Bebenin, N. G.* Colossal magnetoresistance manganites / N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, V. V. Ustinov. — Текст: непосредственный // Physics–Uspekhi. — 2018. — Т. 61, № 8. — С. 719–738.
12. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W. L. Buyers, R. Morra, R. Armstrong, M. Hogan, P. Gerlach, Hirakawa, K. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1986. — Т. 56, № 4. — С. 371.
13. Presumption for a quantum energy gap in the quasi-one-dimensional S=1 Heisenberg antiferromagnet  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  / J. Renard, M. Verdaguer, L. Regnault, W. Erkelens, J. Rossat-Mignod, W. Stirling. — Текст: непосредственный // Europhysics Letters. — 1987. — Т. 3, № 8. — С. 945.
14. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains / S. Mishra, G. Catarina, F. Wu, R. Ortiz, D. Jacob, K. Eimre, J. Ma, C. A. Pignedoli, X. Feng, P. Ruffieux, J. Fernández-Rossier, R. Fasel. — Текст: непосредственный // Nature. — 2021. — Т. 598, № 7880. — С. 287–292.
15. Spin-1 haldane phase in a chain of Rydberg atoms / J. Mögerle, K. Brechtelsbauer, A. Gea-Caballero, J. Prior, G. Emperauger, G. Bornet, C. Chen, T. Lahaye, A. Browaeys, H. Büchler. — Текст: непосредственный // PRX Quantum. — 2025. — Т. 6, № 2. — С. 020332.
16. Symmetry-protected topological Haldane phase on a qudit quantum processor / C. Edmunds, E. Rico, I. Arrazola, G. Brennen, M. Meth, R. Blatt, M. Ringbauer. — Текст: непосредственный // PRX Quantum. — 2025. — Т. 6, № 2. — С. 020349.
17. Ultrahigh magnetic field study on  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ : Suppression of the Haldane gap / A. Bykov, F. Temnikov, A. Korshunov, R. Kozabaranov, Y. 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. — Т. 110, № 21. — С. 214439.
18. Thermodynamic studies on single-crystalline  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  / E. Popova, R. Klingeler, N. Tristan, B. Büchner, A. Vasiliev. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2012. — Т. 85, № 17. — С. 174402.

19. Realization of a Half Metal with a Record-High Curie Temperature in Perovskite Oxides / Z. Liu, S. Zhang, X. Wang, X. Ye, S. Qin, X. Shen, D. Lu, J. Dai, Y. Cao, K. Chen, F. Radu, W.-B. Wu, C.-T. Chen, S. Francoual, J. R. L. Mardegan, O. Leupold, L. H. Tjeng, Z. Hu, Y.-f. Yang, Y. Long. — Текст: непосредственный // *Advanced Materials*. — 2022. — Т. 34, № 17. — С. 2200626.
20. High-pressure synthesis and high-performance half metallicity of quadruple perovskite oxide  $\text{DyCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  / Z. Liu, J. Peng, X. Wang, F. Temnikov, A. Ushakov, X. Ye, Z. Pan, J. Zhang, M. Pi, S. Tang, K. Chen, F. Radu, Z. Hu, C.-T. Chen, Z. Chi, Z. Pchelkina, V. Irkhin, Y. Shen, S. V. Streltsov, Y. Long. — 2024. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667325824005156> (дата обр. 18.04.2026).
21. High-pressure synthesis of quadruple perovskite oxide  $\text{CaCu}_3\text{Cr}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  with a high ferrimagnetic Curie temperature / J. Zhang, Z. Liu, X. Ye, X. Wang, D. Lu, H. Zhao, M. Pi, C.-T. Chen, J.-L. Chen, C.-Y. Kuo, Z. Hu, X. Yu, X. Zhang, Z. Pan, Y. Long. — Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. — 2024. — Т. 63, № 7. — С. 3499—3505.
22. Creation of Piezoelectricity in Quadruple Perovskite Oxides by Harnessing Cation Defects and Their Application in Piezo-Photocatalysis / K. Wang, X. Guo, C. Han, L. Liu, Z. Wang, L. Thomsen, P. Chen, Z. Shao, X. Wang, F. Xie, G. Liu, L. Wang, S. Liu. — Текст: непосредственный // *ACS Nano*. — 2025. — Т. 19, № 3. — С. 3818—3829.
23. Large Manipulation of Ferrimagnetic Curie Temperature by A-Site Chemical Substitution in  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (A = Na, Ca, and La) Half Metals / J. Zhang, F. Temnikov, X. Ye, X. Wang, Z. Pan, Z. Liu, M. Pi, S. 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. — Т. 64, № 1. — С. 472—478.
24. Rattling in the quadruple perovskite  $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  / Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, K. Taga, T. Kawakami, M. Mizumaki, K. Tanaka. — Текст: непосредственный // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Т. 54, № 37. — С. 10870—10874.

