

Уральское отделение
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов

На правах рукописи

СТРЕЛЬЦОВ Сергей Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО
УПОРЯДОЧЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук,
профессор Анисимов В.И.

Екатеринбург – 2014

Оглавление

Введение	6
Глава 1 Зонные методы исследования электронных, магнитных и структурных свойств твердых тел	17
1.1 Теория функционала плотности. Приближения LDA, GGA и L(S)DA+U	17
1.2 Орбитальное и зарядовое упорядочения	21
1.2.1 Орбитальное упорядочение	22
1.2.2 Зарядовое упорядочение	24
1.3 Вычисление обменных интегралов	26
1.4 Расщепление кристаллическим полем, параметры перескока и проектирование в базисе функций Ваннье	30
1.5 Оптимизация кристаллической структуры	33
Глава 2 Магнитные и электронные свойства пироксенов	37
2.1 Различные вклады в обменное взаимодействие в пироксенах	41
2.2 Детали расчетов	46
2.3 Пироксены на основе Ti^{3+} : (d^1)	51
2.4 Пироксены на основе V^{3+} (d^2)	54
2.5 Пироксены на основе Cr^{3+} (d^3)	57
2.6 Пироксены на основе Mn^{3+} (d^4)	59
2.7 Пироксены на основе Fe^{3+} (d^5)	61
2.8 Влияние замены Si на Ge на электронные свойства пироксенов	65
2.9 Межцепочечное обменное взаимодействие	67
2.10 Кулоновские корреляции в пироксенах	68
2.11 Переходы с изменением спинового состояния в пироксенах на основе Fe^{3+}	75
Глава 3 Орбитальные степени свободы и магнитные свойства сложных оксидов переходных металлов.	84
3.1 Механизм появления спиновой щели и перехода металл-изолятор в $Tl_2Ru_2O_7$	84
3.1.1 Кристаллическая структура	84
3.1.2 Детали расчетов	87

3.1.3	Переход металл-изолятор	88
3.1.4	Орбитальные степени свободы и формирование халдейновских цепочек	90
3.2	Необычное магнитное упорядочение, как результат появления зарядовой неоднородности и формирования молекулярных орбиталей в $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$	94
3.2.1	Детали расчетов	96
3.2.2	Молекулярные орбитали и зарядовое упорядочение в тримерах Ru	97
3.2.3	Магнитные свойства	102
3.2.4	Корреляционные эффекты	104
3.3	Подавление локального магнитного момента в $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$	106
3.3.1	Кристаллическая структура и детали расчетов	107
3.3.2	Расщепление кристаллическим полем $4d$ -оболочки Ru	108
3.3.3	Влияние гибридизации на магнитные свойства системы	110
3.4	Орбитальная структура и магнитные свойства соединения CaCrO_3	116
3.4.1	Детали расчетов	119
3.4.2	Расщепление кристаллическим полем $3d$ -оболочки Cr	120
3.4.3	Магнитные свойства системы с точки зрения зонного магнетизма	121
3.4.4	Учет корреляционных эффектов и орбитальное упорядочение	123

Глава 4 Влияние спинового и орбитального упорядочений на симметрию

	кристаллической решетки	131
4.1	Теоретическое предсказание ян-теллеровских искажений и орбитального упорядочения в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$	131
4.1.1	Детали расчетов	133
4.1.2	Орбитальное упорядочение и кристаллическая структура	134
4.2	Аномальные ян-теллеровские искажения в $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$	140
4.2.1	Кристаллическая структура и детали расчетов	142
4.2.2	Низкотемпературная фаза, экспериментальная структура	143
4.2.3	Орбитальное упорядочение в кубической структуре	146
4.2.4	Оптимизация кристаллической решетки	147
4.3	Механизм формирования сегнетоэлектрического состояния в CdV_2O_4	151
4.3.1	Детали расчетов	153
4.3.2	Связь магнитострикции и сегнетоэлектрического состояния в CdV_2O_4	154

Глава 5	Эффект Пайерлса и орбитальные степени свободы	161
5.1	Пайерлсовский переход в системе $K_2Cr_8O_{16}$	161
5.1.1	Кристаллическая структура	164
5.1.2	Детали расчетов	164
5.1.3	Механизм перехода металл-изолятор и природа ферромагнетизма $K_2Cr_8O_{16}$	165
5.2	Пайерлсовский переход в системе VO_2	170
5.3	Орбитально-селективное поведение в димерах и орбитально-селективный эффект Пайерлса	175
5.3.1	Волновая функция системы в орбитально-селективном режиме	176
5.3.2	Магнитные свойства: результаты расчетов методом кластерного DMFT	181
5.3.3	Орбитально-селективное поведение в реальных системах	184
5.4	Орбитальные степени свободы и димеризация в Li_2RuO_3	189
Глава 6	Взаимосвязь различных степеней свободы в металлорганических системах	197
6.1	Спиновый кроссовер в системе $Cu(hfac)_2L^{Me}$	197
6.1.1	Кристаллическая структура	199
6.1.2	Детали расчетов	201
6.1.3	Магнитные свойства в высокотемпературной фазе	201
6.1.4	Магнитные свойства в низкотемпературной фазе	206
6.2	Природа ферромагнитного основного состояния молекулярного магнетика $Mn_4(hmp)_6$	210
6.2.1	Кристаллическая структура и детали расчетов	212
6.2.2	Расчетов параметров обменного взаимодействия и сравнение с экспериментом	213
6.2.3	Механизм формирования ферромагнитного основного состояния	216
6.2.4	Влияние делокализации на J_1 и J_2	218
6.2.5	Влияние корреляции на J_1 и J_2	225
Заключение		230
Список сокращений и условных обозначений		233

Список публикаций	234
Список литературы	237

Введение

Если обычное магнитное (спиновое) упорядочение является классическим объектом исследования в физике твердого тела [1], то интерес к системам с орбитальным упорядочением резко повысился только со второй половины девяностых годов XX века, что в первую очередь было связано с интенсивным изучением физических свойств манганитов. Тем не менее, анализ публикационной активности показывает, что ослабевающий с течением времени интерес к этому классу веществ не привел к снижению общего числа работ, посвященных изучению эффектов, связанных с орбитальным упорядочением (см. рисунок 1). Это связано с постепенным осознанием того факта, что орбитальные степени свободы (т.е. то, на каких конкретно орбиталях находятся валентные электроны) зачастую определяют физические свойства системы.

Можно привести множество примеров эффектов, непосредственно связанных с орбитальными степенями свободы. Пожалуй, одним из самых известных является эффект Яна-Теллера, когда снятие орбитального вырождения и локализация электрона на определенной орбитали приводят к понижению симметрии кристаллической решетки [2]. С другой стороны, правила Гуденафа – Канамори – Андерсона [3] показывают, что орбитальные степени свободы могут влиять не только на структуру, но и задавать знак обменного взаимодействия, т.е. определять магнитные свойства системы. Также достаточно давно известно, что наличие орбитального упорядочения влияет на температуру перехода металл-изолятор (а следовательно и электрические свойства системы) [4, 5].

Список физических свойств и эффектов, связанных с орбитальными степенями свободы, постоянно пополняется. Так, в настоящее время широко исследуется возможность существования орбитально-селективного моттовского перехода [6, 7]. Хорошо изученные явления, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, которое, например, устанавливает связь между направлением спина и кристаллической решеткой, дополняются совершенно новыми эффектами. Оказывается, что спин-орбитальная связь может “выключать” обменное взаимодействие между некоторыми компонентами спина [8], а так называемый обратный эффект Дзялошинского-Мории вызывает появление спонтанной электрической поляризации [9, 10].

Целью данной диссертационной работы является изучение взаимосвязи между орбитальными, спиновыми и решеточными степенями свободы в многокомпонентных

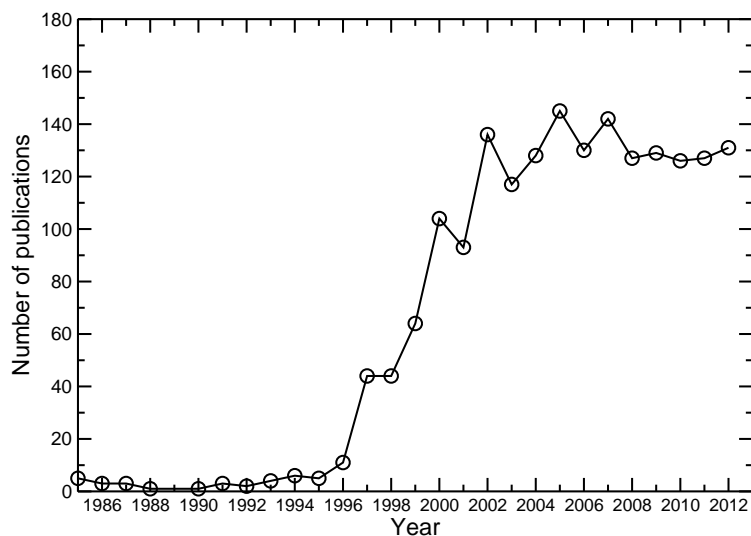


Рис. 1.: Количество публикаций в год в системе Scopus с упоминанием выражения “орбитальное упорядочение” в названии статьи или краткой выдержке из нее (абстракт).

соединениях на основе $3d$ - и $4d$ -переходных металлов. При этом изучались как особенности хорошо известных эффектов (таких как, например, связь орбитального и спинового упорядочений, эффект Яна-Теллера, магнестрикция, переходы с изменением спинового состояния), так и были предложены новые концепции орбитально-селективного состояния и эффективного понижения размерности системы за счет орбитального упорядочения.

Выбор объектов. В качестве объектов для проведения исследования были выбраны соединения, физические свойства которых определяются орбитальными и спиновыми степенями свободы.

Актуальность темы обеспечивается как разнообразием различных эффектов, связанных с орбитальными и спиновыми степенями свободы, так и выбором объектов исследования. Как было показано выше, в настоящее время наблюдается повышенный интерес к системам с орбитальным и спиновым упорядочением. Данные соединения имеют необычные электронные и магнитные свойства и богатую фазовую диаграмму в параметрах температуры, состава и магнитного поля. Тесная связь различных степеней свободы и существование близких по энергии, но отличающихся по физическим свойствам состояний позволяет влиять на характеристики данных материалов с помощью сравнительно слабых внешних воздействий, что делает такие системы перспективными

с точки зрения практического применения.

Научная новизна

- Установлено, что изменение магнитных свойств пироксенов серии $(\text{Na,Li})\text{TM}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ (где ТМ – Ti, V, Cr, Mn или Fe) в зависимости от их химического состава связано с особенностями орбитального упорядочения в данных системах. Обнаружено, что пироксены представляют собой новый класс мультиферроиков. Предсказан переход с изменением спинового состояния под давлением. Сравнение расчетных плотностей состояний и экспериментальных рентгеновских спектров позволило отнести пироксены к системам с сильными кулоновскими корреляциями;
- Показано, что системы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ и $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ не являются примерами систем с аномальными ян-теллеровскими искажениями. С помощью релаксации атомных позиций в зонном расчете были предсказаны новые кристаллические структуры для данных соединений;
- Предложен механизм возникновения сегнетоэлектрического состояния в мультиферроике CdV_2O_4 , связанный с эффектом магнитострикции;
- Разработана микроскопическая теория, объясняющая эволюцию магнитных свойств при переходе типа спиновый-кроссовер в “дышащих кристаллах” $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$;
- Предложена модель, устанавливающая природу ферромагнитного обменного взаимодействия в основном состоянии в молекулярном магнетике $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$;
- С использованием аналитических методов и численных расчетов показано, что в системах с орбитальными степенями свободы возможно существование орбитально-селективного состояния в структурных димерах. Изучены магнитные свойства систем, находящихся в орбитально-селективном состоянии;
- Впервые описан переход металл-изолятор при изменении температуры в соединении $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$, связанный с пайерлсовскими искажениями, и установлена причина возникновения ферромагнетизма в данной системе в низкотемпературной фазе;
- Установлена связь между орбитальными степенями свободы и аномальными магнитными свойствами $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Показано, что появление орбитального упорядочения приводит к эффективному понижению размерности системы и сильной

анизотропии обменных взаимодействий. В результате, с точки зрения магнитных свойств данная система может рассматриваться как набор антиферромагнитных цепочек со спином $S = 1$. Изучена природа перехода металл-изолятор с понижением температуры в $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$;

- Выявлены причины подавления локальных магнитных моментов в системах $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, обусловленные зарядовым упорядочением, формированием молекулярных орбиталей и гибридными эффектами (между $4d$ -состояниями Ru и $2p$ -состояниями O);

Теоретическая и практическая значимость заключается в том, что в диссертационной работе удалось получить описание и в ряде случаев разработать микроскопические модели, объясняющие необычные физические свойства целого ряда систем, в которых различные (спиновые, орбитальные, зарядовые, решеточные) степени свободы оказываются связанными между собой.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время существует ряд подходов, которые описывают отдельные аспекты взаимосвязи между орбитальными, спиновыми, зарядовыми и решеточными степенями свободы. Например, для случая, когда угол металл-кислород-металл равен 180° , Кугелем и Хомским был предложен способ записи гамильтониана, который позволяет установить связь между спиновыми и орбитальными степенями свободы [2, 11]. Однако, подобное рассмотрение было проведено лишь для ограниченного числа высокосимметричных решеток. Включение в модель большого числа взаимодействий и одновременный учет особенностей реальных физических соединений значительно усложняет задачу и делает ее нерешаемой аналитически.

Альтернативой такому подходу являются зонные расчеты. Их достоинствами являются отсутствие подгоночных параметров и явный учет особенностей кристаллической структуры. Однако, использование зонных методов для описания систем с орбитальными и спиновыми упорядочениями требует определенной модификации данных подходов. Например, вычисление обменных параметров в модели Гейзенберга стандартным способом из полных энергий нескольких магнитных конфигураций оказывается не слишком информативным и не позволяет напрямую исследовать вклады от различных орбиталей в обменное взаимодействие. В диссертационной работе на примере большого числа соединений описаны различные способы анализа результатов зонных расчетов, которые позволяют провести изучение взаимосвязи между орбитальными, спиновыми, зарядо-

выми и решеточными степенями свободы. Для подавляющего большинства выбранных систем удалось получить микроскопическое описание, которое дает возможность объяснить их электронные и магнитные свойства.

Методология и методы исследования. Для изучения эффектов, связанных с орбитальным и спиновым упорядочением, в диссертации использовались методы теории функционала плотности (в рамках приближений LDA¹, LSDA², GGA³), подходы, позволяющие учесть сильные кулоновские корреляции в рамках статического среднего поля (LDA+U, LSDA+U, GGA+U), теория возмущений, а также теория динамического среднего поля (DMFT⁴).

В зависимости от задачи для проведения зонных расчетов использовались следующие пакеты программ: TB-LMTO-ASA (разработан в Институте им. М. Планка, г. Штутгарт, Германия) [12, 13], Quantum espresso⁵ (создан в рамках сотрудничества, возглавляемого Международным центром теоретической физики им. А. Салама и Международной школой современных исследований г. Триест, Италия) [14], Wien2k (Технический венский университет, г. Вена, Австрия) [15].

Основные положения, выносимые на защиту

- Эффект понижения размерности системы за счет орбитальных степеней свободы, который приводит к появлению щели в спектре магнитных возбуждений в соединениях $Tl_2Ru_2O_7$ и $NaTiSi_2O_6$ и важен для описания перехода металл-изолятор в VO_2 при изменении температуры;
- Концепция орбитально-селективного состояния, которое может возникать в димеризованных системах с орбитальными степенями свободы. Оно характеризуется тем, что электроны на части орбиталей находятся в спин-синглетном состоянии, в то время как оставшиеся электроны участвуют в формировании магнитного момента;
- Микроскопическое объяснение эволюции магнитных свойств пироксенов серии $(Na, Li)TM(Si, Ge)_2O_6$ (где TM – Ti, V, Cr, Mn или Fe) в зависимости от их хи-

¹ LDA – Local density approximation, приближение локальной электронной плотности.

² LSDA – Local spin density approximation, приближение локальной спиновой плотности.

³ GGA – Generalized gradient approximation, приближение обобщенного градиента.

⁴ DMFT – динамическая теория среднего поля.

⁵ Другое название PW-SCF.

мического состава. Изменение спинового состояния под давлением в пироксенах на основе железа;

- Механизмы подавления магнитного момента в соединениях $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, связанные формированием молекулярных орбиталей, зарядовым упорядочением и гибридизационными эффектами;
- Микроскопические модели, описывающие переход металл-изолятор при изменении температуры и возникновение ферромагнетизма в соединении $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ и появление антиферромагнетизма С типа в CaCrO_3 .
- Механизм появления спонтанной электрической поляризации в мультиферроике CdV_2O_4 , связанный с эффектом магнитострикции;
- Параметры кристаллической структуры соединений $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ и $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ с вытянутыми ян-теллеровскими октаэдрами, которые отвечают минимуму полной энергии в приближении GGA+U;
- Микроскопические модели, объясняющие возникновение ферромагнитного основного состояния в молекулярном магнетике $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ и изменение магнитных свойств при переходе типа спиновый кроссовер в “дышащем кристалле” $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$;

Достоверность. Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается обоснованным выбором физических приближений, использованием широко апробированных методов и подходов для расчетов электронных, магнитных и структурных свойств систем на основе переходных металлов, а также согласием с экспериментальными данными.

Личный вклад автора заключается в выборе объектов исследования, проведении подавляющего большинства зонных и модельных расчетов, анализе их результатов и разработке микроскопических моделей, объясняющих физические свойства изучаемых веществ. Личный вклад автора при исследовании каждого конкретного соединения описан в конце соответствующей главы или параграфа.

Апробация. Основные положения диссертации докладывались на семинарах и коллоквиумах

- лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН,

- Университета г. Кельн (Германия),
- Оксфордского университета (Великобритания),
- Университета г. Салерно (Италия),
- Сеульского национального университета (Южная Корея),

а также следующих школах-семинарах, конференциях и симпозиумах: конференции “Демидовские чтения на Урале” (г. Екатеринбург, март 2006 г.), международных школах физиков-теоретиков Коуровка (г. Кыштым, февраль 2006 г., г. Новоуральск, февраль 2008 г., п. Верхняя Сысерть, февраль 2014 г.), молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния (г. Екатеринбург, ноябрь 2007 г., г. Екатеринбург, ноябрь 2013 г.), IV международной конференции по наукам, связанным с магнетизмом (г. Шанхай, Китай, октябрь 2011 г.), XXI международный симпозиум по эффекту Яна-Теллера (г. Цукуба, Япония, август 2012 г.), 19 международной конференции по магнетизму в системах с сильно коррелированными электронами (г. Бусан, Южная Корея, июль 2012 г.), международном симпозиуме по доменам в ферроиках, микро- и наномасштабным структурам, совмещенным с 11-ым Российско-Японским и стран Балтии и СНГ симпозиумом по сегнетоэлектричеству (г. Екатеринбург, август 2012 г.), международной конференции “Магнитный резонанс, как инструмент для междисциплинарных исследований” (г. Новосибирск, июнь 2013 г.), научной сессии Института физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург, март 2013 г.), конференции “Спин-орбитальное запутывание: экзотические состояния квантового вещества в электронных системах” (г. Дрезден, Германия, июль 2013 г.), совместном российско-китайском рабочем совещании “Последние достижения в области физики конденсированного состояния” (г. Пекин, Китай, октябрь 2013 г.).

Публикации. Результаты работы изложены в 25 статьях, входящих в список ВАК, ссылки на которые приведены в Списке публикаций на странице 234.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения.

Во введении сформулированы основные цели работы, обоснована актуальность выбора темы, приведены основные положения, выносимые на защиту. Также в этом разделе обсуждаются вопросы, связанные с теоретической и практической ценностью, методологией исследования, указан список научных конференций, симпозиумов и семинаров, на которых докладывались результаты работы.

В первой главе описываются широкоиспользуемые в настоящее время методы исследования электронных и магнитных свойств веществ, находящихся в конденсированном состоянии. Излагаются основные положения теории функционала плотности и обсуждаются различные приближения, применяемые при решении уравнений данной теории. Особое внимание уделяется вопросам интерпретации результатов расчетов, способам анализа орбитальной структуры и зарядовых состояний различных ионов. Описаны различные способы вычисления констант обменного взаимодействия модели Гейзенберга в рамках зонных расчетов, указаны недостатки и достоинства каждого из методов. Излагаются способы вычисления параметров перескока с узла на узел и расщепления кристаллическим полем. Кратко освещаются вопросы, связанные с вычислением сил, действующих на атомы, а также современные методы оптимизации кристаллической структуры.

Во второй главе приводятся результаты исследования электронных и магнитных свойств пироксенов, состоящих из слабосвязанных цепочек ионов переходных металлов. В рамках теории возмущений проанализированы вклады от различных d орбиталей в обменное взаимодействие между $3d$ -ионами в данных системах. Проведенный анализ в сочетании с результатами зонных расчетов позволил получить микроскопическое описание эволюции магнитных свойств пироксенов в зависимости от их химического состава. Показано, например, что возникновение щели в спектре спиновых возбуждений в $\text{NaTi}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ связано с сильным прямым обменным взаимодействием. При переходе от Ti к другим ионам переходных металлов с большим числом d электронов начинает доминировать сверхобменное взаимодействие, что, в частности, приводит к появлению ферромагнитного основного состояния в $\text{NaCr}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$. Существование обменного взаимодействия между цепочками переходных металлов приводит к появлению магнитных спиралей в цепочках и, вероятно, является причиной возникновения спонтанной электрической поляризации в ряде пироксенов при температурах ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Кроме того, показано, что пироксены являются сильно коррелированными системами. Предсказан переход под давлением с изменением спинового состояния ионов Fe в пироксенах $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$.

В третьей главе на примере нескольких оксидов переходных металлов исследуется взаимосвязь между орбитальными и магнитными степенями свободы. Показано, что орбитальное упорядочение приводит к эффективному понижению размерности маг-

нитной подсистемы в соединении $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, обладающем трехмерной структурой пиррохлора. Вследствие специфического орбитального упорядочения магнитная структура данной системы представима в виде слабосвязанных антиферромагнитных цепочек со $S = 1$, т.е. халдейновских цепочек, имеющих щель в спектре спиновых возбуждений. Учет орбитальных степеней свободы оказывается важным также и в случае перовскита CaCrO_3 , в котором благодаря орбитальному упорядочению возникает ферромагнитное взаимодействие вдоль оси c при расчете в рамках приближения LSDA+U. Кроме того, что орбитальные степени свободы могут определять знак обменного взаимодействия, они также влияют в ряде случаев и на величину спинового магнитного момента. Именно такова ситуация в соединении $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, в котором в результате формирования молекулярных орбиталей (и появления зарядового упорядочения) один из ионов Ru^{4+} оказывается немагнитным. Важность орбитальных степеней свободы также отмечалась ранее в литературе и в случае соединения $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$. Результаты расчетов, представленных в диссертационной работе, показывают, что хотя в данной системе орбитальное вырождение действительно снимается, но возникающего расщепления в $4d$ оболочке Ru недостаточно для формирования низкоспинового состояния.

В четвертой главе изучена взаимосвязь между орбитальными и спиновыми степенями свободы и искажениями кристаллической решетки в системах $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$, $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ и CdV_2O_4 . С помощью оптимизации кристаллической решетки в приближении GGA+U показано, что в противоположность имеющимся на настоящий момент экспериментальным данным октаэдры, окружающие ион переходного металла в системе $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$, должны быть вытянуты. Таким образом, рассматриваемое соединение не является примером системы с аномальными ян-теллеровскими искажениями (сжатыми октаэдрами CuO_6). Подобное утверждение справедливо и для соединения $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$, которое также относилось в литературе к системам с аномальной кристаллической структурой. Результаты LSDA+U расчетов показывают, что орбитальное упорядочение, возникающее в $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ за счет аномальных ян-теллеровских искажений, приводит к таким обменным взаимодействиям, которые противоречат экспериментальной магнитной структуре. Оптимизация атомных позиций и параметров решетки позволила найти кристаллическую структуру с вытянутыми ян-теллеровскими октаэдрами, полная энергия которой в приближении GGA+U значительно ниже исходной. Кроме того, показано, что орбитальное упорядочение, возникающее в данной структуре, способствует

появлению антиферромагнетизма СЕ типа, которое было обнаружено экспериментально. Изучение кристаллической и магнитной структуры в шпинели CdV_2O_4 , позволило предложить механизм возникновения спонтанной электрической поляризации, связанный с магнитострикцией.

В пятой главе исследуются эффекты, связанные с появлением спонтанной димеризации. Подробно изучены пайерлсовские смещения и переход металл-диэлектрик с изменением температуры в соединении $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$, установлена природа ферромагнитного основного состояния в данной системе. Показано, что для описания пайерлсовского перехода в соединении VO_2 необходимо учитывать корреляционные эффекты, а сам переход связан с локализацией электрона на одной из $3d$ -орбиталей V. Изучены магнитные свойства димеризованных систем с орбитальными степенями свободы. Показано, что в этом случае возможно существование орбитально-селективного состояния, в котором электроны на одной из орбиталей участвуют в образовании спин-синглетного состояния (молекулярная орбиталь), в то время как оставшиеся электроны оказываются независимыми и могут иметь локальные магнитные моменты. Данное состояние может реализовываться в системах на основе $4d$ и $5d$ переходных металлов, где внутриатомное хундовское взаимодействие, J_H , значительно меньше, а параметры перескока с узла на узел, t , наоборот, больше, чем в случае $3d$ -металлов. В заключении исследуется вопрос образования димеров в Li_2RuO_3 . Показано, что димеры Ru могут существовать в данном соединении при достаточно высоких температурах, но упорядочиваются только при $T < 270^\circ \text{C}$.

В шестой главе обсуждается влияние орбитальных степеней свободы на магнитные свойства металлоорганических соединений. Показано, что изменение кристаллической структуры при понижении температуры в “дышащих кристаллах” $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ приводит к повороту единственной наполовину заполненной e_g орбитали одного из двух ионов Cu^{2+} в элементарной ячейке. В результате меняется и знак обменного взаимодействия между данным ионом Cu и радикалом. Сильное антиферромагнитное взаимодействие внутри половины кластеров Cu-радикал приводит к стабилизации спин-синглетного состояния, что проявляется в виде соответствующего уменьшения эффективного магнитного момента в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ в низкотемпературной области. Также в данной главе проведен анализ орбитальной структуры молекулярного магнетика $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$, который позволил понять причину установления ферромагнитного основного состояния в

данном соединении. Показана важная роль зарядовой неоднородности в рассматриваемой системе. Даны рекомендации “по улучшению” магнитных свойств молекулярных магнетиков данного класса.

В заключении приводится список основных результатов, полученных в ходе диссертационного исследования.

Зонные методы исследования электронных, магнитных и структурных свойств твердых тел

1.1 Теория функционала плотности. Приближения LDA, GGA и L(S)DA+U

За свою почти вековую историю методы расчета физических свойств квантовых систем эволюционировали от простейших теорий типа приближения Томаса-Ферми [16, 17], которое подходило лишь для описания однородного газа невзаимодействующих электронов, до современных подходов, учитывающих многоэлектронные эффекты в сильно неоднородных системах, состоящих из коррелированных между собой электронов (например, теория динамического среднего поля (Dynamical mean-field theory или DMFT) [18] и ее кластерный аналог [19]), и позволяющих успешно моделировать электронные, магнитные и структурные свойства реальных веществ.

Важным этапом развития данных методов является появление теории функционала плотности (Density functional theory или DFT) [20], в рамках которой было показано, что *все* свойства квантовой многоэлектронной системы в основном состоянии определяются зарядовой плотностью $\rho(\vec{r})$ [20] и оно может быть найдено путем минимизации полной энергии системы, являющейся функционалом $\rho(\vec{r})$. Так как в случае произвольной неоднородной системы взаимодействующих электронов конкретный вид функционала неизвестен, то Кон и Шем предложили поставить ей в соответствие некоторую фиктивную систему, состоящую из невзаимодействующих электронов, а все многоэлектронные члены объединить в так называемый обменно-корреляционный функционал $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [21]. Данный подход позволил получить набор самосогласованных уравнений¹:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.1)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}), \quad (1.2)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (1.3)$$

¹ Известных как уравнения Кона-Шэма.

где первое слагаемое в (1.2) определяет взаимодействие с решеткой, ионы которой нумеруются индексом I и имеют атомный номер Z_I , второе – кулоновское взаимодействие между электронами, $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho]d\vec{r}$, а ϵ_{xc} – плотность обменно-корреляционной энергии. В металлах эффекты, связанные обменно-корреляционным взаимодействием, как правило, существенны на небольших расстояниях, поэтому для их описания можно использовать приближение локальной электронной плотности (Local density approximation или LDA), в котором плотность обменно-корреляционной энергии в каждой точке пространства определяется выражением ϵ_{xc} для однородного электронного газа заданной плотности. Явный вид обменной части в этом случае может быть легко найден аналитически [21], а для вычисления корреляционного вклада был использован метод квантового Монте-Карло [22].

Аналогично вводится приближение локальной спиновой плотности (Local spin density approximation или LSDA) [23]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (1.4)$$

которое позволяет рассчитывать электронные и магнитные свойства систем с зонным типом магнетизма (см., например, § 3.3).

Для систем с сильно неоднородным распределением зарядовой плотности (например, органические соединения, изолированные атомы или группы атомов и т.д.) необходимо учитывать зависимость обменно-корреляционной энергии от градиента $\rho(\vec{r})$.² В последние десятилетия была предложена целая серия приближений, в которых плотность обменно-корреляционной энергии $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ нормируется некоторой функцией F_{xc} :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)F_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}), |\rho^\uparrow(\vec{r})|, |\rho^\downarrow(\vec{r})|, \dots)d\vec{r}. \quad (1.5)$$

Они получили общее название приближения обобщенного градиента (generalized gradient approximation или GGA). Наиболее популярными на сегодняшний момент являются варианты GGA, предложенные Пердью и Вангом (PW91) [24], а также Пердью, Бурке и Эрнцерхофом (PBE) [25]. Существенные различия между ними наблюдаются в области средних и больших приведенных градиентов ($s_n > 4$).³ В настоящей диссертационной работе приближение GGA использовалось в форме, предложенной Пердью, Бурке и Эрнцерхофом [25], для исследования следующих веществ: $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

² В действительности рассматривается зависимость E_{xc} от приведенного градиента n -го порядка: $s_n = \frac{\nabla^n \rho}{(2k_F)^n \rho}$, где k_F – фермиевский волновой вектор.

³ Большинство сред относится к области $0 < s_n < 3$.

(§ 3.2), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ (§ 6.1), $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ (§ 4.1), $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ (§ 6.2), и пироксенов $(\text{Na},\text{Li})(\text{Ti},\text{V},\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe})(\text{Si},\text{Ge})_2\text{O}_6$ (Глава 2).

В целом же можно отметить, что в немагнитных LDA и GGA расчетах хорошо описываются кинетическая энергия и маделунговские члены, учитывающие взаимодействие с кристаллической решеткой. В силу этого данные приближения подходят, например, для вычисления ширины зон, интегралов перескока с узла на узел (t), различных расщеплений кристаллическим полем (см. § 1.4), поверхности Ферми и связанных с ней свойств, оценки параметра одноузельного кулоновского взаимодействия. Как уже отмечалось, спин-поляризованные версии приближений GGA и LDA позволяют описывать системы, характеризующиеся зонным типом магнетизма.

Однако использование данных подходов для описания систем с локализованными электронами зачастую приводит к качественно неверным результатам, что связано с существованием нефизичного самодействия в функционалах типа L(S)DA и GGA⁴ и усредненного способа рассмотрения кулоновского взаимодействия между электронами. Для иллюстрации ограниченности возможности использования данных приближений, как правило, приводят пример соединений NiO и CoO. В первом случае приближение LDA позволяет получить изолятор (но с слишком малой щелью), а во втором и вовсе дает металл, хотя экспериментально CoO – изолятор с зонной щелью 2.4 эВ [27]. Среди ярких примеров соединений непригодных для расчета с помощью приближения LDA можно также выделить пироксены, результаты исследования которых представлены в Главе 2. Так неучет сильных одноузельных кулоновских корреляций в рамках LDA привел авторов работы [28] к качественно неверной трактовке магнитных свойств системы $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ (см. § 2.3, а также работы [29, 30]). Сравнение экспериментальных рентгеновских спектров с результатами GGA расчетов, представленное в § 2.10, также указывает на неудовлетворительность использования данного приближения для описания электронных свойств пироксенов.

Одним из способов учесть описанные выше недостатки в зонном расчете является использование метода LDA+U [27]. В рамках данного подхода все электроны делятся на локализованные (d и f) и зонные (s и p). Для локализованных электронов переходных или редкоземельных ионов с не полностью заполненной d или f оболочками в

⁴ Данное самодействие полностью уничтожается в методе Хартри-Фока благодаря нелокальности обменного взаимодействия, но в локальных приближениях представляет проблему, которая легко решается только в случае изолированных атомов [26].

гамильтониан системы вводится дополнительная поправка, учитывающая одноузельное кулоновское взаимодействие:

$$H_{LSDA+U} = H_{L(S)DA/GGA} + \sum_{mm'} |\psi_{inlm\sigma}\rangle V_{mm'}^\sigma \langle \psi_{inlm'\sigma}|. \quad (1.6)$$

Здесь i нумерует узлы, σ - спин, n, l, m - главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, $H_{L(S)DA/GGA}$ - гамильтониан системы в приближении LDA, LSDA или GGA⁵. В методе LMTO $\psi_{inlm\sigma}$ - это линейаризованные МТ-орбитали[12, 31] для d состояний, а в методе присоединенных плоских волн - маффин-тин часть радиальной волновой функции для d орбитали [32]. $V_{mm'}^\sigma$ - поправка, учитывающая корреляционные эффекты:

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{m'',m'''} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} + \left(\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle n_{m''m'''}^\sigma \right) \right\} - V_{dc}, \quad (1.7)$$

где $n_{m''m'''}^\sigma$ - матрица заселенности для локализованных d или f электронов. Матричные элементы кулоновского взаимодействия V_{ee} можно вычислить используя слэтеровские интегралы F^k [27], которые в свою очередь могут быть параметризованы через параметры одноузельного кулоновского (U) и внутриатомного хундовского (J_H) взаимодействий.

Существует некоторая неопределенность в выборе поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия в (1.6) и в обменно-корреляционной части E_{xc} , связанная с тем, что не очевидно какая часть E_{xc} определяется именно локализованными электронами. Существует несколько вариантов записи поправки на двойной учет в атомном пределе [33], вычисленная в теории среднего поля [31], а также интерполяционная схема [34].

В заключение необходимо обратить внимание также на то, что даже для систем с неполностью заполненной d оболочкой применение подхода L(S)DA+U/GGA+U не всегда оказывается необходимым. Например, в § 3.3 показано, что для описания магнитных свойств системы $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, в котором ион Ru^{5+} имеет электронную конфигурацию $4d^3$, приближения LSDA оказывается достаточно. Другой важной особенностью

⁵ Различают приближения LDA+U и LSDA+U. В первом из них только коррелированные d и f электроны могут иметь спиновую поляризацию (а для остальных происходит усреднение по спину), а во втором подмагничиваться могут любые оболочки. Под GGA+U понимают вариант LDA+U на основе приближения GGA.

подходов L(S)DA+U/GGA+U является то, что в современных расчетных схемах поправка (1.6) прикладывается к атомоподобным волновым функциям, тогда как в $4d$ - и $5d$ -системах, а также соединениях $3d$ -металлов с высокой степенью окисления электроны зачастую локализуются на молекулярных орбиталях (или функциях Ванье), которые центрированы на узлах переходных металлов, но имеют значительные вклады на окружающих ионах (как, например, в случае $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ [35]). Попытка применить метод LDA+U к таким системам приводит к изменению орбиталей, на которых локализуются электроны.

1.2 Орбитальное и зарядовое упорядочения

Разнообразие физических свойств оксидов переходных металлов во многом связано с существованием взаимосвязи между различными степенями свободы в этих системах, а также с эффектами орбитального, зарядового и магнитного упорядочений. Орбитальное и зарядовое упорядочения могут наблюдаться в только изоляторах.

Существование орбитального или зарядового порядка в системе, как правило, сопровождается специфическими искажениями кристаллической решетки. Локализация электрона (или дырки) на одной из орбиталей вызывает соответствующую деформацию локального окружения иона переходного металла. Например, в случае октаэдрического окружения иона Mn^{3+} заполнение $x^2 - y^2$ орбитали должно приводить к сжатию октаэдра вдоль оси перпендикулярной к плоскости xy , тогда как локализация электрона на $3z^2 - r^2$ орбитали - к удлинению вдоль данной оси. Однако верно и обратное утверждение - удлинение октаэдра понижает энергию $3z^2 - r^2$ орбитали и способствует ее заполнению. Результаты последних исследований говорят о том, что сначала в системе появляются орбитальные корреляции, и только после этого возникают искажения кристаллической решетки [36, 37]. Похожим образом связаны искажения кристаллической решетки и зарядовое упорядочение. В следствии различия в ионных радиусах [38] переходные металлы, имеющие различные степени окисления, будут находиться внутри полиэдров различного объема (с отличающимися средними длинами связи металл-лиганд).

Наличие орбитального или зарядового упорядочений может также вызывать изменение магнитных свойств системы и даже приводить к понижению размерности системы. Яркой иллюстрацией данного эффекта является соединение $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, в котором специфическое орбитальное упорядочение вызывает сильную анизотропию обменного

взаимодействия и эффективное понижение размерности системы $3D \rightarrow 1D$ (см. § 3.1). Другие примеры соединений, в которых имеет место корреляция между орбитальными и спиновыми степенями свободы приведены в Главе 2, §§ 3.4, 4.2, 6.1 и 6.2, а связь между зарядовым и магнитными свойствами системы $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ описана в § 3.2. Для более подробного изучения данного вопроса можно также обратиться к обзорам [2, 39, 40].

1.2.1 Орбитальное упорядочение

Рассмотрим сначала каким образом описывается орбитальное упорядочение в зонных расчетах. Так как наблюдаемой величиной в квантовой механике является не волновая функция, а ее квадрат, то для построения орбиталей обычно используется пространственное распределение зарядовой плотности $\rho(\vec{r})$, являющейся ключевой величиной в теории функционала плотности:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i e |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.8)$$

где $\Psi_i(\vec{r})$ – одноэлектронные кон-шеровские волновые функции[20].

Однако, несмотря на то, что зарядовая плотность доступна для построения в любом из пакетов расчета электронной структуры, получающиеся распределения $\rho(\vec{r})$ не всегда позволяют провести анализ орбитальной структуры. Это связано в первую очередь с тем, что все орбитали дают вклад в зарядовую плотность и в случае, если мы имеем дело с более чем одним электроном (дыркой), то разобраться какие же именно орбитали заполнены зачастую не представляется возможным. Ситуация также дополнительно осложняется двумя факторами. Во-первых, s и p орбитали лигандов являются достаточно протяженными и дают добавочные вклады в зарядовую плотность на узле переходного металла, тем самым симметризуя ее. Во-вторых, в реальном зонном расчете из-за эффектов гибридизации частично заполняются все орбитали, а не только те, что должны быть заселены исходя из, например, симметрии кристаллического поля, правил Хунда и номинальной валентности рассматриваемого иона. Отчасти данная проблема решается путем построения спиновой плотности $\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$, как это было сделано в § 6.1 (см. Рисунки 6.5 и 6.6). В этом случае гибридационные вклады, одинаковые для обеих проекций спина, взаимно уничтожаются.

Альтернативным способом может стать построение матрицы $n_{mm'}^\sigma$ заселенности d или f оболочки интересующего иона. Он удобен в применении для методов, в которых

в качестве базисных волновых функций используются только локальные орбитали (нет вклада в $\rho(\vec{r})$ от плоских волн), т.е., например, в методе LMTO. Радиальная зависимость зарядовой плотности в ур. (1.8) может быть проинтегрирована ($e \int \rho(|r|)dr = C$). Тогда, если угловая зависимость волновых функций описывается сферическими гармониками $Y_{l,m}$, то зависимость зарядовой плотности от ϕ и θ для спина σ может быть выражена через матрицу заселенности $n_{mm'}^\sigma$. В случае d орбиталей $Y_{l=2,m} \equiv Y_m$

$$\rho^\sigma(\phi, \theta) = \sum_i \sum_{mm'} (c_{im}^\sigma)^* c_{im'}^\sigma Y_m^*(\phi, \theta) Y_{m'}(\phi, \theta) = \sum_{mm'} n_{mm'}^\sigma Y_m^*(\phi, \theta) Y_{m'}(\phi, \theta). \quad (1.9)$$

Матрица $n_{mm'}^\sigma$ используется и напрямую вычисляется в методе L(S)DA+U, поэтому зарядовая плотность, соответствующая d или f орбиталям интересующего иона, может быть построена исходя из 1.9. Именно такой способ применялся в §§ 2.3, 3.1.4 и 3.4.4. Данный способ удобен при анализе сильноискаженных систем с несколькими электронами. Одним из “трюков” в данном случае является диагонализация матрицы заселенности. В диагональном представлении, приравнивая к нулю соответствующие матричные элементы и поворачивая затем матрицу заселенности обратно в исходный базис, можно оставлять для построения только те орбитали, которые представляют физический интерес. Аналогичные действия можно проводить переходя в локальный базис, в котором оси системы координат направлены на ионы лигандов. В случае малого числа электронов ($d^1 - d^3$) и октаэдрического окружения возможно построение матрицы $n_{mm'}^\uparrow - n_{mm'}^\downarrow$, что позволяет избежать симметризации зарядовой плотности за счет e_g орбиталей.

Важно отметить, что в зонных расчетах орбитальное упорядочение, как правило, может быть получено только в случае явного учета одноузельного кулоновского взаимодействия U . Например, в рамках приближений L(S)DA+U [31], GGA+U, LDA+DMFT[41] и др. При использовании таких подходов, как LDA или GGA, соединения с не полностью заполненной d оболочкой (для которых может иметь место нетривиальное орбитальное упорядочение) в большинстве случаев оказываются металлами, либо слэтворскими изоляторами. В приближениях LDA или GGA замечательно “ухватываются” такие эффекты как: расщепление кристаллическим полем или различная дисперсия зон, соответствующая разным орбиталям. Однако, неполный учет одноузельного хаббардовского отталкивания приводит к тому, что в реальном расчете даже в случае низкосимметричного кристаллического поля заселенности различных орбиталей в LDA или GGA расчете могут практически не отличаться [27]. В результате локализации

электрона на одной из d орбиталей не происходит и орбитальное упорядочение не наблюдается. Исключением могут являться сильно искаженные системы, оксиды $4d$ - или $5d$ -металлов, где локализация может быть вызвана спин-орбитальным взаимодействием, а также низкоразмерные системы на основе, например, димеров или тримеров, с сильным расщеплением между связывающими и антисвязывающими состояниями.

1.2.2 Зарядовое упорядочение

При исследовании зарядового упорядочения наиболее проблематичным моментом становится определение количества электронов, локализованных на данном ионе. Это легко сделать в случае метода ЛМТО в приближении атомных сфер, где все пространство кристалла разбивается на атомные сферы [13], а волновые функции внутри сфер описываются атомоподобными орбиталями. Тогда заряд на ионе равен сумме электронов, локализованных на данных орбиталях (учитывая остовные состояния). Сложнее дело обстоит в случае методов, использующих плоские волны как часть базиса волновых функций (например, методы псевдопотенциала, APW или LAPW).

В методе псевдопотенциала для вычисления числа электронов, находящихся на определенной орбитали или заряда на рассматриваемом узле, как правило, используется анализ заселенностей по Малликену [42, 43] или Левдину [44]. Для этого сначала необходимо получить набор атомоподобных волновых функций, который может быть найден путем проектирования плоских волн на псевдоатомные орбитали, используемые при генерировании псевдопотенциала. Качество проектирования описывается параметром S [45]

$$S = \frac{1}{N_k} \frac{1}{N_\alpha} \sum_k \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \langle \psi_\alpha(\vec{k}) | (1 - P(\vec{k})) | \psi_\alpha(\vec{k}) \rangle, \quad (1.10)$$

где $\psi_\alpha(\vec{k})$ – собственные функции в базисе плоских волн, получаемые в процессе самосогласования, N_k и N_α – число точек в зоне Бриллюэна и количество зон соответственно, а $P(\vec{k})$ – проекционный оператор в подпространство блоховских волновых функций с волновым вектором \vec{k} , порождаемое набором атомоподобных псевдоволновых функций [46]. Величина S изменяется от 0 до 1. Если $S = 0$, то набор атомоподобных волновых функций точно воспроизводит спектр собственных значений гамильтониана. В качестве примера можно привести значения S , полученные в реальных расчетах, результаты которых представлены в диссертационной работе: $S=1.2\%$ в системе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ (§ 6.1), $S=0.3\%$ в $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (§ 3.2), $S=0.2\%$ в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$ (§ 4.1).

Псевдоатомные волновые функции центрированные на узлах кристаллической решетки, в общем случае не являются ортогональными. В результате возникает серьезная проблема – к какому из атомов относить зарядовую плотность, связанную с перекрытием псевдоатомных волновых функций, центрированных на разных узлах. В методе, предложенном Малликеном, к каждому из атомов приписывается половина данной части зарядовой плотности [42, 43]. Применение малликеновского анализа в случае реальных систем имеет ряд существенных недостатков, среди которых можно выделить сильную зависимость от базиса волновых функций, используемых в расчете, возможность получить отрицательные заселенности, либо заселенность больше 2 в расчете на одну орбиталь [47, 48].

Исключить возможность получения нефизичных значений орбитальных заселенностей можно используя схему, предложенную Левдиным [44], в рамках которой проводится дополнительная процедура ортогонализации псевдоатомных волновых функций. Дополнительные преобразования, используемые в методе Левдина, однако, в общем случае приводят к потере поворотной инвариантности, что отражается в том, что атомы, являющиеся одинаковыми с точки зрения симметрии, могут иметь разные заселенности [49].

Фундаментальная проблема обоих методов состоит в том, что псевдоатомные волновые функции описывают зарядовую плотность вблизи ядер, тогда как в реальных системах значительная ее часть может находиться в межатомной области. В настоящей работе анализ заселенностей, представленный в §§ 6.1, 3.2, 4.1, осуществлялся методом Левдина.

Принципиально иным подходом к вычислению полного числа электронов на некотором атоме является концепция “атомов в молекуле”, развитая Байдером [50]. В этом случае элементарная ячейка разделяется на области некоторой поверхностью, которая проходит через минимумы зарядовой плотности. Заряд на рассматриваемом атоме находится путем интегрирования зарядовой плотности внутри данной области. Очевидным достоинством данного метода является тот факт, что результат зависит только от распределения зарядовой плотности, а не от базиса волновых функций, используемого в расчете.