25.  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Os}_2\text{O}_{12}$ : A Room-Temperature Ferrimagnet with Reduced Thermal Conductivity / X. Wang, F. Temnikov, X. Ye, M. Pi, Z. Pan, W. Li, Z. Hu, C.-T. Chen, C.-Y. Kuo, C. Dong, Y. Shen, W. Li, S. V. Streltsov, Y. Long. — Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. — 2025. — Т. 64, № 41. — С. 20796—20803.
26. *Nolas, G.* Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications / G. Nolas, D. Morelli, T. M. Tritt. — Текст: непосредственный // *Annual Review of Materials Science*. — 1999. — Т. 29, № 1. — С. 89—116.
27. Recent progress in spin-orbit torque magnetic random-access memory / V. Nguyen, S. Rao, K. Wostyn, S. Couet. — Текст: непосредственный // *npj Spintronics*. — 2024. — Т. 2, № 1. — С. 48.
28. Quantum materials for spintronic applications / Y. Guo, X. Zhang, Z. Huang, J. Chen, Z. Luo, J. Zhang, J. Li, Z. Zhang, J. Zhao, X. Han, H. Wu. — Текст: непосредственный // *npj Spintronics*. — 2024. — Т. 2, № 1. — С. 36.
29. *Chen, G.* Spin-orbit coupling in  $d^2$  ordered double perovskites / G. Chen, L. Balents. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2011. — Т. 84. — С. 094420.
30. Jahn–Teller effect in systems with strong on-site spin-orbit coupling / E. M. Plotnikova, M. Daghofer, J. van den Brink, K. Wohlfeld. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 2016. — Т. 116, № 10. — С. 106401.
31. Realization of the anisotropic compass model on the diamond lattice of  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  / S. Nikolaev, I. Solovyev, A. Ignatenko, V. Irkhin, S. V. Streltsov. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2018. — Т. 98, № 20. — С. 201106.
32. *Liu, H.* Pseudo-Jahn–Teller effect and magnetoelastic coupling in spin-orbit Mott insulators / H. Liu, G. Khaliullin. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 2019. — Т. 122, № 5. — С. 57203.
33. Ordering of hidden multipoles in spin-orbit entangled  $5d^1$  Ta chlorides / H. Ishikawa, T. Takayama, R. K. Kremer, J. Nuss, R. Dinnebier, K. Kitagawa, K. Ishii, H. Takagi. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2019. — Т. 100. — С. 045142.

34. *Paramekanti, A.* Octupolar order in  $d$ -orbital Mott insulators / A. Paramekanti, D. D. Maharaj, B. D. Gaulin. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2020. — Т. 101, № 5. — С. 054439.
35. Exchange interactions, Jahn–Teller coupling, and multipole orders in pseudospin one-half  $5d^2$  Mott insulators / G. Khaliullin, D. Churchill, P. P. Stavropoulos, H.-Y. Kee. — Текст: непосредственный // Physical Review Research. — 2021. — Т. 3, № 3. — С. 033163.
36. Interplay between multipolar spin interactions, Jahn–Teller effect and electronic insulator / D. F. Mosca, L. V. Pourovskii, B. H. Kim, P. Liu, S. Sanna, F. Boscherini, S. Khmelevskiy, C. Franchini. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2021. — Т. 103. — С. 104401.
37. EPR and magnetization of  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  / A. Butera, M. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, S.-W. Cheong. — Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1995. — Т. 140. — С. 1681–1682.
38. *Alvarez, J.* The antiferromagnetic/paramagnetic transition in mixed-spin compounds  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  / J. Alvarez, R. Valenti. — Текст: непосредственный // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. — 2005. — Т. 44. — С. 439–445.
39. A half-metallic A-and B-site-ordered quadruple perovskite oxide  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  with large magnetization and a high transition temperature / W.-t. Chen, M. Mizumaki, H. Seki, M. S. Senn, T. Saito, D. Kan, J. P. Attfield, Y. Shimakawa. — Текст: непосредственный // Nature Communications. — 2014. — Т. 5, № 1. — С. 3909.
40. Prediction of half-metallic ferrimagnetic quadruple perovskites  $\text{ACu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ) with high Curie temperatures / D. Wang, M. Shaikh, S. Ghosh, B. Sanyal. — Текст: непосредственный // Physical Review Materials. — 2021. — Т. 5, № 5. — С. 054405.
41. Rattling Phonon Modes in Quadruple Perovskites / Z. V. Pchelkina, E. V. Komleva, V. Y. Irkhin, Y. Long, S. V. Streltsov. — Текст: непосредственный // JETP Letters. — 2023. — Т. 118, № 10. — С. 738–741.
42. *Opik, U.* Studies of the Jahn-Teller Effect. I. A Survey of the Static Problem / U. Opik, M. H. L. Pryce. — Текст: непосредственный // Proceedings of the Royal Society A. — 1957. — Т. 238, № 1215. — С. 425–447.

43. *Warren, K. D.* Calculations of the Jahn-Teller Coupling Constants for dx Systems in Octahedral Symmetry via the Angular Overlap Model / K. D. Warren // Complex Chemistry. Structure and Bonding. Т. 57. — Springer, 1982. — С. 119.
44. *Judd, B. R.* Jahn-Teller trajectories / B. R. Judd. — Текст: непосредственный // Advances in Chemical Physics. — 1984. — Т. LVII. — С. 247.
45. *O'Brien, M. C.* Dynamic Jahn-Teller effect in an orbital triplet state coupled to both  $E_g$  and  $T_{2\sigma}$  vibrations / M. C. O'Brien. — Текст: непосредственный // Physical Review. — 1969. — Т. 187, № 2. — С. 407.
46. Coexistence of tetragonal with orthorhombic or trigonal Jahn-Teller distortions in an  $O_h$  complex: A plausible interpretation of alkali-halide phosphors luminescence / M. Bacci, A. Ranfagni, M. Fontana, G. Viliani. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1975. — Т. 11, № 8. — С. 3052.
47. *Born, M.* Zuer quantentheorie der molekeln / M. Born, R. Oppenheimer. — Текст: непосредственный // Annalen der Physik. — 1927. — Т. 389, № 20. — С. 457—484.
48. *Hartree, D.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. / D. Hartree. — Текст: непосредственный // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Т. 24. — 1928. — С. 89—110.
49. *Фок, В. А.* Приближенный способ решения квантовой задачи многих тел / В. А. Фок. — Текст: непосредственный // Успехи Физических Наук. — 1967. — Т. 93, № 10. — С. 342—361.
50. *Thomas, L. H.* The calculation of atomic fields / L. H. Thomas. — Текст: непосредственный // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1927. — Т. 23, № 5. — С. 542—548.
51. *Fermi, E.* Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente / E. Fermi. — Текст: непосредственный // Zeitschrift für Physik. — 1928. — Т. 48, № 1. — С. 73—79.