Таким образом, вычисление орбитальных заселенностей или полных зарядов ионов в зонных расчетах имеет некоторую степень неопределенности. Однако необходимо от-

метить одну важную особенность. Даже при рассмотрении систем, про которые достоверно известно, что они являются зарядовоупорядоченными, разница в заряде между различными ионами всегда оказывается значительно меньше номинальной, следующей из простейшего ионного рассмотрения. Например, в случае системы Fe_3O_4 разница по заряду, который находится внутри атомных сфер, окружающих ионы Fe^{2+} (с ионной конфигурацией $3d^6$) и Fe^{3+} ($3d^5$), составляет лишь 0.24 электрона [51]. Зарядовое упорядочение, обнаруженное в данной работе (см. 3.2) в соединении $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ и приводит к разнице в полном заряде между различными ионами Ru в 0.52 электрона.

1.3 Вычисление обменных интегралов

Можно выделить три способа, которые используются в настоящее время для оценки обменных параметров модели Гейзенберга J при проведении зонных расчетов.

Самым, пожалуй, популярным вариантом является вычисление полных энергий нескольких магнитных конфигураций. Последующее сопоставление их с выражениями для обменной энергии в рамках классической модели Гейзенберга позволяет оценить обменные константы J . Данный метод использовался в §§ 2.3-2.7 (пироксены) и § 6.2. Одним из его недостатков является то, что для вычисления N параметров обменного взаимодействия необходимо проводить $N + 1$ расчет различных магнитных конфигураций. При этом иногда приходится конструировать достаточно большие сверхячейки, что в свою очередь приводит не только к увеличению расчетного времени, но и к возникновению сверхструктурных особенностей в электронном спектре.

Кроме того, в рамках такого подхода необходимо следить за тем, чтобы абсолютные значения магнитных моментов для всех магнитных решений были одинаковыми (иначе некорректно проводить сопоставление с одной и той же моделью Гейзенберга с фиксированными спинами). Практика показывает, что зависимость абсолютной величины спинового момента от магнитной конфигурации характерна для металлов или систем близких к металлическому состоянию. В этих случаях для вычисления обменных параметров используют расчеты с фиксированными (но близкими к исходным) величинами магнитных моментов. Данная процедура легко реализуется в рамках метода LMTO-ASA, в котором все пространство кристалла разбивается на атомные сферы и базисными волновыми функциями являются атомоподобные МТ-орбитали [13]. Однако в случае методов псевдопотенциала или LAPW имеет место неоднозначность в опре-

делении зарядового состояния конкретного иона (см. § 1.2.2), а значит и магнитного момента на нем. Поэтому в данных методах более адекватным является фиксирование полного $M_{tot} = \sum_i m_i$ (где m_i - магнитный момент на i -ом ионе) или “абсолютного” $M_{abs} = \sum_i |m_i|$ магнитных моментов на ячейку, которые могут быть получены напрямую, через интегрирование зарядовой плотности.

Альтернативой расчету полных энергий является метод, предложенный Лихтенштейном и соавторами [52–54]. С помощью теоремы локальных сил Андерсена [55] были сопоставлены изменения полной энергии в теории функционала плотности и классической модели Гейзенберга при отклонении спинов от коллинеарного упорядочения на малый угол θ . Это позволило найти аналитическое выражение для вычисления обменных интегралов J , исходя из электронного спектра, получаемого в зонном расчете. Используя формализм функций Грина, представленный в более поздней работе [54], можно записать, что для спина $S = 1/2$:

$$J_{ij} = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \sum_{\substack{mm' \\ m''m'''}} \Delta_i^{mm'} G_{ij\downarrow}^{m'm''} \Delta_j^{m''m'''} G_{ji\uparrow}^{m'''m}, \quad (1.11)$$

где m, m', m'', m''' – магнитные квантовые числа, i, j – индексы узлов кристаллической решетки, $\Delta_i^{mm'} = H_{ii\uparrow}^{mm'} - H_{ii\downarrow}^{mm'}$ – спиновое расщепление на узле, а электронные функции Грина $G_{ij\sigma}^{mm'}(\epsilon)$ вычисляются следующим образом:

$$G_{ij\sigma}^{mm'}(\epsilon) = \sum_{k,n} \frac{c_{i\sigma}^{mn}(k) c_{j\sigma}^{m'n^*}(k)}{\epsilon - E_{\sigma}^n}. \quad (1.12)$$

Здесь σ нумерует спины, $c_{i\sigma}^{mn}$ – m -ая компонента n -го собственного вектора, а E_{σ}^n – соответствующее ему собственное значение.

Важной особенностью выражения (1.11) является то, что в базисе, в котором матрица $\Delta_i^{mm'}$ диагональна, обменный интеграл между узлами i и j представим в виде суммы вкладов в обменное взаимодействие от различных орбиталей:

$$J_{ij} = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \sum_{kk'} \tilde{\Delta}_i^{kk} \tilde{G}_{ij\downarrow}^{kk'} \tilde{\Delta}_j^{k'k'} \tilde{G}_{ji\uparrow}^{k'k} = \sum_{kk'} J_{ij}^{kk'}. \quad (1.13)$$

Данная формула является крайне полезной при проведении микроскопического анализа обменного взаимодействия. Она позволяет оценить какие орбитали дают наиболее существенные вклады в обменные интегралы.

Необходимо, однако, упомянуть и некоторые недостатки метода функций Грина. Прежде всего это то, что в рамках данного формализма происходит поворот спина только на узлах переходных металлов, тогда как за счет гибридизации часть спиновой плотности может быть расположена и на иных атомах (например, лигандах). В § 2.7 показано, что этот эффект дает существенные поправки в величины параметров обменного взаимодействия и его необходимо учитывать при проведении реальных расчетов. В данной диссертационной работе метод вычисления обменных интегралов, предложенный Лихтенштейном, применялся при исследовании следующих систем: пироксены (§§ 2.3-2.7), $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (§ 3.1), $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ (§ 3.3), CaCrO_3 (§ 3.4), $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ (§ 4.2) и $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ (§ 5.1).

Последним способом расчета обменных параметров является моделирование спиновой спирали с волновым вектором \vec{q} , вычисление энергии $E(\vec{q})$ для некоторого набора \vec{q} -векторов и подгонка решения классической модели Гейзенберга к полученным значениям $E(\vec{q})$. Моделирование спиновой спирали в рамках зонных расчетов возможно исходя из обобщенной теоремы Блоха [56], но при этом необходима модификация спин-зависящей части гамильтониана, как это сделано, например, в работе [57]. Данный метод вычисления обменных параметров в диссертации не использовался. К его преимуществам очевидно можно отнести то, что он позволяет напрямую проводить расчет спиновых спиралей и извлекать обменные интегралы из данных решений, а не моделировать сложные неколлинеарные структуры с помощью относительно простых магнитных упорядочений, где спины могут быть направлены только параллельно или антипараллельно друг другу.

В заключение необходимо обсудить два важных момента, которые относятся не к какому-то конкретному методу вычисления обменных параметров, а имеют общее значение. Во-первых, обменное взаимодействие не во всех системах может быть описано гамильтонианом Гейзенберга (2.7). Например, анализ Таблицы 3.1 в § 3.2.3 показывает, что данный гамильтониан не может быть использован в случае системы $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (по крайней мере в рамках приближения GGA)⁶. Одним из рецептов проверки применимости моделей Гейзенберга или Изинга может стать вычисление полных энергий $N + 1$ магнитной конфигурации для расчета N обменных параметров J и последующее

⁶ Данное утверждение в равной степени относится и к модели Изинга, несмотря на желание отдельных авторов использовать принцип “нельзя, но если очень хочется, то можно” [58].

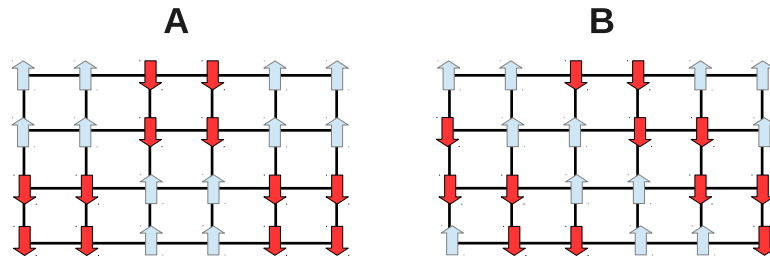


Рис. 1.1. Две магнитные конфигурации, для которых проводились расчеты полных энергий в случае системы K_2NiF_4 .

использование J для оценки полных энергий нескольких дополнительных магнитных упорядочений. Кроме того, весьма иллюстративным может являться вычисление зависимости полной энергии системы, как функции угла θ между двумя выбранными спинами $E = E(\theta)$. Если $E \sim \cos(\theta)$, то рассматриваемая система может описываться моделью Гейзенберга.

Во-вторых, отнюдь не очевидно, что результаты расчета в рамках формализма теории функционала плотности с некоторым в общем случае довольно сложным обменно-корреляционным членом (и с возможными поправками на сильное кулоновское взаимодействие, например, в виде LDA+U) в принципе могут быть сопоставлены с решением классической модели Гейзенберга. Более того непонятно какова точность вычисления обменных параметров, получаемых при этом. Для того, чтобы хотя частично ответить на данные вопросы представим результаты расчета обменных интегралов системы K_2NiF_4 .

K_2NiF_4 представляет собой пример двумерного $S = 1$ гайзенберговского антиферромагнетика на квадратной решетке [59]. При такой топологии магнитной решетки энергия обменного взаимодействия, описываемая моделью Гейзенберга (2.7), для конфигураций, представленных на Рисунке 1.1, одинакова при учете любого количества ближайших соседей. Таким образом, вычисляя полные энергии решений А и В, изображенных на Рисунке 1.1, можно оценить насколько обменное взаимодействие, моделируемое в рамках некоторой расчетной схемы⁷, соотносится с моделью Гейзенберга.

Для примера проведем данные расчеты с использованием расчетной схемы PW-

⁷ Имеется ввиду совокупность приближения для обменно-корреляционной части и способа выбора волновых функций.

SCF [14]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном Пердью, Бурке и Эрнцерхофом (PBE) [25]. Нелинейная поправка к основным состояниям была учтена для всех использованных псевдопотенциалов. Учет одноузельного кулоновского взаимодействия для атомов Ni был проведен в рамках приближения GGA+U [27]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного обменного интеграла J_H были выбраны равными $U = 8.0$ и $J_H = 1.0$ эВ [31]. Энергии отсечки для зарядовой плотности и кинетической энергии составили 50 и 250 ридбергов соответственно. В процессе самосогласования была использована сетка, состоящая из 384 k -точки в полной зоне Бриллюэна. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось методом тетраэдров [60]. Кристаллическая структура была взята из работы [61].

Разница полных энергий конфигураций A и B, изображенных на Рисунке 1.1, составила 0.1 К/ф.е. Таким образом, видим, что обменная энергия, вычисленная в рамках зонных методов (в данном случае приближения GGA+U и метода псевдопотенциала) для системы K_2NiF_4 , с очень хорошей точностью может описываться моделью Гейзенберга.

1.4 Расщепление кристаллическим полем, параметры перескока и проектирование в базисе функций Ваннье

Для проведения микроскопического анализа электронных и магнитных свойств различных систем зачастую оказывается необходимым знать такие параметры, как расщепления кристаллическим полем (Δ_{CFS}), а также интегралы перескока с узла на узел (t).

Существуют несколько способов вычисления данных параметров [62]. Например, Δ_{CFS} может быть рассчитано, находя разность центров тяжести соответствующих парциальных плотностей состояний. Однако практика показывает, что результат может сильно зависеть от выбора интервала, внутри которого вычисляются центры тяжести [62]. Параметры перескока t в свою очередь могут быть найдены из подгонки модельного зонного спектра, к полученному в DFT расчете. К сожалению, данная процедура также обладает значительной степенью неопределенности, так как, во-первых, зачастую априори не понятно какое количество параметров t необходимо взять для

подгонки, а, во-вторых, чем больше таких параметров, тем менее определенным может оказаться результат: имея достаточно большое число подгоночных параметров можно подогнать любой зонный спектр, но результат при этом может оказаться нефизичным.

Альтернативным способом нахождения параметров расщепления кристаллическим полем и перескока является построение функций Ваннье, которые определяются как фурье-образ блоховских волновых функций $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$ [63]:

$$|W_{n\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{T}} |\psi_{n\vec{k}}\rangle, \quad (1.14)$$

где N – число \vec{k} -точек в первой зоне Бриллюэна, n нумеруют состояния (зоны), а \vec{T} – вектор трансляции. Однако, т.к. блоховские орбитали определены с точностью до фазового множителя $e^{i\theta_n(\vec{k})}$, то существует произвол в определении $W_{n\vec{k}}$ с помощью (1.14), который приводит к тому, что можно построить несколько наборов функций Ваннье, центрированных на одном и том же узле кристаллической решетки, но имеющих различную пространственную протяженность [64]. С другой стороны, известно, что для каждой зоны существует одна и только одна функция Ваннье, которая является вещественной и спадает с расстоянием экспоненциально быстро [65]. Поэтому в дальнейшем было предложено использовать условие максимальной локализации при построении $W_{n\vec{k}}$ [66]. В работах [66, 67] показано, что для этого может применяться процедура проектирования блоховских волновых функций на некоторый набор атомоподобных орбиталей в заданном интервале энергий ($E_1 \leq \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_2$). В качестве таких орбиталей могут использоваться МТ-орбитали [62, 68] в методе ЛМТО, псевдоатомные волновые функции [69] в методе псевдопотенциала или линеаризованные присоединенные плоские волны внутри атомной сферы [70, 71].

Если через $c_{\mu n}^{\vec{k}}$ обозначить коэффициенты разложения собственной волновой функции $\psi_{n\vec{k}}$ (соответствующей n -ой зоне) в методе ЛМТО по базисным МТ-орбиталиям $\phi_{\mu}^{\vec{k}}$, т.е.

$$|\psi_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu n}^{\vec{k}} |\phi_{\mu n}^{\vec{k}}\rangle, \quad (1.15)$$

то неортогонализированные функции Ваннье могут быть выражены следующим обра-

зом [62, 68]:

$$|\widetilde{W}_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{j(E_1 \leq \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_2)} |\psi_{j\vec{k}}\rangle \langle \psi_{j\vec{k}} | \phi_n \rangle = \sum_{j(E_1 \leq \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_2)} \sum_{\mu} c_{\mu j}^{\vec{k}} c_{n j}^{\vec{k}*} |\phi_{\mu}^{\vec{k}}\rangle, \quad (1.16)$$

$$|\widetilde{W}_n^{\vec{T}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{T}} |\widetilde{W}_{n\vec{k}}\rangle. \quad (1.17)$$

После ортогонализации матрица гамильтониана в базисе функций Ваннье (межузельные элементы которой в приближении LDA или GGA определяют параметры перескока с узла на узел (t), а одноузельные - расщепления соответствующих оболочек на узле⁸) записывается как:

$$H_{nn'}^{WF}(\vec{T}) = \langle W_n^0 | \hat{H} | W_{n'}^{\vec{T}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{j(E_1 \leq \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_2)} \bar{c}_{ni}^{\vec{k}} \bar{c}_{n'i}^{\vec{k}*} \epsilon_i(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{T}}, \quad (1.18)$$

где $\bar{c}_{ni}^{\vec{k}*} = \sum_{n'} S_{nn'}(\vec{k}) c_{n'i}^{\vec{k}*}$, а

$$S_{nn'}(\vec{k}) = \left(\sum_{j(E_1 \leq \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_2)} c_{ni}^{\vec{k}} c_{n'i}^{\vec{k}*} \right)^{-1/2}. \quad (1.19)$$

Параметры перескока и расщепления кристаллическим полем представляют собой важные физические характеристики, используемые как в модельных расчетах, так и при прямом анализе физических свойств различных систем. Иногда знания данных параметров достаточно для объяснения сложных и необычных эффектов. Например, известно, что варьирование изотопного состава кислорода в системе $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ приводит к изменению температуры магнитного перехода [72]. На первый взгляд данный эффект кажется удивительным, так как при изотопном обмене химические свойства системы не меняются. Однако оказывается, что при изотопическом замещении ^{16}O на более тяжелый ^{18}O происходит изменение фононного спектра, который в свою очередь модифицирует эффективные параметры перескока и расщепление кристаллическим полем между t_{2g} и e_g подоболочками, определяющими температуру перехода с изменением спинового состояния. Аккуратный анализ результатов зонных расчетов позволяет описать повышение температуры перехода с изменением спинового состояния в системе $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ с увеличением концентрации ^{18}O [73].

Формализм функций Ваннье использовался в настоящей диссертационной работе также для вычисления расщепления кристаллическим полем d оболочки переходного

⁸ Под расщеплением подразумевается разница кон-шемовских собственных энергий, что строго говоря не одно и то же, что энергии возбуждений, т.к. для расчета последних согласно теореме Купманса необходимо учитывать процессы экранировки и релаксации электронной подсистемы [62].

металла и параметров перескока с узла на узел в следующих соединениях: CaCrO_3 (см. § 3.4), $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ (см. § 3.3) и $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (см. § 3.2).

1.5 Оптимизация кристаллической структуры

Под структурной оптимизацией и релаксацией кристаллической решетки понимается набор методов, позволяющих получить такое решение, в котором полная энергия системы E , как функция не только электронной плотности, но и позиций всех атомов, минимальна. Это означает, что силы, действующие на любой из атомов, равны нулю

$$\forall i \quad |\vec{F}_i| = 0, \quad (1.20)$$

где i нумерует атомы. Поэтому задача структурной оптимизации сводится к нахождению сил \vec{F}_i .

Сила, действующая на i -ый атом, определяется через производную полной энергии системы

$$\vec{F}_i = -\frac{dE}{d\vec{R}_i}. \quad (1.21)$$

Поэтому одним из способов расчета сил первоначально было численная оценка производных (1.21). Данный способ, однако, неудобен при практическом применении, т.к. требует расчета полных энергий не только для некоторого стартового набора координат \vec{R}_i , но и для $\vec{R}_i + \delta\vec{R}_i$.

Аналитическое выражение, позволяющее вычислить силы исходя только из знания первоначального набора координат \vec{R}_i , может быть получено следующим образом:

$$\vec{F}_i = -\frac{dE}{d\vec{R}_i} = -\frac{d}{d\vec{R}_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = -\left\langle \frac{d\psi}{d\vec{R}_i} | \hat{H} | \psi \right\rangle - \langle \psi | \frac{d\hat{H}}{d\vec{R}_i} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \frac{d\psi}{d\vec{R}_i} \rangle. \quad (1.22)$$

Теорема Геллмана-Фейнмана (или теорема сил) говорит о том, что в случае, если ψ - собственная волновая функция гамильтониана \hat{H} , то первый и последний члены в (1.22) сократятся и сила будет определяться производной гамильтониана при соответствующем смещении. Волновые функции (и зарядовая плотность) остаются при этом неизменными.

Однако, в реальном расчете силы, полученные исходя из теоремы Гельмана-Фейнмана, зачастую отличаются от тех, что были оценены путем взятия производной (1.22)

численно [74]. Это связано с двумя факторами. Во-первых, волновая функция ψ известна с некоторой погрешностью. Во-вторых, ψ должна быть нормирована и определена в некотором полном базисе, вектора которого не зависят от координат атомов. Примером такого базиса являются плоские волны. Если же базисные функции зависят от положения атомов, как это происходит, например, в случае подходов LMTO или LAPW, то при нахождении $d\psi/d\vec{R}_i$ необходимо перераскладывать волновую функцию по новому базису. Дополнительные члены, позволяющие учесть данный эффект, в физике конденсированного состояния известны как “поправки на неполноту базиса” [75], тогда как в квантовой химии они носят название “сил Пюлэя” [48, 74]. Явный вид выражений, используемых для вычисления сил с учетом данных поправок, в случае методов LAPW и псевдопотенциала, можно найти в работе [76].

С первого взгляда кажется, что умения вычислять силы достаточно для того, чтобы найти абсолютный минимум энергии системы. Для этого необходимо смещать атомы, имеющие координаты $\vec{R}_i^{(0)}$, в направлении сил \vec{F}_i , действующих на них, и делать это итерационно, так что на j -ом шаге

$$\vec{R}_i^{(j)} = \vec{R}_i^{(j-1)} + \lambda \vec{F}_i[\vec{R}_i^{(j-1)}], \quad (1.23)$$

где λ есть некая константа, значение которой, однако, может меняться в процессе итерирования [77].

На практике можно выделить два вида трудностей, связанных с этим процессом. Во-первых, принципиально важно понимать, что на сегодняшний день не существует процедуры, позволяющей гарантированно найти глобальный минимум неявно заданной произвольной функции многих переменных. Ответ может сильно зависеть от выбора начальной точки, от которой ведется поиск минимума. С физической точки зрения это означает, что различные типы структур могут быть разделены достаточно высокими потенциальными барьерами, которые не могут быть преодолены в процессе оптимизации. Типичный пример такой ситуации описан в § 4.1.2, когда в случае системы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ “лобовая” оптимизация кристаллической структуры не позволяет найти глобальный минимум полной энергии по координатам ионов.

Во-вторых, описанный выше метод градиентного спуска, когда положение минимума находится с помощью движения вдоль градиента (т.е. по силам), зачастую оказывается очень медленным или расходится. Одной из проблем данного алгоритма состоит в том, что коэффициент λ является одинаковым для всех координат. Классическим

проблемным примером для метода градиентного спуска является задача с топологией оврага, когда кривизна поверхности полной энергии сильно отличается в различных направлениях⁹. В этом случае от итерации к итерации система постоянно перепрыгивает с одного края оврага на другой, а движение вдоль дна оврага оказывается медленным.

Для преодоления данной проблемы существует множество методов, которые сводятся к тому, чтобы, во-первых, для поиска минимума использовать информацию не только о силах в текущей структуре, но с нескольких предыдущих шагов. Во-вторых, необходимо ввести в алгоритм определенные степени свободы, которые позволили бы не рассматривать все переменные на равных основаниях. Простейшей реализацией этой стратегии является метод оврагов, когда сделав две итерации градиентного спуска и получив три точки, последующий шаг необходимо выполнить в направлении, соединяющем первую и третью точку¹⁰. Другим вариантом является метод сопряженного градиента [78], в котором на каждой итерации сохраняется результат минимизации, достигнутый на всех предыдущих шагах; направление смещения атомов соотносится (сопрягается) с направлением градиента на предыдущих итерациях. Данный метод применялся при исследовании структурных свойств соединения $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ в § 4.2.

Альтернативным вариантом является набор методов, основанных на итеративном алгоритме Ньютона для нахождения корней заданной функции¹¹, которая в простейшем случае зависит от одного аргумента, $f = f(x)$. В методе Ньютона на каждой итерации, нумеруемой параметром n , данная функция аппроксимируется параболой $f(x) \rightarrow f_T[x^{(n)}]$, используя разложение в ряд Тейлора:

$$f_T[x^{(n)} + \delta] = f[x^{(n)}] + f'[x^{(n)}]\delta + \frac{1}{2}f''[x^{(n)}]\delta^2. \quad (1.24)$$

Минимизация $f_T[x^{(n)} + \delta]$ относительно $\delta \equiv x - x^{(n)}$ дает возможность вычислить аргумент функции для следующего шага:

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - \frac{f'[x^{(n)}]}{f''[x^{(n)}]}. \quad (1.25)$$

Метод легко обобщается на случай функций, зависящих от многих переменных. В этом случае вместо второй производной в (1.25) возникает Гессиан. Вычисление Гес-

⁹ причем с увеличением числа переменных, по которым ведется оптимизация, такое поведение становится типичным.

¹⁰ т.е. вдоль дна оврага.

¹¹ В случае структурной оптимизации нас интересует нахождение корней уравнений $\vec{F}_i(\vec{R}_i) = 0$, где \vec{F}_i - силы, действующие на i -ый атом.

сиана на каждой итерации может значительно снизить скорость работы алгоритма. Поэтому существуют так называемые квазиньютоновские методы, в которых используются различные приближения для матрицы Гессе. Примером такого алгоритма является метод Бroyдена-Флэтчера-Гольдфарба-Шанно [79], применявшейся в данной работе при исследовании физических свойств пироксенов под давлением в § 2.11. Кроме того, данный метод позволил уточнить симметрию фазы промежуточного давления в соединении PbSe [80].

Магнитные и электронные свойства пироксенов

Пироксены¹ представляют собой широкий класс исключительно распространенных минералов. По различным оценкам они составляют до 20 % об. земной коры и верхней части мантии в глубину до 400 км. [81, 82]. Кроме того, пироксены были обнаружены в реголите (лунном грунте), в образцах, доставленных с астероида Итокава, а также они встречаются в метеоритах, что отражено в названии одного из пироксенов - космохлор, $(\text{NaCrSi}_2\text{O}_6)$. Наиболее известными пироксенами, пожалуй, являются знаменитый китайский жадеит - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и диопсид - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Общая химическая формула пироксенов ABX_2O_6 [83], где A – это ион щелочного (Na , Li) или щелочноземельного (например, Ca) металлов, реже Zn , Fe или Mn ; B – как правило, металл с валентностью $2+$ или $3+$, X – Si^{4+} , Ge^{4+} , реже Al^{3+} или V^{5+} . В настоящей работе будут исследованы магнитные свойства так называемых клинопироксенов (моноклинных пироксенов), в которых в качестве B ионов были выбраны ионы переходных металлов (ПМ), имеющие не полностью заполненную $3d$ -оболочку. Здесь и далее по тексту приставка “клино-” будет опускаться, а изучаемые системы будут именоваться для простоты изложения пироксенами. В качестве A ионов будут рассматриваться Li , Na или Ca ; а X – Si^{4+} или Ge^{4+} .

Структурно магнитная подсистема в пироксенах является квазиодномерной. Ион переходного металла находится внутри кислородного октаэдра, а PMO_6 октаэдры, имея общее ребро, формируют зигзагообразные цепочки, которые разделяются XO_4 тетраэдрами (см. Рисунок 2.1). В этой связи необходимо отметить два важных момента. Во-первых, угол связи PM-O-PM близок, но не равен 90° , что приводит к конкуренции между различными вкладами в сверхобменное взаимодействие (см. раздел 2.1). Во-вторых, соседние цепочки PMO_6 октаэдров сдвинуты относительно друг друга, что приводит к тому, что каждый ион переходного металла в одной из цепочек связан (через ион O , входящий в состав окружающего его октаэдра, а также через XO_4 тетраэдр) с одним или двумя ионами переходного металла в соседней цепочке. Таким образом, магнитная решетка в пироксенах является фрустрированной, см. Рисунок 2.3.

¹ Название происходит от двух греческих слов пир ($\piυρ$) - огонь, ксенос ($\xiενος$) - чужестранник, посланник и связано с тем, что пироксены зачастую находили в вулканической породе.

Магнитные свойства пироксенов на основе различных ионов переходных металлов кардинально различаются. Например, в соединениях $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ [84] была обнаружена щель в спектре спиновых возбуждений [29, 85], тогда как в пироксенах на основе V наблюдается дальний магнитный порядок (антиферромагнитный) [86]. В свою очередь в хромовые пироксены могут быть как антиферромагнетиками, так и ферромагнетиками. Само по себе существование ферромагнитного изолятора, каковым является соединение $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ [87], на основе ионов переходных металлов вызывает определенный интерес, так как это достаточно редкое явление. Однако наиболее интересным и важным представляется построение микроскопической модели, описывающей эволюцию магнитных свойств (спиновая щель - антиферромагнетик - ферромагнетик) в зависимости от химического состава пироксенов.

Кроме того, в ходе экспериментальных исследований, сопровождавших представленное в данной главе теоретическое рассмотрение, было обнаружено, что пироксены представляют собой новый класс мультиферроиков [88]. В частности была измерена электрическая поляризация в магнито-упорядоченной фазе в трех пироксенах:

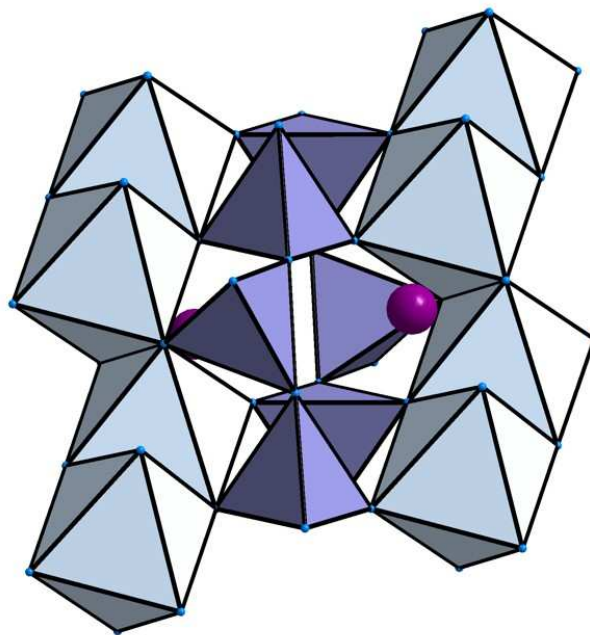


Рис. 2.1. Кристаллическая структура пироксенов. Показаны две цепочки PMO_6 октаэдров, которые связаны через XO_4 (X - это, как правило, Si или Ge) тетраэдры. Сиреневым цветом изображены ионы щелочных или щелочно-земельных металлов (Li , Na , Ca и т.д.).

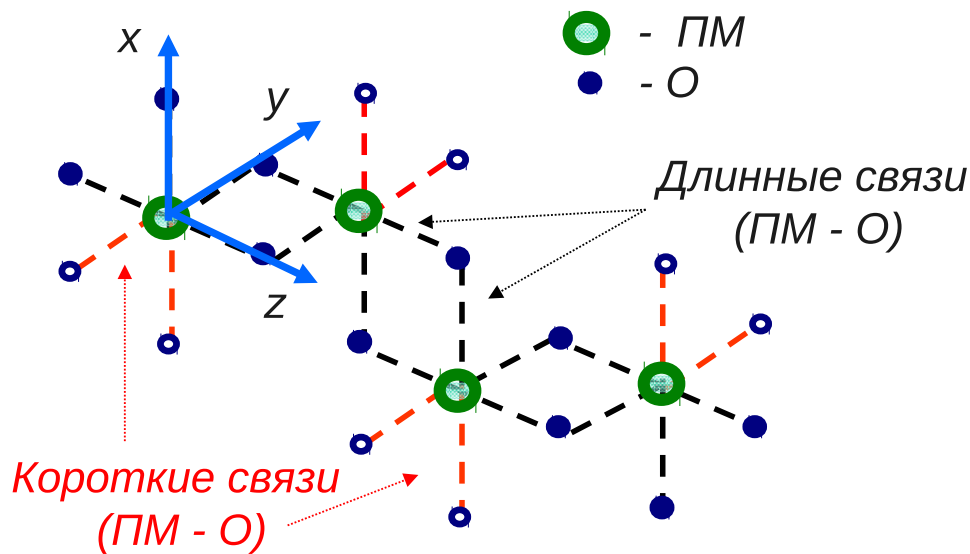


Рис. 2.2. Схематический фрагмент квазиодномерной цепочки, состоящей из PMO_6 октаэдров. В структуре любого клинопироксена можно выделить два типа ионов кислорода, отличающиеся длиной связи ПМ-О. С помощью ионов первого типа, изображенных в виде закрашенных кружков (“внутренние кислороды”), формируется связь между соседними октаэдрами (длинная связь ПМ – О). Незакрашенными кружками (“внешние кислороды”) показаны ионы О, принадлежащие только одному PMO_6 октаэдру. Естественным выбором для локальной системы координат в данном случае представляется вариант, когда ось z направлена вдоль единственной 180° связи О-ПМ-О, соединяющей два соседних октаэдра.

$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (при $T < 6$ К), $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (при $T < 18$ К) и $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (при $T < 11$ К). Причем электрическая поляризация в данных системах зависит от величины внешнего магнитного поля, т.е. электронные и магнитные свойства пироксенов взаимосвязаны, и они могут быть классифицированы как мультиферроики второго типа (см. обзоры [10, 89]).

Для описания эволюции магнитных свойств пироксенов в зависимости от иона переходного металла и исследования возможных механизмов появления сегнетоэлектрического состояния в пироксенах необходимо обладать информацией о величинах параметров обменного взаимодействия J в модели Гейзенберга, а также об орбитальной

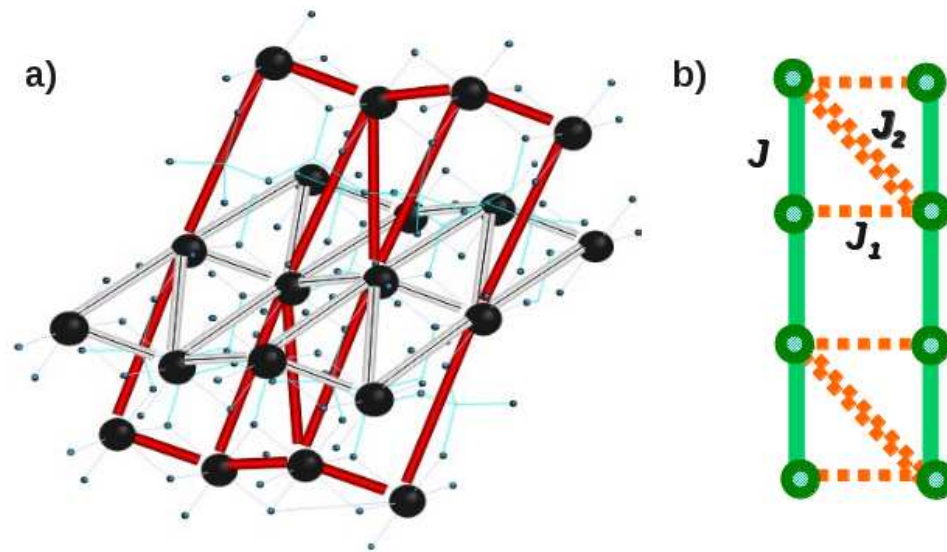


Рис. 2.3. (а) Магнитная решетка пироксенов. Ионы переходных металлов обозначены большими черными кружками, а обменные связи между ними красными и серыми линиями. (б) Двухмерный фрагмент магнитной решетки пироксенов. Сплошная линия соответствует обменному взаимодействию внутри цепочек, и обозначено через J . Между парой магнитных ионов в соседних цепочках может существовать несколько обменных путей через различные $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ тетраэдры (J_1 и J_2). Каждый из таких путей схематически обозначен одной пунктирной линией и соответствует связи $\text{PMO}_6 - \text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4 - \text{PMO}_6$.

структуре, т.к. зависимость J от искажений кристаллической структуры определяется тем, какие орбитали участвуют в обменных процессах [2]. Модельный анализ вкладов от различных $3d$ -орбиталей в обменное взаимодействие представлен в § 2.1. На основе полученных зависимостей обменных интегралов от параметров системы в § 2.3- 2.7 обсуждаются результаты зонных расчетов пироксенов на основе ионов Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} , а также физические свойства данных систем. В § 2.8 и 2.9 обсуждается зависимость обменных констант от ионов Si и Ge, а также величина межцепочечного обменного взаимодействия. В § 2.10 и 2.11 изучались важность учета корреляционных эффектов при изучении пироксенов и возможность существования переходов с изменением спинового состояния в пироксенах на основе Fe. Общие закономерности, обнаруженные в ходе данных исследований, важны для понимания природы сегнетоэлектрического состояния в пироксенах, а также могут оказаться полезными при изучении электронных и магнитных свойств пироксенов на основе других ионов щелочно-земельных металлов (A), например $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$.

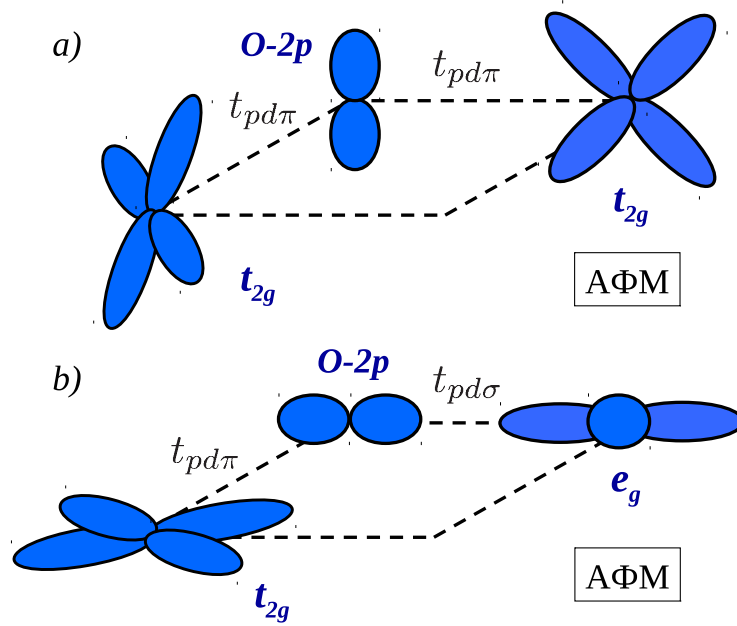


Рис. 2.4. Примеры орбитального упорядочения, при котором перекрытие между двумя наполовину заполненными $3d$ -орбиталями через одну и ту же $O-2p$ орбиталь приводит к АФМ взаимодействию в случае 90° связи ПМ–O–ПМ.

2.1 Различные вклады в обменное взаимодействие в пироксенах

Перед обсуждением результатов расчета параметров обменного взаимодействия рассмотрим различные вклады, определяющие внутрицепочечное обменное взаимодействие. Явные выражения для них можно получить в рамках теории возмущений по параметрам t/U_{dd} или t/Δ , где t - это эффективный интеграл перескока электрона с одного узла на другой (нижний индекс указывает какие орбитали участвуют в процессе перескока; t_{dd} - перескок между d -состояниями ионов переходных металлов, а t_{pd} между переходным металлом и $2p$ -состояниями кислорода), U_{dd} - одноузельное кулоновское взаимодействие на переходном металле, а Δ - энергия зарядового переноса (энергия переноса электрона с $2p$ -оболочки кислорода на одну из $3d$ -орбиталей переходного металла).

Основным структурным элементом пироксенов являются квазиодномерные зигзаго-образные цепочки, составленные из PMO_6 октаэдров, имеющих общее ребро (см. Рисунок 2.1). В результате подобного типа упаковки угол связи ПМ–O–ПМ приблизительно равен 90° . С первого взгляда может показаться, что в такой геометрии на первую

роль выходит прямое обменное взаимодействие между наполовину заполненными t_{2g} орбиталями, “лепестки” которых на соседних ионах переходных металлов смотрят друг на друга. Данный вклад в полное обменное взаимодействие является АФМ и пропорционален

$$J_{t_{2g}-t_{2g}} \sim \frac{t_{t_{2g}-t_{2g}}^2}{U_{dd}}, \quad (2.1)$$

где $t_{t_{2g}-t_{2g}}$ - это параметр перескока между $t_{2g} - t_{2g}$ орбиталями за счет прямого перекрытия $3d$ -волновых функций. Так как соседние ПМ-О-ПМ плоскости в зигзагообразных ПМО₆ цепочках развернуты под 90° (см. Рисунок 2.2), то конкретный вид $3d$ -орбиталей, на которых локализуются электроны, будет влиять на величину обменного взаимодействия. Именно этот эффект в частности вызывает чередование величины обменного взаимодействия в NaTiSi₂O₆, что в свою очередь приводит к появлению щели в спектре спиновых возбуждений (см. § 2.3). С другой стороны, в случае пироксенов на основе V³⁺ орбитальное заполнение не приводит к чередованию обменного взаимодействия (§ 2.4). Для конфигурации t_{2g}^3 , которой обладают ионы Cr³⁺ и Fe³⁺, все пары ионов переходных металлов, относящихся к одной и той же цепочке, будут иметь одинаковые вклады от данного типа обменного взаимодействия.

При замене иона переходного металла Ti на V и далее на Cr, Mn и Fe (т.е., если идти по таблице Менделеева слева направо) происходит уменьшение радиуса локализации d -орбитали, а значит уменьшение и параметра перескока между $t_{2g} - t_{2g}$ орбиталями [90]. В результате прямое обменное взаимодействия, определяемое этим параметром, должно подавляться, как это будет более подробно описано ниже.

Отметим, что под “прямым обменным” взаимодействием здесь и далее будут пониматься обменные процессы, вызванные прямым перекрытием между d -орбиталями, в то время как под “сверхобменом” будет иметься ввиду такое взаимодействие, которое происходит, через p -орбитали лигандов².

Кроме прямых $d - d$ перескоков существует важный вклад в полное обменное взаимодействие, связанный с перескоками через ионы O. Различные варианты таких процессов приведены на Рисунке 2.4-2.6. На этих рисунках наполовину заполненные

² Иногда встречается иное определение “прямого обменного” взаимодействия, которое обусловлено не кинетическими процессами виртуального переноса d -электронов с соседних узлов $J \propto 2t_{ij}^2/U_{dd}$, а обменной частью потенциального, кулоновского взаимодействия $J_{ij}^{H\ddot{e}is} = \int \phi_i^*(r)\phi_j(r)\phi_j^*(r')\phi_i(r')/(|r - r'|)drdr'$, которое как изначально считал В. Гейзенберг и определяет магнитное взаимодействие.

орбитали (т.е., когда на орбитали имеется один, а не два электрона) показаны синим цветом или заштрихованы, а пустые - не закрашены. В общем случае сверхобменное взаимодействие может приводить как к антиферромагнитному, так и к ферромагнитному взаимодействию.

Простейший случай показан на Рисунке 2.4а: наполовину заполненные орбитали на соседних узлах переходных металлов перекрываются с одной и той же кислородной p -орбиталью. В соответствии с первым правилом Гуденафа – Канамори – Андерсона [3, 91, 92] данный тип орбитального упорядочения (ферро-орбитальное упорядочение) должен приводить к сильному антиферромагнитному взаимодействию:

$$J_{t_{2g}-t_{2g}}^{SE} \sim \frac{t_{pd\pi}^4}{\Delta^2} \left(\frac{1}{2\Delta + U_{pp}} + \frac{1}{U_{dd}} \right); \quad (2.2)$$

где $t_{pd\pi}$ - это параметр перескока между t_{2g} и $O-2p$ орбиталями, связь между которыми имеет π симметрию. Важно отметить, что величина $t_{2g} - O - t_{2g}$ ($e_g - O - e_g$) обменного взаимодействия определяемого выражением (2.2) слабо зависит от угла связи ПМ-О-ПМ, $\angle\alpha$ (т.е. от угла зависит только параметр перескока t_{pd}). Если использовать терминологию, представленную в книге [3], то первый и второй члены определяются эффектами корреляции и делокализации соответственно³.

Аналогично в случае, изображенном на Рисунке 2.4б наполовину заполненные t_{2g} и e_g орбитали перекрываются через одну и ту же кислородную орбиталь, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию

$$J_{t_{2g}-e_g}^{SE} \sim \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta^2} \left(\frac{1}{2\Delta + U_{pp}} + \frac{1}{U_{dd}} \right), \quad (2.3)$$

здесь $t_{pd\sigma}$ это перескок между e_g орбиталью переходного металла и $2p$ -орбиталью кислорода, направленной на него. Параметр $t_{pd\sigma}$ приблизительно в два раза больше, чем $t_{pd\pi}$ [90].

Если перескок возможен только между полностью заполненной и пустой d -орбиталями, или если заполненные орбитали ионов переходного металла не перекрывается с той же

³ Под эффектом делокализации в данном случае понимаются такие процессы, когда электрон последовательно перепрыгивает с одного иона переходного металла на другой через кислород. Кроме таких процессов, возможен и одновременный перенос (“распрыгивание”) двух электронов с иона кислорода на соседние ионы переходных металлов, т.н. корреляционный вклад в сверхобменное взаимодействие.

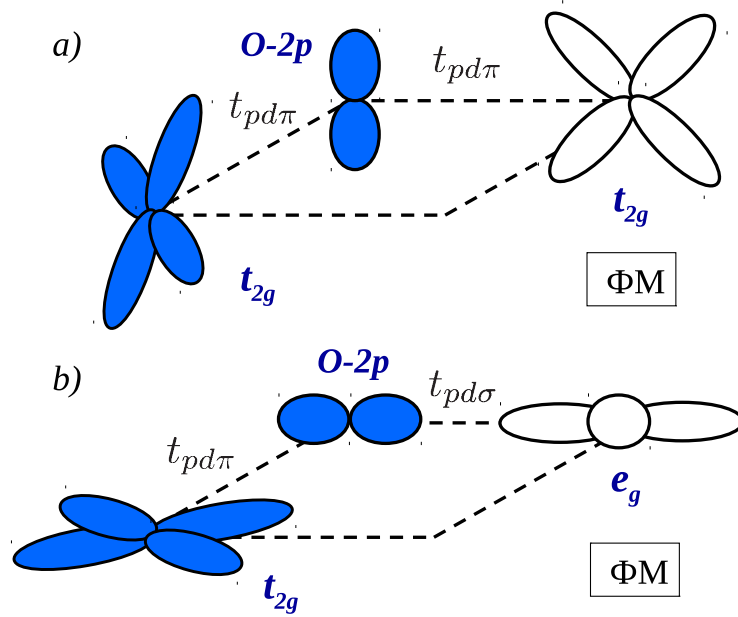


Рис. 2.5. Примеры орбитального упорядочения, при котором перекрытие между наполовину заполненной и пустой $3d$ -орбиталями через одну и ту же $O-2p$ орбиталь приводит к ФМ взаимодействию в случае 90° связи ПМ– O –ПМ.

самой кислородной орбиталью, то результирующий вклад в обменное взаимодействие будет ферромагнитным (второе правило Гуденафа – Канамори – Андерсона).

Рассмотрим сначала случай, когда одна из d -орбиталей является пустой и она перекрывается с той же самой p -орбиталью, что и наполовину заполненная d -орбиталь, как это показано на Рисунке 2.5(a,b). Тогда электроны могут виртуально перепрыгивать на эту пустую орбиталь, но одноузельное хундовское обменное взаимодействие понижает полную энергию той конфигурации, при которой спины электронов параллельны. В итоге обменное взаимодействие оказывается ферромагнитным:

$$J_{t_{2g}-t_{2g}/e_g}^{SE} \sim -\frac{t_{pdm}^2 t_{pdm'}^2}{\Delta^2} \left(\frac{J_H^{TM}}{(2\Delta + U_{pp})^2} + \frac{J_H^{TM}}{U_{dd}^2} \right). \quad (2.4)$$

Отметим, что здесь J_H^{TM} - это выигрыш в обменной энергии, когда к рассматриваемой электронной конфигурации иона переходного металла с полным спином \vec{S} добавляется электрон с параллельным (\vec{S}) спином. В зависимости от конфигурации J_H^{TM} может быть равен нескольким параметрам внутриатомного хундовского обменного взаимодействия. Например, в случае иона V^{3+} и полного спина $S = 1$ (конфигурация $d \uparrow^2$) $J_H^{TM} = 2J_H$, а для Cr^{3+} ($d \uparrow^3$, $S = 3/2$) это уже $3J_H$. Таким образом, видно, что данный член может достаточно эффективно стабилизировать ферромагнитную конфигурацию, в частности

в случае систем на основе Cr^{3+} .

Последний вклад в полное $d-d$ обменное взаимодействие связан с перекрытием между заполненными d -орбиталями иона переходного металла и различными (ортогональными) $2p$ -орбиталями кислорода. Типичное орбитальное упорядочение представлено на Рисунке 2.6, но возможны другие варианты в случае комбинации e_g/e_g или e_g/t_{2g} орбиталей. Рассматриваемый тип орбитального упорядочения также приводит к ферромагнитному обменному взаимодействию и опять же благодаря внутриатомному хундовскому взаимодействию, но в данном случае на $2p$ -оболочке кислорода. Необходимо также отметить, что в этом случае последовательный перескок от одного d -иона к другому через один и тот же ион кислорода невозможен (делокализованный вклад в обменное взаимодействие согласно терминологии, используемой в [3]). Вместо этого два электрона с иона кислорода могут перепрыгивать на различные ионы переходных металлов. Благодаря внутриатомному хундовскому обменному взаимодействию на ионе кислорода (J_H^p) это приводит к ферромагнитному упорядочению:

$$J_{t_{2g}/e_g-t_{2g}/e_g}^{SE} \sim -\frac{t_{pdm}^2 t_{pdm'}^2 J_H^p}{\Delta^2 (2\Delta + U_{pp})^2}. \quad (2.5)$$

В выражениях (2.4) и (2.5) t_{pdm} может быть как $t_{pd\pi}$ так и $t_{pd\sigma}$ в зависимости от конкретной ситуации. Например, в случае изображенном на Рисунке 2.5b один из параметров перескока это $t_{pd\pi}$, а другой $t_{pd\sigma}$.

При исследовании магнитных свойств пироксенов необходимо учитывать все описанные выше вклады в обменное взаимодействие через оба иона кислорода, которые образуют смежное ребро между двумя PMO_6 октаэдрами, и учитывать следующие достаточно общие тенденции.

Во-первых, радиус локализации d -орбиталей (r_d), а следовательно и величина параметра прямого $d-d$ перескока уменьшается, если идти по строке таблицы Менделеева слева направо, т.е. от легких элементов к более тяжелым (от Ti и V к Fe) следующим образом [90]

$$t_{dd} \sim \frac{r_d^3}{D^5}. \quad (2.6)$$

Здесь D - это расстояние между ионами переходных металлов. Учитывая типичные для r_d значения, представленные в работе [90], и предполагая для простоты, что D не меняется, находим, что $t_{dd}^{Ti} \sim 2.5 t_{dd}^{Fe}$. Таким образом, только данный эффект обеспечивает

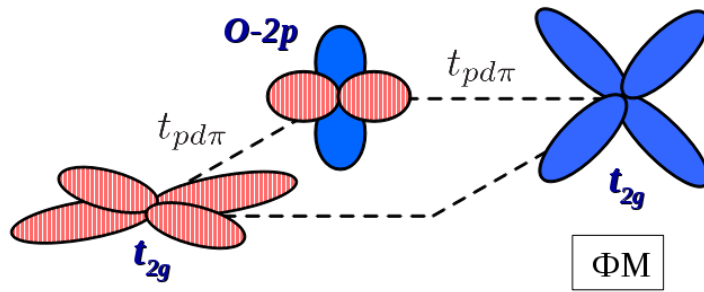


Рис. 2.6. Пример орбитального упорядочения, при котором перекрытие между двумя наполовину заполненными $3d$ -орбиталями через разные $O-2p$ орбитали приводит к ФМ взаимодействию в случае 90° связи ПМ– O –ПМ.

подавление прямого обменного взаимодействия в пироксенах на основе Fe по сравнению с титановыми пироксенами в 6 раз.

Во-вторых, расстояние между ионами переходных металлов D также достаточно сильно влияет на обменное взаимодействие, как это видно из выражения (2.6). В третьих, из-за увеличения числа d -электронов в кулоновское взаимодействие U_{dd} в ряду переходных металлов при переходе от Ti к Fe увеличивается, а энергия зарядового переноса Δ наоборот уменьшается. Δ входит в выражения (2.2)-(2.5) в знаменатель как Δ^2 или даже как Δ^4 и играет важную роль. Для иона Ti^{3+} Δ составляет 6 эВ, тогда как для Fe^{3+} лишь 2.5 эВ [93]. В результате для элементов середины и конца $3d$ -ряда возрастает роль сверхобменного взаимодействия через кислород, которое конкурирует с прямым обменным взаимодействием, наиболее важным для элементов начала ряда.

Качественный анализ, представленный в данном параграфе, может служить базисом для интерпретации результатов, которые будут приведены далее. В частности ниже будет показано, что все факторы являются важными и действительно описывают основные закономерности в эволюции обменных параметров при замене ионов переходных металлов в пироксенах и многих других системах на основе оксидов переходных металлов с 90° связью ПМ– O –ПМ.

2.2 Детали расчетов

При расчетах использовались следующие кристаллографические данные: $NaTiSi_2O_6$ ($T=100$ К, группа симметрии $P-1$) [94], $LiVSi_2O_6$ ($T=293$ К, группа симметрии $C2/c$) [95],

NaVSi_2O_6 ($T=296$ К, группа симметрии $C2/c$) [96], $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ ($T=100$ К, группа симметрии $P2_1/c$) [97], $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ($T=300$ К, группа симметрии $C2/c$) [98], $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ ($T=293$ К, группа симметрии $C2/c$)⁴, $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$ ($T=302$ К, группа симметрии $C2/c$) [99], $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ($T=14$ К, группа симметрии $C2/c$) [100], $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ ($T=100$ К, группа симметрии $P2_1/c$) [101], $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ($T=1.4$ К, группа симметрии $C2/c$) [102].

В литературе представлены противоречивые данные о кристаллической структуре соединений NaVGe_2O_6 и LiVGe_2O_6 . Хотя все исследования проводились для одной и той же температуры (комнатной), в случае NaVGe_2O_6 различие в параметрах решетки достигает 0.3 \AA [86, 103]. Кроме того, в работах [103, 104] для данного соединения использованы различные пространственные группы симметрии. С другой стороны, для системы LiVGe_2O_6 не было выявлено резкого различия между имеющимися в литературе данными о кристаллической решетке [86, 103], однако воспроизвести длины связи между ближайшими соседями, опубликованные в работе [103], исходя из данных о постоянных решетки и позициях атомов, приведенных в этой же работе, не представилось возможным. В связи с этим исследования электронных и магнитных свойств систем NaVGe_2O_6 и LiVGe_2O_6 не проводилось.

Расчеты параметров обменного взаимодействия проводились в рамках метода ЛМТО [12], так как формализм функций Грина, позволяющий провести анализ парциальных вкладов в данные параметры, наиболее естественно реализуется именно в данном методе (см. § 1.3). Для проверки данного подхода использовался метод псевдопотенциала [14], в рамках которого были оценены полные (не парциальные) величины обменных интегралов. Так как при расчетах методом псевдопотенциала возможно проводить оптимизацию кристаллической структуры (в отличие от ЛМТО) данная расчетная схема была применена для изучения магнитных переходов в пироксенах под давлением. Для сравнения с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными спектрами и спектрами поглощения необходимо максимально точно и детально воспроизвести в расчете плотности электронных состояний в широком диапазоне энергий. Наиболее подходящим для этого является полнопотенциальный метод LAPW, являющийся одним из наиболее точных методов описания электронной структуры [105]. Параметры, выбранные для проведения расчетов в каждом из методов, подробно описаны ниже.

При проведении расчетов во всех методах (ЛМТО, LAPW, метод псевдопотен-

⁴ Данные были представлены проф. Г. Редхаммером, университет Зальцбурга, Австрия.

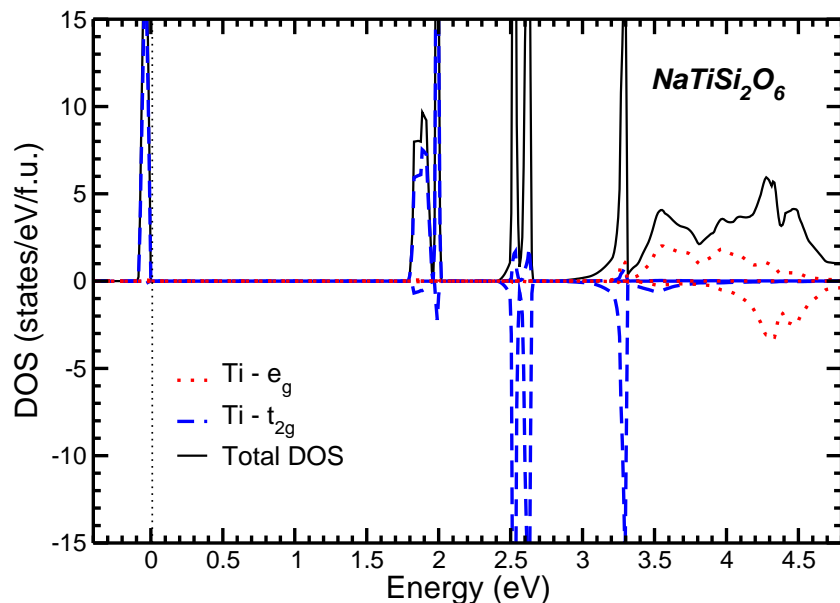


Рис. 2.7. Полная и парциальная плотность состояний для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, полученная в LSDA+U расчете. Полная плотность состояний представлена в виде суммы по обеим проекциям спина, тогда как положительные (отрицательные) значения парциальных плотностей состояний соответствуют спину вверх (вниз). Уровень Ферми находится в нуле.

циала) использовались одинаковые величины параметров одноузельного кулоновского взаимодействия (U) и внутриатомного хундовского взаимодействия (J_H): $U_{Ti} = 3.3$ эВ, $U_V = 3.5$ эВ, $U_{Cr} = 3.7$ эВ, $U_{Mn,Fe} = 4.5$ эВ; $J_H = 0.8$ эВ для Ti, V и Cr, $J_H = 0.9$ эВ для Mn и $J_H = 1$ эВ для Fe. Параметры U и J_H для иона Ti были рассчитаны в работе [62] с помощью метода сверхячейки [106]. Для остальных металлов были выбраны средние значения данных параметров среди тех, что используются в настоящий момент в литературе для соответствующего иона переходного металла со степенью окисления +3. Для пироксенов с небольшим значением обменных параметров в модели Гейзенберга (хроматы) проводились дополнительные расчеты, которые подтвердили, что изменение U на ± 0.5 эВ не меняет основных выводов, полученных в рамках настоящих расчетов.

При выполнении расчетов методом LMTO были выбраны следующие радиусы атомных сфер: $R_O = 1.65 - 1.75$ а.е., $R_{Si,Ge} = 1.9$ а.е., $R_{Li} = 2.9$ а.е., $R_{Na} = 3.3$ а.е., для ионов переходных металлов $R = 2.4 - 2.67$ а.е. В качестве базисных в LMTO расчете бы-

ли выбраны состояния $Ti, V, Cr, Mn, Fe(4s, 4p, 3d)$, $O(2s, 2p, 3d)$, $Si(3s, 3p, 3d)$, $Ge(4s, 4p, 4d)$, $Li(2s, 2p, 3d)$ и $Na(3s, 3p, 3d)$. В процессе самосогласования интегрирование проводилось по неприводимой части зоны Бриллюэна по сетке, состоящей из 64 k -точек. Для пироксенов, в которых вычисленные обменные параметры были малы, дополнительно проводились расчеты на более плотной сетке из 216 k -точек.

В данной работе обменные параметры J_{ij} вычислялись для модели Гейзенберга, записанной в следующей форме:

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (2.7)$$

где суммирование идет дважды по каждой паре индексов i, j . При расчетах в качестве основного использовался метод функций Грина, описанный в § 1.3. Однако в ходе проведения вычислений было обнаружено, что для ряда пироксенов результаты расчетов чувствительны к выбору радиуса атомной сферы. Поэтому для проверки обменные параметры также вычислялись и вторым способом - исходя из полных энергий различных магнитных конфигураций в методе псевдопотенциала. Данные расчеты проводились абсолютно независимо и позволили в частности определить пределы достоверности зонных расчетов для пироксенов.

Расчеты электронных и магнитных свойств в методе псевдопотенциала выполнялись с помощью кода PW-SCF [14]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном Пердью, Бурке и Эрнцехофом [25]. При проведении вычислений были использованы ультрамягкие псевдопотенцилы с нелинейной поправкой для основных состояний со следующими радиусами отсечения: 2.0 а.е. для s, p, d - состояний Fe, 1.7 а.е. для s, p - состояний Si, 1.1 а.е. для s, p - состояний O, 1.8 а.е. для s, p - состояний Na, и 2.0, 2.2, 2.4 а.е. для s, p и d состояний Ca соответственно. Сферы, соответствующие радиусам отсечения, не перекрываются даже в случае наименьших объемов элементарной ячейки использованных для проведения расчетов под давлением. В процессе самосогласования интегрирование проводилось по сетке, состоящей из 216 k -точек. Параметр отсечения для кинетической энергии был выбран равным 200 ридбергам (увеличение энергии отсечения до 240 ридбергов приводит к изменению критического объема для перехода с изменением спинового состояния на $\sim 0.4\%$).

Объем элементарной ячейки при нулевом давлении равен 224.8 и 216.1 \AA^3 для $CaFeSi_2O_6$ и $NaFeSi_2O_6$ соответственно [100, 102]. При равномерном сжатии положения

атомов для каждого значения объема оптимизировались с помощью алгоритма Брайден-Флэтчера-Гольдфарба-Шанно [79], до тех пор пока каждая из компонент силы, действующей на атом, превышала 2 милиридберга/а.е. При оптимизации не использовались операции симметрии для симметризации зарядовой плотности и интегрирования по зоне Бриллюэна.

Критические давления рассчитывались как производные полной энергии (E) по объему (V). Для увеличения точности вычисления кривая $E(V)$ интерполировалась сплайнами. Дополнительные расчеты показали, что добавочные по объему точки попадают на интерполированную кривую $E(V)$. Для простоты все вычисления зависимости полной энергии от объема проводились для ферромагнитного упорядочения, элементарная ячейка состояла из двух формульных единиц.

При расчетах электронных свойств пироксенов в методе LAPW был использован тот же обменно-корреляционный функционал, что и в случае псевдопотенциала, предложенный Пердью, Бурке и Энцерхофом [25]. Выбранные в расчете радиусы атомных сфер: $R_{Na} = 2.2$ а.е., $R_O = 1.5$ а.е., $R_{Si} = 1.5$ а.е., $R_{Cr} = R_{Fe} = 1.9$ а.е. В процессе самосогласования интегрирование проводилось по 100 k -точкам в зоне Бриллюэна. Ключевым параметром, контролирующим точность расчета в методе LAPW, является величина $R_{MT}K_{max}$, где R_{MT} - радиус наименьшей атомной сферы, а K_{max} - волновой вектор отсечения. В расчетах, представленных в данном параграфе, $R_{MT}K_{max} = 7$.

Параметры перескока с узла на узел были получены с помощью процедуры проектирования полно-орбитального гамильтониана в методе LMTO, использованного в зонном расчете, на подпространство функций Ванье, как это описано в разделе 1.4. Для элементов начала ряда проектирование выполнялось для t_{2g} орбиталей (в локальной системе координат). Так как в рассматриваемых пироксенах t_{2g} -зоны изолированы (т.е. не пересекаются с остальными зонами), то спроектированная и исходная (т.е. полученная в исходном зонном расчете) зонные структуры полностью совпадают.

В заключение отметим, что рассчитанные в настоящей работе величины зонной щели, получаемые в методах LMTO и LAPW, несколько отличаются, что связано с различным заданием волновых функций в данных подходах и отличающейся реализацией формализма LDA/GGA+U. Хорошо известно, что в полнопотенциальных LAPW расчетах величина параметра U оказывается, как правило, меньшей, чем в методе LMTO. Типичным примером в данном случае могут являться широко исследуемые в последние

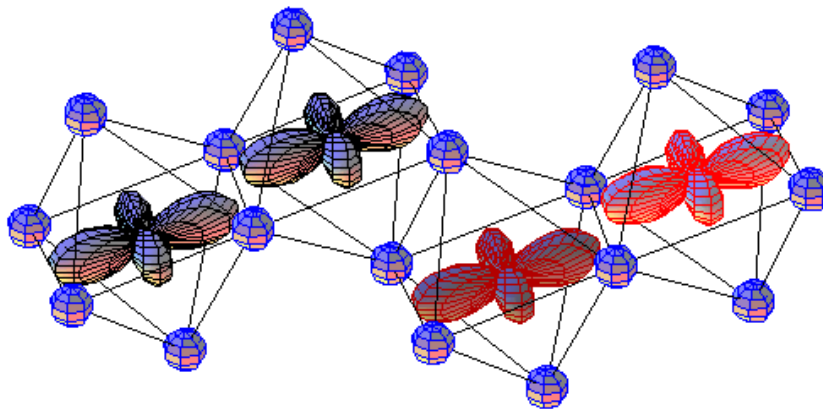


Рис. 2.8. Орбитальное упорядочение, полученное в LSDA+U расчете для $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$.

годы перовскиты на основе Co [107, 108]. Т.к. в настоящей работе для обоих методов использовались одинаковые величины параметров U и J_H , то зонная щель для мотт-халлбардовской системы $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, рассчитанная методом LAPW, оказалась несколько большей, чем в подходе LMTO (см. § 2.5 и 2.10). Заметим, что в случае изоляторов с механизмом формирования щели за счет зарядового переноса (а не одноузельного кулоновского взаимодействия U), как, например, для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, оба метода дают одинаковые значения для зонной щели.

2.3 Пироксены на основе Ti^{3+} : (d^1)

Как уже обсуждалось ранее, пироксены состоят из изолированных зигзаго-образных цепочек TiO_6 октаэдров. Ранее в ряде экспериментальных исследований было высказано предположение, что сочетание низкой размерности (одномерные цепочки) и малой величины спинового момента ($s = 1/2$) в пироксенах на основе Ti^{3+} (соединения $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$) может приводить к открытию щели в спектре спиновых возбуждений (спиновой щели) [85]. В настоящей работе на примере системы $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ будет показано, каким образом данное явление связано с орбитальными степенями свободы, и установлен микроскопический механизм ее появления.

До 2006 года в литературе предлагались две модели, описывающие температурную эволюцию магнитных свойств $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$. В рамках первой модели (модель димеров), предложенной в работе [85, 109], открытие спиновой щели связывалось с димеризацией

цепочки, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию внутри димеров и образованию спин-синглетного ($S = 0$) состояния на коротких связях Ti-Ti. В этом случае спиновая щель - это разница по энергии между спин-синглетным и триплетным состояниями. Димеризация структуры была подробно исследована Редхаммером и соавторами [94].

Согласно второй модели взаимодействие внутри димеров Ti является ферромагнитным [28, 110], что должно приводить к спин-триплетному ($S = 1$) основному состоянию. Далее предполагалось, что пары ионов Ti со спином $S = 1$ связаны антиферромагнитно и образуют халдейновскую цепочку [111], для которой величина щели в спектре спиновых возбуждений определяется соотношением [112]

$$\Delta_{SG} = 0.41J, \quad (2.8)$$

где J - обменное взаимодействие между парами Ti.

Таким образом, видим, что ключевым параметром, определяющим, то какая из моделей соответствует действительности, является кратность вырождения основного состояния димера Ti-Ti: в модели димеров основное состояние синглет, а в случае халдейновских цепочек - триплет.

Важно отметить, что в общем случае пара ионов переходных металлов может иметь различную степень вырождения магнитного основного состояния. В случае изолированного кластера, расположенного в вакууме, атомы металлов являются сильно связанными и должны рассматриваться как единый квантовомеханический объект. Расстояние металл-металл в данном случае достаточно мало - 1.9 Å для пары Ti-Ti [113]. Поэтому спиновая конфигурация будет определяться хундовским обменным взаимодействием, которое стабилизирует состояние с наибольшей мультиплетностью. В результате основное состояние таких изолированных пар металл-металл, как правило, не является синглетным⁵ [113].

Однако система NaTiSi₂O₆ качественно отличается от случая изолированных димеров Ti. Наиболее важным является тот факт, что длина связи металл-металл в NaTiSi₂O₆ составляет 3.1 Å [94], против 1.9 Å в изолированном димере Ti-Ti. В результате основное состояние каждого из ионов Ti определяется его окружением (кристаллическим полем окружающего октаэдра), а взаимодействие между ионами может

⁵ Важным параметром при таком рассмотрении очевидно также является степень вырождения основного состояния электронной подсистемы [114]

рассматриваться по теории возмущения [3]. В результате часть гамильтониана системы, описывающая магнитные взаимодействия, может быть сведена к модели Гейзенберга [2], имеющей спин-синглетное основное состояние в случае димера. Прямой расчет параметров обменного взаимодействия для модели Гейзенберга в рамках приближения LSDA+U подтверждает данные выводы: обменное взаимодействие внутри димера сильное и антиферромагнитное $J_{intra} = 396$ К, а связь между димерами слабая $J_{inter} = 5$ К.

Таким образом, из результатов расчетов, проведенных в настоящей работе, следует, что $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ должен рассматриваться как система слабосвязанных димеров, а не как набор халдейновских цепочек. Природа наблюдаемой щели в спектре спиновых возбуждений - это конечная разница по энергии между спин-синглетным и спин-триплетным состояниями.

Электронная структура соединения $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, полученная в приближении LSDA+U для низкотемпературной димеризованной фазы представлена на Рисунке 2.7. Зонная щель составляет 1.77 эВ, а сама система может быть классифицирована как изолятор Мотта-Хаббарда, так как и верхняя часть валентной зоны и низ зоны проводимости сформированы $3d$ -состояниями Ti. Наполовину заполненная $3d$ -орбиталь Ti имеет zy -симметрию в локальной системе координат (для определения локальной системы координат см. Рисунок 2.2). Соответствующее орбитальное упорядочение представлено на Рисунке 2.8. Видно, что в димерах Ti орбитали направлены друг на друга (ферро-орбитальное упорядочение). В результате в димеризованной паре перекрытие между наполовину заполненными орбиталями достаточно велико, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию в соответствии с мнемоническими правилами Гуденафа – Канамори – Андерсона [2, 3] и рассуждениями, приведенными в § 2.1. С другой стороны, $3d$ -орбитали на ионах Ti, принадлежащих соседним димерам, расположены параллельно друг другу, но в различных плоскостях, что приводит к минимальному перекрытию между ними и слабому междимерному обменному взаимодействию.

При сравнении обменных параметров, полученных в одноэлектронных расчетах, с величиной щели в спектре спиновых возбуждений, измеренной экспериментально, необходимо соблюдать осторожность. В приближении LSDA+U, как и в любом другом расчете на основе теории среднего поля, могут быть вычислены энергии антиферромагнитной и ферромагнитной конфигураций (или изменение этих энергий при малых углах наклона спина от коллинеарного случая, как в методе функций Грина), а не

спин-синглетного и спин-триплетного состояний. Для изолированного димера со спинами $s = 1/2$, описываемого моделью Гейзенберга в виде (2.7), разница по энергии между ферромагнитным и антиферромагнитным решениям равна J . Величина щели в спектре спиновых возбуждений Δ_{SG} - есть разница по энергии между синглетным и триплетным состояниями, которая в случае $s = 1/2$ составляет $\Delta_{SG} = 2J$. Щель в спектре спиновых возбуждений для системы $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ оценивалась экспериментально с помощью различных методик и равна $\sim 600\text{-}700$ К [115]. Данный результат согласуется с оценкой $\Delta_{SG} = 2J_{intra} \approx 790$ К, полученной в настоящей работе.

2.4 Пироксены на основе V^{3+} (d^2)

Ион V^{3+} имеет электронную конфигурацию d^2 с полным спином $S = 1$ в соответствии с первым правилом Хунда. Системы со спином $S = 1$ на узле также могут иметь спин-щелевое основное состояние, если, например, они состоят из одномерных изолированных антиферромагнитных цепочек, т.н. халдейновских цепочек, кратко описанных в § 2.3. Однако экспериментально при достаточно низких температурах в пироксенах на основе V наблюдается установление дальнего магнитного порядка [86]. В литературе на настоящий момент обсуждается несколько возможных причин такого поведения: биквадратичное обменное взаимодействие [116, 117], ненулевое межцепочечное обменное взаимодействие [118, 119] и возможное обменное взаимодействие через соседа в одной и той же цепочке [117].

Почти все пироксены имеют общую структурную особенность (кроме пироксенов на основе иона Mn^{3+} , который является ян-теллеровским, что приводит к дополнительным искажениям кристаллической решетки): существование двух коротких связей ПМ-О. Это связи с ионами кислорода, которые относятся только к одному из PMO_6 октаэдров, и связывают октаэдры, внутри которых находятся ионы переходных металлов, с SiO_4 или GeO_4 тетраэдрами. Такие связи показаны на Рисунке 2.2 красным пунктиром.

Подобные локальные искажения могут быть представлены как одностороннее сжатие октаэдров вдоль направлений x и y (в локальной системе координат), что приводит к тому, что нижними по энергии оказываются zx - и zy -орбитали.

Анализ матриц заселенности в LSDA+U расчете показывает, что действительно благодаря расщеплению кристаллическим полем два $3d$ электрона V локализуются

Таблица 2.1. Результаты LSDA+U расчетов для различных пироксенов. Значение зонной щели и спиновых моментов взяты из расчета с антиферромагнитным спиновым упорядочением внутри цепочки для всех соединений кроме NaCrGe₂O₆. Обменные параметры были получены с помощью метода функций Грина, см. § 1.3.

	Электронная конфигурация иона ПМ	Зонная щель (эВ)	Спиновый момент (μ_B)	Параметр внутрице- почечного обменного взаимодействия (К)
NaTiSi ₂ O ₆	d^1	1.77	0.92	396
LiVSi ₂ O ₆	d^2	1.92	1.87	50.3
NaVSi ₂ O ₆	d^2	1.80	1.85	15.0
LiCrSi ₂ O ₆	d^3	3.57	2.78	3.4
NaCrSi ₂ O ₆	d^3	3.03	2.83	-0.8
NaCrGe ₂ O ₆	d^3	2.88	2.84	-5.2
NaMnSi ₂ O ₆	d^4	1.76	3.69	3.4
LiFeSi ₂ O ₆	d^5	1.63	4.02	15.8 ⁶
NaFeSi ₂ O ₆	d^5	2.31	4.24	15.9 ^a

ся на zx - и zy -орбиталях. Каждая из орбиталей обеспечивает прямое перекрытие с d -орбиталью на одном из соседних ионах V (например, zx на ионе V, находящемся слева от данного, а zy на том, что справа), что приводит к однородному антиферромагнитному обменному взаимодействию в каждой из цепочек, определяемому выражением (2.1). Сверхобменное взаимодействие также очевидно однородно, но является слабым и имеет противоположный знак (т.е. ферромагнитно).

Оба пироксена на основе V, которые рассматривались в настоящей работе (LiVSi_2O_6 и NaVSi_2O_6) являются изоляторами с зонной щелью 1.8 – 1.9 эВ согласно проведенным расчетам. Спиновые моменты несколько отличаются от ожидаемого для изолированного иона значения $2\mu_B$ из-за гибридизационных эффектов. Важно отметить, что параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга значительно уменьшаются при переходе от Li \mapsto Na (см. Таблицу 2.1). Для того, чтобы понять механизм подобного эффекта, было использовано одно из преимуществ метода расчета J с помощью формализма функций Грина - возможность рассчитать парциальные вклады в обменное взаимодействие.

Было обнаружено, что как и в случае $\text{NaTiSi}_2\text{O}_2$, в пироксенах на основе V наиболее важным является прямое обменное взаимодействие между t_{2g} орбиталями $J_{t_{2g}-t_{2g}}$, которое для LiVSi_2O_2 составило 59.6 К. Обменное взаимодействие между t_{2g} и e_g орбиталями оказалось ферромагнитным, т.к. оно вызвано перескоками между наполовину заполненной и пустой орбиталями. Данный вклад описывается выражением (2.4), а в рамках LSDA+U расчетов было получено, что для LiVSi_2O_2 $J_{t_{2g}-e_g} = -9.9$ К.

Оставшиеся 0.6 К (суммарный обменный интеграл для LiVSi_2O_2 составляет 50.3 К) - это обменное взаимодействие между e_g орбиталями, которые должны быть полностью пустыми в случае изолированного иона V^{3+} , но все же имеют ненулевую заселенность в реальном зонном расчете из-за эффектов гибридизации.

При замене Li на Na, $t_{2g} - t_{2g}$ парциальное обменное взаимодействие уменьшается благодаря увеличению расстояния между ионами V. Для NaVSi_2O_2 $J_{t_{2g}-t_{2g}} = 27.5$ К, $J_{t_{2g}-e_g} = -13.3$ К и $J_{e_g-e_g} = 0.8$ К. Прямой расчет интегралов перескока также говорит в пользу данной интерпретации. Так, например, для LiVSi_2O_6 и NaVSi_2O_6 отношение $t_{2g} - t_{2g}$ обменного взаимодействия $J_{t_{2g}}^{Li}/J_{t_{2g}}^{Na} = 2.17$ близко к возведенному в квадрат отношению между эффективными $t_{2g} - t_{2g}$ интегралами перескока $(t^{Li}/t^{Na})^2 = 2.15$.

Значения полных обменных интегралов, рассчитанные в рамках метода ЛМТО и

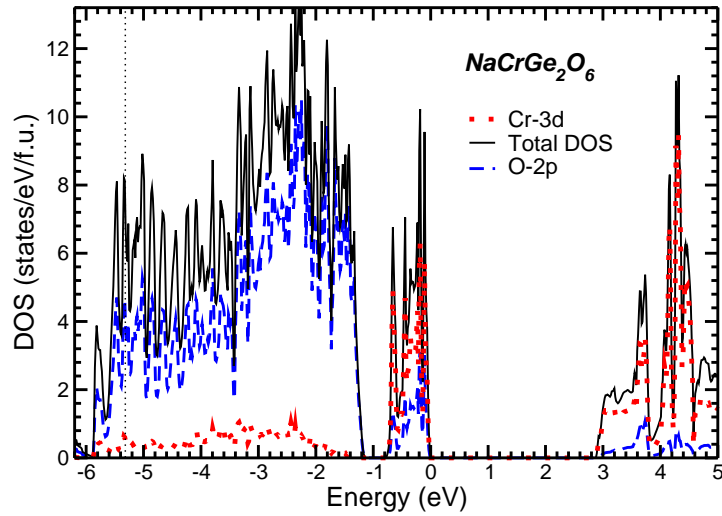


Рис. 2.9. Полная и парциальные плотности электронных состояний для $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$, полученные в LSDA+U расчете. Ферми уровень находится в нуле.

формализма функций Грина $J = 50.3$ К (LiVSi_2O_6) и $J = 15.0$ К (NaVSi_2O_6), согласуются величинами, вычисленными через разницу полных энергий различных магнитных конфигураций в методе псевдопотенциала: $J = 51.3$ К (LiVSi_2O_6) и $J = 13.8$ К (NaVSi_2O_6). Кроме того, они совпадают с обменными параметрами, полученными путем подгонки экспериментальных данных по магнитной восприимчивости, к теоретической кривой, рассчитанной используя метод квантового Монте-Карло на кубической решетке [119]. Отметим, однако, что в работе Педрини и соавторов [119] использовалось иное определение модели Гейзенберга и для сравнения с обменными параметрами, представленными в настоящей работе, параметры J , полученные в работе [119] необходимо уменьшить в два раза. Помимо того, магнитная решетка пироксенов принципиально отличается от кубической - в ней имеется ненулевое фрустрирующее диагональное обменное взаимодействие показанное на Рисунке 2.3а пунктирной линией. Данный тип обменного взаимодействия не учитывался в работе [119].

2.5 Пироксены на основе Cr^{3+} (d^3)

С точки зрения электронной структуры пироксены на основе Cr^{3+} (конфигурация

d^3 , $S = 3/2$) достаточно похожи на другие пироксены, рассмотренные ранее. Рассчитанная зонная щель в хромовых пироксенах составляет 3-4 эВ (в зависимости от конкретного соединения), несколько больше того, что было получено для ванадиевых и титановых пироксенов. Последнее объясняется тем, что в случае иона Cr^{3+} t_{2g} подзона со спином вверх оказывается полностью заполненной и уходит ниже по энергии. В результате в пироксенах на основе Cr меняется характер валентной зоны.

Пироксены на основе Ti и V являются мотт-хаббардовскими изоляторами, то есть зонная щель образуется между пустыми и заполненными d состояниями переходного металла. Если, не меняя степени окисления, заменять в оксиде ион переходного металла, проходя по одной строке таблицы Менделеева слева направо, то энергия зарядового переноса Δ уменьшается, что приводит к повышению энергии $O-2p$ состояний [93], которые в конечном итоге попадают в ту же область энергий, что и нижняя хаббардовская зона. Это хорошо видно из графика плотностей состояний, полученных для соединения $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ в LSDA+U расчете и представленных на Рисунке 2.9. Достаточно похожая ситуация наблюдается и в других соединениях на основе Cr^{3+} или Cr^{4+} : сильное смешивание $O-2p$ и $\text{Cr}-3d$ состояний в верхней части валентной зоны [120, 121]. Данная особенность электронной структуры пироксенов на основе Cr важна для объяснения их необычных магнитных свойств, т.к. она влияет на сверхобменное взаимодействие между ионами Cr^{3+} через $O-2p$ состояния.

Экспериментально $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ являются антиферромагнетиками с небольшой температурой Нееля 11 К и 3 К соответственно, а $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ - ферромагнетик с температурой Кюри $T_C = 6$ К.

Согласно результатам настоящих расчетов внутрицепочечный обменный интеграл для $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ положителен, $J = 3.4$ К, что соответствует антиферромагнитному основному состоянию. В случае $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ внутрицепочечное обменное взаимодействие хотя и меняет знак, став ферромагнитным, но абсолютное его значение слишком мало (менее 1 К) и скорее свидетельствует о том, что данное соединение находится на границе перехода между антиферромагнетиком $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ и ферромагнетиком $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$. В согласии с известными экспериментальными данными внутрицепочечное взаимодействие в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ является ферромагнитным $J = -5.2$ К (-7.9 К в псевдопотенциальных расчетах).

Более детальное исследование парциальных вкладов во внутрицепочечное обмен-

ное взаимодействие показывает, что обменные параметры $t_{2g} - e_g$ во всех пироксенах на основе Cr практически одни и те же и, более того, - почти не отличаются от случая пироксенов на основе V: $J_{t_{2g}-e_g}^{SE} \sim -10.5$ К. Наоборот, антиферромагнитный $t_{2g} - t_{2g}$ вклад достаточно сильно уменьшается в хромовых пироксенах. Как уже обсуждалось выше (см. § 2.1) это, видимо, является результатом одновременного действия нескольких эффектов: увеличения расстояния ПМ-ПМ и параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U , а также уменьшения энергии зарядового переноса и радиуса локализации r_d .

Наибольший парциальный обменный интеграл $t_{2g} - t_{2g}$ был получен для соединения $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$: $J_{t_{2g}-t_{2g}} = 13.4$ К, в котором расстояние Cr-Cr является наименьшим из всех пироксенов на основе Cr ($D = 3.06$ Å). Для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ $J_{t_{2g}-t_{2g}}$ чуть меньше: 7.7 К, что, видимо, связано с увеличением расстояния между ионами Cr ($D = 3.086$ Å). Таким образом, в соответствии с результатами настоящих расчетов ферромагнитное $t_{2g} - e_g$ обменное взаимодействие практически полностью компенсирует антиферромагнитный $t_{2g} - t_{2g}$ вклад в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Эта тенденция продолжается и в случае $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$, где из-за большего ионного радиуса Ge (по сравнению с Si) расстояние Cr-Cr оказывается еще больше ($D = 3.142$ Å) и ферромагнитный вклад в обменное взаимодействие от $t_{2g} - e_g$ перескоков начинает доминировать ($J_{t_{2g}-t_{2g}} = 3.1$ К), и суммарное внутрицепочечное обменное взаимодействие становится отрицательным, что и объясняет ферромагнетизм системы $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$.

Механизм стабилизации ферромагнитного основного состояния за счет 90° обменного взаимодействия между наполовину заполненными t_{2g} и пустыми e_g орбиталями был позднее использован для объяснения магнитных свойств соединения KCrS_2 [122].

2.6 Пироксены на основе Mn^{3+} (d^4)

На момент проведения исследования удалось найти кристаллическую структуру только одного пироксена на основе Mn - это $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$, минерал намансилит. Ион Mn^{3+} находится в октаэдрическом окружении и имеет полностью заполненную t_{2g} оболочку со спином вверх и один электрон на двукратно вырожденном e_g уровне. Такая конфигурация является неустойчивой и вырождение снимается путем искажений MnO_6 октаэдра (эффект Яна-Теллера). В результате в $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$ “распределение” коротких и длинных связей ПМ-О в октаэдре сильно отличается от остальных пироксенов.

Известно, что несмотря на то, что в гармоническом приближении полная энергия сжатых и вытянутых MnO_6 октаэдров одинакова [123], учет ангармонических эффектов, равно как и примешивания высоколежащих уровней (т.н. псевдо эффект Яна-Теллера) [124] приводят к стабилизации вытянутых MnO_6 октаэдров [125]. При этом в общем случае данные октаэдры могут быть упакованы различным образом: длинные оси у всех ян-теллеровских октаэдров сонаправлены (например, Mn_3O_4) или их направление чередуется при переходе от одного узла к другому (как, например, в LaMnO_3).

В случае, когда соседние октаэдры имеют общее ребро, наибольший выигрыш в упругой энергии достигается, когда длинные связи в соседних октаэдрах параллельны друг другу. Точное выражение для упругой энергии для различных типов искажений приведены в таблице 1 в работе [126]. Среди разнообразных типов ян-теллеровских искажений в “перекрученной” (зигзагообразной) цепочке остается единственный вариант, при котором длинные связи оказываются параллельными: вытянутыми должны быть те связи O-Mn-O (локальная ось z), которые соединяют два октаэдра между собой. Именно в этом случае достигается максимальный выигрыш в упругой энергии. Кристаллическое поле за счет существования коротких Mn-O связей, направленных только на SiO_4 тетраэдры (показаны пунктиром на Рисунке 2.2), понижает энергию $3z^2 - r^2$ орбитали, что также способствует удлинению октаэдров вдоль локальной оси z . Таким образом, оба механизма (и кооперативные ян-теллеровские искажения, и симметрия локального окружения иона Mn^{3+}) стабилизируют одно и то же направление длинной оси.

Результаты теоретического анализа полностью согласуются с кристаллической структурой $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$, определенной в работе [99], где параллельные длинные 180° связи O-Mn-O расположены вдоль локальной оси z , соединяющей два соседних MnO_6 октаэдра.

Результаты анализа LSDA+U расчетов показывают, что единственный e_g электрон на ионе Mn^{3+} действительно локализуется на $3z^2 - r^2$ орбитали, направленной вдоль самой длинной из 180° O-Mn-O связей. Магнитный момент равен $3.69 \mu_B$ на ион Mn, а зонная щель ~ 1.8 эВ. Параметр внутрицепочечного обменного взаимодействия, вычисленный с помощью метода функции Грина является положительным (антиферромагнитным) и равен 3.4 К.

$t_{2g} - t_{2g}$ и $t_{2g} - e_g$ вклады во внутрицепочечное обменное взаимодействие являются

антиферромагнитными и равны 2.1 К и 6.1 К соответственно. Парциальное обменное взаимодействие между наполовину заполненными t_{2g} орбиталями уже рассматривалось ранее и качественно ничем не отличается от случая пироксенов на основе Cr, в то время как $t_{2g} - e_g$ обменное взаимодействие теперь в основном происходит между *наполовину заполненной* t_{2g} и *наполовину заполненной* (а не пустой !) e_g орбиталями, как это показано на Рисунке 2.4b. Подобный тип обменного взаимодействия должен приводить к антиферромагнитному (а не ферромагнитному как в случае Cr) взаимодействию в соответствии с выражением (2.3). Обменный интеграл между e_g орбиталями равен -4.8 К (ферромагнитный).

2.7 Пироксены на основе Fe^{3+} (d^5)

Ион Fe^{3+} имеет электронную конфигурацию $d^5(t_{2g}^3 e_g^2)$. Орбитальное вырождение полностью снято, что обеспечивает полностью однородное обменное взаимодействие вдоль цепочки. Вычисленные с помощью формализма функций Грина значения параметров внутрицепочечного обменного взаимодействия составляют $J=15.8$ К ($\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$) и $J=15.9$ К ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$). Результаты расчета согласуются с данными нейтронной дифракции на порошке в случае $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ [101], но противоречит экспериментальным данным для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, представленным в работе [100]. В последней работе утверждается, что ионы Fe внутри цепочки упорядочены ферромагнитно.

Парциальные вклады в обменное взаимодействие между t_{2g} орбиталями в пироксенах на основе Fe является антиферромагнитным и того же порядка, что в хромовых пироксенах: 0.5 К и 1.4 К для $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ соответственно. $t_{2g} - e_g$ вклад в обменное взаимодействие также положительный, т.к. он связан с перескоками между наполовину заполненными t_{2g} и e_g орбиталями, как и в $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$. Он равен 9.4 К и 7.0 К для $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ соответственно.

Однако ситуация с $e_g - e_g$ вкладом в обменное взаимодействие несколько отличается от случая $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$. Угол ПМ-О-ПМ равен 97.1° в $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$, в то время как для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ он гораздо больше $\sim 100.5^\circ$ и 99.0° соответственно. Такая разница может оказаться существенной, т.к. при отклонении от 90° , небольшой ферромагнитный вклад, описываемый выражением (2.5), достаточно быстро компенсируется гораздо более сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием $\sim t^2/U_{dd}$. Детальный анализ показывает, что полная компенсация достигается при угле порядка

97° [127]. Таким образом, с модельной точки зрения можно действительно ожидать, что в пироксенах на основе Fe обменное взаимодействие между e_g орбиталями окажется антиферромагнитным. Отметим, однако, что такая сильная зависимость от угла не является общей особенностью для всех обменных вкладов в 90° геометрии, описанных в § 2.1. Например, важный для пироксенов на основе Cr $t_{2g} - e_g$ вклад в обменное взаимодействие практически не зависит от угла связи.

Прямой расчет в рамках формализма функций Грина подтверждает это качественное утверждение. $e_g - e_g$ вклад в обменное взаимодействие в пироксенах на основе Fe в самом деле имеет антиферромагнитный характер, а соответствующие обменные параметры равны 5.9 К (LiFeSi₂O₆) и 7.4 К (NaFeSi₂O₆).

Таким образом, с теоретической точки зрения сложно было бы ожидать, что внутрицепочечное обменное взаимодействие будет ферромагнитным, как было предложено авторами работы [100]. Кроме того, константы обменного взаимодействия и их парциальные вклады хорошо согласуются с анализом магнитных взаимодействий на основе теории возмущений. Однако, полученные величины обменных параметров слишком велики, т.к. экспериментально наблюдаемая температура Кюри-Вейсса: $\Theta = -25.8$ К в LiFeSi₂O₆ [101] и $\Theta = -46$ К для NaFeSi₂O₆ [100].

По сравнению с другими пироксенами в системах на основе Fe величины обменных параметров, которые были получены разными методами, сильно отличаются друг от друга. Параметры внутрицепочечного обменного взаимодействия вычисленные из полных энергий в методе псевдопотенциала равны: 7 К и 8.5 К для LiFeSi₂O₆ и NaFeSi₂O₆ соответственно. Различие между двумя методами возникает из-за поляризации 2*p*-оболочки кислорода. Этот вклад явно не учитывается в методе функций Грина (только через гибридизационные эффекты), т.к. и функция Грина, используемая в уравнении (1.11) и определяемая выражением (1.12), и поправка к потенциалу Δ_{ij} вычисляются только для 3*d*-состояний иона переходного металла. Обменные интегралы, полученные с помощью вычисления полных энергий различных магнитных конфигураций гораздо лучше согласуются с экспериментально измеряемыми температурами Кюри-Вейсса.

В соответствии с кристаллической структурой в пироксенах существует два типа ионов кислорода - те которые, соединяют октаэдры переходных металлов между собой (“внутренние” кислороды) и те, которые связывают октаэдры и тетраэдры SiO₄ или GeO₄ (см. Рисунок 2.2b). В случае антиферромагнитного упорядочения четыре “внут-

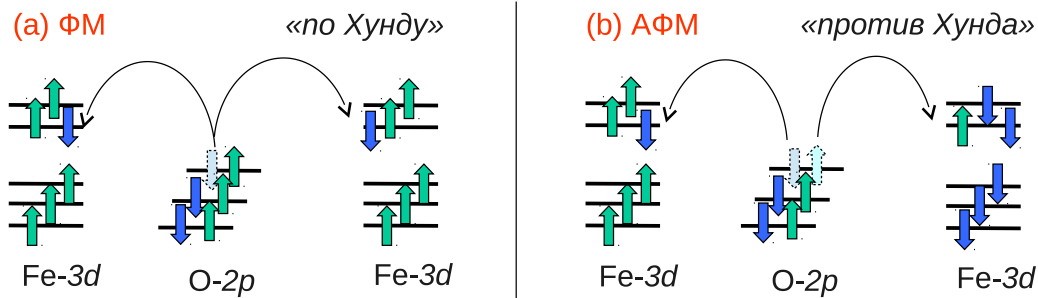


Рис. 2.10. Иллюстрация механизма возникновения спиновой поляризации $2p$ -оболочки кислорода и понижения энергии ферромагнитного упорядочения за счет хундовского взаимодействия на кислороде в пироксенах на основе Fe.

ренних” кислорода находятся в скомпенсированном поле и не будут поляризованными. В ферромагнитном случае оба типа ионов кислорода будут спин-поляризованными. Данный эффект приведет к появлению дополнительного вклада в полную энергию системы.

Появление поляризации p -орбиталей кислорода особенно важно в пироксенах на основе Fe^{3+} и Mn^{2+} , т.к. именно эти ионы обладают максимальным спиновым моментом $S = 5/2$, создают наибольшее поляризующее магнитное поле и сильнее всего намагничивают ионы кислорода. В ферромагнитной конфигурации магнитные моменты на кислородах, расположенных между переходными металлами (внутренние кислороды), направлены параллельно моментам Fe и составляют $0.17 \mu_B$ в $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ и $0.16 \mu_B$ в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$.