52. *Dirac, P. A.* Note on exchange phenomena in the Thomas atom / P. A. Dirac. — Текст: непосредственный // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Т. 26. — Cambridge University Press. 1930. — С. 376—385.
53. *Kohn, W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals / W. Kohn. — Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. — 1999. — Т. 71, № 5. — С. 1253.
54. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn. — Текст: непосредственный // Physical Review. — 1964. — Т. 136, 3B. — B864.
55. *Levy, M.* Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the  $v$ -representability problem / M. Levy. — Текст: непосредственный // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1979. — Т. 76, № 12. — С. 6062—6065.
56. *Khomskii, D. I.* Transition metal compounds / D. I. Khomskii. — Cambridge University Press, 2014.
57. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Humphreys, A. P. Sutton. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1998. — Т. 57, № 3. — С. 1505.
58. *Liechtenstein, A.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators / A. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1995. — Т. 52, № 8. — R5467.
59. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  alloys / S. Steiner, S. Khmelevskiy, M. Marsmann, G. Kresse. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2016. — Т. 93, № 22. — С. 224425.
60. *Metropolis, N.* The monte carlo method / N. Metropolis, S. Ulam. — Текст: непосредственный // Journal of the American Statistical Association. — 1949. — Т. 44, № 247. — С. 335—341.

61. *Соболь, И. М.* Численные методы Монте-Карло / И. М. Соболь. — Наука, 1973.
62. *Hirsch, J. E.* Monte Carlo method for magnetic impurities in metals / J. E. Hirsch, R. M. Fye. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 1986. — Т. 56, № 23. — С. 2521.
63. *Pathria, R. K.* *Statistical Mechanics* / R. K. Pathria. — 2-е изд. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1996.
64. *Landau, D.* *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* / D. Landau, K. Binder. — Cambridge University Press, 2021.
65. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller. — Текст: непосредственный // *The Journal of Chemical Physics*. — 1953. — Т. 21, № 6. — С. 1087—1092.
66. *Swendsen, R. H.* Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations / R. H. Swendsen, J.-S. Wang. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 1987. — Т. 58, № 2. — С. 86.
67. *Wolff, U.* Collective Monte Carlo updating for spin systems / U. Wolff. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 1989. — Т. 62, № 4. — С. 361.
68. Theory of trotter error with commutator scaling / A. M. Childs, Y. Su, M. C. Tran, N. Wiebe, S. Zhu. — Текст: непосредственный // *Physical Review X*. — 2021. — Т. 11, № 1. — С. 011020.
69. *Troyer, M.* Flat histogram methods for quantum systems: algorithms to overcome tunneling problems and calculate the free energy / M. Troyer, S. Wessel, F. Alet. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 2003. — Т. 90, № 12. — С. 120201.
70. *Handscomb, D.* *The Monte Carlo method in quantum statistical mechanics* / D. Handscomb. — Текст: непосредственный // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Т. 58. — Cambridge University Press. 1962. — С. 594—598.
71. *Syljuåsen, O. F.* Quantum Monte Carlo with directed loops / O. F. Syljuåsen, A. W. Sandvik. — Текст: непосредственный // *Physical Review E*. — 2002. — Т. 66, № 4. — С. 046701.

72. *Sandvik, A. W.* Stochastic series expansion method with operator-loop update / A. W. Sandvik. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 1999. — Т. 59, № 22. — R14157.
73. *Li, Z.-X.* Sign-problem-free fermionic quantum Monte Carlo: Developments and applications / Z.-X. Li, H. Yao. — Текст: непосредственный // Annual Review of Condensed Matter Physics. — 2019. — Т. 10, № 1. — С. 337—356.
74. *Weiß, A.* Exact diagonalization techniques / A. Weiß, H. Fehske // Computational many-particle physics. — Springer, 2008. — С. 529—544.
75. LAPACK Users' Guide / E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen. — Third. — Philadelphia, PA : Society for Industrial, Applied Mathematics, 1999.
76. *Mermin, N. D.* Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models / N. D. Mermin, H. Wagner. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1966. — Т. 17, № 22. — С. 1133.
77. *Kwek, L.* Spin chain under next nearest neighbor interaction / L. Kwek, Y. Takahashi, K. Choo. — Текст: непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. Т. 143. — 2009. — С. 012014.
78. *Renard, J.-P.* Haldane quantum spin chains / J.-P. Renard, L.-P. Regnault, M. Verdaguer. — Текст: непосредственный // Magnetism: Molecules to Materials. — 2002. — Т. 2. — С. 49—93.
79. Symmetry-protected phases for measurement-based quantum computation / D. V. Else, I. Schwarz, S. D. Bartlett, A. C. Doherty. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2012. — Т. 108, № 24. — С. 240505.
80. *Jaworowski, B.* Quantum bits with macroscopic topologically protected states in semiconductor devices / B. Jaworowski, P. Hawrylak. — Текст: непосредственный // Applied Sciences. — 2019. — Т. 9, № 3. — С. 474.
81. *Darriet, J.* The compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ : A new example of a haldane gap in a  $S=1$  magnetic chain / J. Darriet, L. Regnault. — Текст: непосредственный // Solid State Communications. — 1993. — Т. 86, № 7. — С. 409—412.