На Рисунке 2.10 проиллюстрирован микроскопический механизм возникновения локального магнитного момента на кислороде. Видно, что в случае Fe^{3+} энергетически выгодны такие перескоки, в результате которых моменты на Fe и O оказываются параллельными. Дополнительная спиновая поляризация $O-2p$ оболочки в ферромагнитном решении будет понижать энергию данной конфигурации. На качественном уровне это означает, что в случае антиферромагнитного упорядочения электроны с обоими проекциями спинов могут перепрыгивать с кислорода на ион переходного металла, в то время как в ферромагнитной конфигурации активной будет только одна спиновая подзона (см. Рисунок 2.10). Однако, из-за хундовского взаимодействия на кислороде

ферромагнитный случай будет обладать наименьшей полной энергией.

Уменьшение полной энергии ферромагнитного состояния за счет поляризации кислорода в рамках теории Стонера может быть оценено следующим образом:

$$E_O = -IM^2/4, \quad (2.9)$$

где I - параметр Стонера, который в зонном расчете может быть определен как вторая производная обменно-корреляционной энергии по магнитному моменту M :

$$I = -2\partial^2 E_{xc}/\partial^2 M. \quad (2.10)$$

Параметр Стонера $I = 1.6$ эВ в случае $2p$ -оболочки кислорода был ранее оценен в работах [128, 129] с помощью метода сверхячейки.

Воспользовавшись выражением (2.9) легко вычислить поправку к обменным интегралам, рассчитанным с помощью метода функций Грина. Учитывая, что на формульную единицу приходится только 4 “внутренних” иона кислорода, получаем, что поправка к величине обменного взаимодействия за счет спиновой поляризации кислорода составляет 10.7 К и 9.5 К для $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ соответственно. Таким образом, после учета поляризации кислородных состояний имеем следующие значения для обменных интегралов в методе ЛМТО: 5.1 эВ для $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ и 6.4 эВ для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Данные величины чуть меньше, чем обменные параметры, полученные из разности полных энергий в псевдопотенциальном расчете, но в целом позволяют на качественном уровне объяснить разницу между двумя подходами вычисления обменных интегралов. Небольшое количественное различие может быть вызвано следующими факторами: не учетом изменений в одноэлектронном спектре (электронными релаксациями), которые компенсируют поправку к магнитной энергии, описываемую выражением (2.9), и тем, что расчеты проводились с помощью двух совершенно различных методик (методы псевдопотенциала и ЛМТО).

В заключение необходимо отметить, что спиновая поляризация $2p$ -оболочки кислорода, не является исключительной особенностью, присущей только пироксенам. Подобный эффект был также недавно обнаружен в соединении Li_2CuO_4 [129], хотя авторы работы [129] интерпретировали его, используя понятие потенциального (т.е. не вызванного перескоками электронов с узла на узел) обменного взаимодействия, предложенного первоначально В. Гейзенбергом. При этом матричные элементы обменной части

кулоновского взаимодействия записывались с использованием функций Ванье, построенных из $3d$ -состояний переходных металлов и $O-2p$ орбиталей. Интересно отметить, что окончательное выражение для поправки за счет потенциального обменного взаимодействия (выражение (22) в работе [129]) в точности совпадает с уравнением (2.9) в настоящей работе, если воспользоваться заменой $\beta = M(O)/2$.

2.8 Влияние замены Si на Ge на электронные свойства пироксенов

На момент проведения настоящих исследований магнитных свойств пироксенов, только для хромовых пироксенов были опубликованы надежные данные по кристаллической структуре, которые позволили изучить эффект замены ионов $Si \leftrightarrow Ge$ в данных соединениях. Однако закономерности выявленные в ходе проведения расчетов видимо справедливы и для остальных пироксенов на основе других переходных металлов.

Можно выделить два общих механизма, определяющих разницу в электронных свойствах пироксенов на основе Ge и Si. Во-первых, $Ge-4p$ состояния имеют большую пространственную протяженность, чем $Si-3p$, что может привести к увеличению ковалентности. Во-вторых, размер ионов Ge^{4+} несколько больше, чем ионов Si^{4+} (ионный радиус Ge со степенью окисления $4+$ в четверном окружении $R_{Ge^{4+}}^{IV} = 0.39 \text{ \AA}$, тогда как аналогичная величина для Si составляет лишь $R_{Si^{4+}}^{IV} = 0.24 \text{ \AA}$). Именно поэтому можно ожидать различные искажения кристаллической структуры для пироксенов на основе Si и Ge.

Для того, чтобы оценить насколько важным является эффект увеличения главного квантового числа для валентных p состояний (замены $4p$ на $3p$) были проведены модельные расчеты, в которых ионы Ge в соединении $NaCrGe_2O_6$ были заменены Si. В этом случае все расстояния в “искусственном $NaCrSi_2O_6$ ” остались такими же, как и в изначальной структуре $NaCrGe_2O_6$. Радиусы атомных сфер в данном расчете не менялись по сравнению со случаем $NaCrGe_2O_6$. Результаты расчетов показывают минимальную разницу в положении и форме $Cr-3d$ зон по сравнению со случаем $NaCrGe_2O_6$. Поэтому можно сделать вывод о том, что причина различий электронных (а значит и магнитных) свойств пироксенов на основе Si и Ge вызвана в основном различием

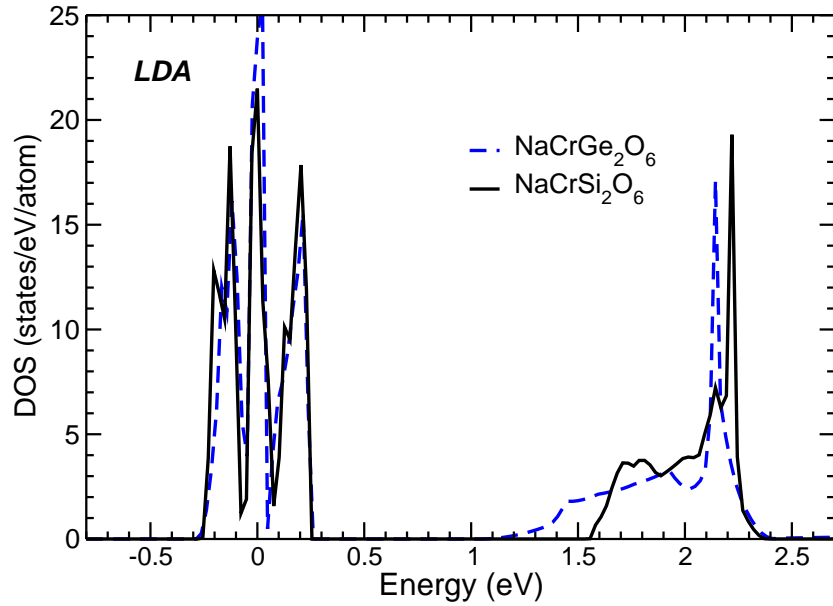


Рис. 2.11. Плотности Cr-3d состояний для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$, полученная в приближении LDA. Видим, что расщепление кристаллическим полем $t_{2g} - e_g$ с заменой Si на Ge уменьшается. Уровень Ферми находится в нуле.

в локальных искажениях кристаллической структуры, которое обусловлено разными ионными радиусами данных ионов.

Средняя длина связи Ge-O ($d_{\text{Ge-O}} = 1.74 \text{ \AA}$ в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$) несколько больше, чем Si-O ($d_{\text{Si-O}} = 1.63 \text{ \AA}$ в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$). Расстояние ПМ-О определяется только ионными радиусами переходного металла и кислорода, а следовательно замена Si на больший по размеру ион Ge должна привести к изгибу связи ПМ-О-ПМ. Именно такой эффект и наблюдается в пироксенах. Если в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ угол связи Cr-O-Cr составляет 99.6° , то в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ угол $\text{Cr-O-Cr} = 101.2^\circ$. Это приводит к увеличению ширины Cr- e_g подзоны, а ширина Cr- t_{2g} подзоны не меняется, как можно видеть из Рисунка 2.11.

Однако, кроме уширения имеет место и эффект смещения центра тяжести e_g в область меньших энергий в случае пироксена на основе Ge. Прямой расчет с помощью вычисления центров тяжести соответствующих зон показывает, что $t_{2g} - e_g$ расщепление кристаллическим полем в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ равно 1.89 эВ, по сравнению с 1.68 эВ в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$. Более длинная связь Ge-O приводит к меньшему расщеплению связь-антисвязь между пустыми Si(Ge)-p и заполненными O-2p состояниями в случае Ge. Возможно в резуль-

тате этого Ge-4p состояния опускаются в область Cr- e_g и “отталкивают” из вниз.

2.9 Межцепочечное обменное взаимодействие

В данном параграфе будут представлены результаты расчета параметров межцепочечного обменного взаимодействия. Расчеты были проведены в случае пироксенов на основе Fe, т.к. электронная конфигурация иона $Fe^{3+} - d^5$ подразумевает заполнение всех пяти $3d$ -орбиталей, которые обеспечивают максимальное количество каналов для антиферромагнитного сверхобменного взаимодействия вдоль различных кристаллографических направления.

В пироксенной решетке в общем случае существует два типа путей, по которым может осуществляться обменное взаимодействие: часть ионов переходных металлов, принадлежащих разным цепочкам, соединяются с помощью двух SiO_4 (GeO_4) тетраэдров (J_2), а другая часть только с помощью одного (J_1), см. Рисунок 2.3.

В случае пироксенов на основе Fe межцепочечное обменное взаимодействие гораздо слабее внутрицепочечного (отметим, что, например, в хромовых пироксенах они могут оказаться сравнимыми). Кроме того, оказывается, что величина обменного взаимодействия не сильно зависит от конкретной геометрии, а определяется количеством связей между октаэдрами переходных металлов, находящихся в соседних цепочкам, т.е. $J_2 \approx 2J_1$. Действительно $J_1^{Li} = 1.9$ К, $J_2^{Li} = 3.4$ К, $J_1^{Na} = 0.8$ К, $J_2^{Na} = 1.6$ К, где индексы обозначают соединение, для которого проводился расчет - $LiFeSi_2O_6$ или $NaFeSi_2O_6$.

Видим, что замена ионов Li на Na приводит к значительному уменьшению межцепочечного обменного взаимодействия. Это связано с большим ионным радиусом Na (при шестикратном окружении $R_{Li^+} = 0.76$ Å, в то время как $R_{Na^+} = 1.02$ Å) и, как следствие, с большим расстоянием между цепочками в натриевых пироксенах.

Как видно из Рисунка 2.3 антиферромагнитное межцепочечное взаимодействие фрустрирует магнитную систему. Геометрия пироксенной решетки в плоскостях ac или cb напоминает треугольную решетку с неодинаковым, но антиферромагнитным обменным взаимодействием вдоль различных ребер. Поэтому наличие фрустрирующего межцепочечного магнитного взаимодействия может в случае пироксенов приводить к возникновению спиновой спирали. Так как магнитные моменты ионов переходных металлов находятся в плоскости ac [88], а цепочки направлены вдоль оси c , то следуя теории спинового тока[130, 131] это должно вызывать появление спонтанной электрической по-

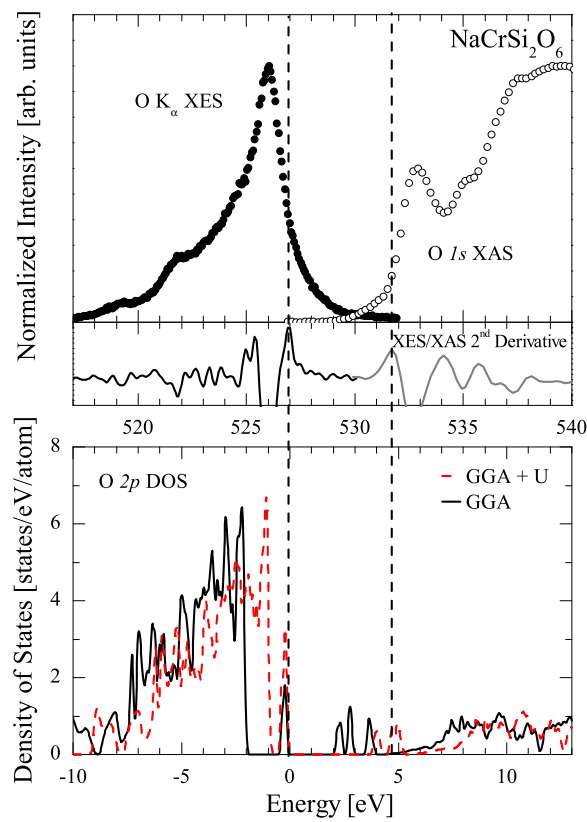


Рис. 2.12. Представлено сравнение экспериментальных рентгеновских эмиссионных O K_α и O 1s спектров поглощения (верхняя часть рисунка) и теоретических плотностей O-2p состояний (нижняя часть), полученных в рамках приближения GGA с учетом (красная линия) одноузельных кулоновских корреляций U и без них (черная линия) для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Уровень Ферми находится в нуле.

ляризации. Данный эффект был обнаружен в работе [88]. Более того в этой же работе было показано, что система $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ при $T < 6$ K не только обладает сегнетоэлектрическими свойствами, но и является мультиферроиком. Появление электрической поляризации в магнито-упорядоченной фазе при низких температурах также было обнаружено в соединениях $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (при $T < 18$ K) и $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (при $T < 11$ K) [88]. В дальнейшем магнетоэлектрический эффект наблюдался и в других пироксенах [132–134].

2.10 Кулоновские корреляции в пироксенах

На Рисунке 2.12 и 2.13 представлены экспериментальные спектры рентгеновского поглощения и эмиссии для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, полученные в работе [135]. В работе [136] было показано, что комбинация данных двух методов может быть исполь-

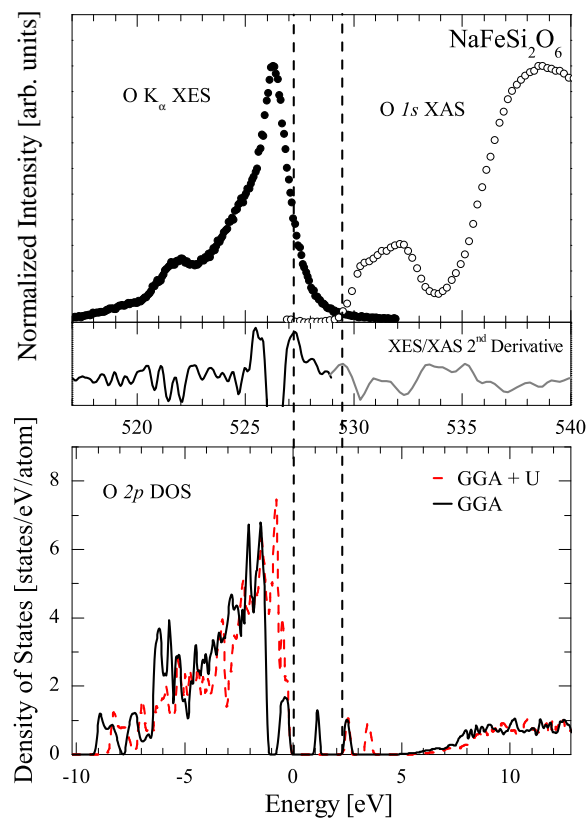


Рис. 2.13. Представлено сравнение экспериментальных рентгеновских эмиссионных O K_α и O 1s спектров поглощения (верхняя часть рисунка) и теоретических плотностей O-2p состояний (нижняя часть), полученных в рамках приближения GGA с учетом (красная линия) одноузельных кулоновских корреляций U и без них (черная линия) для NaFeSi₂O₆. Уровень Ферми находится в нуле.

зована для определения величин щели и энергии зарядового переноса. Значения щелей в рамках данного подхода определялись по пикам вторых производных от экспериментального спектра [135]. Экспериментальная оценка зонной щели в NaCrSi₂O₆ - 4.8 эВ.

Как отмечалось в § 2.2 для сравнения с экспериментальными спектрами использовались расчеты методом LAPW. На Рисунке 2.14 представлены результаты данных расчетов для соединения NaCrSi₂O₆ в приближении GGA. Верхняя часть валентной зоны сформирована полностью заполненными t_{2g}^{\uparrow} состояниями, а нижняя часть зоны проводимости пустыми e_g^{\uparrow} состояниями. Так как обменное расщепление в случае NaCrSi₂O₆ достаточно большое (~ 3 эВ), зонная щель в приближении GGA определяется расщеплением кристаллическим полем между $t_{2g} - e_g$ состояниями и дисперсией соответствующей

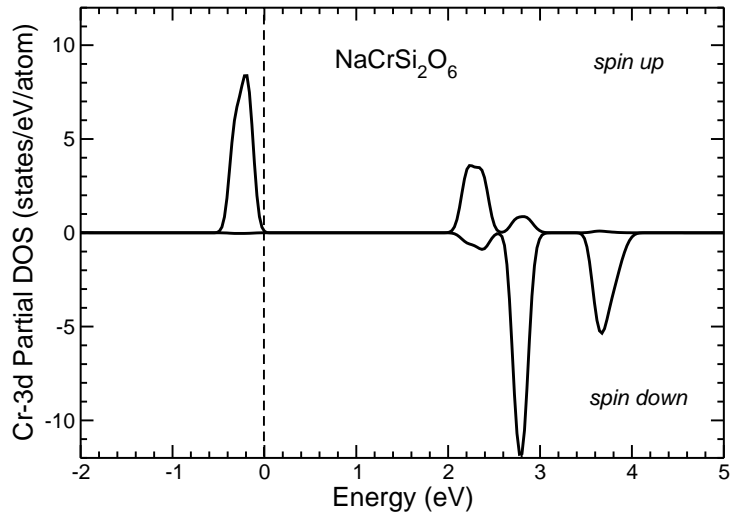


Рис. 2.14. Плотности Cr–3d состояний полученные в рамках GGA расчетов. Положительные (отрицательные) значения плотностей состояний соответствуют спину вверх (спину вниз). Уровень Ферми находится в нуле.

ющих зон. Зонная щель в GGA расчетах составляет ~ 2 эВ, что значительно меньше экспериментального значения.

Согласие между экспериментальными и расчетными спектрами может быть улучшено при учете одноузельного кулоновского отталкивания, U , например, в рамках метода GGA+ U . Добавление дополнительного потенциала в форме (1.7) приводит к сдвигу заполненных состояний вниз, а пустых вверх. Рассчитанное значение величины зонной щели в методе GGA+ U : 3.7 эВ, что ближе к экспериментальной оценке, чем в GGA расчете. Зонная щель образуется между заполненными и пустыми Cr–3d состояниями, что хорошо видно из графика плотностей состояний, представленного на Рисунке 2.9 для изоструктурного и изоэлектронного соединения NaCrGe₂O₆. Таким образом, видно, что пироксены на основе Cr могут рассматриваться как мотт-халлбардовские изоляторы, хотя в них и имеет место примешивание O–2p состояний к верхней части валентной зоны.

Кроме более близкого к экспериментальному значения зонной щели структура плотности O–2p состояний, полученная в приближении GGA+ U ближе к рентгеновскому фотоэмиссионному спектру. Можно заметить, что пик на кривой плотности электронных состояний в районе -1 эВ совпадает по положению с максимумом

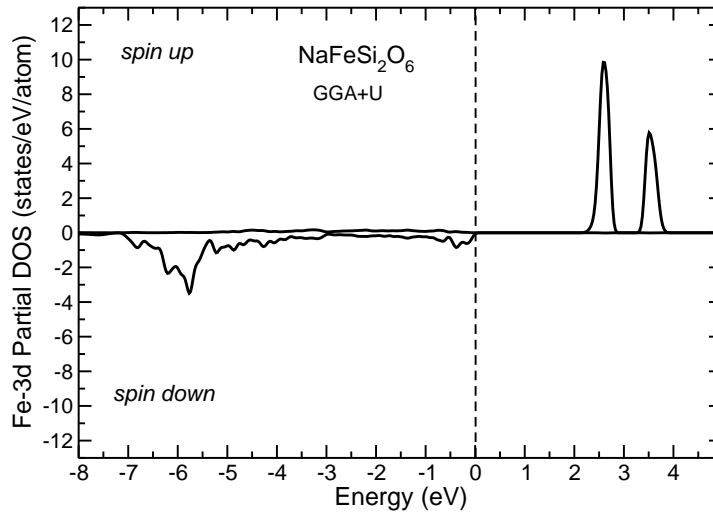


Рис. 2.15. Плотности Fe–3*d* состояний полученные в рамках GGA+U расчетов. Положительные (отрицательные) значения плотности электронных состояний соответствуют спину вверх (спину вниз). Уровень Ферми находится в нуле.

на экспериментальном спектре (если уровень Ферми совместить с нулем), в то время как пик плотности состояний в приближении GGA находится на -2 эВ. Данный пик соответствует связывающим O-2*p* – Si-3*p* состояниями. Согласие по структуре пустых плотностей состояний и экспериментальных O 1*s* рентгеновских спектров поглощения также лучше в случае приближения GGA+U. Особенность на ~ 8 эВ выше уровня Ферми связана с антисвязывающими O-2*p* – Si-3*p* состояниями, в то время как пики, находящиеся ниже по энергии, в области $\sim 4 - 8$ эВ, вызваны значительной гибридизацией между пустыми 3*d*–состояниями переходного металла и O–2*p* состояниями.

Рентгеновские эмиссионные O K_{α} и O 1*s* спектры поглощения для соединения NaFeSi₂O₆, представленные на Рисунке 2.13, схожи со случаем системы NaCrSi₂O₆. Однако, можно заметить, что и экспериментальное, и теоретическое значения зонной щели, полученные для NaFeSi₂O₆, меньше чем для NaCrSi₂O₆, хотя величина одноузельного кулоновского отталкивания U для Fe больше, чем для Cr. Подобное уменьшение щели при переходе от Cr к Fe наблюдается также и для систем со структурой перовскита [137] и связано с тем, что соединение NaFeSi₂O₆ является системой с механизмом формирования зонной щели за счет зарядового переноса между 3*d*–состояниями переходных

металлов и $2p$ -состояниями кислорода.

В $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ нижняя хаббардовская зона находится прямо под уровнем Ферми, т.е. определяет потолок валентной зоны (см. Рисунок 2.9, где представлена плотность электронных состояний для системы $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$). В случае $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ верхняя часть валентной зоны определяется $O-2p$ состояниями, тогда как заполненные $\text{Fe}-3d$ состояния находятся ниже по энергии (см. Рисунок 2.15).

Можно также обратить внимание на то, что изменение величины параметра U при переходе от пироксенов на основе Cr к случаю Fe составляет всего 0.8 эВ, в то время как наблюдаемая сдвигка заполненных $3d$ состояний в действительности гораздо больше. Данный эффект можно объяснить следующим образом. Так как в высокоспиновом состоянии у иона Fe^{3+} одна из спиновых подзон оказывается полностью заполненной эффективное кулоновское отталкивание в данной конфигурации значительно возрастает за счет внутриатомного хундовского взаимодействия (J_H): $U_{eff}^{\text{Fe}^{3+}} = U^{\text{Fe}^{3+}} + 4J_H$, в то время как для Cr^{3+} : $U_{eff}^{\text{Cr}^{3+}} = U^{\text{Cr}^{3+}} - J_H$. Данные величины можно легко получить, воспользовавшись стандартным определением параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U_{eff} :

$$U_{eff} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n), \quad (2.11)$$

(где E - полная энергия рассматриваемой конфигурации) и вычисляя явно количество J_H для каждой конфигурации.

И обычный эффект увеличения параметра кулоновского отталкивания U с увеличением числа электронов и учет внутриатомного хундовского взаимодействия приводят к сдвигке нижней хаббардовской зоны вниз по энергии в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Кроме того, известно, что величина энергии зарядового переноса Δ уменьшается с увеличением числа электронов на $3d$ -оболочке иона переходного металла [93, 138]. Если для иона Cr^{3+} $\Delta \sim 5.2$ эВ [93], то в случае Fe^{3+} $\Delta \sim 2.5 - 3.5$ эВ (в зависимости от системы) [138]. Таким образом, видим, что зонная щель в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ определяется не параметром эффективного кулоновского отталкивания U , как в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, а гораздо меньшей энергией зарядового переноса Δ . Оценка величины зонной щели в GGA+U расчете для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, 2.3 эВ, близка к экспериментально определенному значению 2.2 эВ [135]. Приближение GGA как и в случае $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ значительно недооценивает зонную щель ($E_g^{\text{GGA}} = 0.9$ эВ).

Дополнительная проверка необходимости учета одноузельных кулоновских кор-

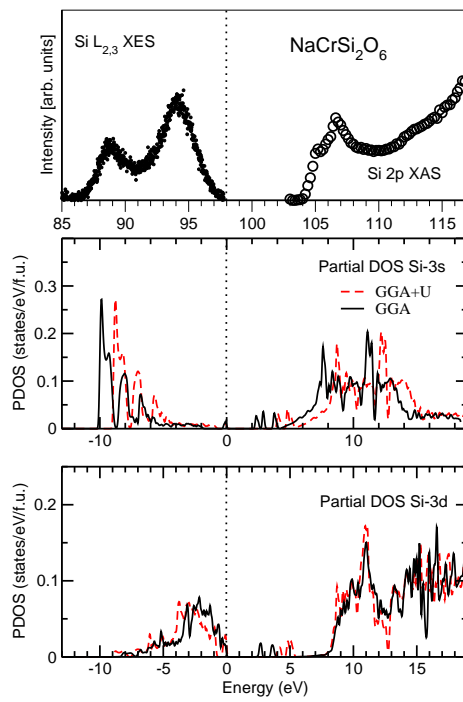


Рис. 2.16. Представлено сравнение экспериментальных рентгеновских эмиссионных $\text{Si } L_{2,3}$ и $\text{Si } 2p$ спектров поглощения (верхняя часть рисунка) и теоретических плотностей $\text{Si}-3s$ (средняя часть) и $\text{Si}-3d$ (нижняя часть), состояний полученных в рамках приближения GGA с учетом (красная линия) одноузельных кулоновских корреляций U и без них (черная линия) для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Уровень Ферми находится в нуле.

реляций в пироксенах может быть проведена путем сравнения результатов GGA и GGA+U расчетов с рентгеновскими эмиссионными $\text{Si } L_{2,3}$ спектрами и $\text{Si}-3s3d$ спектрами поглощения, которые представлены на Рисунке 2.16 и 2.17.

Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ спектры очень похожи для обоих соединений и состоят из двух полос, расположенных на ~ 88 и ~ 94 эВ. Из сравнения экспериментальных кривых с расчетными парциальными плотностями состояний следует, что нижний по энергии пик (~ 88 эВ) соответствует $\text{Si}-3s$ состояниям, в то время как пик на ~ 94 эВ связан с возбуждением электронов из $\text{Si}-3d$ состояний. Разница между данными пиками на экспериментальных спектрах составляет ~ 5 эВ для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и ~ 5.5 эВ для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$.

Различия между методами GGA и GGA+U в этом случае минимальное, но все же видно, что плотности $\text{Si}-3s$ и $3d$ -состояний, рассчитанные в приближении GGA+U,

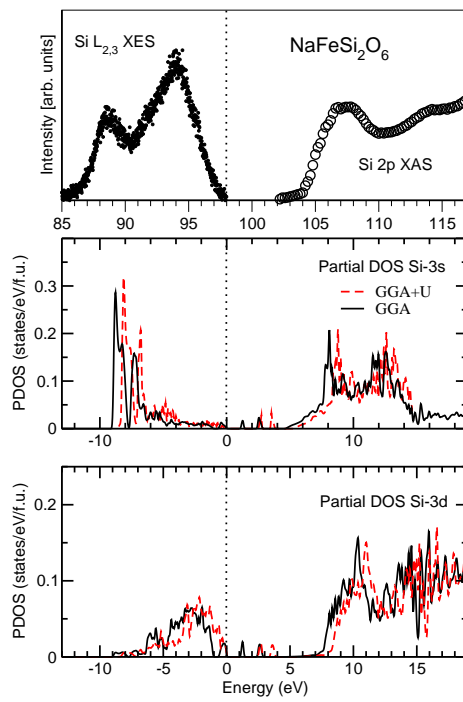


Рис. 2.17. Представлено сравнение экспериментальных рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ и Si $2p$ спектров поглощения (верхняя часть рисунка) и теоретических плотностей Si- $3s$ (средняя часть) и Si- $3d$ (нижняя часть) состояний, полученных в рамках приближения GGA с учетом (красная линия) одноузельных кулоновских корреляций U и без них (черная линия) для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Уровень Ферми находится в нуле.

точнее описывают экспериментальные спектры, т.к. пустые $3s3d$ состояния Si в GGA+U сдвинуты в область более высоких энергий (относительно GGA). В случае $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ сдвиг Si- $3s$ состояний за счет учета корреляционных эффектов составляет ~ 1.5 эВ, а для $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ~ 1 эВ.

Таким образом, результаты сравнения плотностей состояний, полученных в различных приближениях, с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными Si $L_{2,3}$ и O K_α , а также с Si- $3s3d$ и O $1s$ спектрами поглощения однозначно указывают на важность учета корреляционных эффектов в пироксенах.

2.11 Переходы с изменением спинового состояния в пироксенах на основе Fe^{3+}

В соответствии с первым правилом Хунда при нормальных условиях ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в пироксенах находятся в высокоспиновом состоянии, характеризуемом максимальным для данной степени окисления значением спинового момента. Однако приложение давления приводит к постепенному увеличению расщепления кристаллическим полем $3d$ -оболочки Fe и в конце-концов к стабилизации электронов на низколежащих t_{2g} уровнях, уменьшению спинового момента, т.е. к переходу с изменением спинового состояния.

Путем вычисления полных энергий различных спиновых состояний для различных объемов элементарных ячеек в зонном расчете были оценены величины критических давлений при возможном переходе с изменением спинового состояния для двух пироксенов на основе Fe: $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$.

В соединении $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (минерал геденбергит) ион Fe проявляет степень окисления +2 и имеет 6 электронов на $3d$ -оболочке. При нормальных условиях геденбергит является антиферромагнитным изолятором [139]. Ионы Fe внутри зигзаго-образной цепочки связаны ферромагнитно, в то время как обменное взаимодействие между цепочками антиферромагнитно [140]. Температура Нееля T_N составляет 38 К [141], а величины эффективных магнитных моментов $\mu_{eff} = 4.83 - 5.23\mu_B$, измеренные экспериментально с помощью различных методик в работе [102], соответствуют высокоспиновой конфигурации ионов Fe^{2+} (d^6) со спиновым моментом $S = 2$ и электронной конфигурацией $t_{2g}^4 e_g^2$.

Расчеты магнитных свойств соединения $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, проведенные в настоящей работе, показывают, что при нормальных условиях высокоспиновая конфигурация действительно обладает наименьшей полной энергией. Величина локального спинового момента на ионе Fe составляет $3.76 \mu_B$. Отличие от $4 \mu_B$, ожидаемых для высокоспинового состояния в случае изолированного иона Fe, вероятно связано с сильной гибридизацией между Fe- $3d$ и O- $2p$ состояниями.

Полные и парциальные плотности состояний для $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ приведены на Рисунке 2.18. Верхняя часть валентной зоны формируется за счет O- $2p$ и Fe- $3d$ (e_g) состояний, в то время как нижняя часть зоны проводимости определяется в основном Fe- $3d$

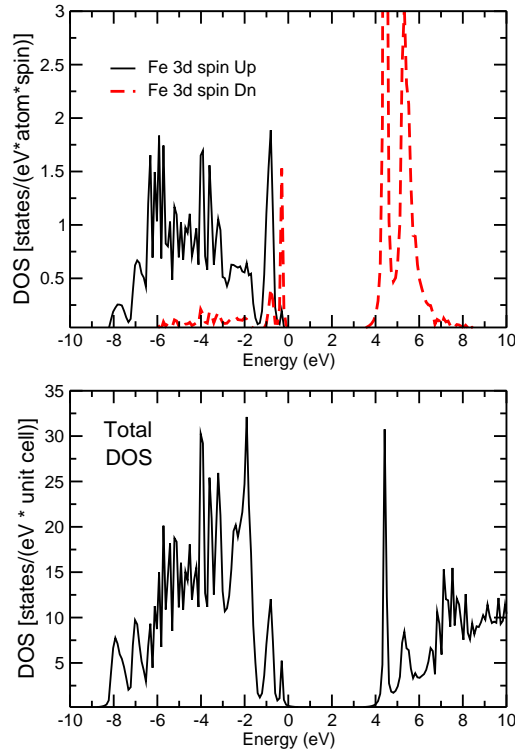


Рис. 2.18. В нижней части рисунка представлена полная, а в верхней парциальные плотности электронных состояний для соединения $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ при нулевом давлении. Уровень Ферми соответствует нулю энергии.

состояниями со спином вниз. Зонная щель составляет 3.8 эВ.

Единственные доступные на настоящий момент данные о величине щели для данного соединения могут быть получены из работе [139], в которой проводилось исследование оптических свойств кристаллов $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{Si}_2\text{O}_6$ с частичным замещением Fe на ионы Mg. Оптические измерения показывают, что в системе $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{Si}_2\text{O}_6$ (а не $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$!) край полосы поглощения находится на ~ 2.5 эВ [139]. Можно предположить, что величина щели в нестехиометричном образце $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{Si}_2\text{O}_6$ с точечными дефектами замещения будет значительно меньше, чем в случае $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$.

В ионной модели энергия высокоспинового состояния иона Fe^{2+} (d^6) составляет $-10J_H + 2\Delta_{CF}$, где J_H внутриатомное хундовское взаимодействие, а Δ_{CF} расщепление кристаллическим полем между t_{2g} и e_g уровнями. Энергия низкоспинового состояния с конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^0$ равна $E_{LS} = -6J_H$. Таким образом, в случае иона Fe^{2+} , то

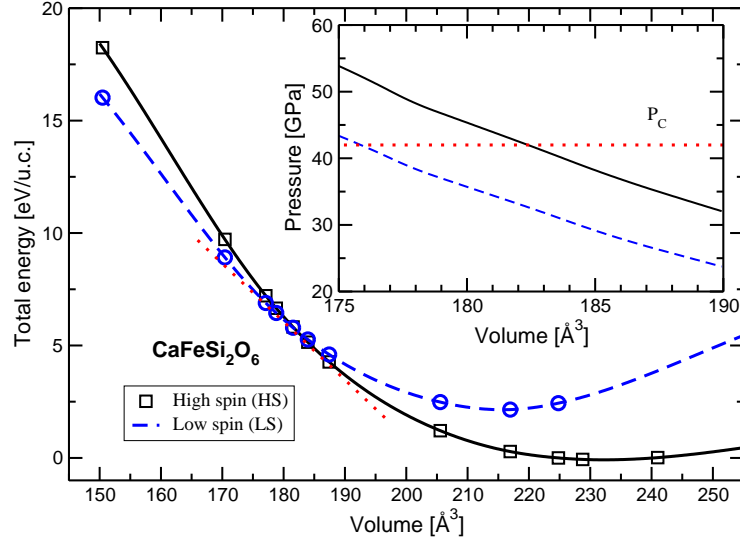


Рис. 2.19. $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$: зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки при однородном сжатии для двух спиновых состояний. Ноль на шкале энергии выбран произвольным образом. На вставке к рисунку показана производная полной энергии, $\partial E/\partial V = P$. Давление, соответствующее переходу с изменением спинового состояния (P_C), найденное с помощью метода общих касательных показано линией, состоящей из точек.

какое спиновое состояние реализуется определяется соотношением параметров Δ_{CF} и $2J_H$, а разница по энергии между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями есть $E_{HS-LS}^{2+} = -4J_H + 2\Delta_{CF}$.

Результаты зонных расчетов, выполненных в рамках метода LMTO [13] и приближения LDA, показывают, что оцененная с помощью вычисления разности центров соответствующих зон величина расщепления кристаллическим полем, $3d$ -оболочки Fe при нормальных условиях составляет $\Delta_{CF} = 1.24$ эВ. Поскольку $2J_H \approx 2$ эВ, то $E_{HS-LS}^{2+} < 0$, что приводит к стабилизации высокоспинового состояния при нулевом давлении.

Зависимость полной энергии от объема для высоко- и низкоспинового состояний показана на Рисунке 2.19. Минимум кривой полной энергии для высокоспинового состояния соответствует объему элементарной ячейки 232 \AA^3 , что на 3% больше экспериментального объема для нулевого давления (225 \AA^3). Сжатие элементарной ячейки увеличивает вклад в полную энергию системы от упругих сил, что приводит к росту полной энергии обоих спиновых состояний. Однако сжатие FeO_6 октаэдров вызывает

также и увеличение расщепления кристаллическим полем Δ_{CF} между t_{2g} и e_g подуровнями, а значит и стабилизирует низкоспиновую конфигурацию под давлением. Так как наклон кривых вблизи точки перехода отличается, то можно ожидать, что переход с изменением спинового состояния будет переходом первого рода.

Величина критического давления перехода с изменением спинового состояния была оценена, используя метод общих касательных [142, 143]. Тангенс угла наклона общей касательной пропорционален критическому давлению, которое составляет 42 ГПа для $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Для повышения точности данного метода вблизи критического давления была использована более плотная сетка по объему элементарной ячейки, которая дополнительно интерполировалась кубическими сплайнами.

Переход с изменением спинового состояния сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки на $\sim 4\%$ (с $V_{c1} = 183 \text{ \AA}^3$ до $V_{c2} = 176 \text{ \AA}^3$), что является прямым следствием различных ионных радиусов высоко- и низкоспиновых состояний. В низкоспиновом состоянии только t_{2g} состояния являются заполненными, а более протяженные, направленные на ионы кислорода, e_g орбитали оказываются пустыми. В результате ионный радиус иона Fe^{2+} , находящегося в низкоспиновом состоянии, меньше чем в случае высокоспинового состояния [38].

Электронная структура соединения $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ подробно обсуждалась в § 2.7. В отличие от системы $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ в случае $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ион Fe проявляет степень окисления +3. В этом случае электронная конфигурация для высокоспинового состояния может быть записана в виде $t_{2g}^3 e_g^2$ ($S = 5/2$), а низкоспинового - $t_{2g}^5 e_g^0$ ($S = 1/2$).

Полная энергия низкоспинового состояния в ионной модели $E_{LS} = -4J_H$, а высокоспинового $E_{HS} = -10J_H + 2\Delta_{CF}$. Таким образом, в случае $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ переход с изменением спинового состояния контролируется соотношением параметров $3J_H$ и Δ_{CF} (а не $2J_H$ и Δ_{CF} , как в для $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Расщепление кристаллическим полем $3d$ -оболочки Fe^{3+} , вычисленное методом LMTO в приближении LDA, на 0.25 эВ больше, чем в случае $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, и составляет 1.5 эВ, но оно не может компенсировать понижение полной энергии высокоспинового состояния за счет обменной энергии ($3J_H$ вместо $2J_H$, как в $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Таким образом, можно ожидать, что, во-первых, в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ высокоспиновое состояние будет соответствовать основному состоянию иона Fe^{3+} при нулевом давлении, а, во-вторых, давление перехода с изменением спинового состояния в случае $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ будет значительно выше, чем для $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$.

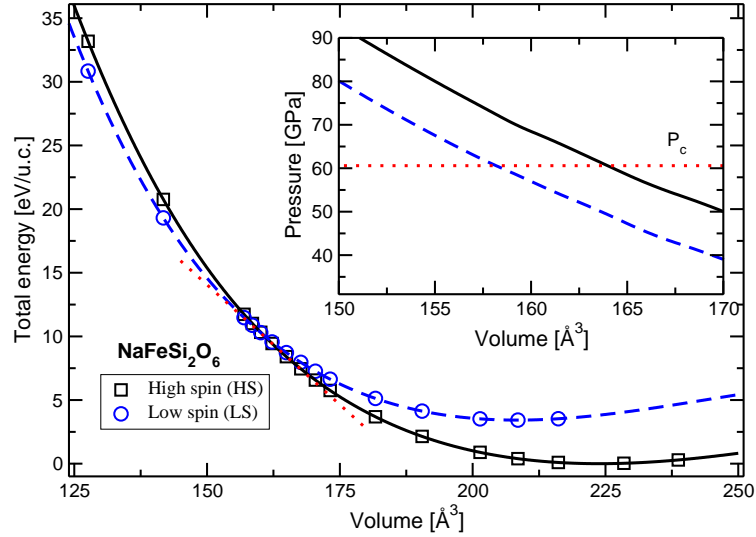


Рис. 2.20. $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$: зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки при однородном сжатии для двух спиновых состояний. Ноль на шкале энергии выбран произвольным образом. На вставке к рисунку показана производная полной энергии, $\partial E/\partial V = P$. Давление, соответствующее переходу с изменением спинового состояния (P_c), найденное с помощью метода общих касательных показано линией, состоящей из точек.

На Рисунке 2.20 представлена зависимость полной энергии высоко- и низкоспинового состояний в зависимости от объема элементарной ячейки. При нормальных условиях наинизшей энергией обладает высокоспиновое состояние, в котором электроны заполняют энергетические уровни в согласии с первым правилом Хунда. Объем элементарной ячейки, соответствующий минимуму кривой $E(V)$, составляет 223 \AA , что на 3% больше экспериментального объема элементарной ячейки (216 \AA). С уменьшением объема элементарной ячейки ионы кислорода приближаются к ионам Fe, что приводит к увеличению расщепления кристаллическим полем и переходу в низкоспиновое состояние при $P_c = 61 \text{ ГПа}$. Заметим, что в согласии с предсказаниями на основе ионной модели величина критического давления в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ действительно несколько больше, чем для $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Уменьшение объема при переходе с изменением спинового состояния составляет $\sim 4\%$ ($V_{c1} = 164 \text{ \AA}$ и $V_{c2} = 158 \text{ \AA}$).

В заключении рассмотрим насколько чувствительны результаты расчетов критических давлений к значению параметра одноузельного кулоновского отталкивания U в

методе GGA+U. При увеличении U на 1 эВ критическое давление перехода в соединении $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ увеличивается на 11 ГПа (до 72 ГПа).

В данной главе представлены результаты первопринципных LSDA+U и GGA+U расчетов для большой серии квазиодномерных магнитных систем - пироксенов на основе ионов переходных металлов, соединений с общей формулой $(\text{Li, Na, Ca})(\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe})(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$.

В рамках теории возмущений проанализирована систематика различных вкладов в обменное взаимодействие между ионами переходных металлов в пироксенах. Полученные выражения, находятся в хорошем согласии с результатами прямых расчетов данных вкладов в рамках расчетной схемы LSDA+U[30].

Обменное взаимодействие за счет прямого перекрытия между t_{2g} орбиталями (так называемое прямое обменное взаимодействие) преобладает в случае пироксенов на основе ионов переходных металлов начала 3d-серии: Ti и V. В системе $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ единственный d электрон локализуется на z_y орбитали, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию в половине пар Ti-Ti в цепочке, состоящей из TiO_6 октаэдров[29, 30]. Это вызывает димеризацию цепочек и приводит к формированию щели в спектре спиновых возбуждений. Попытка описать данную систему в рамках зонных расчетов без учета корреляционных эффектов дает качественно неверный результат [29].

Сравнение экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения с кривыми плотностей электронных состояний, полученными в расчетах с явным учетом одноузельного кулоновского отталкивания (приближение GGA+U) и без него (GGA), указывает на важность корреляционных эффектов в пироксенах (в данном случае речь идет не о корреляционных поправках, входящих обменно-корреляционный функционал, а об одноузельных кулоновских Хаббардовских корреляциях)[144]. Таким образом, в данной работе показано, что пироксены на основе переходных металлов являются сильно коррелированными системами.

Неоднородность обменного взаимодействия исчезает в пироксенах на основе ионов V^{3+} , имеющих электронную конфигурацию d^2 , таких как $(\text{Li, Na})\text{V}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$. В данных системах электроны занимают z_x и z_y орбитали[30]. Такой вариант орбитального заполнения определяется общей для всех пироксенов структурной особенностью (кроме ян-теллеровских систем на основе Mn^{3+}): существование двух коротких связей

переходный металл - кислород перпендикулярно локальной оси z (направленной вдоль единственной 180° О-ПМ-О связи, соединяющей два соседних ПМО₆ октаэдра).

С увеличением числа d электронов антиферромагнитное прямое $t_{2g}-t_{2g}$ обменное взаимодействие постепенно подавляется за счет увеличения одноузельного кулоновского взаимодействия (U), и сверхобменные вклады начинают играть ведущую роль.

В пироксенах на основе Cr с электронной конфигурацией d^3 антиферромагнитное $t_{2g}-t_{2g}$ обменное взаимодействие практически компенсируется ферромагнитным $t_{2g}-e_g$ обменом. В зависимости от кристаллической структуры хромовые пироксены могут быть как антиферромагнетиками, так и ферромагнетиками, каковым, например, является система $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$. Именно в данном соединении расстояние Cr—Cr является наибольшим, а значит прямое обменное взаимодействие оказывается максимально ослабленным [30].

В системе $\text{NaMnSi}_2\text{O}_6$, ион Mn^{3+} является ян-теллеровски активным. Последовательное перекручивание цепочек переходных металлов, характерное для кристаллической структуры пироксенов, и тенденция к минимизации упругой энергии приводят к тому, что длинные, ян-теллеровские связи Mn—O упорядочиваются параллельно друг другу.

Пироксены на основе Fe являются антиферромагнетиками со значительной поляризацией 2p-оболочки кислорода ($\mu_{\text{O}} \sim 0.2\mu_{\text{B}}$). Данным эффектом, как правило, пренебрегают [3]. Однако, оказывается, что именно он ответственен за существенное уменьшение (приблизительно на 2/3) антиферромагнитного сверхобменного взаимодействия в данных системах. Полная энергия ферромагнитного состояния понижается в этом случае за счет выигрыша во внутриатомной хундовской обменной энергии на 2p-оболочке кислорода [30].

Межцепочечное обменное взаимодействие в пироксенах на основе Fe достаточно мало по величине, $\sim 1 - 3$ K, но является антиферромагнитным и фрустрирует систему, что, вероятно, и приводит к закручиванию спиновой структуры. Это в свою очередь вызывает появление спонтанной электрической поляризации. Дальнейшие детальные экспериментальные исследования показали, что ряд пироксенов является мультиферроиками [88].

Теоретическое исследование электронных и магнитных свойств пироксенов под давлением показало, что при $P \sim 60$ ГПа в системе $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ и при $P \sim 40$ ГПа в соеди-

нении CaFeS_2O_6 возможно существование перехода с изменением спинового состояния, при котором резко меняются магнитных свойства данных систем. Переход сопровождается скачкообразным изменением объема ($\sim 4\%$)[135]. Данные результаты являются достаточно важными, так как пироксены (и в частности пироксены на основе Fe) используются в геологической термобарометрии, для вычисления температуры и давления магмы, из которой образуются магматические горные породы [145].

Все расчеты электронных и магнитных свойств пироксенов методами LМТО и LAPW, равно как и анализ различных вкладов в обменное взаимодействие были выполнены автором лично. Результаты расчетов обменных параметров позволили автору совместно с Д.И. Хомским высказать предположение о том, что пироксены могут представлять собой отдельный класс систем, являющихся мультиферроиками. Данное предположение было экспериментально подтверждено группами под руководством Л. Бохаты и Дж. Майдоша. Оценка важности учета кулоновских корреляций проводилась лично автором на основе сравнения с рентгеновскими спектрами, полученными экспериментальной группой Э.З. Курмаева. Исследование перехода с изменением спинового состояния под давлением было проведено совместно с Н.А. Скориковым.

Результаты данной части диссертации изложены в пяти статьях в журналах *Physical Review B*, *Physical Review Letters* и *Journal of Physics: Condensed Matter*[29, 30, 88, 135, 144], доложены на следующих конференциях: молодежные школы-семинары по проблемам физики конденсированного состояния (г. Екатеринбург, ноябрь 2007 года, г. Екатеринбург, ноябрь 2013 года), XXXII международная зимняя школа физиков-теоретиков “Коуровка” (г. Новоуральск, февраль 2008 года), IV международная конференция по наукам, связанным с магнетизмом (г. Шанхай, Китай, октябрь 2011 года), 19 Международная конференция по магнетизму в системах с сильно коррелированными электронами (г. Бусан, Южная Корея, июль 2012 года), а также на научной сессии Института физики металлов УрО РАН по итогам 2012 года (г. Екатеринбург, март 2013 года). Помимо того, результаты исследований были представлены на приглашенных докладах в Кельнском университете (г. Кельн, Германия, май 2008 года), Оксфордском университете (г. Оксфорд, Великобритания, март 2012 года) и

Сеульском национальном университете (г. Сеул, Южная Корея, декабрь 2012 года).

Орбитальные степени свободы и магнитные свойства сложных оксидов переходных металлов.

3.1 Механизм появления спиновой щели и перехода металл-изолятор в $Tl_2Ru_2O_7$

Размерность является одним из наиболее важных параметров при обсуждении физических явлений. Действительно, только две характеристики определяют класс универсальности фазового перехода - размерность рассматриваемой системы и симметрия параметра порядка [146]. За исключением редких случаев (таких как, например, $KCuF_3$ [2, 147]) размерность системы задается ее кристаллической структурой. Например, одномерность кинетических свойств некоторых органических проводников связана с сильно анизотропной кристаллической структурой [148], также и в случае двумерных высокотемпературных сверхпроводников на основе Cu , физические свойства которых во многом определяются слоистой кристаллической структурой [149]. Появление даже незначительной анизотропии, понижающей размерность системы, может коренным образом изменить ее физические свойства. В качестве примера, можно привести халдейновскую систему $CsNiCl_3$, кристаллическая структура которой является квазиодномерной вдоль оси c , так как данная ось на $\sim 20\%$, короче чем ось a [150], что и определяет особенности магнитных взаимодействий в данном соединении [151].

В данной работе будет показано, что соединение $Tl_2Ru_2O_7$, имеющее близкую к кубической кристаллическую структуру, становится одномерной халдейновской системой ниже температуры перехода металл-изолятор при 120 К, что сопровождается резким уменьшением магнитной восприимчивости. Данные аномалии связаны с появлением орбитального упорядочения и сильной взаимосвязью между орбитальными, зарядовыми, спиновыми и решеточными степенями свободы в рассматриваемой системе.

3.1.1 Кристаллическая структура

В области высоких температур соединение $Tl_2Ru_2O_7$ имеет кристаллическую структуру пирохлора с пространственной группой симметрии $Fd-3m$ ($a=10.17936 \text{ \AA}$), см. Ри-

суюнок 3.1. Ион Ru, с одной стороны, находится в центре кислородного октаэдра, длина связи Ru-O составляет 1.9577 Å. С другой, ионы Ru образуют тетраэдрическую решетку с одинаковыми расстояниями Ru-Ru 3.5989 Å. Ионы Ru⁴⁺ находятся в промежуточно-спиновом состоянии, когда все четыре электрона заполняют t_{2g} оболочку, а полный спин $S = 1$. По своим электрическим свойствам $Tl_2Ru_2O_7$ является металлом в высокотемпературной фазе, однако с понижением температуры до $T_{MI}=120$ К, сопротивление резко увеличивается (приблизительно на пять порядков, от 10^{-3} до $100 \Omega \text{ см}$), что соответствует переходу металл-изолятор [152], см. Рисунок 3.2 слева. Одновременно с этим наблюдается резкое изменение магнитных свойств системы - уменьшение магнитной восприимчивости (χ). Если в области высоких температур ($T > T_{MI}$) данное соединение может рассматриваться как парамагнетик с температурой Кюри-Вейсса $\Theta_{CW} = -956$ К, то в низкотемпературной области χ практически не зависит от температуры и близка к нулю, см. Рисунок 3.2 справа.

Одновременно с переходом металл-изолятор меняется и кристаллическая структура $Tl_2Ru_2O_7$: от кубического пирохлора (при $T > T_{MI}$) до орторомбической структуры с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$ и параметрами решетки $a = 7.18394$ Å, $b = 7.19901$ Å, и $c = 10.15965$ Å при $T=2$ К (атомные позиции можно найти в таблице S1 в работе [152]). Данный переход является переходом первого рода. С понижением температуры (от $T=300$ К) параметр решетки a постепенно уменьшается до

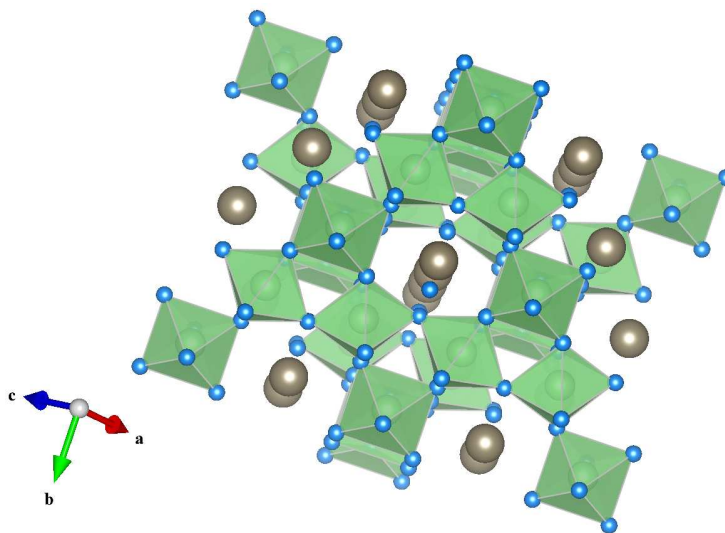


Рис. 3.1. Кристаллическая структура $Tl_2Ru_2O_7$. Ионы кислорода показаны голубым цветом, таллия - серым, рутений находится в кислородном октаэдре, который показан зеленым цветом.

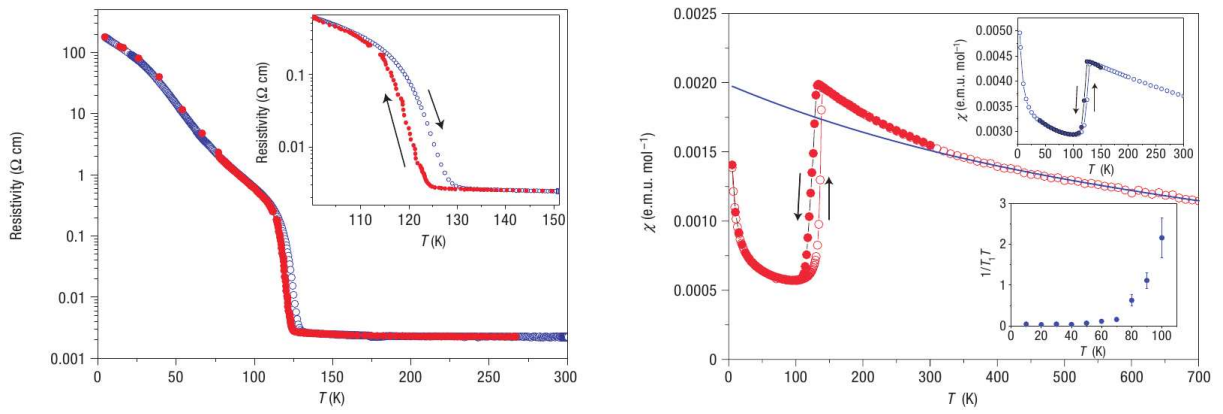


Рис. 3.2. Экспериментальные температурные зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости [152].

$T_{MI}=120$ К, когда с переходом в орторомбическую фазу появляется три неэквивалентных параметра решетки a , b и c (см. Рисунок 2а в работе [152]). Интересно отметить, что при температурах ниже температуры перехода металл-изолятор в системе наблюдаются отрицательные значения коэффициента температурного расширения (Рисунок 2b в работе [152]).

В отличие от высокотемпературной области при низкой температуре ионы Ru и Tl занимают по два типа неэквивалентных позиций (Ru1, Ru2 и Tl1, Tl2). При этом локальное окружение данных ионов также меняется. Например, если при $T > T_{MI}$, длина связи Ru-O остается практически одной и той же, ~ 1.9557 Å, и не зависит от температуры, то в низкотемпературной фазе появляется два типа связей Ru-O: со средней длиной 1.8887 Å для позиций Ru1 и 2.0263 Å для Ru2 (данные для $T=2$ К). Таким образом, имеется существенная разница между двумя типами Ru (0.1376 Å для связи Ru-O). Однако, как будет показано ниже, различие в локальной структуре не приводит к зарядовому упорядочению в данной структуре, а вызывает появление специфического орбитального упорядочения, влияющего на магнитные свойства системы $Tl_2Ru_2O_7$.

Важным следствием изменений локальной структуры в низкотемпературной области является появление искажений в тетраэдрах, составленных из ионов Ru. Если в высокотемпературной фазе данные тетраэдры являются правильными, то при $T < T_{MI}$ они искажаются таким образом, что появляются короткие связи 3.5773 Å между Ru1 и Ru2 (показаны красным цветом на Рисунке 3.3), средние по длине 3.5995 Å между

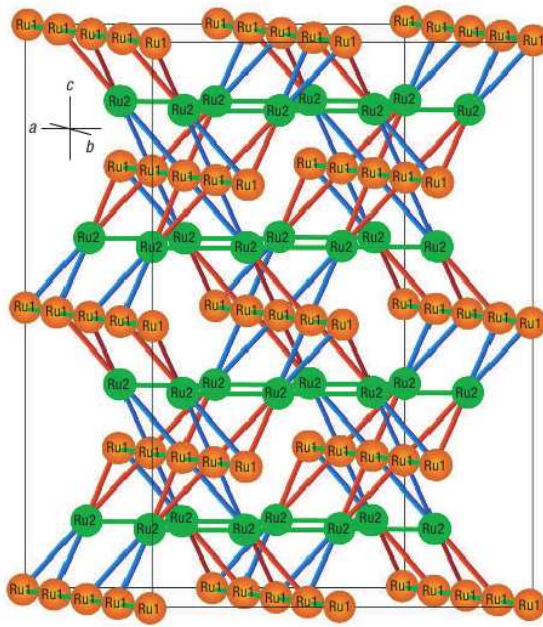


Рис. 3.3. Кристаллическая структура $Tl_2Ru_2O_7$ при $T=2$ К. Различные длины связи Ru-Ru показаны красным (короткие), зеленые (средние) и синие (длинные). Ионы Ru1 изображены оранжевым цветом, а Ru2 - зеленым. Вся сетка ионов Ru может быть представлена с помощью трансляций двух независимых зигзагообразных (красных) цепочек, когда ионы Ru2 находятся в вершинах зигзагов, а Ru1 посередине.

Ru1 и Ru1 (зеленый), а также длинные 3.6104 \AA между Ru1 и Ru2 (синий)¹. Каждый тетраэдр Ru теперь имеет два типа данных связей Ru-Ru. При этом короткие связи Ru-Ru образуют зигзагообразные цепочки, идущие вдоль оси b (см. Рисунок 3.3). Зигзаги, состоящие из длинных связей, проникают в короткие зигзагообразные цепочки; плоскость, в которой они находятся, лежит под углом 90° к плоскости коротких цепочек. Линейные цепочки, которые образуются средними по длине связями Ru-Ru, соединяют параллельные зигзагообразные цепочки.

3.1.2 Детали расчетов

Расчеты электронных и магнитных свойств $Tl_2Ru_2O_7$ проводились методом LMTO[12] в приближениях LDA и LDA+U[27]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном фон Бартом и Хедином [23].

В LDA+U расчетах были использованы значения параметров $U=3.0$ эВ и $J_H=0.7$ эВ, полученные с помощью метода сверхячейки [106].

¹ Все данные приведены для $T=2$ К.

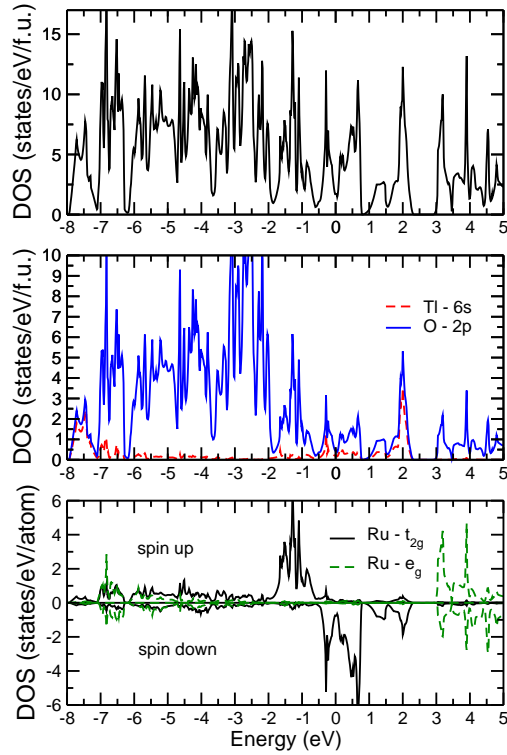


Рис. 3.4. Полная и парциальные плотности состояний, полученные в LDA+U расчете для высокотемпературной фазы $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($T=300$ К). В случае парциальных плотностей $4d$ -состояний Ru положительные (отрицательные) значения соответствуют спину вверх (вниз).

Для интегрирования по зоне Бриллюэна в процессе самосогласования применялся метод интегрирования по тетраэдрам [60] и использовалась сетка, состоящая из 216 k -точек в ее неприводимой части. Были выбраны следующие радиусы маффин-тин сфер: $R_{Ru} = 2.36$ а.е., $R_O = 1.85-1.98$ а.е., $R_{Tl} = 2.88$ а.е. Обменные константы рассчитывались с помощью метода функций Грина, описанном в § 1.3, для модели Гейзенберга, выбранной в виде

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

когда суммирование идет один раз по каждой паре спинов.

3.1.3 Переход металл-изолятор

В приближении локальной электронной плотности $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ является металлом как в высоко-, так и в низкотемпературной фазах. Расщепление между t_{2g} и e_g состо-

яниями, рассчитанное через центры тяжести соответствующих зон, составляет ~ 3.3 эВ. Таким образом, можно ожидать, что ионы Ru^{4+} будут находиться в низкоспиновом или промежуточнospиновом состоянии, когда все электроны заполняют нижние t_{2g} зоны также, как это происходит в системах $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (см. § 3.2) и $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ (см. § 3.3).

На Рисунке 3.4 представлены полные и парциальные плотности состояний для высокотемпературной фазы данной системы, полученные в рамках приближения LDA+U, т.е. с учетом одноузельных кулоновских корреляций. Видно, что и верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости определяются в основном t_{2g} состояниями Ru с примесью O $2p$ -состояний. Важной особенностью электронного спектра данной системы в высокотемпературной фазе является наличие псевдощели вблизи уровня Ферми. В этом случае даже незначительные искажения кристаллической структуры могут открыть щель и привести к переходу металл-изолятор.

Именно это и происходит в низкотемпературной фазе. Щель открывается между t_{2g} состояниями двух кристаллографически различных типов рутения (Ru1 и Ru2). Соответствующие плотности состояний представлены на Рисунке 3.5. Зонная щель составляет 0.08 эВ, что согласуется с результатами оптических измерений [153].

Анализ матриц заселенности, вычисленных в приближении LDA+U, показывает, что ионы Ru действительно имеют степень окисления +4 в обеих фазах. При этом валентность двух кристаллографически различных типов рутения Ru1 и Ru2 в низкотемпературной фазе несколько отличается. Соответствующие числа заполнения t_{2g} подболочки равны 3.64 (Ru1) и 3.91 (Ru2). Отклонения от формальной валентности 4+ связано с эффектами ковалентности, типичными для большинства оксидов переходных металлов (см. также §§ 3.2.3 и 2.11). Гораздо важнее, что числа заполнения двух типов ионов Ru не слишком сильно отличаются друг от друга: благодаря большому расщеплению между t_{2g} и e_g подболочками оба иона находятся в промежуточнospиновой конфигурации с тремя электронами со спином вверх и одним электроном со спином вниз. Полный спин такого состояния в ионной модели должен быть равным $S = 1$, а магнитный момент $\mu = 2 \mu_B$, однако благодаря эффектам гибридизации в реальном зонном расчете локальные спиновые моменты ионов Ru составляют $\mu_{\text{Ru1}} = 1.44 \mu_B$ и $\mu_{\text{Ru2}} = 1.45 \mu_B$.

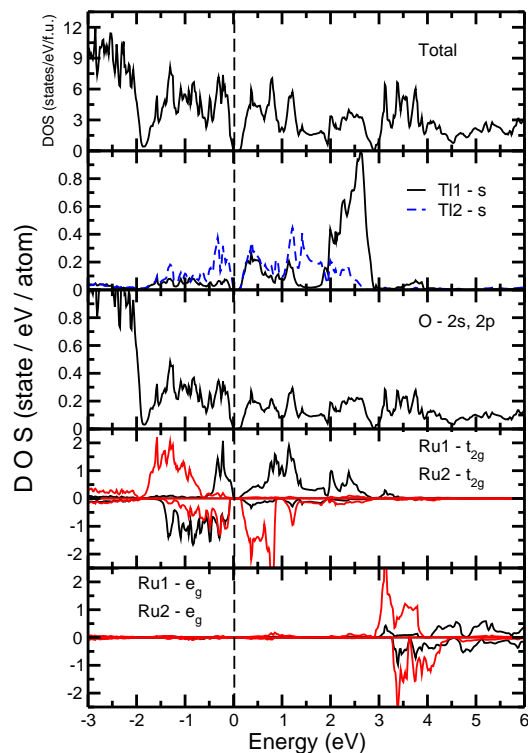


Рис. 3.5. Полная и парциальные плотности состояний, полученные в LDA+U расчете для низкотемпературной фазы $Tl_2Ru_2O_7$ ($T=2$ К). В случае парциальных плотностей $4d$ -состояний Ru положительные (отрицательные) значения соответствуют спину вверх (вниз).

3.1.4 Орбитальные степени свободы и формирование халдейновских цепочек

Расчет констант обменного взаимодействия показал, что в низкотемпературной фазе обменный интеграл вдоль зигзагообразной цепочки, изображенной красным цветом на Рисунке 3.3 (между ионами Ru1 и Ru2, т.е. вдоль коротких связей Ru-Ru), является антиферромагнитным $J_{red} \approx 268$ К и по абсолютной величине он значительно превосходит обменные параметры поперек данной цепочки $J_{green1} = 15$ К (между Ru1 и Ru1, промежуточная длина связи Ru-Ru) и между цепочками $J_{green2} = -60$ К, см. Рисунок 3.7

Благодаря орбитальному упорядочению, показанному на Рисунке 3.6, параметры обменного взаимодействия вдоль различных красных связей в зигзагообразной цепочке несколько отличаются: вдоль одной из них обменный интеграл равен 261 К, а вдоль

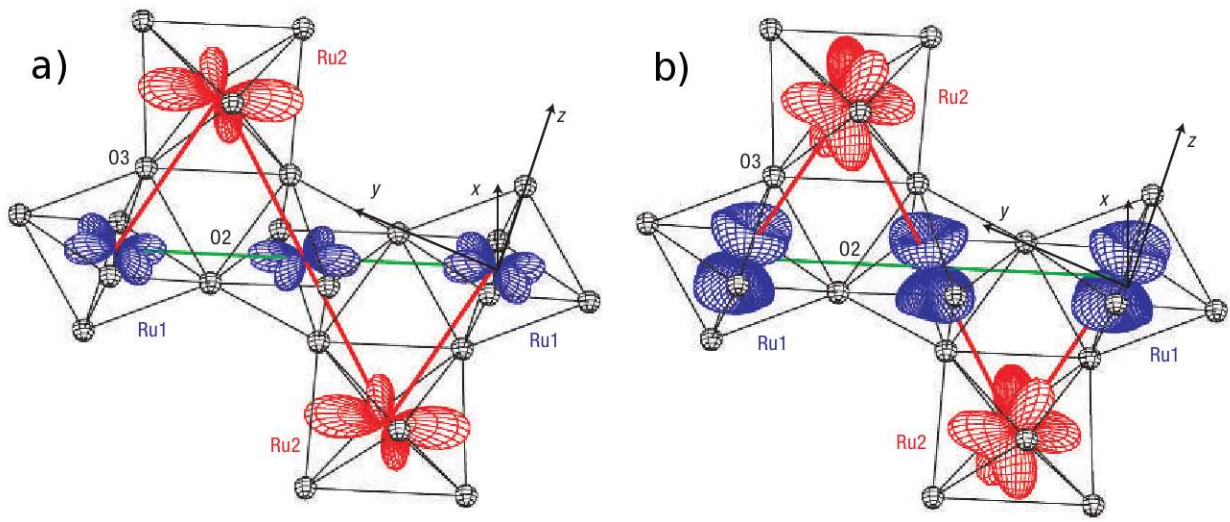


Рис. 3.6. Орбитальное упорядочение, полученное в LDA+U расчете в низкотемпературной фазы. Электронная конфигурация ионов Ru^{4+} в системе $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$: $t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^1 \downarrow$. Одна из орбиталей является полностью заполненной и неактивной в обменных процессах (показана в левой части рисунка). Оставшиеся две орбитали являются магнитоактивными (показаны справа). $4d$ -орбитали ионов Ru2 изображены красным цветом, а ионов Ru1 синим. Также на рисунке указана локальная система координат.

второй 275 К. Обменное взаимодействие между различными зигзагами (синий цвет, длинная связь) $J_{blue} = 21$ К. В результате спиновая решетка в $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ может быть описана как набор слабосвязанных антиферромагнитных (“красных”) зигзагообразных цепочек. Таким образом, данные расчеты подтверждают высказанное ранее предположение о спонтанном формировании в низкотемпературной фазе одномерных цепочек из спинов $S = 1$, известных как халдейновские цепочки [111].

Важно отметить, что одно лишь изменение расстояний Ru-Ru не может обеспечить настолько сильного отличия величин обменных параметров вдоль различных направлений. Действительно интегралы перескока для d орбиталей имеют следующую зависимость от расстояния между атомами переходных металлов R_{ij} [154]:

$$t_{ij} \sim \frac{1}{R_{ij}^5}. \quad (3.2)$$

Если предположить, что прямое обменное взаимодействие является основным механизмом², определяющим магнитные взаимодействия между ионами Ru, то, исходя из (2.1),

² В случае сверхобменного взаимодействия зависимость будет несколько иной, но она также не объясняет сильного изменения обменных интегралов вдоль различных направлений.

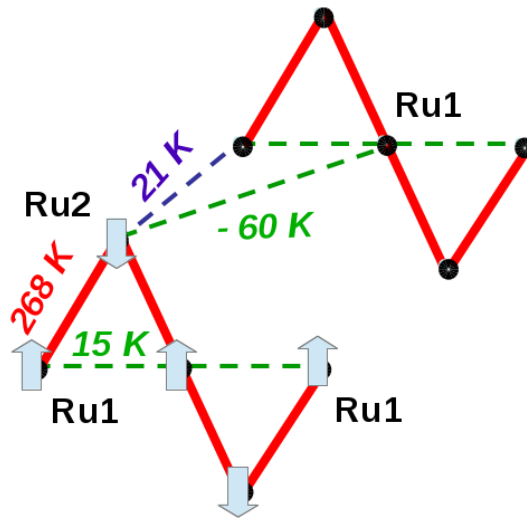


Рис. 3.7. Результаты GGA+U расчета. Обменные интегралы (J) вдоль различных направлений в случае низкотемпературной фазы $Tl_2Ru_2O_7$. В случае красных связей показаны усредненные значения.

обменные интегралы будут зависеть от расстояния как

$$J_{ij} \sim \frac{1}{R_{ij}^{10}}. \quad (3.3)$$

Однако даже столь сильная зависимость от расстояния может обеспечить лишь 10% различие в обменных интегралах между короткими и средними связями Ru-Ru в $Tl_2Ru_2O_7$. Таким образом, становится понятно, что причина отличия обменных параметров вдоль различных направлений друг от друга, не связана напрямую с изменением расстояний Ru-Ru. Оказывается, что за это ответственны орбитальные степени свободы.

Сжатие $Ru1O_6$ октаэдров в низкотемпературной фазе вдоль красной связи (локальная ось z , см. Рисунок 3.6) приводит к появлению расщепления в t_{2g} подболочке. В результате xy орбиталь иона Ru1 уходит вниз по энергии и становится двукратно заполненной, а значит неактивной с точки зрения магнетизма. Так как именно эта орбиталь направлена вдоль связи между двумя ионами Ru1 (зеленая связь), то обменное взаимодействие вдоль данной связи оказывается в значительной степени подавленным. С другой стороны, наполовину заполненные yz и xz орбитали дают сильное антиферромагнитное взаимодействие вдоль красных связей в зигзагообразных цепочках, которое дополнительно увеличивается благодаря небольшому расстоянию Ru-Ru в данных направлениях.

Данные качественные рассуждения полностью подтверждаются результатами рас-

четов обменных параметров в приближении LDA+U, представленными выше. Двукратно заполненные (неактивные с точки зрения магнитных взаимодействий) xu орбитали представлены на Рисунке 3.6a, а наполовину заполненные (активные) xz и yz орбитали на Рисунке 3.6b. Хорошо видно, что перекрытие и соответствующие обменные интегралы между ионами Ru1 и Ru2 вдоль зигзагообразных цепочек (красные связи) гораздо больше, чем между ионами Ru1 и Ru1 поперек цепочек (т.е. вдоль зеленых связей.)

Известно, что величина щели в спектре спиновых возбуждений (т.н. спиновая щель), Δ , для антиферромагнитной гайзенберговской цепочки со спином $S = 1$ составляет [112, 155] составляет

$$\Delta \sim 0.41J, \quad (3.4)$$

где J обменный интеграл вдоль цепочки. Если пересчитать величину спиновой щели, используя значения обменных параметров вдоль красных связей, вычисленные в данной работе, то получим, что $\Delta=110$ К. Данный результат хорошо согласуется с экспериментальной оценкой $\Delta \sim 128$ К, полученной с помощью анализа результатов неупругого рассеяния нейтронов[152].

Альтернативой халдейновской цепочке является антиферромагнитное состояние с дальним магнитным порядком[156]. Наиболее естественным упорядочением, в соответствии с обменными константами, полученными из зонных расчетов, было бы упорядочение, когда все ионы Ru1 имели бы спин вверх, а ионы Ru2 спин вниз. Именно такой магнитный порядок в действительности и был использован в LDA+U расчете. Для проверки также проводились расчеты обменных констант и в случае других типов магнитных упорядочений: их величины при этом практически не изменились. Анализ данных упругого нейтронного рассеяния на предмет выявления сверхструктурных пиков, соответствующих появлению дальнего спинового упорядочения, не дал положительного результата [152]. Кроме того, против возможности установления дальнего магнитного порядка свидетельствуют данные неупругого нейтронного рассеяния, провал в однородной магнитной восприимчивости, результаты измерений ядерного магнитного резонанса.

На основании проведенного выше анализа можно сделать вывод, что спонтанное формирование халдейновских цепочек в $\text{Pt}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ при T_{MI} является наиболее вероятным сценарием, в рамках которого возможно описание магнитных свойств данной

системы в области низких температур. Важно также отметить, что антиферромагнитное обменное взаимодействие со следующими ближайшими соседями (Ru1-Ru1) должно увеличивать спиновую щель, так как оно дополнительно фрустрирует систему (т.е. действует против дальнего магнитного упорядочения)[157].

Таким образом, в данном параграфе был исследован переход металл-изолятор в соединении $Tl_2Ru_2O_7$. Показано, что он вызван изменением кристаллической структуры. Кроме того, искажения кристаллической решетки приводят к специфическому орбитальному упорядочению, которое резко меняет магнитные свойства данной системы - в ней открывается щель в спектре спиновых возбуждений. Соединение $Tl_2Ru_2O_7$ является в этом смысле уникальным примером трехмерной кубической системы, в которой наблюдается спонтанное формирование одномерных халдейновских цепочек. Такое поведение вызвано существованием внутренней взаимосвязи между орбитальными, спиновыми и решеточными степенями свободы.

Все расчеты электронной структуры и обменных интегралов $Tl_2Ru_2O_7$ были проведены автором лично.

*Результаты исследования опубликованы в виде статьи в журнале *Nature Materials*[152] и доложены на XXI Международной зимней школе физиков-теоретиков “Коуровка” (г. Кыштым, февраль 2006 года) и конференции “Демидовские чтения на Урале” (г. Екатеринбург, март 2006 года).*

3.2 Необычное магнитное упорядочение, как результат появления зарядовой неоднородности и формирования молекулярных орбиталей в $Ba_4Ru_3O_{10}$

Сложные оксиды Ru интенсивно исследуются в последние годы, благодаря их необычным электронным и магнитным свойствам. Нестандартная симметрия спаривания была обнаружена в сверхпроводнике Sr_2RuO_4 [158], в то время как соединение Ca_2RuO_4 является одной из модельных систем для изучения орбитально-селективного моттовского перехода [159]. Сочетание целочисленных значений спинов ионов Ru^{4+} и необычного орбитального упорядочения приводит к резкому уменьшению магнитной восприимчивости в области низких температур в соединении $Tl_2Ru_2O_7$, как уже об-

суждалось в § 3.1. Похожее поведение магнитной восприимчивости было обнаружено недавно также и в системе $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ [160] и объяснено формированием необычного антиферромагнитного состояния, механизм стабилизации которого до настоящего времени не известен.

Кристаллическая структура $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ представлена на Рисунке 3.8. Основной структурной единицей являются тримеры Ru, которые формируются тремя связанными через грань октаэдрами RuO_6 . Каждый тример соединен с четырьмя соседними тримерами (см. Рисунок 3.8) через вершины крайних октаэдров RuO_6 . Здесь и далее по тексту средние ионы Ru в тримере будут обозначены как Ru_m , а крайние - через Ru_o .

В соединении $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ионы Ru должны иметь валентность $4+$ с 4 электронами на $4d$ -оболочке, т.к. степень окисления Ba $+2$, а O -2 . Благодаря большой величине расщепления кристаллическим полем $t_{2g}-e_g$ (см. § 3.2.2) четыре $4d$ -электрона должны находиться на t_{2g} оболочке, что приводит к стабилизации состояния с полным спином $S = 1$.³ Экспериментально при комнатной температуре $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ является парамагнетиком с эффективным моментом $\mu_{eff} = 2.83 \mu_B$, что является типичным для ионов с $S = 1$ [160, 161]. Однако при уменьшении температуры ниже $T_N = 105$ К в системе наблюдается формирование необычного антиферромагнитного состояния, при котором одна треть ионов Ru^{4+} оказывается не упорядоченными. Предварительный анализ показал, что не упорядочиваются, вероятно, ионы Ru_m [160].

В работе [160] было предложено несколько объяснений данного физического явления. Одно из предположений состояло в том, что благодаря какой-то причине часть ионов Ru может оставаться в парамагнитном состоянии вплоть до очень низких температур. С другой стороны спиновые моменты Ru могут быть частично заморожены, либо благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию на части ионов Ru возникает немагнитное состояние с $J = 0$.

Для того, чтобы проверить все предложенные варианты объяснения необычных магнитных свойств системы $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ в низкотемпературной фазе, в настоящей работе были проведены первопринципные расчеты электронных и магнитных свойств данной системы. В ходе анализа результатов расчетов было обнаружено, что отсутствие магнитного момента на одной трети ионов Ru обусловлено зарядовой неоднородностью, кото-

³ Легко показать, что в рамках ионной модели высокоспиновое состояние $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$) имеет энергию $E_{HS} = -6J_H + \Delta_{CF}$ промежуточнospиновое состояние $(t_{2g} \uparrow)^3 (t_{2g} \downarrow)^1$ ($S = 1$) имеет энергию $E_{IS} = -3J_H$, а низкоспиновое $(t_{2g} \uparrow)^2 (t_{2g} \downarrow)^2$ ($S = 0$): $E_{LS} = -2J_H$.

рая приводит к перераспределению заряда между двумя кристаллографически неэквивалентными ионами Ru (Ru_m и Ru_o), а также формированием молекулярной орбитали в тримерах. Именно эти два эффекта приводят к уменьшению плотности $4d$ -состояний Ru_m вблизи уровня Ферми в немагнитном состоянии.

3.2.1 Детали расчетов

Расчеты зонной структуры $Ba_4Ru_3O_{10}$ в основном проводились в приближении GGA с помощью метода псевдопотенциала с использованием программного кода PW-SCF [14]. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран вариант, предложенный Пердью, Бурке и Эрнцерхофом [25]. Все псевдопотенциалы были ультрамягкими и скалярно-релятивистскими, псевдопотенциал Ru содержал нелинейную поправку для остовных состояний (для лучшего описания магнитных взаимодействий). Энергии отсечки для зарядовой плотности и кинетической энергии равны 40 и 200 ридбергам соответственно. При расчете использовалась сетка из $6 \times 6 \times 4$ k -точек в полной зоне Бриллюэна.

Для оценки влияния одноузельных кулоновских корреляций в работе был использован метод GGA+U [27]. Параметры одноузельного кулоновского отталкивания U и внутриатомного хундовского обменного взаимодействия J_H для иона Ru были расчи-

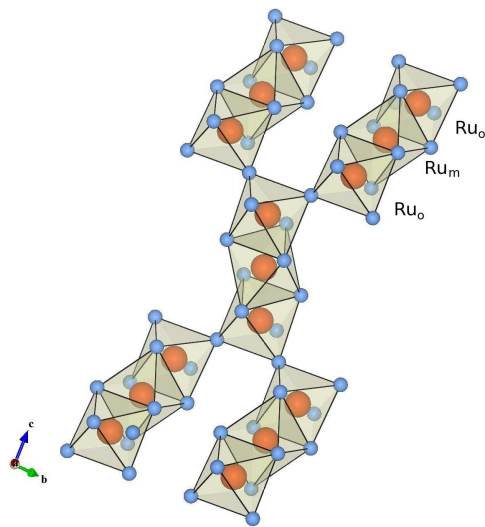


Рис. 3.8. Кристаллическая структура $Ba_4Ru_3O_{10}$. Проекция на bc -плоскость. Ионы кислорода показаны голубым цветом, рутения - красным. Для простоты анализа кристаллической структуры на рисунке не представлены ионы бария. Ru_m – средние в тримере ионы Ru, а Ru_o – крайние.

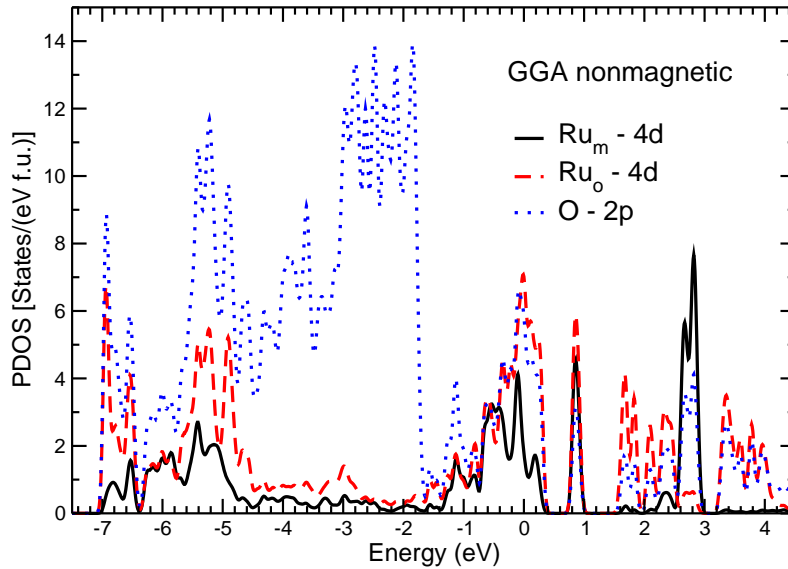


Рис. 3.9. . Парциальные плотности электронных состояний, полученные в приближении GGA с помощью метода псевдопотенциала. Ru_m – средние, а Ru_o – крайние в тримере ионы Ru. Уровень Ферми находится в нуле по энергии.

таны ранее в работе [152]: $U = 3.0$ эВ и $J_H = 0.7$ эВ. Проектирование полно-орбитального зонного гамильтониана на подпространство функций Ванье было выполнено в рамках метода LMTO [12] с помощью процедуры, описанной в работе [62].

При расчетах использовалась кристаллическая структура, соответствующая температуре $T=10$ К [160].

3.2.2 Молекулярные орбитали и зарядовое упорядочение в тримерах Ru

Начнем с анализа результатов, полученных в немагнитном GGA расчете и представленных на Рисунке 3.9. $2p$ -состояния кислорода расположены начиная с -7 и до -1 эВ. Верхняя часть валентной зоны сформирована в основном t_{2g} состояниями Ru, тогда как e_g орбитали имеют энергию >1.5 эВ. Расщепление кристаллическим полем $t_{2g} - e_g$, полученное с помощью вычисления разности центров тяжести соответствующих зон, составляет 3.38 эВ для Ru_m и 3.20 эВ в случае Ru_o . Таким образом, кристаллическое поле действительно препятствует заполнению e_g состояний и в случае электронной конфигурации d^4 приводит к основному состоянию с полным спиновым моментом $S = 1$,

как и было отмечено в § 3.2. Данный факт является общим для всех систем на основе Ru - большая протяженность $4d$ -орбиталей по сравнению с $3d$ -орбиталями приводит к увеличению интегралов перескока t_{pd} (между лигандами и ионами переходных металлов) и расщепления кристаллическим полем, а следовательно к отклонению от первого правила Хунда.

Второй важный вывод, который можно сделать из анализа плотностей состояний в немагнитном GGA расчете, представленных на Рисунке 3.9, связан с наличием расщепления в 0.13 эВ между Ru_m и Ru_o $4d$ -состояниями (для оценки также использовался метод расчета центров тяжести соответствующих зон). Таким образом, видим, что Ru_m $4d$ -состояния в целом находятся ниже, чем Ru_o $4d$ -состояния, что связано с бóльшим средним расстоянием Ru-O. Согласно работе [160] разница в величине среднего расстояния Ru-O для данных двух классов Ru составляет 0.035 Å. Это не так мало, как может показаться на первый взгляд, ведь разница в ионных радиусах между Ru^{4+} и Ru^{3+} всего 0.06 Å [38]. В результате можно ожидать, что средний Ru (Ru_m) будет иметь большее число d -электронов, т.е. эффективно меньшую валентность. В самом деле в соответствии с немагнитным GGA расчетом разница в числе электронов между Ru_m и Ru_o - 0.52 электрона на атом, что больше, чем различие в числе электронов между ионами Fe в зарядово-упорядоченной фазе Fe_3O_4 [51].

Таким образом, парциальная плотность Ru_m-t_{2g} состояний оказывается практически полностью ниже уровня Ферми кроме небольшого плеча и узкого пика на ~ 0.9 эВ. Детальный анализ зонной структуры, приведенной на Рисунке 3.10, показывает, что зона, соответствующая данному пику в плотности электронных состояний на 0.9 эВ, является практически бездисперсионной. Также видно, что каждая зона является двукратно вырожденной в направлении ZT, что связано с тем, что на элементарную ячейку приходится две формульные единицы. В итоге каждый тример дает одну бездисперсионную зону с энергией ~ 0.9 эВ.

Для того, чтобы понять микроскопическую причину появления данной бездисперсионной зоны были проведены дополнительные расчеты методом LMTO в приближении LDA, в которых полноорбитальный зонный гамильтониан был спроектирован на подпространство функций Ваннье. При этом были получены одноузельные гамильтонианы для $4d$ -состояний Ru, а также матричные элементы перескоков с узла на узел. Проектирование проводилось на подпространство, состоящее из 30 функций Ваннье (5

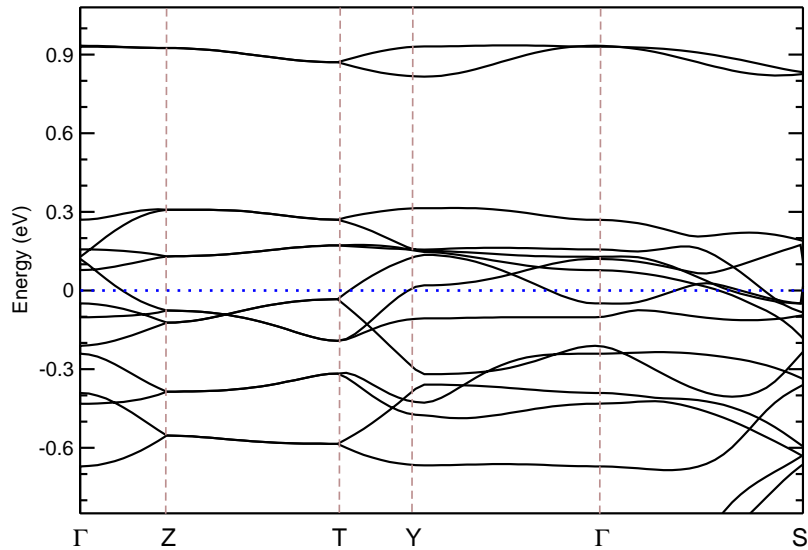


Рис. 3.10. Зонная структура, полученная в немагнитном расчете в приближении GGA (метод псевдопотенциала). Уровень Ферми находится в нуле по энергии.

орбиталей $\times 3$ иона Ru $\times 2$ формульные единицы) в локальной системе координат, где оси направлены на ближайшие ионы кислорода.

Диагонализация одноузельного гамильтониана в прямом пространстве для каждого из ионов Ru дает порядок одноэлектронных уровней, который согласуется с локальными искажениями. Тетрагональное искажение Ru_mO_6 октаэдра приводит тому, что нижними по энергии оказываются практически вырожденные два t_{2g} -уровня, отделенные от третьей t_{2g} орбитали расщеплением в ~ 330 мэВ. Однако, детальный анализ гамильтониана показывает, что интегралы перескока между ионами Ru_o и Ru_m оказываются даже больше чем одноузельные недиагональные матричные элементы гамильтониана для t_{2g} орбиталей - ~ 360 мэВ. Таким образом, орбитали, на которых локализируются электроны, определяются не только локальным кристаллическим полем, создаваемым лигандами, но и межузельными матричными элементами гамильтониана. Последнее связано с тем, что RuO_6 октаэдры в тримере имеют общую грань, что допускает прямое перекрытие d -орбиталей на соседних узлах Ru. Наименьшее расстояние между соседними ионами Ru в тримере через общую грань 2.55 \AA даже меньше, чем в металлическом рутении (2.65 \AA [162]). Также достаточно важно, что, как уже упоми-

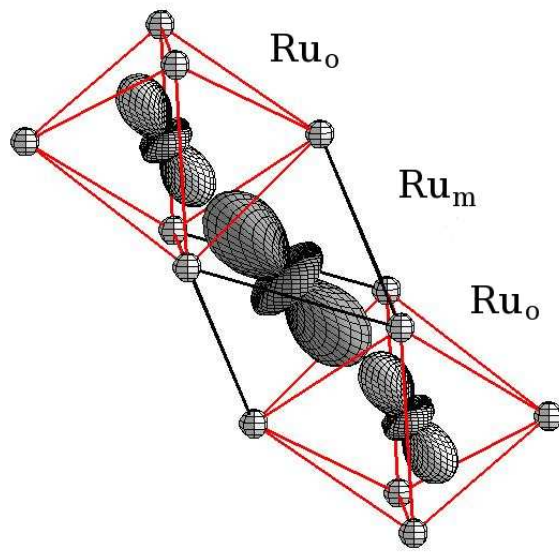


Рис. 3.11. . Молекулярная орбиталь, которая соответствует наивысшим по энергии $\text{Ru}-t_{2g}$ состояниям (зоны на ~ 0.9 эВ на Рисунке 3.10), полученная диагонализацией трех-центрового гамильтониана в базисе функций Ваннье в приближении LDA и методе LMTO.

налось выше, $4d$ -орбитали Ru являются гораздо более протяженными по сравнению с $3d$ -орбиталями [3].

Для того, чтобы учесть межзельные матричные элементы, был сконструирован гамильтониан размерности 15×15 $\text{Ru}_o\text{-Ru}_m\text{-Ru}_o$ в реальном пространстве. Диагонализацией данного гамильтониана было получено, что наинизшей и наивысшей энергии соответствуют молекулярные орбитали, обладающие a_{1g} симметрией, с наибольшим вкладом, идущим от центрального в тримере иона Ru_m . Это видно из Рисунка 3.11, на котором изображена антисвязывающая молекулярная орбиталь a_{1g}^* . Данная орбиталь соответствует зоне с энергией ~ 0.9 эВ в направлении ZT.