82.  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ : A nearly ideal realization of the  $S=1$  Heisenberg chain with antiferromagnetic interactions / G. Xu, J. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm, G. Aeppli. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1996. — Т. 54, № 10. — R6827.
83. Magnetic susceptibility and field-induced transitions in  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  compounds ( $\text{R} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Rb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) / E. García-Matres, J. Garcia-Munoz, J. Martinez, J. Rodriguez-Carvajal. — Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1995. — Т. 149, № 3. — С. 363–372.
84. Magnetic ordering, spin waves, and Haldane-gap excitations in  $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{BaNiO}_5$  linear-chain mixed-spin antiferromagnets / T. Yokoo, S. Raymond, A. Zheludev, S. Maslov, E. Ressouche, I. Zaliznyak, R. Erwin, M. Nakamura, J. Akimitsu. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1998. — Т. 58, № 21. — С. 14424.
85. Multiferroicity and magneto-electric effect in  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  / S. Chowki, T. Basu, K. Singh, N. Mohapatra, E. Sampathkumaran. — Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Т. 115, № 21.
86. *Sakai, T.*  $S = 1$  antiferromagnetic Heisenberg chain in a magnetic field / T. Sakai, M. Takahashi. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1991. — Т. 43, № 16. — С. 13383.
87. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 1996. — Т. 77, № 18. — С. 3865.
88. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 1996. — Т. 54, № 16. — С. 11169.
89. Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry / P. Larson, W. R. Lambrecht, A. Chantis, M. Van Schilfgaarde. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2007. — Т. 75, № 4. — С. 045114.

90. Quasi-1D XY antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  at Sakai-Takahashi phase diagram / E. Kozlyakova, A. Moskin, P. Berdonosov, V. Gapontsev, S. Streltsov, M. Uhlarz, S. Spachmann, A. ElGhandour, R. Klingeler, A. Vasiliev. — Текст: непосредственный // Scientific Reports. — 2021. — Т. 11, № 1. — С. 15002.
91. Predicting the spin-lattice order of frustrated systems from first principles / H. Xiang, E. Kan, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, X. Gong. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2011. — Т. 84, № 22. — С. 224429.
92. *Alaei, M.* A deep investigation of NiO and MnO through the first principle calculations and Monte Carlo simulations / M. Alaei, H. Karimi. — Текст: непосредственный // Electronic Structure. — 2023. — Т. 5, № 2. — С. 025001.
93. The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems / B. Bauer, L. D. Carr, H. G. Evertz, A. Feiguin, J. Freire, S. Fuchs, L. Gamper, J. Gukelberger, E. Gull, S. Guertler, A. Hehn, R. Igarashi, S. V. Isakov, D. Koop, P. N. Ma, P. Mates, H. Matsuo, O. Parcollet, G. Pawłowski, J. D. Picon, L. Pollet, E. Santos, V. W. Scarola, U. Schollwoeck, C. Silva, B. Surer, S. Todo, S. Trebst, M. Troyer, M. L. Wall, P. Werner, S. Wessel. — Текст: непосредственный // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. — 2011. — Т. 2011, № 05. — P05001.
94. Optimal Monte Carlo updating / L. Pollet, S. M. Rombouts, K. Van Houcke, K. Heyde. — Текст: непосредственный // Physical Review E. — 2004. — Т. 70, № 5. — С. 056705.
95. *Alet, F.* Generalized directed loop method for quantum Monte Carlo simulations / F. Alet, S. Wessel, M. Troyer. — Текст: непосредственный // Physical Review E. — 2005. — Т. 71, № 3. — С. 036706.
96. *Khomsikii, D. I.* Magnetic oxides / D. I. Khomsikii, S. V. Streltsov // Encyclopedia of Condensed Matter Physics. — Oxford : Academic Press, 2024.
97. Colossal negative thermal expansion in  $\text{BiNiO}_3$  induced by intermetallic charge transfer / M. Azuma, W.-t. Chen, H. Seki, M. Czapski, O. Smirnova, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa, J. P. Attfield. — Текст: непосредственный // Nature Communications. — 2011. — Т. 2, № 1. — С. 347.

98. Colossal volume contraction in strong polar perovskites of  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{V})\text{O}_3$  / Z. Pan, J. Chen, X. Jiang, L. Hu, R. Yu, H. Yamamoto, T. Ogata, Y. Hattori, F. Guo, X. Fan, Y. Li, G. Li, H. Gu, Y. Ren, Z. Lin, M. Azuma, X. Xing. — Текст: непосредственный // Journal of the American Chemical Society. — 2017. — Т. 139, № 42. — С. 14865—14868.
99. Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura. — Текст: непосредственный // Reports on Progress in Physics. — 2006. — Т. 69, № 3. — С. 797.
100. Bulk superconductivity at 91K in single-phase oxygen-deficient perovskite  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$  / R. J. Cava, B. Batlogg, R. Van Dover, D. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. Remeika, E. Rietman, S. Zahurak, G. Espinosa. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1987. — Т. 58, № 16. — С. 1676.
101. Superconducting interfaces between insulating oxides / N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, J. Mannhart. — Текст: непосредственный // Science. — 2007. — Т. 317, № 5842. — С. 1196—1199.
102. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. — Текст: непосредственный // Science. — 2003. — Т. 299, № 5613. — С. 1719—1722.
103. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in  $\text{BiFeO}_3$  / T. Choi, S. Lee, Y. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong. — Текст: непосредственный // Science. — 2009. — Т. 324, № 5923. — С. 63—66.
104. Green, M. A. The emergence of perovskite solar cells / M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith. — Текст: непосредственный // Nature Photonics. — 2014. — Т. 8, № 7. — С. 506—514.
105. Large low-field magnetoresistance in perovskite-type  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  without double exchange / Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Subramanian, M. Croft. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 1999. — Т. 82, № 15. — С. 3164.

106. Enhanced magnetoresistance in the complex perovskite  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  / J. Alonso, J. Sánchez-Benitez, A. De Andrés, M. Martínez-Lope, M. Casais, J. Martínez. — Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. — 2003. — Т. 83, № 13. — С. 2623–2625.
107. Magnetoresistance and electronic structure of the half-metallic ferrimagnet  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  / K. Takata, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2007. — Т. 76, № 2. — С. 024429.
108. Giant dielectric constant response in a copper-titanate / A. Ramirez, M. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. Shapiro. — Текст: непосредственный // Solid State Communications. — 2000. — Т. 115, № 5. — С. 217–220.
109. Preparation under high pressures and neutron diffraction study of new ferromagnetic  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) perovskites / J. Sánchez-Benítez, J. Alonso, H. Falcón, M. Martínez-Lope, A. De Andrés, M. Fernández-Díaz. — Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2005. — Т. 17, № 40. — S3063.
110. Enhancement of the Curie temperature along the perovskite series  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  driven by chemical pressure of  $\text{R}^{3+}$  cations ( $\text{R} = \text{rare earths}$ ) / J. Sanchez-Benitez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, A. de Andres, M. T. Fernández-Díaz. — Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. — 2010. — Т. 49, № 12. — С. 5679–5685.
111. Superconductivity in a pyrochlore-related oxide  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  / S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, Z. Hiroi. — Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Т. 16, № 3. — С. L9.
112. New pyrochlore oxide superconductor  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  / S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, Z. Hiroi. — Текст: непосредственный // Journal of the Physical Society of Japan. — 2004. — Т. 73, № 4. — С. 819–821.
113. *Yonezawa, S.* New  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductor  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  / S. Yonezawa, Y. Muraoka, Z. Hiroi. — Текст: непосредственный // Journal of the Physical Society of Japan. — 2004. — Т. 73, № 7. — С. 1655–1656.

114. High pressure effects on superconductivity in the  $\beta$ -pyrochlore oxides  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) / T. Muramatsu, S. Yonezawa, Y. Muraoka, Z. Hiroi. — Текст: непосредственный // Journal of the Physical Society of Japan. — 2004. — Т. 73, № 10. — С. 2912—2913.
115. Superconducting and structural transitions in the  $\beta$ -pyrochlore oxide  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  under high pressure / H. Ogusu, N. Takeshita, K. Izawa, J.-i. Yamaura, Y. Ohishi, S. Tsutsui, Y. Okamoto, Z. Hiroi. — Текст: непосредственный // Journal of the Physical Society of Japan. — 2010. — Т. 79, № 11. — С. 114710.
116. Anomalous lattice specific heat and rattling phonon modes in quadruple perovskites / V. Y. Irkhin, Z. Liu, D. A. Myakotnikov, E. V. Komleva, Y. Long, S. V. Streltsov. — Текст: непосредственный // Solid State Sciences. — 2025. — С. 108187.
117. Understanding the role of  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  sites at  $\text{Cu}_2\text{O}$  based catalysts in ethanol production from  $\text{CO}_2$  electroreduction-A DFT study / L. Sun, J. Han, Q. Ge, X. Zhu, H. Wang. — Текст: непосредственный // RSC Advances. — 2022. — Т. 12, № 30. — С. 19394—19401.
118. Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: ADFT+U and hybrid-functional study / J. Hong, A. Stroppa, J. Íñiguez, S. Picozzi, D. Vanderbilt. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2012. — Т. 85, № 5. — С. 054417.
119. Insights into cationic ordering in Re-based double perovskite oxides / T.-W. Lim, S.-D. Kim, K.-D. Sung, Y.-M. Rhyim, H. Jeon, J. Yun, K.-H. Kim, K.-M. Song, S. Lee, S.-Y. Chung, M. Choi, S.-Y. Choi. — Текст: непосредственный // Scientific Reports. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 19746.
120. Highly Correlated Electronic State in the Ferrimagnetic Quadruple Perovskite  $\text{CuCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  / A. I. Poteryaev, Z. V. Pchelkina, S. V. Streltsov, Y. Long, V. Y. Irkhin. — Текст: непосредственный // JETP Letters. — 2025. — Т. 121, № 1. — С. 67—71.
121. *Kim, H.-S.* Crystal structure and magnetism in  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ : An ab initio study / H.-S. Kim, H.-Y. Kee. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2016. — Т. 93, № 15. — С. 155143.