Из Рисунка 3.11 видно, что вклад от $\text{Ru}_m - 4d$ состояний в антисвязывающую a_{1g}^* орбиталь должен быть наибольшим (подобное утверждение справедливо и для связывающей a_{1g} орбитали). Данный факт легко понять путем решения трех-узельной задачи ($i = 1, 2, 3$) в приближении сильной связи с одной орбиталью на узел. Пусть для простоты рассмотрения энергия всех орбиталей будет одинаковой, $\varepsilon_i = 0$, а матричные элементы перескока, $t > 0$, ненулевыми только между ближайшими узлами. Тогда для

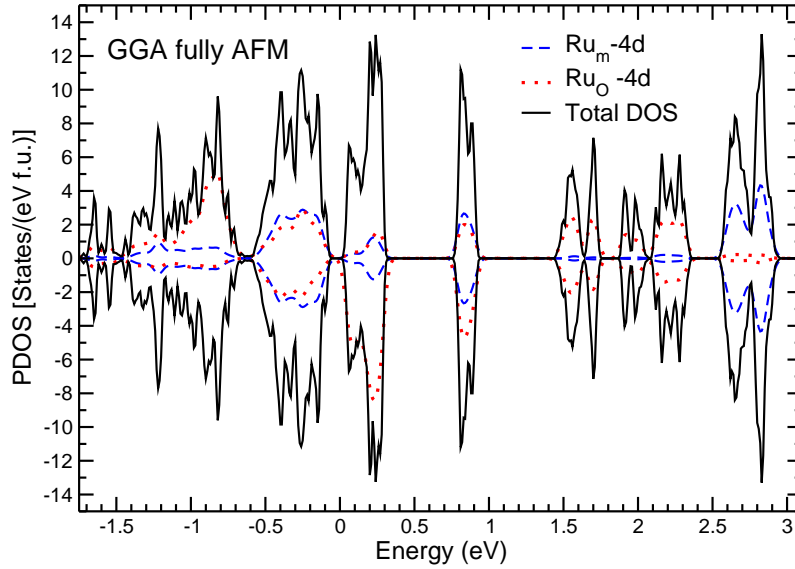


Рис. 3.12. . Полные и парциальные плотности состояний, полученные в GGA расчете для магнитной конфигурации $\uparrow m \downarrow - \uparrow m \downarrow$ (т.н. полностью антиферромагнитная конфигурация), когда спины на ионах Ru_o упорядочены антиферромагнитно как внутри одного тримера, так и между соседними тримерами. Данные результаты получены в методе псевдопотенциала. Уровень Ферми соответствует нулю по шкале энергии.

линейного кластера из трех атомов гамильтониан может быть записан в виде:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 \\ t & 0 & t \\ 0 & t & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Энергетический спектр такой системы состоит из связывающей (b), антисвязывающей (ab) и несвязывающей (nb) орбиталей:

$$E_{ab} = t\sqrt{2}, \quad \psi_{ab} = \frac{1}{2}(\psi_1 - \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3), \quad (3.6)$$

$$E_{nb} = 0, \quad \psi_{nb} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_3), \quad (3.7)$$

$$E_b = -t\sqrt{2}, \quad \psi_b = \frac{1}{2}(\psi_1 + \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3). \quad (3.8)$$

В результате видно, что вес состояния, соответствующего среднему, $i = 2$, атому в связывающую и антисвязывающую орбиталь составляет 50%, в то время как вклад от

среднего узла в несвязывающую орбиталь равен нулю. Таким образом, за счет формирования молекулярных орбиталей $Ru_m - t_{2g}$ состояния a_{1g} симметрии “уходят” с уровня Ферми. Более того, сдвигка остальной части (e_g^π) $Ru_m - t_{2g}$ состояний вниз по энергии, связанная с зарядовой неоднородностью, приводит к уменьшению парциальной $Ru_m 4d$ плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Наоборот $Ru_o - 4d$ состояния имеют пик прямо на уровне Ферми.

Критерий Стонера не может быть напрямую применен к парциальным плотностям состояний, однако, очевидно, что выигрыш в магнитной энергии, благодаря спиновому расщеплению в магнитоупорядоченном состоянии, будет минимальным в случае Ru_m (из-за псевдощели в парциальных плотностях состояний, соответствующих данному иону), в то время как потери за счет искажения зонного спектра будут значительными. Таким образом, в рамках зонного рассмотрения $4d$ -состояния Ru_m должны оставаться не поляризованными по спину. Наоборот, $4d$ -состояния Ru_o могут быть легко намагничены. Именно такой результат был получен в магнитных GGA расчетах, представленных в следующем параграфе.

3.2.3 Магнитные свойства

Несколько магнитных конфигураций были исследованы при проведении магнитных GGA расчетов (см. Таблицу 3.1). Наинизшей полной энергией обладает состояние, в котором спины на ионах Ru_o как внутри одного тримера, так и на соседних тримерах упорядочены антипараллельно (будет обозначено как $\uparrow m \downarrow - \uparrow m \downarrow$). Парциальные плотности состояний, соответствующие данной конфигурации, представлены на Рисунке 3.12. Можно видеть, что $4d$ -состояния Ru_m не расщеплены по спину. Т.е. согласно данным расчетам действительно $1/3$ атомов Ru (Ru_m) оказывается немагнитными, в точности как было обнаружено экспериментально [160].

Магнитные моменты на Ru_m появляются только в конфигурациях с ферромагнитным упорядочением спинов на Ru_o в одном тримере. Очевидно, что это связано тем, что ферромагнитно упорядоченные спины Ru_o создают обменное поле на Ru_m , которое слегка подмагничивает данные ионы. На “зонном” языке появление намагниченности на Ru_m в ферромагнитном состоянии может быть объяснено появлением спинового расщепления $4d$ -состояния Ru_m за счет гибридизации с $4d$ -орбиталями Ru_o . Подобная гибридизация является существенной, как было показано выше.

Таблица 3.1. Полные энергии, зонные щели и магнитные моменты на ионах Ru_o и Ru_m . Представлены результаты, полученные в магнитном расчете в приближении GGA в методе псевдопотенциала. Полные энергии записаны в расчете на формульную единицу. Короткая запись $\uparrow m \downarrow$ означает, что два иона Ru_o являются антиферромагнитными, в то время как момент на ионе Ru_m представлен в третьей колонке таблицы. Символ “-” означает связь между тримерами. Вектора элементарной ячейки выбраны таким образом, что спиновое упорядочение между крайними атомами в соседних тримерах (ферро- или антиферромагнитное) одинаково для всех четырех соседних тримеров.

	Полная энергия (мэВ)	Спиновый момент Ru_o/Ru_m (μ_B)	Зонная щель (эВ)
$\uparrow m \downarrow - \uparrow m \downarrow$	0	0.95/0	0.12
$\uparrow m \uparrow - \uparrow m \uparrow$	22.7	0.98/0.33	Металл
$\uparrow m \downarrow - \downarrow m \uparrow$	20.1	0.94/0	Металл
$\uparrow m \uparrow - \downarrow m \downarrow$	61.0	0.69/0.15	Металл
$0m0 - 0m0$	137.6	0/0	Металл

Магнитные моменты на ионах Ru_o несколько меньше $2\mu_B$, величины которую можно было бы ожидать для ионов со спиновым моментом $S = 1$ на узел. Данная ситуация достаточно типична для оксидов переходных металлов (особенно соединений на основе $4d$ - и $5d$ -элементов) и связана с сильной гибридизацией $4d$ -состояний Ru с $2p$ -состояниями кислорода. Благодаря гибридизационным эффектам также можно наблюдать ненулевую намагниченность на ионах кислорода, которая варьируется от 0.04 до $0.26 \mu_B$, в зависимости от магнитной конфигурации и кристаллографических позиций кислорода. Наибольший момент, $0.26 \mu_B$, наводится на атомах кислорода, которые принадлежат соседним тримерам в полностью ферромагнитной конфигурации ($\uparrow m \uparrow - \uparrow m \uparrow$).

Анализ результатов расчетов, представленных в Таблице 3.1, показывает что магнитный вклад в полную энергию различных конфигураций не описывается только гейзенберговскими членами типа $J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j$. В самом деле, если сравнивать полные энергии двух решений с антиферромагнитным упорядочением в тримере (например, $\uparrow m \downarrow - \uparrow m \downarrow$ и $\uparrow m \downarrow - \downarrow m \uparrow$), то наимизшим по энергии будет решение с антиферромагнитным упорядочением между тримерами. Однако, если рассматривать другие два решения с

ферромагнитным упорядочением в тримере (например, $\uparrow m \uparrow - \uparrow m \uparrow$ и $\uparrow m \uparrow - \downarrow m \downarrow$), то наименее вероятной окажется конфигурация с ферромагнитным упорядочением спинов в соседних тримерах. Это, вероятно, связано с небольшим магнитным моментом Ru_m в конфигурации $\uparrow m \uparrow - \downarrow m \downarrow$ и может быть результатом формирования молекулярных орбиталей в тримерах.

Существует два вклада в магнитную энергию в дополнение к обычным гайзенберговским членам, которые необходимо учитывать для описания магнитных свойств $Ba_4Ru_3O_{10}$. Первый вклад связан с появлением магнитных моментов на ионах Ru_m (когда спины на Ru_o в тримере параллельны), а второй - с подмагничиванием кислорода, принадлежащих соседним тримерам. В обоих случаях вклад в полную энергию описывается выражением $-IM^2/4$, где M - магнитный момент на Ru_m или O , а I - параметр Стонера, который приблизительно равен хундовскому внутриатомному обменному интегралу: для Ru - 0.7 эВ, а для O - 1.6 эВ [128].

Важно также отметить, что только полностью антиферромагнитное решение, соответствующее основному состоянию является изоляторным в приближении GGA. Это связано с сужением зон за счет антиферромагнетизма. Небольшая величина зонной щели, полученная в магнитном GGA расчете, хорошо согласуется с полупроводниковой температурной зависимостью электрического сопротивления, наблюдаемой экспериментально [160].

3.2.4 Корреляционные эффекты

Хорошо известно, что для описания электронных и магнитных свойств оксидов переходных металлов зачастую необходимо явно учитывать в расчетной схеме одноузельные кулоновские корреляции. Это можно осуществить в рамках подходов LDA+U/GGA+U [27] или LDA+DMFT [41].

Расчет полных энергий в приближении GGA+U для тех же магнитных конфигураций, что и в случае GGA, показал, что учет кулоновских корреляций приводит к увеличению величины щели, но практически не меняет порядок следования полных энергий различных магнитных решений (сравните Таблицы 3.1 и 3.2). Таким образом, видим, что механизм появления необычного магнитного состояния не связан с корреляционными эффектами (учет которых важен в случае локализованных на узлах d электронов) и может быть объяснен двумя факторами, описанными выше - формированием

Таблица 3.2. Полные энергии различных магнитных конфигураций, полученных в GGA+U расчете методом псевдопотенциала. Полные энергии взяты с расчетом на одну формульную единицу. В данной таблице для магнитных решений использованы обозначения, введенные в Таблице 3.1.

	Полная энергия (мэВ)	Зонная щель (эВ)
$\uparrow m \downarrow - \uparrow m \downarrow$	0	0.26
$\uparrow m \uparrow - \uparrow m \uparrow$	18.3	Металл
$\uparrow m \downarrow - \downarrow m \uparrow$	19.8	0.09
$\uparrow m \uparrow - \downarrow m \downarrow$	86.4	Металл
$0m0 - 0m0$	284.6	Металл

молекулярных орбиталей и появлением зарядовой неоднородности, которая приводит к увеличению числа электронов на среднем в тримере ионе Ru_m .

В настоящем параграфе на основе первопринципных зонных расчетов предложено объяснение необычных магнитных свойств системы $Ba_4Ru_3O_{10}$, которая состоит из тримеров Ru , связанных через вершину одного из RuO_6 октаэдров. В основном состоянии данное соединение является антиферромагнитным изолятором, с антипараллельным упорядочением спинов крайних в тримере ионов Ru . Наиболее интересная особенность данной системы заключается в том, что средний ион Ru в тримере является немагнитным. Данный эффект связан с формированием молекулярной орбитали в тримере Ru и перераспределением заряда внутри тримера, что приводит к уменьшению парциальной плотности состояний в случае среднего иона Ru в немагнитном GGA расчете. Таким образом, необычные магнитные свойства системы $Ba_4Ru_3O_{10}$ могут быть объяснены в рамках зонной теории без привлечения электронных корреляций, которые по всей видимости не играют важной роли в данном соединении.

Идеи о формировании молекулярных орбиталей и возникновении зарядовой неоднородности в $Ba_4Ru_3O_{10}$, выдвинутые автором, были в последствии использованы в работах [58] и [163] соответственно. В работе [163] был также выполнен анализ длин связей $Ru-O$, который показал, что величина зарядовой неоднородности может достигать 0.45 электронов, что с хорошей точностью совпадает с результатами

GGA расчетов (0.52 электрона), представленными в данном параграфе.

Все расчеты электронных и магнитных свойств $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ были проведены автором лично.

Результаты работы опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* [164], а также доложены на конференции “Спин-орбитальное запутывание: экзотические состояния квантового вещества в электронных системах” (г. Дрезден, Германия, июль 2013 года).

3.3 Подавление локального магнитного момента в $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$

Соединение $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ является полупроводником[165]. В нем наблюдается магнитный фазовый переход при $T_N = 93$ К, который сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки с гексагональной (пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3/mmc$) в высокотемпературной фазе на орторомбическую ($Cmcm$) в области низких температур[166]. Ион Ru^{5+} имеет электронную конфигурацию $4d^3$, а ион $\text{Co}^{2+} - 3d^7$. Так как октаэдры RuO_6 сильно искажены[167], то можно ожидать заморозки орбитального момента так, что полный магнитный момент на Ru будет определяться только его спиновой компонентой. В рамках простейшего, ионного рассмотрения и согласно первому правилу Хунда конфигурации $4d^3$ соответствует спин $S = 3/2$ и магнитный момент $3 \mu_B$. Однако, анализ данных по неупругому нейтронному рассеянию показывает, что величина локального момента на ионе Ru в низкотемпературной фазе не превосходит $1.17-1.45 \mu_B$ [167, 168]. С другой стороны, магнитный момент, измеренный на ионах Co, $2.71-2.75 \mu_B$ [165, 167], хорошо согласуется с тем, что можно ожидать для изолированного иона Co^{2+} , имеющего $S = 3/2$.

Уменьшение локального магнитного момента иона Ru^{5+} было объяснено[166] стабилизацией необычного орбитального состояния, когда одна из t_{2g} орбиталей является полностью заполненной (для обеих компонент спина) так, что полный спин равен $S = 1/2$. Данное состояние, однако, противоречит первому правилу Хунда, согласно которому наименьшей энергией обладает терм с максимальным значением спина S и наибольшим (при данном S) значением L . В случае электронной конфигурации t_{2g}^3 максимальное значение спина составляет $S = 3/2$, а значим именно такое состояние должно стабилизироваться при низких температурах. В простейшей ионной модели состояние “вопреки правилу Хунда” может реализовываться, если расщепление кристаллическим

полем в t_{2g} оболочке превосходит $2J_H$ (J_H – внутриатомное хундовское взаимодействие), что является маловероятным, так как $J_H \sim 0.7$ эВ в случае иона Ru[152].

В данном параграфе представлены результаты исследования электронной и магнитной структуры системы $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ с помощью зонных расчетов, и показано, что расщепление кристаллическим полем t_{2g} оболочки не превосходит 108 мэВ. В результате состояние с необычным орбитальным заполнением “вопреки правилу Хунда”, предложенное в работе [166], не реализуется. Подавление локального магнитного момента на ионе Ru объясняется гибридизационными эффектами между Ru $4d$ -и O $2p$ -состояниями, что приводит к локализации электронов не на атомных, а на Ванье орбиталях с большим вкладом от немагнитных O $2p$ -орбиталей.

3.3.1 Кристаллическая структура и детали расчетов

При расчетах электронных и магнитных свойств $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ был использован метод LMTO[12] и обменно-корреляционный потенциал в виде, представленном в работе [23]. Кулоновские корреляции учитывались в рамках метода LSDA+U[27]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия и внутриатомного обменного взаимодействия были выбраны равными $U(\text{Co})=6$ эВ, $J_H(\text{Co})=1$ эВ [169], $U(\text{Ru})=3$ эВ, $J_H(\text{Ru})=0.7$ эВ [152]. Для того, чтобы проверить стабильность результатов расчета их значения варьировались. В ходе процесса согласования при интегрировании использо-

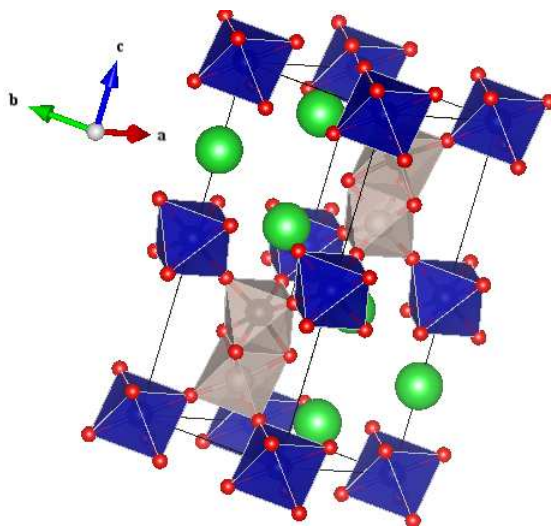


Рис. 3.13. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$. Ионы кислорода показаны красным цветом, Ba - зеленым. Ионы Co^{2+} и Ru^{5+} расположены внутри октаэдров, которые изображены синим и серым цветами соответственно.

валась сетка, состоящая из 144 k -точек в полной зоне Бриллюэна.

Обменные константы рассчитывались для модели Гейзенберга, записанной в виде (2.7), с помощью метода функций Грина, описанного в § 1.3.

Кристаллическая структура была получена в работе [167] для $T=2$ К и показана на Рисунке 3.13. Ионы Ru расположены внутри кислородных октаэдров, которые связаны через общую грань и образуют димеры. Такие димеры направлены вдоль оси c . Димеры Ru–Ru и пары Ba–Ba чередуются вдоль данного направления. Три соседних димера, которые лежат в одной плоскости ab , связаны через октаэдр CoO_6 . Октаэдры CoO_6 и RuO_6 имеют общий ион кислорода.

3.3.2 Расщепление кристаллическим полем $4d$ -оболочки Ru

Как уже отмечалось в § 3.3, одним из параметров, определяющим какое из спиновых состояний будет реализовываться в системе $Ba_3CoRu_2O_9$, является расщепление кристаллическим полем $4d$ -состояний иона Ru. Величина расщепления может быть оценена, используя метод проектирования полноорбитального гамильтониана на подпространство функций Ванье определенной симметрии [62].

Проектирование проводилось в приближении LDA для зон, лежащих в области от -0.5 эВ до 0.8 эВ относительно уровня Ферми. В результате был получен малый одноузельный гамильтониан для t_{2g} состояний Ru. Диагонализация данного гамильтониана показывает, что орбитальное вырождение в t_{2g} оболочке иона Ru полностью снимается, что связано с низкой симметрией данной системы (четыре из шести связей Ru–O имеют различные длины). Расщепление кристаллическим полем составляет 58 мэВ (между самым нижним и средним по энергии уровнями) и 108 мэВ (между средним и верхним уровнями). Полученные величины намного меньше, чем $2J_H \approx 1.4$ эВ - энергии, необходимой для стабилизации “антихундовского состояния” в случае электронной конфигурации d^3 с полным спином $S = 1/2$ на узел. Таким образом предположение о стабилизации такого состояния, высказанное в ранее [166], является неоправданным.

Детальный анализ гамильтониана малой размерности, полученного при проектировании, показывает, что существуют и другие члены, которые по абсолютной величине больше, чем недиагональные матричные элементы на узле Ru. Это в первую очередь матричные элементы перескока между t_{2g} орбиталями, центрированными на разных узлах (достигают 290 мэВ) и между t_{2g} орбиталями Ru и e_g состояниями Co (~ 100 мэВ).

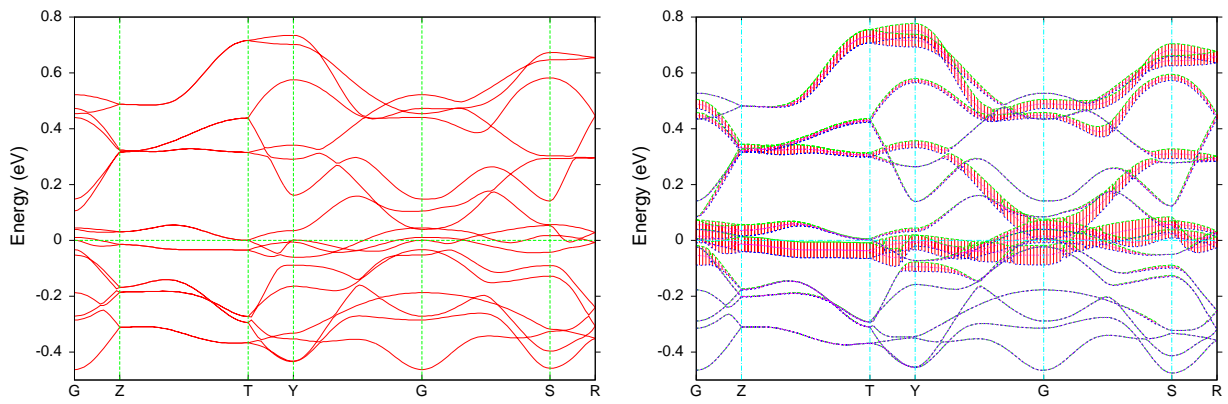


Рис. 3.14. Зонная структура $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, полученная в LDA расчете. В правой части рисунка показан вклад $\text{Co } e_g$ состояний: чем больше “толщина” зоны в некоторой k -точке, тем больше вклад $\text{Co } e_g$ состояний в данную зону. При построении использовалась локальная система координат, в которой в CoO_6 октаэдрах оси направлены на ионы кислорода. Уровень Ферми находится в нуле.

Таким образом, можно ожидать, что зонная структура вблизи уровня Ферми определяется скорее межузельными матричными элементами гамильтониана, что является следствием димеризованной кристаллической структуры данной системы.

Зонная структура, полученная в приближении LDA, показана на Рисунке 3.14 слева. Хорошо видно, что можно выделить три группы зон. Четыре зоны, расположенные прямо на уровне Ферми, имеют в основном характер e_g состояний Co (см. правую часть Рисунка 3.14). Каждая зона двукратно вырождена в направлении ZT, так как на элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Зоны, соответствующие e_g состояниям Co , являются достаточно плоскими, что связано с особенностью кристаллической структуры данной системы: CoO_6 октаэдры не связаны напрямую друг с другом, только через октаэдры RuO_6 . Более того, угол связи Co-Ru-Co близок к 90° . Плоские e_g зоны Co дают большую плотность состояний на уровне Ферми, ~ 40 состояний/(эВ*ф.е.), что, как будет показано ниже, приводит к стонеровской магнитной неустойчивости.

Нижние шесть зон, лежащие под e_g зонами Co , соответствуют связывающим t_{2g} состояниям Ru в димере Ru-Ru . Самая нижняя зона, на ~ -0.3 эВ (в направлении ZT), соответствует a_{1g} орбитали. Остальные же имеют e_g^π симметрию. Две a_{1g} орбитали соседних ионов Ru в случае общей (на два октаэдра) грани направлены точно друг на друга. Это приводит к большой величине межузельного перескока между данны-

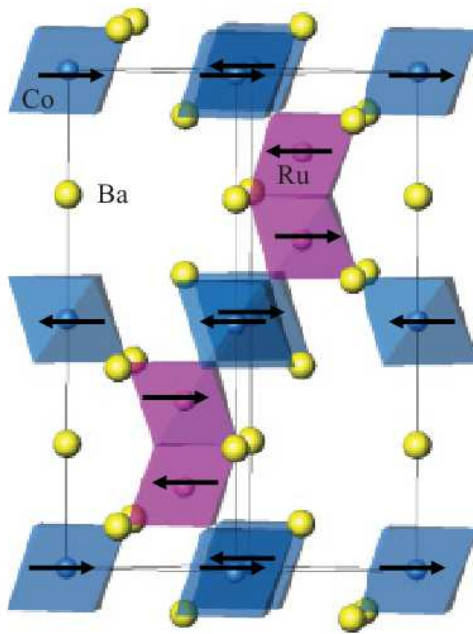


Рис. 3.15. Магнитная структура $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, полученная в работе [166, 167]. Октаэдры RuO_6 показаны фиолетовым цветом, а CoO_6 – синим.

ми ионами и к тому, что расщепление связь-антисвязь для a_{1g} орбиталей оказывается гораздо больше, чем для e_g^π .

Верхние шесть зон (от ~ 0.08 эВ до 0.8 эВ) соответствуют антисвязывающим t_{2g} состояниям Ru с небольшой примесью e_g состояний Co.

3.3.3 Влияние гибридизации на магнитные свойства системы

Большая плотность состояний на уровне Ферми в немагнитном LDA расчете должна приводить к магнитной нестабильности. Если в первом приближении считать параметр Стонера I равным параметру внутриатомного хундовского взаимодействия $J_H \sim 0.7$ эВ, то критерий Стонера очевидно будет выполняться, так как плотность на уровне Ферми составляет ~ 40 состояний/(эВ*ф.е.).

В простейшем случае магнитное состояние в рамках теории функционала плотности может быть описано с помощью приближения LSDA. Данное приближение позволяет получить адекватное описание магнитных свойств для соединений на основе ионов Ru [164, 170]. В спин-поляризованном расчете была использована экспериментальная магнитная структура, [167] показанная на Рисунке 3.15. Ионы Ru, формирующие первую магнитную решетку, упорядочены антиферромагнитно внутри димеров. Вторая магнитная решетка состоит из ионов Co, которые антиферромагнитно упорядочены

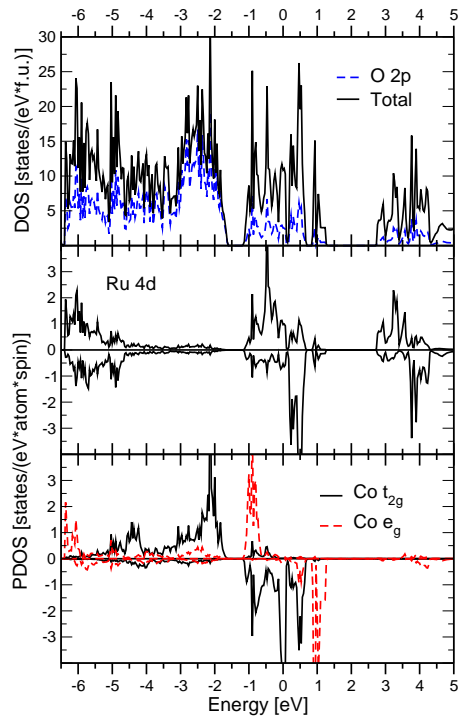


Рис. 3.16. Полная и парциальные плотности состояний для $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, полученные в LSDA расчете. Положительные (отрицательные) значения на нижних двух частях рисунка соответствуют спину вверх (вниз). Локальная система, в которой оси направлены на ионы кислорода, использовалась для идентификации t_{2g} и e_g состояний иона Co. Уровень Ферми находится в нуле.

вдоль осей c и b , но ферромагнитно вдоль оси a .

Результаты LSDA расчета представлены на Рисунке 3.16. Магнитное взаимодействие расщепляет $3d$ -состояния Co с различной проекцией спина на ~ 2 эВ, что приводит к появлению магнитного момента на ионе Co ($2.55 \mu_B$). Тем не менее, сдвиг e_g состояний Co от уровня Ферми, вызванный магнитным расщеплением, помещает $t_{2g} \downarrow$ состояния на их место. В результате в приближении LSDA система $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ остается металлической в противоположность тому, что наблюдается в эксперименте[166]. Магнитный момент на ионе Ru $- 1.1 \mu_B$ близок к экспериментально наблюдаемой величине[167, 168]. Для того, чтобы стабилизировать изоляторное решение был применен метод LSDA+U, который позволяет учесть одноузельные кулоновские корреляции в рамках теории среднего поля[27].

Так как в рассматриваемой системе имеется два иона переходных металлов (Co

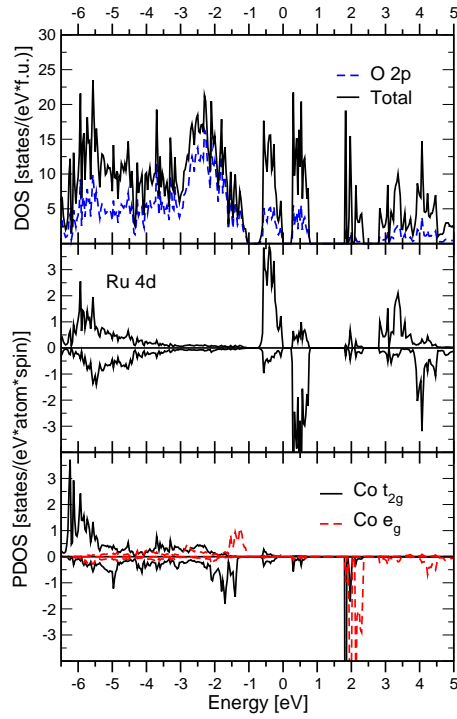


Рис. 3.17. Полная и парциальные плотности состояний для $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, полученные в $\text{LSDA}+U_{Co}$ расчете. Положительные (отрицательные) значения на нижних двух частях рисунка соответствуют спину вверх (вниз). Локальная система, в которой оси направлены на ионы кислорода, использовалась для идентификации t_{2g} и e_g состояний иона Co. Уровень Ферми находится в нуле.

и Ru), для которых наличие сильных электронных корреляций может оказаться важным, то учет корреляционных эффектов проводился по очереди: сперва только для d состояний иона Co, а затем для d электронов обоих ионов.

Рассмотрим результаты $\text{LSDA}+U$ расчета, в котором учет кулоновских корреляций проводился только для $3d$ -состояний иона Co ($U = 6$ эВ, $J_H = 1$ эВ). Далее по тексту данное приближение будет обозначаться как $\text{LSDA}+U_{Co}$. В приближении $\text{LSDA}+U_{Co}$ в зонном спектре системы открывается щель ~ 0.25 эВ на уровне Ферми, что согласуется с полупроводниковым ходом электрического сопротивления [166]. Магнитные моменты равны $|m_{Ru}| = 1.47 \mu_B$ и $|m_{Co}| = 2.61 \mu_B$, что также близко к имеющимся экспериментальным оценкам (момент на ионе Ru: 1.17-1.45 μ_B , а на ионе Co: 2.71-2.75 μ_B [167, 168]). Важно отметить, что спиновая плотность практически одинаково распределена по всем трем t_{2g} орбиталям иона Ru^{5+} , что приводит к следующим

значениям спиновой поляризации данных орбиталей: $|m_{t_{2g,1}}| = 0.49 \mu_B$, $|m_{t_{2g,2}}| = 0.47 \mu_B$ и $|m_{t_{2g,3}}| = 0.43 \mu_B$ (оставшиеся $0.08 \mu_B$ приходятся на e_g состояния). Данный результат, вероятно, вызван тем, что расщепление кристаллическим полем t_{2g} оболочки Ru заметно меньше внутриатомного хундовского взаимодействия J_H , как уже обсуждалось в § 3.3.2.

Полученные значения практически не меняются при небольшом варьировании параметров U и J_H . Уменьшение J_H на 20% не приводит ни к изменению спинового момента, ни к уменьшению зонной щели. В расчете с $U = 5$ эВ (вместо $U = 6$ эВ) зонная щель уменьшается на 0.01 эВ, а спиновый момент на $0.01 \mu_B$ для иона Ru и на $0.04 \mu_B$ для иона Co. Таким образом, основным эффектом от использования метода LSDA+ U_{Co} сводится к выталкиванию $3d$ -состояний Co с уровня Ферми, что приводит к стабилизации изоляторного решения. Это хорошо видно из Рисунка 3.17.

Для того, чтобы проверить, что полученное решение соответствует глобальному минимуму функционала плотности в приближении LSDA+ U , были проведены расчеты с несколькими фиксированными значениями спинового момента на Ru. Подобный метод достаточно часто используется в литературе и применялся, например, для исследования магнитных свойств пниктидов Fe[171]. Результаты представлены на Рисунке 3.18, из которого видно, что с уменьшением магнитного момента от величины, полученной в LSDA+ U_{Co} расчете, полная энергия системы увеличивается. В результате состояние со спином $S = 1/2$ (низкоспиновое состояние иона Ru⁵⁺), предложенное в работе [166], оказывается энергетически невыгодным. Важно отметить, что вблизи минимума кривая $E(m)$ является достаточно полой, что говорит о возможной важности спиновых флуктуаций в данной системе. Отчасти это связано с тем, что ионы Ru формируют димеры, а для низкоразмерных магнитных систем учет спиновых флуктуаций становится важным[172]. Оценка амплитуды спиновых флуктуации может быть проведена путем добавления флуктуационных поправок в разложение Гинзбурга-Ландау, как это было сделано, например, в работе [173].

Обменное взаимодействие внутри димера является антиферромагнитным, $J_{intra} = 211$ К для модели Гейзенберга (2.7), в случае когда $S = 3/2$. Димер Ru–Ru с каждой из сторон соединен с тремя другими димерами (т.е. всего с шестью димерами) через октаэдр CoO₆. Обменное взаимодействие между ближайшими ионами Co и Ru (J_{Co}) по величине значительно меньше внутридимерного взаимодействия и не превышает 8 К.

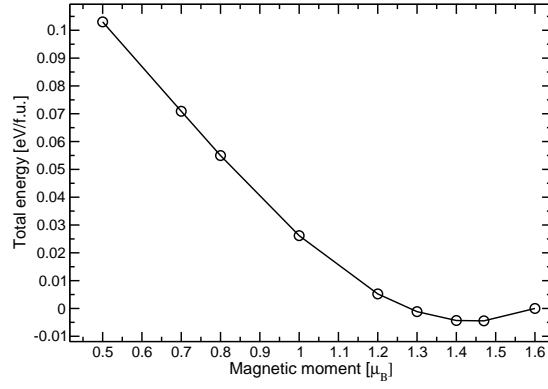


Рис. 3.18. Зависимость полной энергии от спинового момента, полученная в серии расчетов с фиксированными значениями спинового момента в приближении LSDA+ U_{Co} .

Обменные константы между димерами несколько больше и составляют $J_{inter,1}=30.4$ К, $J_{inter,2}=30.4$ К и $J_{inter,3}=16.6$ К. Таким образом в приближении LSDA+ U_{Co} $Ba_3CoRu_2O_9$ можно рассматривать, как систему связанных димеров.

Рассмотрим результаты расчетов, в которых кулоновские корреляции учитывались не только для $3d$ -состояний Co, но и для $4d$ -орбиталей Ru ($U(Ru) = 3$ эВ, $J_H(Ru)=0.7$ эВ). Такой расчет будет ниже обозначаться как LSDA+ $U_{Co,Ru}$. По сравнению с LSDA+ U_{Co} в данном случае несколько увеличиваются как величины магнитных моментов ($|m_{Ru}| = 1.95 \mu_B$, $|m_{Co}| = 2.61 \mu_B$), так и значение зонной щели (1.11 эВ). Обменные константы равны $J_{intra} = 150$ К, $J_{inter,1} = 39.8$ К, $J_{inter,2} = 39.8$ К, $J_{inter,3} = 19.4$ К.

Сравнивая рассчитанные и экспериментальные значения магнитных моментов, можно сделать вывод о том, что приближение LSDA+ U улучшает согласие в том случае, когда корреляционные эффекты учитываются только для $3d$ состояний Co. Введение же корреляционной поправки для $4d$ -орбиталей Ru ухудшает согласие с экспериментом.

Как отмечалось в § 1.1, в методе LSDA+ U дополнительная поправка, учитывающая корреляционные эффекты, (см. ур. 1.6) прилагается только к d части волновой функции. Это справедливо в том случае, когда можно считать, что коррелированные электроны находятся на атомных орбиталях. Однако, в системах на основе $4d$ -и $5d$ переходных металлов, или даже ионов с частично заполненной $3d$ -оболочкой, но имеющих высокую степень окисления, электроны локализуются на орбиталях, которые значительно отличаются от атомных волновых функций (см., например, Рисунок 6

в работе [35], где представлена орбиталь, на которой локализируются $5d$ электроны золота в системе $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$). Использование методов LDA+U, LSDA+U или GGA+U в виде (1.6), т.е. когда поправка, учитывающая кулоновские корреляции, применяется только для d части волновой функции, является методологически неверным. В этом случае более правильным было бы использование функций Ваннье, центрированных на ионах переходных металлов, но и имеющих большой вклад от p орбиталей окружающих его лигандов. Соответствующий вариант метода LDA+U на функциях Ваннье был предложен в работе [174].

Квадраты коэффициентов в разложении функции Ваннье по маффин-тин орбиталям показывают вклад каждой из орбиталей [68]. В случае $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ вклад от $4d$ -орбиталей Ru в функции Ваннье, центрированные на ионах Ru (и соответствующие LDA зонам, которые расположены в области от -0.5 эВ до 0.8 эВ) составляет лишь 55%, в то время как $\sim 40\%$ - это $2p$ -состояния O и $\sim 5\%$ идет от $3d$ -орбиталей Co. Таким образом, использование метода LSDA+U в его обычной реализации [27] приводит к локализации электрона на атомной d орбитали, а не на функции Ваннье, которая является предпочтительной в приближении LDA или LSDA. В результате в LSDA+U $_{Co,Ru}$ расчете переоцениваются величины спиновых магнитных моментов и зонной щели. Нефизическое увеличение параметра U для $4d$ -состояний Ru до 12 эВ дает спиновый момент $2.74 \mu_B$, что близко к ионному значению для конфигурации d^3 , когда электроны локализируются на атомных d орбиталях.

Таким образом, тот факт, что в LSDA+U $_{Co}$ расчете спиновый момент на ионе Ru оказывается относительно небольшим, $1.47 \mu_B$, связан с тем, что электроны в рассматриваемой системе действительно локализируются на функциях Ваннье, которые имеют значительный вклад от $2p$ состояний O. В этом случае простейшая оценка величины спинового момента на ионе Ru может быть произведена, исходя из знания вклада $4d$ -состояний Ru в функцию Ваннье в приближении LDA, следующим образом: $3 \times 0.55 = 1.65$. Данное значение близко к величине реального спинового момента в LSDA+U $_{Co}$ расчете.

В данном параграфе представлены результаты расчетов, выполненных в рамках приближения LSDA+U (в случае, когда учет сильных кулоновских корреляций проводился только для $3d$ -состояний Co) для кристаллической структуры, соответ-

ствующей низкотемпературной фазе системы $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$. Показано, что в данном случае первое правило Хунда выполняется и ион Ru имеет электронную конфигурацию $(t_{2g} \uparrow)^3$ (все электроны имеют один и тот же спин). Полученный результат исключает возможность существования состояния с необычным заполнением электронных орбиталей $(t_{2g} \uparrow)^2(t_{2g} \downarrow)^1$, противоречащего правилу Хунда, как это было предложено в работе [166] на основе данных о кристаллической структуре.

В системе $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ уменьшение магнитного момента на ионах Ru^{5+} от ожидаемого значения в $3 \mu_B$ для изолированного иона до $1.17\text{--}1.45 \mu_B$, экспериментально наблюдаемого в данной системе [167, 168], связано с гибридизационными эффектами. Благодаря высокой степени окисления (+5) и значительной пространственной протяженности волновых функций, соответствующих $4d$ -орбиталям Ru , O $2p$ -и Ru $4d$ -состояния сильно гибридизуются. В результате три d электрона иона Ru^{5+} локализуются не на атомных, а на Ванье орбиталях, имеющих большой вклад от спин неполяризованных O $2p$ -состояний, что приводит к уменьшению спинового момента.

Все расчеты электронных и магнитных свойств $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ были проведены автором лично.

Результаты, изложенные в данном параграфе, были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* [175], а также представлены в качестве доклада на конференции “Спин-орбитальное запутывание: экзотические состояния квантового вещества в электронных системах” (г. Дрезден, Германия, июль 2013 года).

3.4 Орбитальная структура и магнитные свойства соединения CaCrO_3

Хорошо известно, что d электроны в соединениях переходных металлов могут проявлять себя как локализованными, так и коллективизированными носителями. Особенно необычным является состояние d электронов в системах с небольшой или отрицательной величиной энергии зарядового переноса [176–178]. В зависимости от кристаллической и магнитной структуры такие системы могут быть как металлами, так и изоляторами. Их металлическое состояние зачастую может быть связано с явлением самодопирования [120]. Именно оно, вероятно, наблюдается в соединении CrO_2 ,

формально содержащем ионы хрома с необычно высокой степенью окисления - Cr^{4+} . В следствии этого исследование других систем, содержащих Cr^{4+} , представляет значительный интерес. Изучение и сравнение их свойств с CrO_2 может помочь понять общие тенденции и исследовать особенности появления локализованных или коллективизированных состояний с небольшой и отрицательной величиной энергии зарядового переноса в различных ситуациях.

Одним из примеров систем на основе ионов Cr^{4+} являются перовскиты серии MCrO_3 , где M – это Ca, Ba, Sr или Pb. Процесс приготовления данных кристаллов, как правило, связан с синтезом при больших давлениях, при этом из-за высокой степени окисления Cr возможно получение нестехиометричных по кислороду образцов и выпадение различных фаз [179]. Вероятно именно из-за этого на сегодняшний день опубликовано не так много экспериментальных работ, посвященных изучению данных систем, а существующие в литературе данные порой противоречивы. Например, температурная зависимость электрического сопротивления в различных работах интерпретируется не одинаково.

Исходя из общих соображений можно ожидать, что соединение CaCrO_3 должно быть “менее металлическим”, чем SrCrO_3 , так как ионный радиус Ca меньше, чем Sr, а следовательно искажения кристаллической решетки должны быть больше в CaCrO_3 , чем в SrCrO_3 . Действительно, данная закономерность хорошо видна из температурного поведения коэффициента Зеебека [180]. Однако, общий вопрос - являются ли данные соединения металлами или изоляторами до сих пор является дискуссионным. Исследуя температурную зависимость электрического сопротивления небольших монокристаллов CaCrO_3 , Чамберлен пришел к выводу, что данное соединение является металлом. [181] Плавное уменьшение электрического сопротивления с повышением температуры в поликристаллических образцах было интерпретировано Вилльямсом и соавторами [182] как признак того, что SrCrO_3 является металлом, в то время как Жоу с соавторами полагают, что оба соединения (CaCrO_3 и SrCrO_3) при нормальных условиях являются изоляторами [180]. Однако, оптические исследования показали наличие в CaCrO_3 пика, соответствующего внутрizonным переходам. Отражательная способность $R(\omega)$ стремится к 1 с уменьшением частоты, что свидетельствует о том, что данная система, вероятно, является металлом. Изоляторный ход электрического сопротивления в поликристаллическом образце в этом случае может быть вызван существованием зерен,

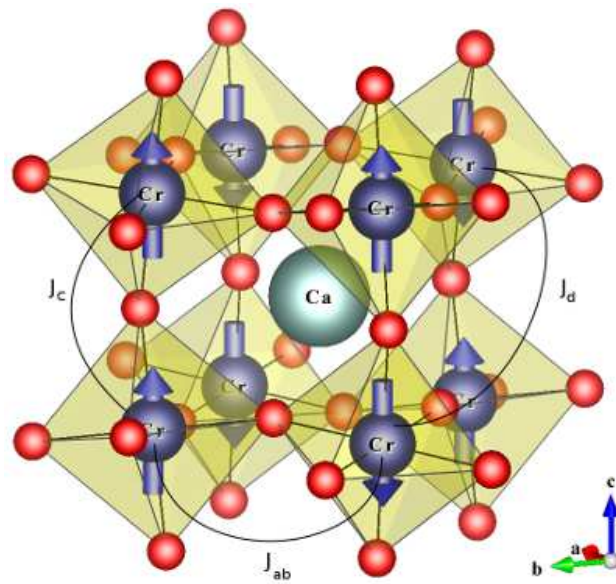


Рис. 3.19. Кристаллическая структура CaCrO₃. Ионы O изображены красными шарами. На рисунке также указаны основные обменные параметры.

границы которых плохо проводят ток [183].

Ключевым вопросом в данном случае является необходимость учета сильных кулоновских корреляций в данных соединениях. Даже в случае диоксида Cr, электронные и магнитные свойства которого хорошо исследованы, на сегодняшний день нет единого мнения о важности учета корреляционных эффектов. Мазин с соавторами использовали приближение локальной спиновой плотности (LSDA) для расчета спектральных и магнитных свойств CrO₂, результаты которых хорошо согласуются с оптическими экспериментами [184]. С другой стороны, спектры рентгеновского поглощения и данные, полученные с помощью резонансной фотоэмиссионной спектроскопии, показывают важность учета кулоновских корреляций в данной системе [185–187], а значит указывают на необходимость применения методов LDA+U [27] или LDA+DMFT [41].

В случае CrO₂ по крайней мере известно, что он является (ферромагнитным) металлом. Для того, чтобы прояснить каковы электронные свойства перовскитных хроматов, в данной работе было проведено теоретическое исследование одного из них (CaCrO₃) в рамках приближений LSDA и LSDA+U. Именно для соединения CaCrO₃ имеются надежные данные о кристаллической и магнитной структуре [183].

Система CaCrO₃ является антиферромагнетиком C типа (АФМ-C) с $T_N \sim 90$ К, т.е. состоит из ферромагнитных цепочек, направленных вдоль оси c, упорядоченных ан-

тиферромагнитно в плоскости ab [183]. Подобный тип магнитной структуры сам по себе достаточно необычен, а причина его появления требует дополнительных исследований. Необходимо отметить, что такие магнитные структуры могут возникать в системах с локализованными электронами, благодаря орбитальному упорядочению [2, 188]. Однако, если электроны в CaCrO_3 являются коллективизированными, то орбитальное упорядочение невозможно. Стабилизация сильно анизотропного магнитного состояния в металлических системах с симметрией близкой к кубической представляет собой интересную задачу. Поэтому основными целями исследования были: (1) изучение физической причины стабилизации АФМ-С типа и (2) определение того, какое из рассмотрений, на основе локализованных или коллективизированных электронов, является наиболее подходящим для CaCrO_3 .

3.4.1 Детали расчетов

В настоящей работе была использована кристаллическая структура, соответствующая температуре $T=3.5$ К, и магнитное упорядочение (АФМ С типа), полученные в работе Комарека и соавторов [183]. В данной структуре, кроме обычных GdFeO_3 искажений, при температуре T_N появляются дополнительные деформации CrO_6 октаэдров (сжатие октаэдров вдоль оси c), которые, однако, не сопровождаются образованием каких-либо сверхструктур или отклонением от Pbnm симметрии.

Основная часть расчетов (как в приближении LSDA, так и в LSDA+U) были выполнены в рамках метода LMTO [12]. Следующие состояния были включены в базис волновых функций: $\text{Cr}(4s,4p,3d)$, $\text{O}(2s,2p,3d)$ и $\text{Ca}(4s,4p,3d)$. В качестве обменно-корреляционного функционала было использовано выражение, предложенное фон Бартом и Хедином [23]. Значения энергии одноузельного кулоновского взаимодействия $U=3$ эВ и внутриатомного хундовского обменного параметра $J_H=0.87$ эВ, использованные в LSDA+U расчете, были вычислены в работе [120] в рамках того же самого метода (LMTO). Для интегрирования по зоне Бриллюэна в процессе самосогласования применялся метод тетраэдров [60], и использовалась сетка, состоящая из 144 k -точек в ее неприводимой части. Обменные константы рассчитывались для модели Гейзенберга, записанной в виде (2.7).