122. Highly efficient transverse thermoelectric devices with  $\text{Re}_4\text{Si}_7$  crystals / M. R. Scudder, B. He, Y. Wang, A. Rai, D. G. Cahill, W. Windl, J. P. Heremans, J. E. Goldberger. — Текст: непосредственный // *Energy & Environmental Science*. — 2021. — Т. 14, № 7. — С. 4009—4017.
123. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика. Том 3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Наука, 1989. — С. 768.
124. Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach / D. M. Korotin, V. Mazurenko, V. Anisimov, S. Streltsov. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2015. — Т. 91, № 22. — С. 224405.
125. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, V. Gubanov. — Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1987. — Т. 67, № 1. — С. 65—74.
126. Quadruple perovskite oxide  $\text{LaCu}_3\text{Co}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ : A ferrimagnetic half metal with nearly 100% B-site degree of order / Z. Liu, Q. Sun, X. Ye, X. Wang, L. Zhou, X. Shen, K. Chen, L. Nataf, F. Baudelet, S. Agrestini, C.-T. Chen, H.-J. Lin, H. B. Vasili, M. Valvidares, Z. Hu, Y.-f. Yang, Y. Long. — Текст: непосредственный // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Т. 117, № 15. — С. 152402.
127. B-Site-Tuned Curie Temperature and Band Gap in Half-Metallic  $\text{LaCu}_3\text{B}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  (B = Fe, Co, Ni) Quadruple Perovskite Oxides / S. Tang, Z. Liu, A. V. Ushakov, F. Temnikov, X. Ye, Z. Pan, C.-T. Chen, C.-Y. Kuo, Z. Hu, S. V. Streltsov, Y. Long. — Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. — 2026. — Т. 65, № 6. — С. 3491—3497.
128. A–B-intersite-dependent magnetic order and electronic structure of  $\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ : A first-principles study / M. Liu, C.-E. Hu, C. Cheng, X. Chen. — Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — Т. 122, № 4. — С. 1946—1954.
129. Record-large magnetically driven polarization in room temperature ferromagnets  $\text{OsX}_2$  monolayers / Y. Zhou, H. Ye, J. Zhang, S. Dong. — Текст: непосредственный // *Physical Review Materials*. — 2024. — Т. 8, № 10. — С. 104403.

130. High-performance n-type  $\text{YbxCo}_4\text{Sb}_{12}$ : from partially filled skutterudites towards composite thermoelectrics / S. Wang, J. R. Salvador, J. Yang, P. Wei, B. Duan, J. Yang. — Текст: непосредственный // NPG Asia Materials. — 2016. — Т. 8, № 7. — e285—e285.
131. Optical conductivity spectra of rattling phonons and charge carriers in the type-VIII clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  / K. Iwamoto, T. Mori, S. Kajitani, H. Matsumoto, N. Toyota, K. Suekuni, M. Avila, Y. Saiga, T. Takabatake. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2013. — Т. 88, № 10. — С. 104308.
132. *Bersuker, I.* On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals / I. Bersuker. — Текст: непосредственный // Physics Letters. — 1966. — Т. 20, № 6. — С. 589—590.
133. *Bersuker, I. B.* The Jahn–Teller Effect / I. B. Bersuker. — Cambridge University Press, 2006. — С. 616.
134. *Jahn, H. A.* Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States - I—Orbital Degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller. — Текст: непосредственный // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. — 1937. — Т. 161, № 905. — С. 220—235.
135. *Кугель, К.* Эффект Яна — Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. Кугель, Д. Хомский. — Текст: непосредственный // Успехи Физических Наук. — 1982. — Т. 136. — С. 621.
136. *Ham, F. S.* Dynamical Jahn-Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra: Orbital Reduction Factors and Partial Quenching of Spin-Orbit Interaction / F. S. Ham. — Текст: непосредственный // Physical Review. — 1965. — Т. 138, 6A. — A1727—A1740.
137. *Kaplan, M. D.* Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals / M. D. Kaplan, B. G. Vekhter. — Plenum Press, 1995. — (Modern inorganic chemistry).
138. Correlated quantum phenomena in the strong spin-orbit regime / W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, L. Balents. — Текст: непосредственный // Annual Review of Condensed Matter Physics. — 2014. — Т. 5, № 1. — С. 57—82.

139. *Rau, J. G.* Spin-orbit physics giving rise to novel phases in correlated systems: Iridates and related materials / J. G. Rau, E. K.-H. Lee, H.-Y. Kee. — Текст: непосредственный // Annual Review of Condensed Matter Physics. — 2016. — Т. 7, № 1. — С. 195—221.
140. Spin-orbit-entangled electronic phases in 4 d and 5 d transition-metal compounds / Т. Takayama, J. Chaloupka, A. Smerald, G. Khaliullin, Н. Takagi. — Текст: непосредственный // Journal of the Physical Society of Japan. — 2021. — Т. 90, № 6. — С. 062001.
141. *Jackeli, G.* Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models / G. Jackeli, G. Khaliullin. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2009. — Т. 102, № 1. — С. 017205.
142. Concept and realization of Kitaev quantum spin liquids / Н. Takagi, Т. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, S. E. Nagler. — Текст: непосредственный // Nature Reviews Physics. — 2019. — Т. 1, № 4. — С. 264—280.
143. *Trebst, S.* Kitaev materials / S. Trebst, C. Hickey. — Текст: непосредственный // Physics Reports. — 2022. — Т. 950. — С. 1—37.
144. Models and materials for generalized Kitaev magnetism / S. M. Winter, A. A. Tsirlin, M. Daghofer, J. van den Brink, Y. Singh, P. Gegenwart, R. Valentí. — Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — Т. 29, № 49. — С. 493002.
145. First demonstration of tuning between the Kitaev and Ising limits in a honeycomb lattice / F. Bahrami, X. Hu, Y. Du, O. I. Lebedev, C. Wang, Н. Luetkens, G. Fabbris, M. J. Graf, D. Haskel, Y. Ran, F. Tafti. — Текст: непосредственный // Science Advances. — 2022. — Т. 8, № 12. — eabl5671.
146. *Moffitt, W.* Vibronic states of octahedral complexes / W. Moffitt, W. Thorson. — Текст: непосредственный // Physical Review. — 1957. — Т. 108, № 5. — С. 1251—1255.
147. *Bates, C. A.* Jahn–Teller effects in paramagnetic crystals / C. A. Bates. — Текст: непосредственный // Physics Reports. — 1978. — Т. 35, № 3. — С. 187—304.