Для проверки в приближениях LDA и LSDA также проводились расчеты методом LAPW. При этом использовались следующие параметры: величина $R_{MT}K_{max} = 7$ (см.

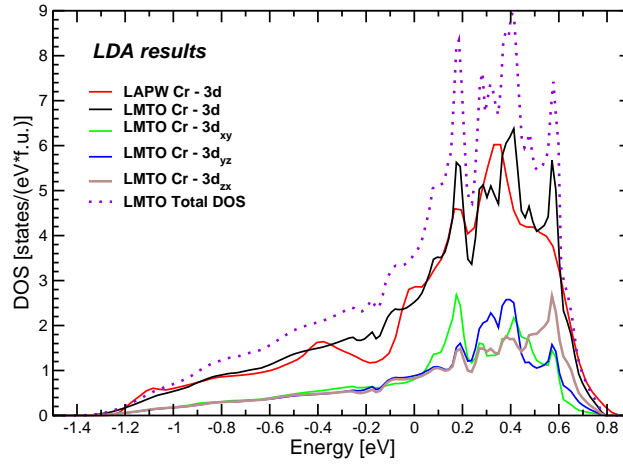


Рис. 3.20. Полные и парциальные ($\text{Cr}-3d$) плотности состояний, полученные методами LMTO и LAPW. Оси локальной системы координат направлены на ионы кислорода. Уровень Ферми находится в нуле.

§ 2.2), $R_{Ca} = 2.21$ а.е., $R_{Cr} = 1.88$ а.е., $R_O = 1.67$ а.е., интегрирование проводилось по сетке, состоящей из 800 k -точек в полной зоне Бриллюэна.

3.4.2 Расщепление кристаллическим полем $3d$ -оболочки Cr

Перед детальным исследованием обменных взаимодействий, возможного орбитального упорядочения, а также кулоновских электронных корреляций выполним оценку расщепления $3d$ -оболочки иона Cr за счет кристаллического поля лигандов. Приближение LDA является для такого расчета наиболее подходящим, так как в данном подходе учитываются как маделунговские потенциалы решетки, так и кинетическая часть и эффекты, связанные с ковалентностью, но пренебрегают электронными корреляциями.

Для вычисления расщепления кристаллическим полем, использовалась процедура проектирования на подпространство функций Ванье, описанная в § 1.4. Проектирование проводилось на полный набор из пяти Ванье орбиталей d симметрии.

Диагонализация одноузельного гамильтониана, полученного в ходе процедуры проектирования, показывает, что вырождение в t_{2g} подоболочке полностью снимается: самый нижний уровень находится на расстоянии в 26 мэВ от среднего, который в свою очередь ниже верхнего уровня на 14 мэВ. Это согласуется с локальными искаже-

ниями CrO_6 октаэдров: в результате небольшого сжатия вдоль оси c (локальная ось z) xy орбиталь отщепляется и уходит вниз по энергии, в то время как расщепление между оставшимися орбиталями несколько меньше. Соответствующие парциальные плотности состояний представлены на Рисунке 3.20. e_g -подуровни лежат значительно выше (на ~ 2.7 эВ), чем xy орбиталь, обладающая наименьшей энергией.

Полная плотность состояний на уровне Ферми $N(0)$ составляет 3.6 состояния/(эВ ф.е.), а значит данная система удовлетворяет критерию Стонера $N(0)I > 1$,⁴ и в ней можно ожидать появления магнитного упорядочения в области низких температур, что соответствует экспериментальным данным [183].

Важно отметить, что кривые плотностей состояний, полученные в методе LMTO, хорошо согласуются с результатами расчетов полнопотенциальным методом LAPW (см. Рисунок 3.20), что гарантирует возможность использования данного метода в дальнейших LSDA и LSDA+U расчетах.

3.4.3 Магнитные свойства системы с точки зрения зонного магнетизма

В приближении LSDA соединение CaCrO_3 оказывается металлом. Соответствующие плотности состояний показаны на Рисунке 3.21. Интересной особенностью электронной структуры CaCrO_3 в этом приближении является тот факт, что данная система оказывается полуметаллической (half-metal), в том смысле, что в одной из спиновых подзон имеется щель на уровне Ферми. Расщепление между подзонами разного спина составляет ~ 1 эВ.

В данной работе проводились расчеты следующих магнитных состояний: ферромагнетик (ФМ), антиферромагнетик А типа (АФМ-А - спины в плоскости ab ферромагнитно упорядочены, а обменное взаимодействие вдоль оси c антиферромагнитно), антиферромагнетик С типа (определение см. выше) и антиферромагнетик типа G (все ближайшие соседи антиферромагнитны). АФМ-С типа имеет наименьшую полную энергию, что полностью согласуется с имеющимися экспериментальными данными [183]. Спиновый момент ионов Cr в данной магнитной конфигурации составляет $1.52 \mu_B$.

АФМ-С типа стабилизируется в приближении LSDA за счет сильного обменного взаимодействия вдоль диагоналей в плоскостях ac и bc . Параметры обменного взаимо-

⁴ В первом приближении можно принять параметр Стонера I равным константе внутриатомного хундовского взаимодействия $J_H = 0.87$ эВ.

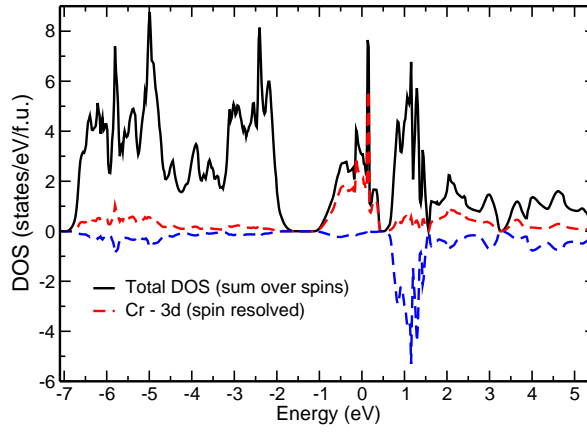


Рис. 3.21. Полные и парциальные (Cr-3d) плотности состояний, полученные в LSDA расчете с магнитным упорядочением АФМ-С типа. Плотности состояний Cr показаны для двух проекций спина: верхняя (нижняя) часть рисунка соответствует спину вверх (вниз). Полная плотность состояний представлена в виде суммы по двум проекциям спина. Энергия Ферми находится в нуле.

действия для модели Гейзенберга вычислялись из полных энергий различных магнитных конфигураций. Все обменные константы оказались антиферромагнитными: $J_{ab} = 80$ К (в плоскости ab), $J_c = 60$ К (вдоль оси c) и $J_d = 33$ К,⁵ где J_d описывает обменное взаимодействие со вторыми ближайшими соседями вдоль диагоналей в плоскостях ab , ac и bc ⁶, см. рисунок 3.19. Полная энергия АФМ-С типа ниже, чем у полностью антиферромагнитного решения (АФМ-G типа), благодаря сильному диагональному обменному взаимодействию J_d (четыре J_d против одного J_c). Ферромагнитные цепочки в АФМ-С типа направлены вдоль оси c , так как обменное взаимодействие (антиферромагнитное) с ближайшими соседями максимально вдоль направления c .

⁵ В ферромагнитной конфигурации магнитный момент на ионе Cr на $\sim 0.2 \mu_B$ больше, чем практически одинаковые магнитные моменты у всех АФМ решениях. При вычислении полной энергии ферромагнитной конфигурации в приближении LSDA была использована процедура фиксирования величины локального магнитного момента на узле Cr (fix-spin-moment), которая была выбрана равной локальному моменту в случае АФМ упорядочения типа С.

⁶ Для того, чтобы оценить величину диагонального обменного интеграла в плоскости ab была вычислена полная энергия дополнительной магнитной конфигурации - АФМ типа А, где ферромагнитные плоскости bc антиферромагнитно упорядочены вдоль направления a . Данный метод также применялся при исследовании магнитных свойств LaOFeAs [189].

Большая величина диагонального обменного взаимодействия в перовскитах достаточно необычна, так как при этом участвуют два иона кислорода. Однако, данная система не является уникальной в этом смысле. Подобный эффект наблюдается также и в браунмиллерите $A_2MnGaO_{5+\delta}$, где A - это ион Sr или Ca [190], хотя причина сильного диагонального взаимодействия в $A_2MnGaO_{5+\delta}$ связана с особенностью кристаллической структуры.

Вычисления параметров обменного взаимодействия также проводились и в рамках метода LAPW. Полученные величины $J_{ab} = 70$ К (в плоскости ab), $J_c = 60$ К (вдоль оси c) и $J_d = 40$ К хорошо согласуются с результатами расчетов, выполненных с помощью метода ЛМТО.

3.4.4 Учет корреляционных эффектов и орбитальное упорядочение

Рассмотрим влияние одноузельных кулоновских корреляций на магнитные и электронные свойства $CaCrO_3$ в рамках приближения LSDA+U [31]. Полученные в ходе расчета плотности электронных состояний для экспериментально наблюдаемого АФМ-С типа представлены на Рисунке 3.22 и 3.23.

Можно видеть, что включение U поправки в методе LSDA+U приводит к тому, что заполненные и пустые $3d$ -состояния Cr отодвигаются от уровня Ферми. Однако при этом они попадают в область энергий, где находятся $2p$ -зоны кислорода, и начинают сильно с ними гибридизовываться (сравните вклады $3d$ -состояний Cr в полную плотность состояний в LSDA, Рисунок 3.21, и LSDA+U расчетах, Рисунок 3.23). В результате хаббардовская поправка действует не на чистые, атомные хорошо локализованные $3d$ -состояния, а на $3d$ -состояния, смешанные с $O-2p$ орбиталями, что приводит к тому, что центр тяжести нижней хаббардовской подзоны соответствует энергиям гораздо меньшим, чем $U/2$. Таким образом, основной эффект от одноузельных кулоновских корреляций состоит в смешивании Cr- $3d$ и O- $2p$ состояний и формировании щели или псевдощели.

Важная особенность системы $CaCrO_3$ состоит в том, что результаты LSDA+U расчетов чувствительны к наличию операций симметрии, которые используются при интегрировании зонного спектра по зоне Бриллюэна, а также при симметризации волновых функций и зарядовой плотности. Здесь и далее по тексту под “неограниченным по симметрии” будет пониматься расчет, при проведении которого не использовались

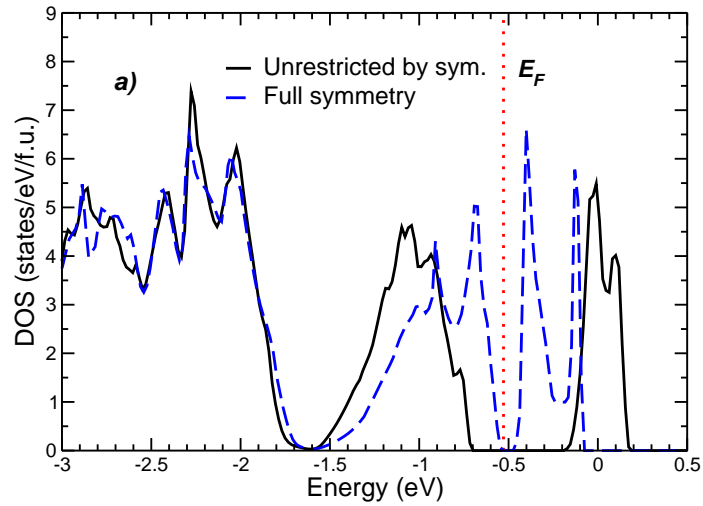


Рис. 3.22. Результаты LSDA+U расчета для АФМ-С типа. Сравнение полных плотностей состояний, полученных с использованием полного набора операций симметрии группы $Pbnm$ (“ограниченный по симметрии” расчет, голубой пунктир) и расчета, в котором операции симметрии не использовались (“неограниченный по симметрии”) при интегрировании по зоне Бриллюэна и симметризации зарядовой плотности (черная сплошная линия). При построении использовалась абсолютная шкала энергии, уровень Ферми на которой изображен линией, состоящей из точек.

никакие операции симметрии, а под “ограниченным по симметрии” - расчет с использованием всех операций симметрий экспериментальной кристаллической решетки.

Если использовать экспериментальные положения атомов, но разрешить зарядовой плотности иметь более низкую симметрию (чем симметрия решетки), то в зонном спектре CaCrO_3 открывается щель ~ 0.5 эВ (неограниченное по симметрии решение, см. Рисунок 3.22). Данное решение является стабильным и не зависит от выбора радиусов атомных сфер или базиса волновых функций. Щель не исчезает при уменьшении параметра U до $U=1.8$ эВ. Кроме того, полная энергия неограниченного по симметрии решения на 93 мэВ/ф.е. ниже энергии ограниченного по симметрии решения при тех же значениях параметров расчета. Анализ результатов расчетов для различных магнитных конфигураций показывает, что упорядочение АФМ-С типа имеет наименьшую полную энергию. Это связано со значительной сдвижкой верхней части валентной зоны в сторону меньших энергии (см. Рисунок 3.22; причина появления данной сдвижки

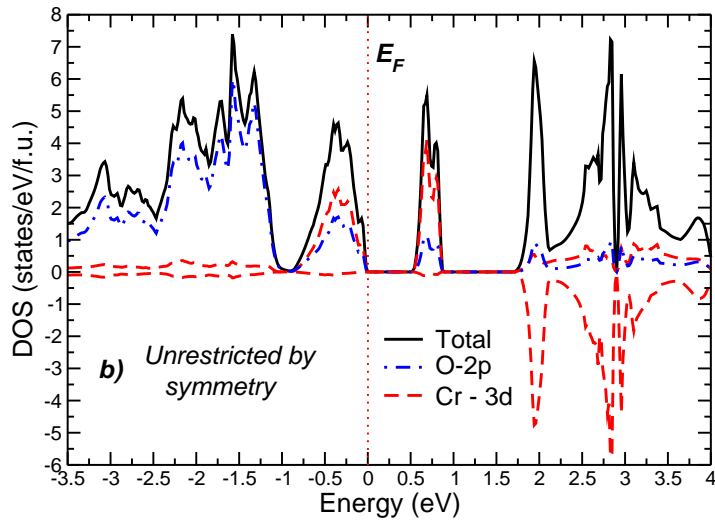


Рис. 3.23. Результаты LSDA+U расчета для АФМ-С типа. Полная (сплошная линия) и парциальные (пунктир и линия, состоящая из точек) плотности состояний в расчете без использования симметрии (“неограниченного по симметрии”). Верхняя (нижняя) часть рисунка соответствует $3d$ –состояниям Cr со спином вверх (вниз). Полные и парциальные $O-2p$ плотности состояний отсуммированы по спину. Энергия Ферми находится в нуле.

будет обсуждаться ниже).

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее важным среди различных операций симметрии оказывается наличие или отсутствие в расчете плоскости отражения перпендикулярно оси c . Если данная операция симметрии не используется в расчете, то зарядовая плотность, получаемая входе решения уравнений теории функционала плотности, оказывается асимметричной и в системе наблюдается орбитальное упорядочение, представленное на Рисунке 3.24. Подобный эффект был также обнаружен в системе $KCuF_3$, где даже в расчете с использованием кубической структуры (т.е. не учитывая ян-теллеровских искажений) наблюдается орбитальное упорядочение, симметрия которого ниже симметрии кристаллической решетки [191]. В случае, когда сверхобменное взаимодействие [2] стабилизирует определенный тип орбитального упорядочения, которое понижает симметрию системы, можно выполнить релаксацию кристаллической решетки (как это было сделано, например, в § 4.1.2) в ходе которой симметрия решетки может быть понижена. Однако искажения решетки за счет появле-

ния орбитального упорядочения в t_{2g} подоболочке должны быть намного меньше, чем в случае e_g -орбиталей в KCuF_3 .

Ион Cr^{4+} имеет два электрона на $3d$ -оболочке. В неограниченном по симметрии решении с орбитальным упорядочением один из электронов локализуется на орбитали, имеющей в основном xy симметрию (см. Рисунок 3.24а), а другой на чередующихся вдоль оси c и в плоскости ab $xz + yz/xz - yz$ орбиталях (Рисунок 3.24b). Подобное орбитальное упорядочение сильно влияет на электронные и магнитные свойства CaCrO_3 . Как было показано в § 2.1, исходя из правил Гуденафа – Канамори – Андерсона [3], антиферро-орбитальное упорядочение вдоль оси c должно приводить к слабому ферромагнитному взаимодействию $J \sim t^2 J_H / U(U - J_H)$. Наоборот, в плоскости ab наблюдается (1) ферро-орбитальное упорядочение xy орбиталей, которое согласно правилам Гуденафа – Канамори – Андерсона дает сильное антиферромагнитное взаимодействие $J \sim t^2 / U$. Кроме того, (2) так как единственным возможным вариантом перескоков между $xz + yz$ и $xz - yz$ орбиталями на соседних узлах Cr в плоскости ab являются перескоки через орбиталь $O-p_z$, то подобное орбитальное упорядочение приводит также и к антиферромагнитному упорядочению в данной плоскости. Соответствующее обменное взаимодействие $J_{yz+xz/yz-xz}$, однако, должно быть меньше, чем $J_{xy/xy}$, так как орбитали $yz \pm xz$ направлены под углом в 45° к связи Cr-O .

Расчет констант обменного взаимодействия J в настоящей работе был выполнен с помощью метода функций Грина, подробное описание которого представлено в § 1.3. В случае неограниченного по симметрии решения и антиферромагнитного упорядочения типа С параметр обменного взаимодействия вдоль оси c является ферромагнитным $J_c = -21.7$ К, в то время как в плоскости ab он в два раза больше по абсолютной величине и оказывается антиферромагнитным $J_{ab} = 40.8$ К. Обменное взаимодействие вдоль диагоналей в плоскостях ac/bc : $J_d = 12$ К. Так как J_c является ферромагнитным, то в приближении LSDA+U по сравнению с подходом LSDA диагональное обменное взаимодействие не фрустрирует систему: все обменные интегралы способствуют стабилизации одного и того же магнитного упорядочения в основном состоянии (АФМ типа С).

Как отмечалось в § 1.3, одним из достоинств метода функций Грина является возможность расчета парциальных вкладов в обменное взаимодействие от различных орбиталей. Для этого в случае CaCrO_3 необходимо перейти в локальную систему ко-

ординат. В настоящей работе локальная система координат была выбрана путем диагонализации матрицы заселенности, получаемой в LSDA+U расчете. В соответствии с качественным анализом орбитального упорядочения на основе правил Гуденафа – Канамори – Андерсона наибольший вклад в обменное взаимодействие в плоскости ab дает перекрытие между xy орбиталями на соседних узлах ($J_{xy}^{ab} = 43$ К), а также между $yz + zx$ -орбиталью на одном узле и $yz - zx$ орбиталью на другом ($J_{yz\pm zx/yz\mp zx}^{ab} = 26$ К).

Кроме того, имеют место ферромагнитные вклады от перескоков между двумя наполовину заполненными t_{2g} и пустыми t_{2g} - и e_g -орбиталями через $2p$ -орбитали кислорода. Эти вклады оказываются достаточно большими из-за значительной $p - d$ гибридизации, типичной для систем с малой или отрицательной энергией зарядового переноса, и благодаря искажениям кристаллической решетки $GdFeO_3$ типа, которое уменьшает угол Cr-O-Cr в плоскости ab до $\sim 158^\circ$. В направлении оси c наибольший вклад в обменное взаимодействие происходит от перекрытия между наполовину заполненной и пустой орбиталями на различных узлах $J_{yz\pm zx/yz\mp zx}^c = -21$ К.

Основное состояние решения с полным набором операций симметрии группы $Pbnm$ (ограниченное по симметрии решение) соответствует изолятору с малой величиной щели 0.05 эВ (плотность состояний представлена синим цветом на Рисунке 3.22). Однако данный результат неустойчив относительно изменения внутренних параметров (замена $O-2s$ на $O-3s$ состояний в базисе волновых функций, либо небольшое изменение величины параметра U), которое приводит к закрытию щели и стабилизации металлического решения. В случае же неограниченного по симметрии решения результат качественно не меняется при подобных вариациях параметров расчета (плотность состояний представлена черным цветом на Рисунке 3.22). Вероятно, это связано с модуляцией эффективных t_{dd} параметров перескока вдоль оси c за счет орбитального упорядочения. Действительно, щель образуется между зонами соответствующими Cr- $3d$ состояниям *одного и того же* спина (см. Рисунок 3.23), и ее изменение не может быть связано, например, с магнитным расщеплением.

Кристаллическое поле, создаваемое близлежащими ионами кислорода, также не отличается. Различия наблюдаются в том, какие орбитали являются заполненными. Упорядочение $yz + xz/yz - xz$ орбиталей, которое наблюдается в неограниченном по симметрии решении делает возможными процессы перескока между d орбиталями вдоль оси c через $2p_x$ и $2p_y$ - орбитали кислорода в случае АФМ типа С: ненулевыми являются

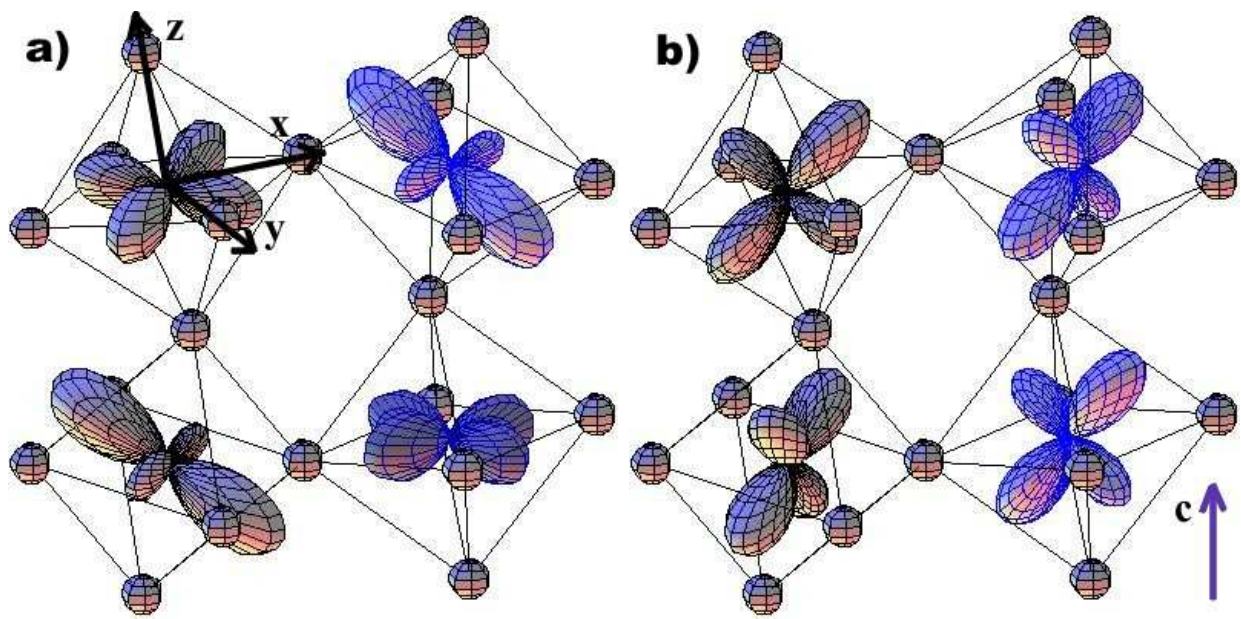


Рис. 3.24. Орбитальная структура (т.е. орбитали, на которых локализуются два электрона иона Cr^{4+}), полученная в неограниченном по симметрии решении в приближении LSDA+U в случае АФМ типа С. Один из электронов находится на орбитали, имеющей в основном xy характер (а), в то время как другой на чередующихся $xz+yz/xz-yz$ орбиталях (б). Локальная система координат, в соответствии с которой проведена классификация $3d$ -состояний, указана на рисунке. Ионы кислорода показаны в виде сфер.

$(yz+xz)/(yz+xz)$ и $(yz-xz)/(yz-xz)$ перескоки из наполовину заполненных в пустые состояния с одним и тем же спином. Наоборот, в случае упорядочения yz/yz орбиталей (наблюдаемом в ограниченном по симметрии решении) подобные переходы $yz \leftrightarrow xz$ запрещены. Таким образом, существование ненулевых интегралов перескока между наполовину заполненными и пустыми состояниями $\text{Cr}-3d$ вдоль оси c в неограниченном по симметрии решении приводит к открытию (увеличению) щели и к дополнительному понижению полной энергии данного решения⁷.

В данном параграфе было показано, что как приближение LSDA, так и подход LSDA+U в равной степени применимы для объяснения экспериментально наблюдае-

⁷ Необходимо отметить, что рассмотренный механизм открытия (увеличения) зонной щели фактически представляет собой не что иное, как второе правило Гуденафа – Канамори – Андерсона, поясняющее каким образом перекрытие между наполовину заполненной и пустой орбиталями энергетически приводит к ферромагнетизму[3].

мого антиферромагнетизма C типа в системе CaCrO_3 . Данные методы могут рассматриваться как предельные случаи. Приближение $LSDA$, как правило, является более подходящим для материалов с зонным (стонеровским) типом магнетизма, в то время как $LSDA+U$ широко используется для описания систем на основе локализованных электронов. Было обнаружено, что стабилизация АФМ типа C в системе CaCrO_3 в приближении $LSDA$ вызвана сильным обменным взаимодействием J_d вдоль диагоналей в плоскостях ac и bc , а в случае $LSDA+U$ она связана с антиферро-орбитальным упорядочением в направлении оси c .

В литературе ведется дискуссия о том, какой из методов $LSDA$ или $LSDA+U$ является более подходящим для описания электронных и магнитных свойств другого оксида на основе иона Cr^{4+} - системы CrO_2 [120, 184], и насколько важен учет кулоновских корреляций в данном случае. Однозначного ответа до сих пор не получено. Сравнивая результаты, полученные в данной работе, со случаем системы CrO_2 , можно говорить о том, что применение метода $LSDA+U$ для системы CaCrO_3 более обосновано, чем для соединения CrO_2 . Это связано с тем, что ширина t_{2g} зоны в CaCrO_3 ($W_{t_{2g}} \sim 2$ эВ), несколько меньше, чем в CrO_2 ($W_{t_{2g}} \sim 2.4$ эВ), так как в последнем случае $3d$ -орбитали Cr могут перекрываться напрямую в структуре типа рутила, в то время как в перовскитах перекрытие возможно только через $2p$ -орбитали кислорода. Однако параметр $U - J_H$, который, как правило, сравнивают с шириной зоны [192] также составляет порядка 2.1 эВ.

Таким образом, соединение CaCrO_3 можно отнести к системам с промежуточной силой электронных кулоновских корреляций, лежащей вблизи границы перехода металл-изолятор. Учет динамических кулоновских корреляций (например, в рамках метода $LDA+DMFT$) приведет не только к формированию верхней и нижней хаббардовских зон, но и к появлению узкого квазичастичного пика вблизи уровня Ферми [18]. Существование подобных квазичастиц, имеющих нетривиальную частотную зависимость, наблюдается в оптических измерениях [183]. Применение метода $LDA+DMFT$ для изоэлектронного и изоструктурного аналога CaCrO_3 , системы BaCrO_3 действительно показало, что такие квазичастицы наблюдаются вблизи E_F [193]. Более того, с помощью подхода $LDA+DMFT$ было показано, что ян-теллеровские искажения, понижающие симметрию решетки и вызывающие орбитальное упорядочение подобное тому, что было получено в рамках $LDA+U$ расчетов, энергетически выгодны и могут

наблюдаться в хроматах со структурой перовскита ($ACrO_3$) [193].

В настоящий момент на основе расчетов, проводимых в рамках теории среднего поля с использованием формализма теории функционала плотности, не представляется возможным однозначно определить какая из двух физических картин: зонный магнетик или же система с локализованными электронами и орбитальным упорядочением, является более подходящей в случае соединения $CaCrO_3$. Данная система находится в переходной области между локализованным и коллективизированным типом носителей, представляется важным и интересным для дальнейшего исследования как с помощью теоретических методов, так и используя, например, методы рентгеновской спектроскопии.

Все расчеты электронных и магнитных свойств $CaCrO_3$ были выполнены автором лично.

Результаты расчетов электронных и магнитных свойств соединения $CaCrO_3$ были опубликованы в двух статьях в журналах *Physical Review B* и *Physical Review Letters*[121, 183].

Влияние спинового и орбитального упорядочений на симметрию кристаллической решетки

4.1 Теоретическое предсказание ян-теллеровских искажений и орбитального упорядочения в $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$

Система $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Cl},\text{Br})_4$ известна благодаря необычным магнитным свойствам. Cs_2CuBr_4 - это единственный на сегодняшний день антиферромагнетик на треугольной решетке, в котором наблюдаются плато в кривой намагниченности, связанные с квантовыми эффектами [194]. С другой стороны, в соединении Cs_2CuCl_4 была обнаружена бозе-эйнштейновская конденсация магнонов [195]. Таким образом, исследование промежуточной по составу системы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ может не только пролить свет на магнитные свойства обоих соединений, но и привести к открытию новых физических эффектов.

Кристаллы с промежуточным составом $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ были синтезированы при температуре 50 °С и имеют орторомбическую структуру. Однако для $1 < x < 2$ при комнатной температуре наблюдается появление новой тетрагональной фазы [196].

С точки зрения кристаллической структуры образцы с тетрагональной симметрией состоят из CuCl_2 слоев, упорядоченных вдоль оси c . В промежутках между слоями располагаются атомы Cs и Br, как показано на Рисунке 4.1. Важно отметить, что ионы Cu в одном из слоев расположены над/под пустотами между плакетками CuCl_4 в другом слое. Ион Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию d^9 , а значит является ян-теллеровски активным. В работе [196] были исследованы локальные искажения CuCl_4Br_2 октаэдров и было показано, что они имеют две коротких Cu-Br и четыре длинных Cu-Cl связи. Подобный тип искажений со сжатыми октаэдрами достаточно необычен для ян-теллеровского иона Cu^{2+} в случае плотной упаковки, и авторы работы [196] упоминают, что реальная кристаллическая структура может быть скрыта мультидоменной структурой образца.

Существует множество изоляторных систем, где лигандный октаэдр, окружающий ян-теллеровский активный ион переходного металла, является вытянутым: KCrF_4 [198, 199], Cs_2AgF_4 [200, 201], K_2CuF_4 [147, 202], и многие другие, в то время как в настоящий

момент известно всего несколько систем, имеющих противоположный тип искажений локального окружения. В общем случае существуют несколько механизмов, стабилизирующих кристаллическую структуру с вытянутыми вдоль одного из направлений октаэдрами. Во-первых, именно такой тип искажения обеспечивает наибольший выигрыш в магнитной энергии благодаря более эффективному обменно-взаимодействию в плоскости за счет прыжков между наполовину заполненными $x^2 - y^2$ орбиталями переходного металла и p -орбиталями лиганда в случае электронной конфигурации d^9 . Во-вторых, это связано с особенностью упругих взаимодействий. Можно показать, что полная энергия удлинённого октаэдра меньше, чем сжатого, если в выражении для упругой энергии учитывать члены более высокого порядка, чем квадратичные [123, 125]. В-третьих, удлинённые октаэдры более выгодны с точки зрения эффекта псевдо-янтеллера, связанного с примешиванием высоколежащих (s и p) состояний к $3d$ -орбиталям переходного металла [124].

В настоящей работе используя первопринципные расчеты зонной структуры было обнаружено, что кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ ($x = 2$), которая соответствует наименьшей полной энергии, действительно описывается вытянутыми, а не сжатыми

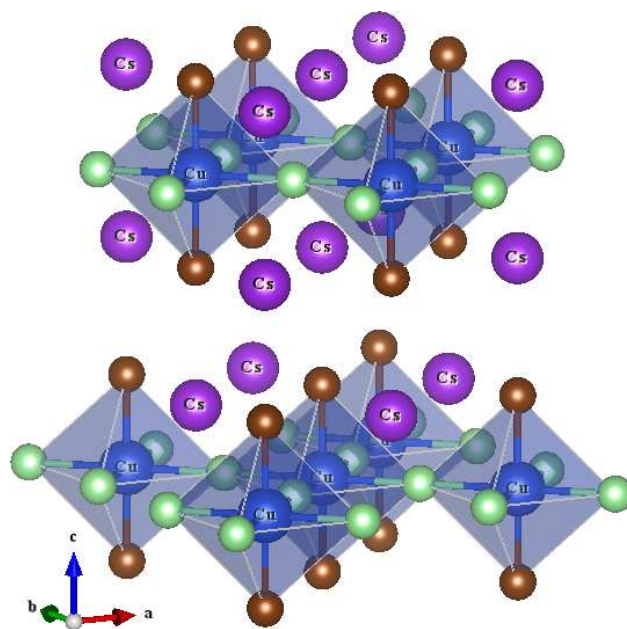


Рис. 4.1. Кристаллическая структура тетрагональной фазы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$. Голубые сферы - ионы Cu, светло-зеленые, коричневые и фиолетовые - ионы Cl, Br и Cs соответственно. Из работы [196] следует, что CuCl_4Br_2 октаэдры сжаты вдоль оси c . Построение кристаллической структуры выполнено с помощью программы VESTA [197].

октаэдрами CuCl_4Br_2 . Это противоречит экспериментальной кристаллической структуре, расшифрованной в работе [196], но согласуется с общей тенденцией, наблюдаемой для многих ян-теллеровских систем: стабилизацией структуры с вытянутыми, а не сжатыми октаэдрами. Более детальный и аккуратный анализ кристаллической решетки необходим для того, чтобы подтвердить (или опровергнуть) предсказанные в настоящей работе искажения локального окружения иона Cu^{2+} .

4.1.1 Детали расчетов

В данной работе был использован метод псевдопотенциала, реализованный в комплексе программ PW-SCF [14]. Для расчета применялись ультрамягкие псевдопотенциалы и вариант обменно-корреляционного функционала, предложенный Пердью, Бурке и Эрнцерхофом (PBE) [25]. Все результаты, приведенные в данном параграфе, были получены именно для данного вида обменно-корреляционного потенциала. Однако, для проверки были также выполнены расчеты, в которых обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном Пердью и Вангом (PW) [24]. Их результаты качественно согласуются с тем, что было получено для функционала PBE. Нелинейная поправка к основным состояниям была учтена для псевдопотенциалов Cu, Cs и Cl.

Учет одноузельного кулоновского взаимодействия для атомов Cu был проведен в рамках приближения GGA+U [27]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного обменного интеграла были выбраны равными $U = 7.0$ и $J_H = 0.9$ эВ соответственно [36, 37, 191].

Энергии отсечки для зарядовой плотности и кинетической энергии составили 40 и 200 ридбергов соответственно. Сетка из 144 k -точек ($6 \times 6 \times 4$) в полной зоне Бриллюэна для элементарной ячейки, состоящей из 4 формульных единиц, была использована в процессе самосогласования. Интегрирование по зоне Бриллюэна для экспериментальной структуры (результаты, представленные в Таблице 4.1) проводилось методом тетраэдров, а при оптимизации решетки путем размытия зон с гауссианом, полуширина которого была равна 1 мэВ. Оптимизация кристаллической структуры проводилась до тех пор, пока все компоненты сил, действующие на атомы, не становились менее 2 милиридберга на атомную единицу. Никакие операции симметрии не применялись в процессе самосогласования.

При расчетах в качестве затравочной использовалась экспериментальная кристал-

Таблица 4.1. Полные энергии (в мэВ/формульную единицу для различных магнитных конфигураций для экспериментальной кристаллической структуры [196]. Энергия ферромагнитной конфигурации выбрана в качестве точки отсчета (нулевой энергии).

	Полная энергия, мэВ
ФМ	0
АФМ-А	3.7
АФМ-С	2.9
НМ	8.8

лическая структура для $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2.2}\text{Br}_{1.8}$. [196] Для того, чтобы допустить простейшие типы орбитального упорядочения и ян-теллеровских искажений расчеты проводились в сверхячейке $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$.

4.1.2 Орбитальное упорядочение и кристаллическая структура

Хорошо известно, что полная энергия зависит от типа магнитного упорядочения, который может влиять на искажения кристаллической решетки стабилизируя различные варианты орбитального упорядочения [2]. Поэтому при изучении различных возможных искажений кристаллической решетки важно одновременно проводить анализ обменных взаимодействий и орбитальной структуры.

В настоящей работе были рассчитаны полные энергии следующих магнитных упорядочений: немагнитного (НМ), ферромагнитного (ФМ), антиферромагнетиков А типа (АФМ-А), когда все магнитные ионы в плоскости ab — упорядочены ферромагнитно, тогда как взаимодействие между плоскостями антиферромагнитно, и С типа (АФМ-С), когда ближайшие ионы Cu в плоскости ab антиферромагнитно упорядочены, а ближайшие соседи вдоль оси c связаны ферромагнитно.

Наименьшей энергией в тетрагональной экспериментальной кристаллической структуре [196] оказалась ферромагнитная конфигурация (см. Таблицу 4.1). Анализ матриц заселенности показывает, что единственная дырка на $3d$ —оболочке иона Cu^{2+} локализуется на $3z^2 - r^2$ —орбитали в ферромагнитной конфигурации. Подобное орбитальное заполнение очевидно является результатом локального сжатия CuCl_4Br_2 октаэдров в тетрагональной структуре, предложенной в работе [196].

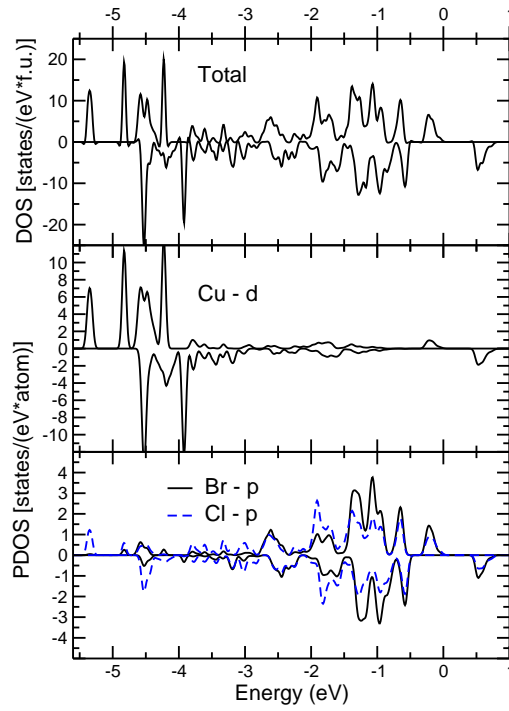


Рис. 4.2. Полные и парциальные плотности состояний для ферромагнитной конфигурации в оптимизированной кристаллической структуре с чередующимися длинной и короткой Cu-Cl связями в плоскости ab . Положительные (отрицательные) значения соответствуют состояниям со спином вверх (вниз). Уровень Ферми расположен в нуле по шкале энергии.

Основное состояние системы - металл для любого из рассмотренных магнитных упорядочений. Это противоречит экспериментальному факту, что обе нелегированных системы Cs_2CuCl_4 и Cs_2CuBr_4 являются моновалентными диэлектриками [203, 204], (результаты GGA+U расчетов можно найти в работе [205]) а образцы с промежуточным составом, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2.4}\text{Br}_{1.6}$, не демонстрируют металлического блеска [196].

Сжатие октаэдров вдоль оси c делает невыгодным орбитальное упорядочение типа $x^2 - z^2/y^2 - z^2$, наблюдаемое в соединениях KCuF_3 [27] и K_2CuF_4 [11, 202], где ион Cu^{2+} также имеет одну дырку на e_g подзонах. Для того, чтобы дать возможность системе реализовать подобный тип орбитального упорядочения, а затем сравнить полные энергии, соответствующие различным магнитным конфигурациям, кристаллическая решетка $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ была тетрагонально искажена (вытянутые октаэдры) в плоскости ab . Объем элементарной ячейки при этом не изменялся. Затем проводилась процедура оптимизации атомных позиций всех ионов с условием, что полный объем элементарной

ячейки не меняется. Кроме того, была проведена и оптимизация кристаллической решетки без искажений CuCl_4Br_2 октаэдров в плоскости ab , так как экспериментальная структура может и не обладать наименьшей полной энергией в выбранном приближении (GGA+U). В результате было получено два типа кристаллических структур, для одного и того же магнитного упорядочения (оптимизированная экспериментальная решетка с тетрагонально сжатыми октаэдрами и оптимизированная структура, искаженная в плоскости ab). Результаты расчетов собраны в Таблице 4.2, где первая, вторая и третья строчки относятся к отрелаксированной экспериментальной [196] (четыре одинаковых связи Cu-Cl), а четвертая и пятая строчки соответствуют оптимизированной структуре с удлинненными в плоскости ab октаэдрами.

Наименьшей полной энергией обладают ферромагнитная и антиферромагнитная конфигурация типа А с сильно искаженными CuCl_4 плакетками в плоскости ab , как это показано на Рисунке 4.3. Разница по энергии между данными двумя решениями достаточно мала и может зависеть от деталей расчета (выбор псевдопотенциала, псевдо-остовных состояний, способа интегрирования при вычислении положения уровня Ферми т.д.), но оба они лежат намного ниже по энергии (~ 558 мэВ), чем наимизшее по энергии состояние (ферромагнетик) для экспериментальной структуры. Более того из данных, представленных в Таблице 4.2, следует, что только половина данной разницы может быть компенсирована релаксацией атомов, которая не меняет локальной симметрии иона Cu^{2+} (т.е. оставляет 4 одинаковых связи Cu-Cl в плоскости ab).

Вторая часть разницы в полной энергии связана с искажениями октаэдров CuCl_4Br_2 в плоскости ab , не меняющими среднего расстояния Cu-Cl, но создающего два типа Cu-Cl связей (длинные и короткие), которые упорядочены в шахматном порядке.

Искажения в плоскости ab сопровождаются некоторым удлинением октаэдров CuCl_4Br_2 вдоль оси c . Длина связи Cu-Br возрастает на ~ 0.1 Å, что компенсируется сжатием связей Cs-Br. Таким образом, вместо сжатия октаэдров вдоль оси c оптимизация кристаллической решетки стабилизирует решение с чередующимися длинными и короткими связями Cu-Cl в плоскости ab .

Подобный тип искажений приводит упорядочению $x^2 - z^2$ и $y^2 - z^2$ орбиталей, как в случае соединения KCuF_3 , см. Рисунок 4.3. Данное орбитальное упорядочение подразумевает перекрытие между наполовину заполненными и полностью заполненными орбиталями, а следовательно согласно правилам Гуденафа — Канамори — Андерсена [3]

Таблица 4.2. Расстояния, полные энергии на формульную единицу и полная намагниченность для различных магнитных конфигураций для оптимизированной кристаллической решетки. Энергия ферромагнитной конфигурации с двумя длинными и двумя короткими связями Cu-Cl, принятая за ноль, на 557.7 мэВ ниже полной энергии ферромагнитного решения в случае неоптимизированной кристаллической структуры.

	Расстояние Cu-Cl, Å	Расстояние Cu-Br, Å	Полная энергия, мэВ	Полная намагничен- ность, μ_B /ячейку
АФМ-С	2.64×4	2.44 × 2	280.6	0
ФМ	2.64×4	2.45 × 2	285.1	3.2
НМ	2.64×4	2.44 × 2	286.4	0
АФМ-А	3.02×2/2.25×2	2.55 × 2	-0.8	0
ФМ	3.02×2/2.25×2	2.55 × 2	0	4.0

к сильному ферромагнитному взаимодействию в плоскости ab . В результате понижается энергия ферромагнитного или антиферромагнитного упорядочения типа А, что полностью согласуется полными энергиями, представленными в Таблице 4.2.

Необходимо также отметить, что искажения в плоскости ab стабилизируют изоляторное основное состояние (зонная щель ~ 0.5 эВ) как в ферромагнитной, так и в антиферромагнитной конфигурации типа А. Наоборот, все расчеты как в первоначальной, экспериментальной, так и в оптимизированной, неискаженной в плоскости ab , структуре приводят к металлическому основному состоянию. Таким образом, для того, чтобы система была изоляторной необходимы соответствующие искажения кристаллической решетки, а не определенный тип магнитного упорядочения.

Для того, чтобы проверить насколько результаты зависят от величины параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U , были выполнены GGA+ U расчеты (включая оптимизацию кристаллической решетки) с $U=5$ эВ и $J_H=0.9$ эВ. Наинизшим по энергии оказалось антиферромагнитное решение типа А ($E_{-A}=-0.8$ мэВ), ферромагнитная конфигурация несколько выше ($E=0$ мэВ), в то время как антиферромагнетик типа С и ферромагнетик с четырьмя одинаковыми длинами связей Cu-Cl имеют полные энергии 280.7 и 283.3 мэВ соответственно. Таким образом, видно, что полученные результаты практически не зависят от величины параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U . Основной эффект от использования приближения GGA+ U в данном

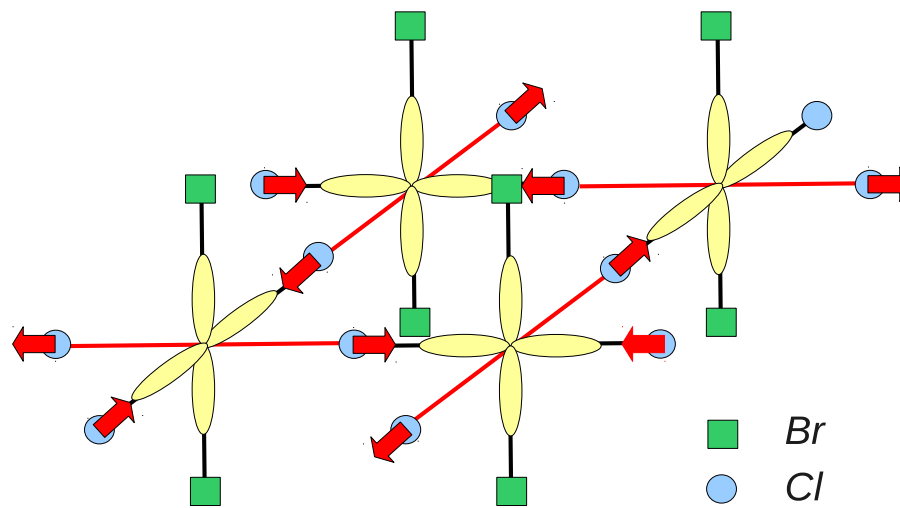


Рис. 4.3. Схематическое изображение, предлагаемой орторомбически искаженной кристаллической структуры, соответствующей минимуму полной энергии в Таблице 4.2 (когда все октаэдры CuCl_4Br_2 вытянуты в направлениях чередующихся в плоскости ab ; длинные связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ показаны красным), и орбитального упорядочения, ожидаемого для такого типа искажений (показана дырочная орбиталь иона Cu^{2+}).