148. *Streltsov, S.* Jahn–Teller effect and spin-orbit coupling: Friends or foes? / S. Streltsov, D. Khomskii. — Текст: непосредственный // *Physical Review X*. — 2020. — Т. 10, № 3. — С. 031043.
149. *Абрагам, А.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2 / А. Абрагам, Б. Блини. — Москва : Мир, 1973.
150. *Georges, A.* Strong correlations from Hund’s coupling / A. Georges, L. D. Medici, J. Mravlje. — Текст: непосредственный // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2013. — Т. 4, № 1. — С. 137–178.
151. Role of local geometry in the spin and orbital structure of transition metal compounds / D. I. Khomskii, K. I. Kugel, A. O. Sboychakov, S. V. Streltsov. — Текст: непосредственный // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2016. — Т. 122, № 3. — С. 484–498.
152. *Iwahara, N.* Spin-orbital-lattice entangled states in cubic  $d^1$  double perovskites / N. Iwahara, V. Vieru, L. F. Chibotaru. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2018. — Т. 98, № 7. — С. 075138.
153. *Pourovskii, L. V.* Ferro-octupolar order and low-energy excitations in  $d^2$  double perovskites of osmium / L. V. Pourovskii, D. F. Mosca, C. Franchini. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 2021. — Т. 127. — С. 237201.
154. Magnetism and local symmetry breaking in a Mott insulator with strong spin orbit interactions / L. Lu, M. Song, W. Liu, A. P. Reyes, P. Kuhns, H. O. Lee, I. R. Fisher, V. F. Mitrović. — Текст: непосредственный // *Nature Communications*. — 2017. — Т. 8. — С. 14407.
155. Ferromagnetism in the Mott insulator  $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$  / A. S. Erickson, S. Misra, G. J. Miller, R. R. Gupta, Z. Schlesinger, W. A. Harrison, J. M. Kim, I. R. Fisher. — Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. — 2007. — Т. 99. — С. 016404.
156. *Mclaughlin, A. C.* Simultaneous Jahn-Teller distortion and magnetic order in the double perovskite  $\text{Ba}_2^{154}\text{SmMoO}_6$  / A. C. Mclaughlin. — Текст: непосредственный // *Physical Review B*. — 2008. — Т. 78, № 13. — С. 132404.

157. *Cussen, E. J.* Magnetic Order Arising from Structural Distortion: Structure and Magnetic Properties of  $\text{Ba}_2\text{LnMoO}_6$  / E. J. Cussen, D. R. Lynham, J. Rogers. — Текст: непосредственный // *Chemistry of Materials*. — 2006. — Т. 18, № 2. — С. 2855—2866.
158.  $\text{Sr}_2\text{MgOsO}_6$ : A Frustrated  $\text{Os}^{6+}$  ( $5d^2$ ) Double Perovskite with Strong Antiferromagnetic Interactions / A. Sarapulova, P. Adler, W. Schnelle, D. Mikhailova, C. Felser, L. H. Tjeng, M. Jansen. — Текст: непосредственный // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 2015. — Т. 641. — С. 769.
159. The Impact of Structural Distortions on the Magnetism of Double Perovskites Containing  $5d^1$  Transition-Metal Ions / V. da Cruz Pinha Barbosa, J. Xiong, P. M. Tran, M. A. McGuire, J. Yan, M. T. Warren, R. V. Aguilar, W. Zhang, M. Randeria, N. Trivedi, D. Haskel, P. M. Woodward. — Текст: непосредственный // *Chemistry of Materials*. — 2022. — Т. 34, № 3. — С. 1098—1109.
160. Dynamic Jahn-Teller effect in the strong spin-orbit coupling regime / I. Živković, J.-R. Soh, O. Malanyuk, R. Yadav, F. Pisani, A. M. Tehrani, D. Tolj, J. Pasztorova, D. Hirai, Y. Wei, W. Zhang, C. Galdino, T. Yu, K. Ishii, A. Demuer, O. V. Yazyev, T. Schmitt, H. M. Rønnow. — Текст: непосредственный // *Nature Communications*. — 2024. — Т. 15, № 1. — С. 8587.
161. Long-range magnetic order in the  $5d^2$  double perovskite  $\text{Ba}_2\text{CaOsO}_6$ : comparison with spin-disordered  $\text{Ba}_2\text{YReO}_6$  / C. M. Thompson, J. P. Carlo, R. Flacau, T. Aharen, I. A. Leahy, J. R. Pollicemi, T. J. S. Munsie, T. Medina, G. M. Luke, J. Munevar, S. Cheung, T. Goko, Y. J. Uemura, J. E. Greedan. — Текст: непосредственный // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — Т. 26, № 30. — С. 306003.
162. Magnetic ground states in the three  $\text{Os}^{6+}$  ( $5d^2$ ) double perovskites  $\text{Ba}_2\text{MOsO}_6$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{and Cd}$ ) from Néel order to its suppression / C. A. Marjerrison, C. M. Thompson, A. Z. Sharma, A. M. Hallas, M. N. Wilson, T. J. S. Munsie, R. Flacau, C. R. Wiebe, B. D. Gaulin, G. M. Luke, J. E. Greedan. — Текст: непосредственный. — 2016.
163. Octupolar versus Néel order in cubic  $5d^2$  double perovskites / D. D. Maharaj, G. Sala, M. B. Stone, E. Kermarrec, C. Ritter, F. Fauth, C. A. Marjerrison,

- J. E. Greedan, A. Paramakanti, B. D. Gaulin. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2020. — Т. 124, № 8. — С. 087206.
164. Multipolar magnetism in d-orbital systems: Crystal field levels, octupolar order, and orbital loop currents / S. Voleti, D. D. Maharaj, B. D. Gaulin, G. Luke, A. Paramakanti. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2020. — Т. 101, № 15. — С. 155118.
165. High-pressure synthesis, crystal structures, and magnetic properties of 5d double-perovskite oxides  $\text{Ca}_2\text{MgOsO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{MgOsO}_6$  / Y. Yuan, H. L. Feng, M. P. Ghimire, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Yamaura. — Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. — 2015. — Т. 54, № 7. — С. 3422–3431.
166. Nonmagnetic  $J=0$  state and spin-orbit excitations in  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$  / H. Takahashi, H. Suzuki, J. Bertinshaw, S. Bette, C. Mühle, J. Nuss, R. Dinnebier, A. Yaresko, G. Khaliullin, H. Gretarsson, T. Takayama, H. Takagi, B. Keimer. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2021. — Т. 127, № 22. — С. 227201.
167.  $J = 0$  nonmagnetic insulating state in  $\text{K}_2\text{OsX}_6$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$ ) / Y. Zhang, L.-F. Lin, A. Moreo, E. Dagotto. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2022. — Т. 106, № 15. — С. 155148.
168. Spin-orbit entangled  $j = 1/2$  moments in  $\text{Ba}_2\text{CeIrO}_6$ : A frustrated fcc quantum magnet / A. Revelli, C. C. Loo, D. Kiese, P. Becker, T. Fröhlich, T. Lorenz, M. Moretti Sala, G. Monaco, F. L. Buessen, J. Attig, M. Hermanns, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii, J. Van Den Brink, M. Braden, P. H. Van Loosdrecht, S. Trebst, A. Paramakanti, M. Grüninger. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2019. — Т. 100, № 8. — С. 085139.
169. Cubic symmetry and magnetic frustration on the fcc spin lattice in  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  / N. Khan, D. Prishchenko, Y. Skourski, V. G. Mazurenko, A. A. Tsirlin. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2019. — Т. 99, № 14. — С. 144425.
170. Revisiting the Kitaev material candidacy of  $\text{Ir}_{4+}$  double perovskite iridates / A. A. Aczel, J. P. Clancy, Q. Chen, H. D. Zhou, D. Reig-i-Plessis, G. J. MacDougall, J. P. C. Ruff, M. H. Upton, Z. Islam, T. J. Williams, S. Calder, J.-Q. Yan. — Текст: непосредственный. — 2019.

171. CaIrO<sub>3</sub>: A Spin-Orbit Mott Insulator Beyond the  $j_{eff} = 1/2$  Ground State / M. M. Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco, M. Krisch. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2014. — Т. 112, № 17. — С. 176402.
172. Testing the Validity of the Strong Spin-Orbit-Coupling Limit for Octahedrally Coordinated Iridate Compounds in a Model System Sr<sub>3</sub>CuIrO<sub>6</sub> / X. Liu, V. M. Katukuri, L. Hozoi, W.-G. Yin, M. P. M. Dean, M. H. Upton, J. Kim, D. Casa, A. Said, T. Gog, T. F. Qi, G. Cao, A. M. Tsvelik, J. van den Brink, J. P. Hill. — Текст: непосредственный // Physical Review Letters. — 2012. — Т. 109, № 15. — С. 157401.
173. Temperature- and Pressure-Dependent Symmetry-Breaking Transitions in K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> / C. J. Bennett, N. Bura, F. P. Marlton, W. L. Tan, T. A. Bird, P. Botella, P. Zhang, B. D. Botan-Neto, J. L. Rodrigo Ramon, C. Popescu, F. Alabarse, D. Errandonea, B. J. Kennedy. — Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. — 2026. — Т. 65, № 3. — С. 1965—1974.
174. Local symmetry breaking and low-energy continuum in K<sub>2</sub>ReCl<sub>6</sub> / P. Stein, T. Koethe, L. Bohatý, P. Becker, M. Grüninger, P. Van Loosdrecht. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2023. — Т. 107, № 21. — С. 214301.
175. Spin-orbit coupling in a half-filled  $t_{2g}$  shell: The case of 5d<sup>3</sup> K<sub>2</sub>ReCl<sub>6</sub> / P. Warzanowski, M. Magnaterra, G. Schlicht, Q. Faure, C. J. Sahle, P. Becker, L. Bohatý, M. M. Sala, G. Monaco, M. Hermanns, P. H. M. van Loosdrecht, M. Grüninger. — Текст: непосредственный // Physical Review B. — 2024. — Т. 109, № 15. — С. 155149.