случае состоит не в том, насколько высоко по энергии необходимо убрать $3d$ -состояния Cu с уровня Ферми (и сформировать хаббардовские зоны), а в том, чтобы кулоновский потенциал имел явную орбитальную зависимость, что в итоге привело к появлению орбитального упорядочения.

В завершении данного параграфа проведем анализ полных и частичных плотностей состояний, для оптимизированной искаженной в плоскости ab кристаллической структуры, соответствующей орбитально-упорядоченному состоянию, например, в ферромагнитной конфигурации (см. Рисунок 4.2). Благодаря существенному кулоновскому взаимодействию $3d$ -состояния Cu уходят с уровня Ферми и расположены в основном в диапазоне энергий от -5.5 эВ до -3 эВ. $\text{Br}-p$ и $\text{Cl}-p$ состояния находятся в области энергий от -3 эВ до 1 эВ. Важно отметить, что наибольший вклад в нижнюю часть зоны проводимости (также как и в верхнюю часть валентной зоны) дают состояния $\text{Cl}-p$ и $\text{Br}-p$: ~ 3.6 состояний/[эВ*формульную единицу], в то время как $\text{Cu}-d$ орбитали обеспечивают лишь 1.9 состояний/[эВ*формульную единицу] (остальные состояния ионов Cu , Cl и Br также вносят некоторый вклад в зону проводимости). Это означает, что дырка в данном соединении в действительности локализуется не на атомной орби-

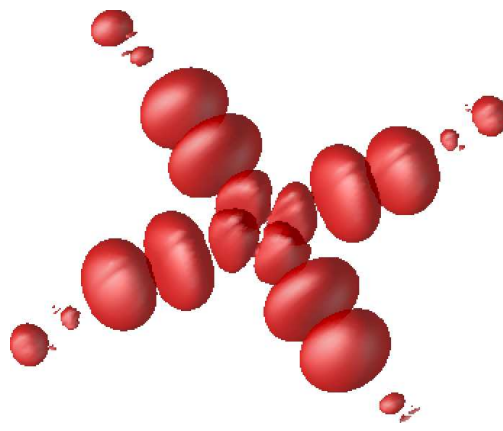


Рис. 4.4. Зарядовая плотность, соответствующая антисвязывающей орбитали $x^2 - y^2$ симметрии, центрированной на ионе Au с номинальной валентностью $3+$ в системе $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ [35]. Центральная часть соответствует вкладу Au- $5d$ $x^2 - y^2$ орбитали, в то время как периферийная область - σ комбинация Cl- p орбиталей ($p_\sigma = \frac{1}{\sqrt{4}}[p_{1x} - p_{2y} - p_{3x} + p_{4y}]$).

тали, имеющей $x^2 - y^2$ симметрию, а скорее на Ванье орбитали $x^2 - y^2$ симметрии, центрированной на узле Cu, но имеющей значительный вклад на соседних ионах Cl и Br. Подобный эффект также наблюдался в случае соединения $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$, [35].

На Рисунке 4.4 изображена зарядовая плотность, соответствующая функции Ванье, описывающей наполовину заполненную $x^2 - y^2$ орбиталь иона Au в соединении $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$. Видно, что большая часть зарядовой плотности расположена вовсе не на переходном металле, а на лигандах, что связано с высокой степенью окисления золота в данной системе (Au^{3+}). Исходя из графиков плотностей состояний, представленных на Рисунке 4.2, в случае $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ перераспределение зарядовой плотности между ионом переходного металла и лигандами очевидно менее драматично, но вклад от p состояний Cl и Br в итоговую функцию Ванье, на которой локализуется единственный неспаренный электрон является достаточно существенным. С другой стороны, значительная примесь Cl- p и Br- p состояний в зоне проводимости может быть причиной малой величины щели ~ 0.5 эВ в расчетах, представленных в данной работе. Можно ожидать, что данные состояния играют роль “балласта”, так что при использовании приближения $\text{LDA} + U_{WF}$, где U прилагается не только к d -части волновой функции, а ко всей Ванье орбитали щель будет больше.

Таким образом, в данном параграфе было показано, что соединение $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$, содержащее ян-теллеровски активный ион Cu^{2+} , не является примером системы со

сдавленными октаэдрами. Оптимизация кристаллической решетки показывает, что в противоположность имеющимся на настоящий момент экспериментальным данным октаэдры, окружающие ион переходного металла, вытянуты. При этом направление длинной оси в октаэдре чередуется переходя от октаэдра к октаэдру в плоскости ab , а данное соединение является еще одним примером, а не исключением из общего эмпирического правила, что ян-теллеровские октаэдры являются по большей части вытянутыми. Предсказанные искажения кристаллической решетки и орбитальное упорядочение, связанное с ними, приводят к сильному ферромагнитному взаимодействию в плоскости ab , межплоскостное обменное взаимодействие является слабым.

Все расчеты электронных и магнитных свойств системы $Cs_2CuCl_2Br_2$, а также оптимизация кристаллической решетки были проведены автором лично.

Результаты работы были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* [206], а также представлены в качестве доклада на на XXI международном симпозиуме по эффекту Яна-Теллера (г. Цукуба, Япония, август 2012 года).

4.2 Аномальные ян-теллеровские искажения в $NaMn_7O_{12}$

Двойные перовскиты на основе переходных металлов с общей формулой $A'A''B_4O_{12}$, в которых А позиции в первоначальной перовскитной структуре ABO_3 заполнены A' ионами (катионы с большим ионным радиусом $A' = La, Na, Ca, Bi$ и др.) и A'' ионами (ян-теллеровские ионы, такие как Mn^{3+}, Cu^{2+}), известны благодаря своим необычным физическим свойствам. В соединении $CaCu_3Ti_4O_{12}$ наблюдается гигантская диэлектрическая постоянная [207], в $LaCu_3Fe_4O_{12}$ было обнаружено нетривиальное зарядовое упорядочение [208], а $CaMn_7O_{12}$ является мультиферроиком с наибольшей на сегодняшний день магнитно-индуцированной электрической поляризацией [209], появление которой, вероятно, обусловлено также и несоизмеримыми модуляциями кристаллической структуры, вызванными постепенным поворотом единственной наполовину заполненной e_g орбитали иона Mn^{3+} [210]. Сегнетоэлектрические свойства другого двойного перовскита - $BiMn_7O_{12}$ также связаны с орбитальными степенями свободы, что подтверждается результатами исследования данной системы при различных режимах легирования [211].

Двойной перовскит $NaMn_3Mn_4O_{12}$ с упорядоченными ионами Na^+ и Mn^{4+} в А узлах первоначальной перовскитной решетки также обладает необычными свойствами. Ионы Mn, занимающие В узлы, имеют среднюю валентность $3.5+$. Авторы работы [212]

полагают, что данная система похожа на манганиты с половинным допированием (такие как $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$), но без беспорядка, вызываемого допированием. Таким образом, в $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ можно ожидать более ярких эффектов, связанных с появлением зарядового или орбитального упорядочений, чем в случае манганитов с половинным допированием. Признаки возникновения зарядового и орбитального упорядочения были обнаружены в $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ при $T \lesssim 180$ К, но характер орбитального упорядочения оказался совершенно иным, не таким как в манганитах. Данный факт кажется тем более странным, если учесть, что магнитное упорядочение, устанавливающееся в данной системе, имеет точно такой же тип (АФМ СЕ типа) как и в манганитах с половинным допированием [212].

В манганитах наполовину заполненными являются $3x^2 - r^2$ или $3y^2 - r^2$ орбитали ионов Mn^{3+} , формирующие полосы в плоскости ab . Октаэдры MnO_6 являются вытянутыми, а длинные оси октаэдров чередуются в направлениях x и y . В случае $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ наоборот, октаэдры оказываются локально сжатыми [212]. Тогда единственной наполовину заполненной e_g орбиталью должна быть $x^2 - y^2$ орбиталь. Однако, это, как уже обсуждалось в § 4.1, является достаточно необычным, так как локальное сжатие ян-теллеровских с e_g вырождением в изоляторах встречается чрезвычайно редко. Среди сотен известных систем практически не существует примеров, в которых октаэдры локально сжаты, и каждое из подобных соединений с аномальными ян-теллеровскими искажениями заслуживает пристального анализа.

В данном параграфе будут представлены результаты исследования магнитных, электронных и структурных свойств $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$. Будет показано, что зарядовое упорядочение действительно возникает в рассматриваемой системе в низкотемпературной фазе, но экспериментально известные магнитная и кристаллическая структуры [212] противоречат друг другу. Оптимизация атомных позиций при сохранении объема (но не формы) элементарной ячейки показывает, что существует другая кристаллическая структура с вытянутыми MnO_6 октаэдрами и ее полная энергия в приближении GGA+U ниже, чем у исходной структуры. Орбитальные корреляции, приводящие к подобной структуре, существуют даже в неискаженной кубической решетке. Таким образом, $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ является не исключением, а еще одним подтверждением общего правила, согласно которому октаэдры, окружающие ян-теллеровски активные ионы с e_g вырождением, являются вытянутыми, а не сжатыми.

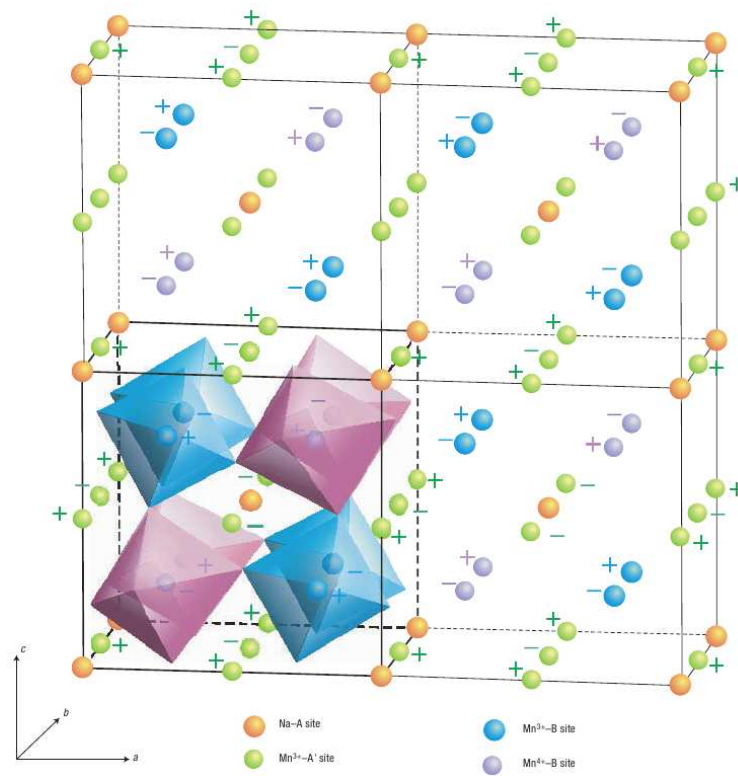


Рис. 4.5. Экспериментальные кристаллическая и магнитная структуры $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ (рисунок взят из работы [212]). Различными цветами представлены ионы Mn, зарядово-упорядочивающиеся при $T \lesssim 180$ К, а также Na. Ионы кислорода не показаны. Знаками “+” и “-” обозначены различные направления спина.

4.2.1 Кристаллическая структура и детали расчетов

Если химическую формулу рассматриваемой системы переписать в виде $(\text{NaMn}_3^{3+})(\text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}_2^{4+})$ то становится очевидной связь со структурой перовскита ABO_3 . Таким образом, часть ионов Mn^{3+} (электронная конфигурация $3d^4$) заполняет А позиции (Mn_A^{3+}) в первоначальной перовскитной решетке и имеет квадратное окружение, а другая часть находится в октаэдрических В узлах (Mn_B). При температуре ~ 180 К происходит переход в зарядово-упорядоченное состояние, в котором ионы Mn_B^{3+} и Mn_B^{4+} расположены в шахматном порядке в плоскости ac (см. Рисунок 4.5). Ионы Mn в цепочках вдоль оси b имеют одинаковую валентность.

Выше температуры перехода в зарядово-упорядоченное состояние $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ является парамагнетиком и остается им до $T=125$ К, при которой спины октаэдрических Mn_B формируют АФМ структуру СЕ типа [212, 213]. При температурах ниже 90 К появляется дальний магнитный порядок на ионах Mn_A^{3+} , показанный на Рисунке 4.5.

Данные по кристаллографической структуре, использованные в расчетах, были получены из работы [212]. Моделирование электронных и магнитных свойств в экспериментальной структуре проводилось методом LMTO [12]. Оптимизация кристаллической решетки была выполнена с помощью метода псевдопотенциала с использованием расчетной схемы VASP [214]. Обменно-корреляционный потенциал был выбран в виде предложенном фон Барта-Хедина [23] и Пердью - Бурке - Эрнцерхофа [25] для методов LMTO и псевдопотенциала соответственно. Кулоновские корреляции на узлах Mn учитывались с помощью подходов LSDA+U (для LMTO) и GGA+U (для псевдопотенциала) [27]. Выбор обменно-корреляционного функционала не оказывает качественного влияния на результаты оптимизации, полученные с помощью расчетной схемы VASP. Значения параметра одноузельного кулоновского отталкивания (U) и внутриатомного хундовского обменного взаимодействия (J_H) были выбраны равными $U=4.5$ эВ, $J_H=0.9$ эВ [30]. Интегрирование в процессе самосогласования проводилось по сетке, состоящей из 144 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Ионная релаксация выполнялась методом сопряженного градиента до тех пор пока изменение полной энергии от итерации к итерации превосходило 10^{-4} эВ.

Для вычисления параметров обменного взаимодействия в модели Гейзенберга, записанной в виде (2.7), использовался метод функций Грина [215].

4.2.2 Низкотемпературная фаза, экспериментальная структура

Сперва рассмотрим результаты LSDA+U расчетов в низкотемпературной фазе, проведенные для экспериментальной кристаллической структуры. Полная и парциальные плотности состояний, полученные для АФМ СЕ типа, показаны на Рисунке 4.6. Видно, что два октаэдрических иона Mn_B находятся в различных зарядовых состояниях, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами [212].

Один из классов октаэдрических Mn_B имеет электронную конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^1$ (т.е. является Mn_B^{3+}) с наполовину заполненной $x^2 - y^2$ орбиталью (средняя часть Рисунка 4.6). Верхняя часть валентной зоны определяется именно этими состояниями, что в свою очередь согласуется с теорией кристаллического поля. Сжатие MnO_6 октаэдров вдоль локальной оси z (т.е. вдоль кристаллографической оси b) приводит к расщеплению e_g оболочки, так что $3z^2 - r^2$ орбиталь уходит вверх по энергии и электрон локализуется на $x^2 - y^2$ орбитали (расположенной в плоскости ac). Детальное исследование

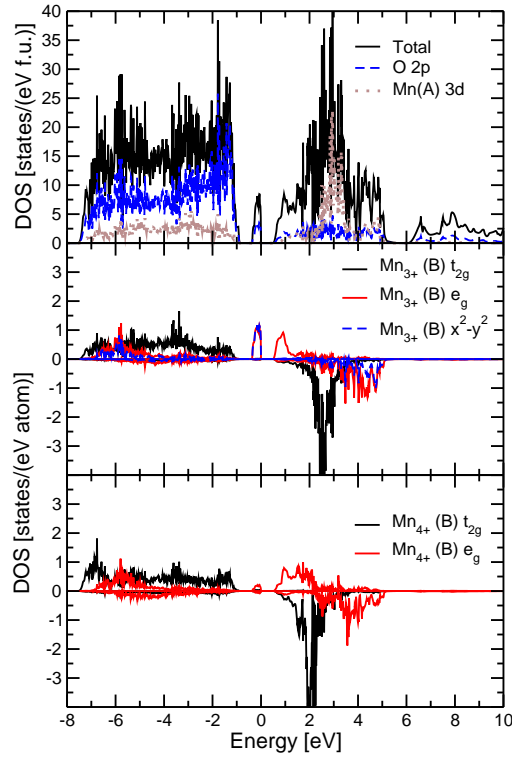


Рис. 4.6. Результаты LSDA+U расчета (LMTO) для низкотемпературной экспериментальной кристаллической структуры (сжатые Mn^{3+}O_6 октаэдры): полная и парциальные плотности состояний. В качестве магнитной структуры в расчетах использовался АФМ СЕ типа. Уровень Ферми находится в нуле.

матриц заселенности показывает, что заполненная орбиталь одинакова на всех октаэдрических ионах Mn_B^{3+} . Локальный магнитный момент на ионах Mn_B^{3+} составляет $3.4 \mu_B$. Он несколько меньше, чем соответствующее значение для изолированного иона Mn^{3+} ($4 \mu_B$), за счет гибридизации с O 2p-состояниями, которая хорошо видна на кривых плотностей состояний в области от -7 до -5 эВ и наиболее выражена для e_g состояний.

Другой класс октаэдрических ионов Mn имеет валентность 4+ с практически пустой e_g оболочкой (заполнение e_g оболочки отличается от нуля из-за гибридизации с кислородом), см. нижнюю часть Рисунка 4.6. Магнитный момент на ионах данного типа составляет $2.9 \mu_B$.

Орбитальное упорядочение, полученное в искаженной низкотемпературной фазе, показано на Рисунке 4.7. Можно видеть, что действительно единственный электрон на e_g оболочке Mn_B^{3+} занимает $x^2 - y^2$ орбиталь. Так как эта орбиталь одинакова на всех

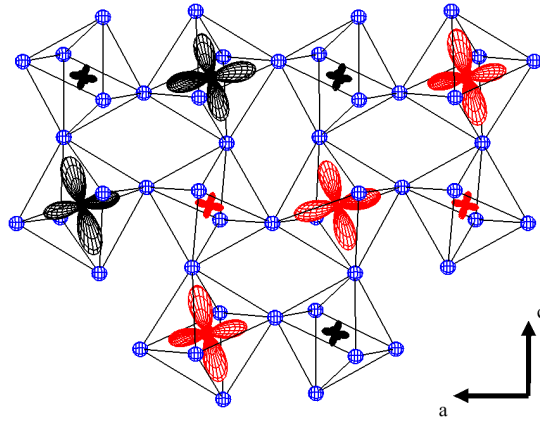


Рис. 4.7. Орбитальное упорядочение в подрешетке октаэдрических Mn_B , полученное в LSDA+U расчете (LMTO) в низкотемпературной экспериментальной решетке (сдавленные октаэдры MnO_6). Показаны заполненные e_g орбитали. Расчет проводился для АФМ СЕ типа. Черные и красные орбитали соответствуют различным проекциям спина. Голубым показаны ионы кислорода. Ионы Mn_B^{4+} расположены в углах зигзагообразных цепочек, а Mn_B^{3+} по середине “ступенек” в данных цепочках.

узлах Mn_B^{3+} , то можно ожидать, что обменное взаимодействие в плоскости ac будет ферромагнитным (обменное взаимодействие между наполовину заполненной и пустой e_g орбиталями ионов Mn_B^{3+} и Mn_B^{4+} соответственно) [3] со *всеми* соседними Mn_B , а не только с теми, что образуют зигзагообразную цепочку. Таким образом, данный тип орбитального упорядочения должен стабилизировать АФМ А (когда все спины в плоскости ac упорядочены ферромагнитно), а не АФМ СЕ типа в плоскости ac .

Для того, чтобы проверить данное предположение был проведен прямой расчет параметров обменного взаимодействия методом функций Грина. Данный метод не только позволяет найти все обменные интегралы при расчете одной магнитной конфигурации, но и проанализировать насколько стабильной является данная конфигурация (см., например, работу [216]). Обменные константы между октаэдрическими ионами Mn (Mn_B^{3+} - Mn_B^{4+}) внутри одного зигзага составляют $J_1 \sim -7 \div 10$ К, все ФМ. В случае АФМ СЕ типа, который использовался в расчете, обменное взаимодействие между цепочками, J_2 , должно быть АФМ, но метод функций Грина показывает, что в зависимости от конкретной пары данный параметр может быть как АФМ так и ФМ: $|J_2| \sim 3 \div 6$ К. Таким образом, данная магнитная конфигурация является неустойчивой в рамках метода функций Грина [216]. Расчет полных энергий различных магнитных упорядочений

показывает, что полная энергия АФМ A_{ac} типа (ферромагнитные ac плоскости) ниже, чем АФМ CE типа (на 22 мэВ/ф.е.).

Таким образом, орбитальное упорядочение, полученное в приближении LSDA+U с использованием низкотемпературной экспериментальной кристаллической решеткой, несовместимо с экспериментально наблюдаемой магнитной структурой. АФМ CE типа не соответствует минимуму полной энергии.

4.2.3 Орбитальное упорядочение в кубической структуре

Для того, чтобы разрешить данное противоречие были проведены расчеты в кубической структуре, наблюдаемой в высокотемпературной фазе, но с объемом элементарной ячейки, соответствующем низкотемпературной фазе. В качестве магнитной структуры была выбрана экспериментально наблюдаемая структура (см. Рисунок 4.5). Орбитальное упорядочение для e_g оболочки, полученное в LSDA+U расчете для такой структуры, показано на Рисунке 4.8. Можно отметить две важные особенности, которые отличают данные результаты от того, что было получено для экспериментальной низкотемпературной кристаллической структуры (т.е. по сравнению с Рисунком 4.7).

Во-первых, в данной структуре нет никаких признаков зарядового упорядочения. Действительно, на углах зигзагов появилась зарядовая плотность. В низкотемпературной экспериментальной структуре в данных позициях находятся ионы Mn_B^{4+} , которые не имеют электронов в e_g оболочке. Появление зарядовой плотности в кубической структуре связано с тем, что в данной структуре объемы кислородных октаэдров одинаковы для обоих ионов Mn_B .

Во-вторых, даже в отсутствии соответствующих искажений октаэдров MnO_6 единственная наполовину заполненная e_g орбиталь иона Mn_B^{3+} имеет $3z^2 - r^2$ симметрию (в действительности это чередующиеся $3x^2 - r^2$ и $3y^2 - r^2$ орбитали). Таким образом, обменное взаимодействие само по себе (без искажений решетки) стабилизирует определенное орбитальное упорядочение. Данный тип орбитального упорядочения полностью соответствует правилам Гуденафа — Канамори — Андерсона [3]. Это объясняет ферромагнитное взаимодействие внутри зигзагов и антиферромагнитное упорядочение спинов между ними (за счет наполовину заполненных t_{2g} орбиталей).

Однако, локализация электрона на $3z^2 - r^2$ орбитали должно приводить к определенным искажениям $Mn_B^{3+}O_6$ октаэдров: удлинению в плоскости ac . Для того, что-

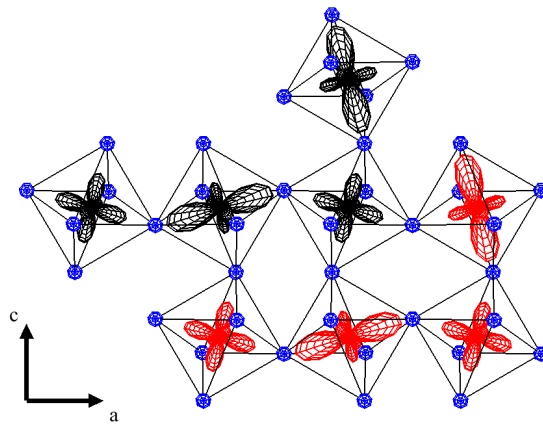


Рис. 4.8. Орбитальное упорядочение в подрешетке октаэдрических Mn_B , полученное в LSDA+U расчете (LMTO) в высокотемпературной (но с объемом равным объему ячейки в низкотемпературной фазе) кубической фазе (до оптимизации решетки). Показаны заполненные e_g орбитали. Расчет проводился для АФМ СЕ типа. Обозначения совпадают с теми, что были использованы на Рисунке 4.7.

бы проверить данную возможность была проведена оптимизация атомных позиций и формы элементарной ячейки при сохранении ее объема (который опять же был выбран равным экспериментально определенному объему в низкотемпературной фазе). Данные расчеты были выполнены в приближении GGA+U с использованием пакета программ VASP [214].

4.2.4 Оптимизация кристаллической решетки

Октаэдры $Mn_B^{3+}O_6$ в оптимизированной структуре действительно оказываются вытянутыми, а не сжатыми. В них имеется две длинные (2.08 \AA) и четыре коротких (две 1.93 \AA и две 1.92 \AA) связи $Mn_B^{3+}-O$. Октаэдры $Mn_B^{4+}O_6$ остаются слегка искаженными (длины связей $Mn-O$: 1.92×2 , 1.93 , 1.91 , 1.88 и 1.87 \AA). Полная энергия оптимизированной структуры для АФМ СЕ типа на 81 мэВ/ф.е. ниже экспериментальной. Положения атомов и параметры решетки, полученные при релаксации, приведены в Таблице 4.4.

Магнитные моменты двух типов ионов Mn, которые находятся на B узлах (в середине “ступенек” и в углах зигзагов), равны 3.6 и $3.0 \mu_B$ соответственно, что подтверждает существование зарядового упорядочения в данной структуре. Щель в зонном спектре составляет $\sim 0.7 \text{ эВ}$.

Как обсуждалось ранее, антиферромагнетизму СЕ типа способствует упорядоче-

Таблица 4.3. Полные энергии и абсолютные значения спиновых моментов на ионах Mn для различных магнитных конфигураций в плоскости ac . Положения атомов и форма элементарной ячейки были оптимизированы для каждой магнитной структуры в методе GGA+U. В расчете использовался экспериментально определенный тип магнитного упорядочения для ионов Mn_A и АФМ порядок для цепочек ионов Mn_B вдоль направления b (см. Рисунок 4.5). Также было проверено, что АФМ СЕ типа отвечает наинижему с точки зрения полной энергии системы решению и в случае ФМ взаимодействия вдоль оси b .

	Полная энергия (мэВ/ф.е.)	Магнитные моменты (μ_B)		
		Mn _A ³⁺	Mn _B ³⁺	Mn _B ⁴⁺
АФМ-СЕ	0	3.8	3.6	3.0
АФМ-А _{ac}	58	3.8	3.7	3.1
АФМ-С _{ac}	72	3.8	3.6	2.9
АФМ-Г _{ac}	123	3.8	3.7	2.8

ние $3x^2 - r^2$ и $3y^2 - r^2$ орбиталей на узлах Mn_B³⁺. Оно сосуществует с искажениями решетки в виде вытянутых октаэдров Mn_B³⁺O₆. Механизм появления орбитального упорядочения может быть связан со сверхобменным [2] или же с упругим взаимодействием локально искаженных ян-теллеровских центров [217].

Так как величина сверхобменного взаимодействия J определяется в том числе и параметром одноузельного хаббардовского отталкивания U , то и оптимизация кристаллической решетки может косвенно зависеть от U . Чтобы проверить стабильность полученного результата, процедура релаксации кристаллической решетки была проведена повторно для $U = 8$ эВ¹. Оказалось, что даже для настолько большой величины U , октаэдры, окружающие ионы Mn_B³⁺, остаются вытянутыми, т.е. результат оптимизации кристаллической структуры не зависит от параметра U при его варьировании в пределах от 4.5 до 8 эВ.

Для того, чтобы сделать окончательный вывод о том, что экспериментальная кристаллическая структура не соответствует основному состоянию системы в приближении GGA+U, была проведена оптимизация решетки для различных магнитных упорядочений ионов Mn_B в плоскости ac : АФМ А_{ac} типа, АФМ С_{ac} типа (ферромагнитные цепочки

¹ Так как $J \sim 1/U$, то именно увеличение (а не уменьшение) параметра U может привести к ослаблению сверхобменного взаимодействия.

в плоскости ac), АФМ G_{ac} типа (все соседи в плоскости ac упорядочены антиферромагнитно). В Таблице 4.3 представлены полные энергии данных магнитных решений после структурной оптимизации. Видно, что все они находятся выше по энергии, чем исходная структура АФМ CE типа.

Случай $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ напоминает K_2CuF_4 , в котором из-за общего тетрагонального сжатия $c/a < 1$ первоначально предполагалось, что октаэдр CuF_6 является сплюснутыми вдоль оси c , так что во многих учебниках K_2CuF_4 приводился в качестве единственного примера, в котором ионы Cu^{2+} находятся внутри сжатого октаэдра [3, 218]. Однако, позднее сперва теоретически [147], а затем и экспериментально [202] было показано, что в действительности октаэдр CuF_6 является вытянутыми, но длинная связь Cu-F в них направлена поочередно вдоль осей a и b .

Результаты, представленные в данном параграфе, показывают, что в то время как зарядовое и магнитное упорядочение CE типа воспроизводятся в $GGA+U$ расчетах, орбитальное упорядочение, а следовательно и кристаллическая структура принципиально отличаются от того, что было предложено ранее [212]. Вместо $x^2 - y^2$ орбиталей на всех ионах Mn_B^{3+} наполовину заполненными оказываются $3x^2 - r^2$ и $3y^2 - r^2$ орбитали, формирующие полосы также как и в случае $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Полученное в расчете орбитальное упорядочение объясняет АФМ CE типа, наблюдаемый экспериментально, в то время как упорядочение $x^2 - y^2$, предложенное в работе [212] дало бы ферромагнитное взаимодействие в плоскости ac . Орбитальное упорядочение, полученное в приближении $GGA+U$, сопровождается (или вызвано) соответствующими изменениями кристаллической решетки, характеризуемой не сжатиями, а удлинёнными октаэдрами MnO_6 , с длинными осями Mn-O , чередующимися в направлениях x и y (т.е. a и c). Средним искажением в этом случае также будет сжатие элементарной ячейки в направлении b , что и было обнаружено экспериментально [212]. Однако данное среднее сжатие вызвано не соответствующим уменьшением длины связи Mn-O , расположенной вдоль оси b , а удлинением MnO_6 октаэдров в направлениях a и c .

Таким образом, в данном параграфе было показано, что общее правило, связанное с тем, что в изоляторных системах с локализованными электронами локальные искажения вокруг ян-теллеровских центров, имеющих неполностью заполненную e_g

Таблица 4.4. Положения атомов, полученные при оптимизации кристаллической структуры для АФМ СЕ типа в $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$. Определение симметрии решетки было проведено с помощью набора программ FINDSYM [219] при этом фактор толерантности был выбран равным 0.05. Группа симметрии: $C2/m$, параметры решетки: $a = 10.4523 \text{ \AA}$, $b = 7.1733 \text{ \AA}$, $c = 10.3589 \text{ \AA}$, $\beta = 90.0767^\circ$.

Атом	положения Вайкоффа	x	y	z
Mn1	4i	0.23541	0.00000	0.25748
Mn2	2d	0.00000	0.50000	0.50000
Mn3	2a	0.00000	0.00000	0.00000
Mn4	2c	0.00000	0.00000	0.50000
Mn5	2b	0.00000	0.50000	0.00000
Mn6	4f	0.25000	0.25000	0.50000
Mn7	4e	0.25000	0.25000	0.00000
Mn8	8j	-0.00843	0.25012	0.25105
Na	4i	0.73862	0.00000	0.24813
O1	4i	0.81583	0.00000	0.50662
O2	4i	0.68507	0.00000	0.00356
O3	4i	0.49920	0.00000	0.18562
O4	4i	-0.01643	0.00000	0.31558
O5	8j	0.33483	0.19234	0.33945
O6	8j	0.64494	0.31207	0.16553
O7	8j	0.08310	0.31393	0.40028
O8	8j	-0.09602	0.18445	0.09291

оболочку, всегда приводят к локальному удлинению, справедливо также и для соединения $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$.

Все расчеты электронных и магнитных свойств соединения $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$, а также оптимизация кристаллической решетки были проведены автором лично.

Результаты исследования были представлены в виде устного доклада на XXI международном симпозиуме по эффекту Яна-Теллера (г. Цукуба, Япония, август 2012 года), а также опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* [220].

4.3 Механизм формирования сегнетоэлектрического состояния в CdV_2O_4

Шпинели (AB_2O_4) наряду с перовскитами (ABO_3) представляют собой один из наиболее часто встречающихся классов кристаллических структур. Среди шпинелей достаточно много магнитных материалов, однако в противоположность перовскитам практически нет сегнетоэлектриков. Причина этого до конца не ясна. Возможно определенную роль играет фрустрированность магнитной решетки, состоящей из B -ионов (именно эти узлы, как правило, заполняются магнитоактивными атомами переходных металлов)[221]. Лишь относительно недавно сегнетоэлектрическое состояние, связанное с особенностями магнитной структуры, было обнаружено в системах CoCr_2O_4 [222], HgCr_2S_4 и CdCr_2S_4 [223], а также в зарядово-упорядоченном магнетите[224–226]. В данном параграфе представлено исследование механизма возникновения сегнетоэлектрического состояния, вызванного магнитными взаимодействиями, в шпинели с коллинеарной магнитной структурой CdV_2O_4 .

Шпинели на основе V с общей формулой AV_2O_4 ($A=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$) интересны необычной магнитной структурой и возможностью установления орбитального упорядочения. С понижением температуры во всех трех системах наблюдается структурный переход из кубической в тетрагональную фазу[227, 228], в которой возникает дальнейшее магнитное упорядочение. В случае системы CdV_2O_4 структурный переход наблюдается при $T_S \approx 95$ К, а магнитный при $T_N \approx 35$ К[229]. Точная магнитная структура CdV_2O_4 в настоящий момент не известна. При проведении расчетов будет использоваться магнитная структура, определенная для изоэлектронного аналога CdV_2O_4 - системы ZnV_2O_4 . Она представляет собой антиферромагнитные цепочки V вдоль оси $[110]$ (в дальнейшем

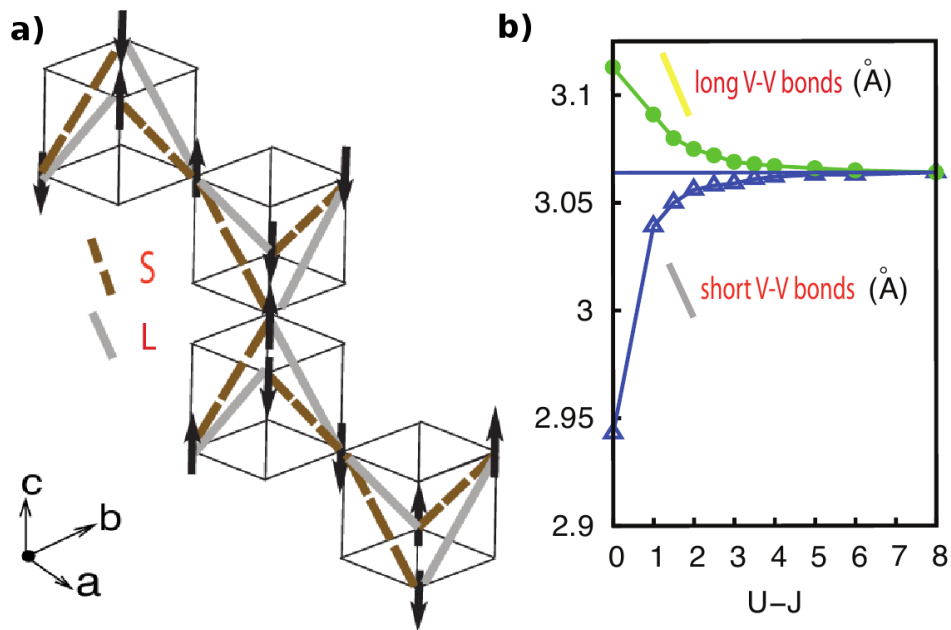


Рис. 4.9. а) Кристаллическая и магнитная структура CdV_2O_4 . Ионы V и O находятся в вершинах кубиков (вершины, для которых указаны направления спинов соответствуют ионам V, а пустые – O). Видно, что ионы V образуют цепочки в плоскостях ab , bc и ac (направления $[110]$, $[011]$ и $[101]$ соответственно), которые в тексте данного параграфа также обозначаются как xy , yz и zx . В результате релаксации кристаллической структуры в приближении GGA+U при использовании магнитной структуры $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ в системе появляются короткие и длинные связи V-V, показанные на рисунке пунктиром и жирной сплошной линиями соответственно. б) Зависимость степени димеризации цепочек V, полученная при релаксации кристаллической структуры в GGA+U расчете при различных значениях параметра U_{eff} (указан в эВ).

будет обозначаться как xy), тогда как вдоль направлений $[101]$ (xz) и $[011]$ (yz) $[230]$ наблюдается чередование ферромагнитных пар спинов, т.е. $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (см. Рисунок 4.9а). Возможный механизм возникновения подобного магнитного упорядочения обсуждается в § 5.3.3. Свойства шпинелей, в которых магнитные ионы (например, Mn или Fe) занимают A-, а не B-позиции, как в данном случае, достаточно похожи, но магнитная структура в них является более сложной. Несколько типов орбитального упорядочения было предложено для того, чтобы объяснить структурные и магнитные свойства ванадиевых шпинелей.

Ионы V^{3+} имеют два электрона на трехкратно вырожденной t_{2g} оболочке, которая в тетрагональной (сжатой) фазе расщепляется. Нижней по энергии является наполовину заполненная xy орбиталь, а двукратно вырожденные (zx , yz) орбитали, на которых

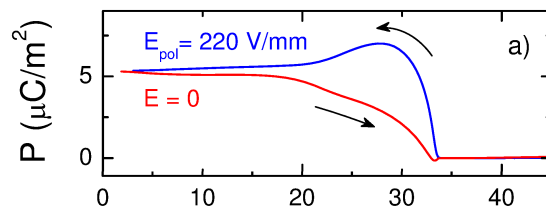


Рис. 4.10. Температурная зависимость электрической поляризации в CdV_2O_4 , полученная в работе [229].

находится второй электрон, лежат чуть выше по энергии. По крайней мере три варианта орбитального упорядочения были предложены для второго электрона: чередование xz и xy орбиталей в направлении оси z [231]; локализация электронов на комплексных орбиталях $xz \pm iyz$ [232] и тетрамеризация, связанная с заполнением следующей последовательности орбиталей: $xz-xz-yz-yz$ в направлениях xz и yz [233]. Кроме того, на основе зонных расчетов недавно была предложена альтернативная интерпретация[234]: орбитальное упорядочение второго электрона не происходит, но имеет место чередование коротких и длинных расстояний V-V в направлениях xz и yz таким образом, что короткими являются ферромагнитные связи.

Магнитная структура со спиновым упорядочением $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ вдоль линейных цепочек V напоминает случай упорядочения E-типа в манганитах HoMnO_3 [235, 236] и $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [237], которые оба являются мультиферроиками. Это говорит о том, что шпинели на основе V также могут оказаться мультиферроиками. Данное предположение было экспериментально подтверждено в работе [229] в то время, как теоретическое исследование механизма возникновения сегнетоэлектрического состояния в системе CdV_2O_4 представлено в данном параграфе. Сегнетоэлектрическое состояние появляется в CdV_2O_4 при $T < T_N$, см. Рисунок 4.10. Величина поляризации составляет $P \approx 5 \mu\text{Кл}/\text{м}^2$.

4.3.1 Детали расчетов

Для того, чтобы выяснить механизм возникновения сегнетоэлектрического состояния в системе CdV_2O_4 были выполнены первопринципные расчеты электронных, структурных и магнитных свойств данной системы. Расчеты проводились методом псевдопотенциала с использованием формализма проекторов присоединенных волн (PAW)[238] с помощью комплекса программ VASP[214].

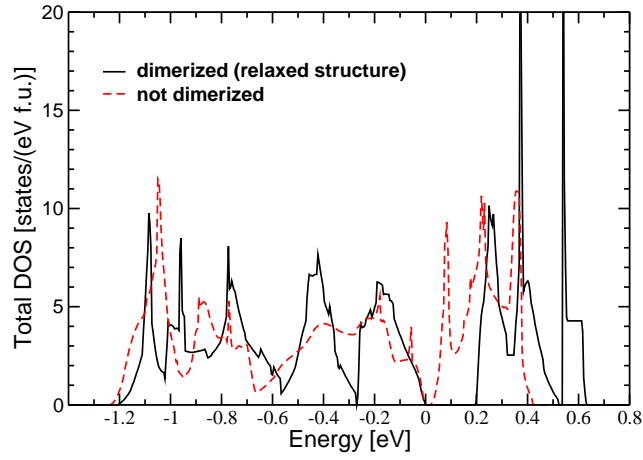


Рис. 4.11. Полная плотность состояний, полученная в приближении GGA+U при $U_{eff} = U - J_H = 2.7$ эВ, в случае двух различных структур.

Сильные кулоновские корреляции в $3d$ -оболочке V учитывались в рамках метода GGA+U в варианте, описанном в работе [34]. При этом значения параметра $U_{eff} = U - J_H$ варьировались от 0 до 8 эВ. Кроме того, дополнительно проводились расчеты с помощью гибридного функционала Хейда-Скузериа-Эрнцерхофа (HSE)[239]. Гибридный функционал зачастую применяется в случае систем, находящихся на границе между состояниями с локализованными и коллективизированными электронами[240] (каковой является CdV_2O_4 [234]), и результаты расчетов с его использованием полезно сравнивать с тем, что получается в приближениях LDA+U или GGA+U. В качестве основы использовалась кристаллическая структура, полученная в работе [241].

4.3.2 Связь магнитоэлектрического и сегнетоэлектрического состояния в CdV_2O_4

Полученная экспериментально тетрагональная кристаллическая структура с пространственной группой симметрии $I4_1/amd$ является центросимметричной[241]. Взяв ее за основу была проведена релаксация ионов с различными значениями параметров U_{eff} в случае, когда моменты на атомах V были упорядочены $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ вдоль направлений [101] и [011] (см. Рисунок 4.9а). В результате релаксации была получена структура, в которой имеются короткие (S) и длинные (L) связи V-V. При этом магнитные моменты на ионах V, входящие в короткие связи, ферромагнитно упорядочены, а на длинных связях – антиферромагнитно. Кристаллическая структура, полученная после релакса-

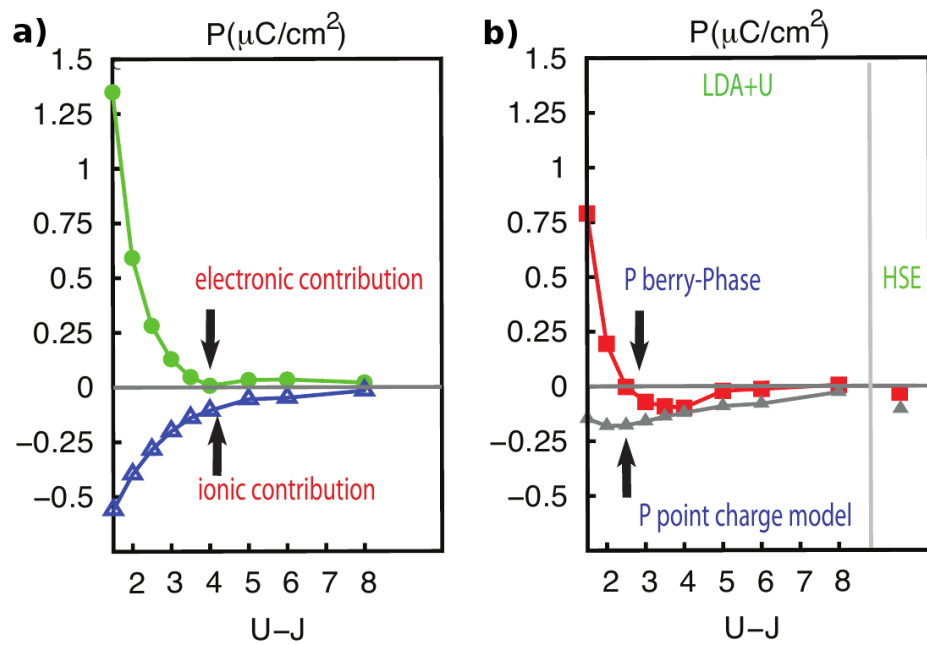


Рис. 4.12. Электрическая поляризация (в $\mu\text{Кл}/\text{см}^2$), рассчитанная методами $\text{GGA}+U$ и HSE, в зависимости от величины $U_{eff} = U - J_H$, которая определяет степень димеризации цепочек V , см. Рисунок 4.9а. Слева (а) показаны два вклада в поляризацию, вычисленную методом фазы Берри, справа (б) полная поляризация, полученная методом Берри, и поляризация, в модели точных ионов.

ции атомных позиций, соответствует пространственной группе симметрии $I4_1$, которая является полярной.

При увеличении значения параметра U_{eff} димеризация цепочек V постепенно пропадает. Это хорошо видно из Рисунка 4.9b, где представлены результаты релаксации кристаллической структуры при различных значениях параметра U_{eff} . Если же задать ферромагнитное упорядочение, то в системе сохранится центр инверсии и процедура релаксации не приводит к появлению димеров ни при каком значении U_{eff} . Таким образом, становится очевидным существование взаимосвязи между спиновыми и решеточными степенями свободы в данной системе. В свою очередь изменения кристаллической структуры (димеризация) значительно меняет электронный спектр системы. На Рисунке 4.11 представлена полная плотность состояний для двух кристаллических структур вблизи уровня Ферми. Видим, что димеризация цепочек V приводит к резкому увеличению зонной щели от 0.02 до 0.2 эВ.

Для кристаллической структуры, полученной с помощью процедуры ионной релаксации, с помощью формализма фазы Берри [242, 243] была оценена величина спон-

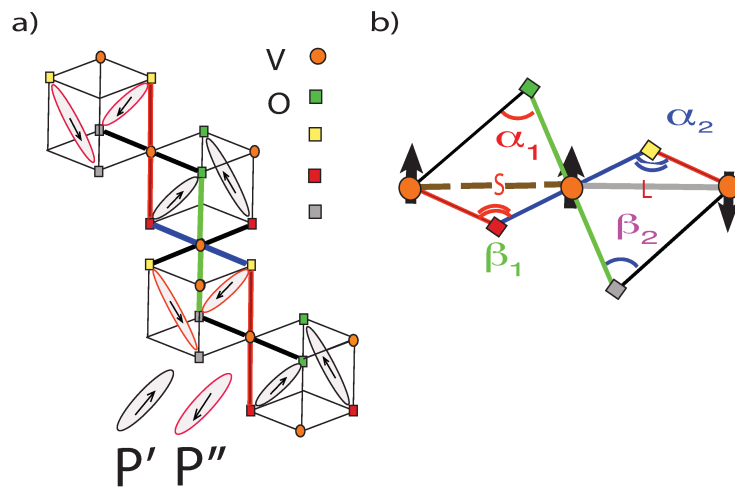


Рис. 4.13. Схематическая иллюстрация механизма появления спонтанной электрической поляризации за счет димеризации в системе CdV_2O_4 . Слева (a) показано образование дипольных моментов за счет смещения ионов кислорода. Справа (b) - обозначения различных углов и связей в цепочке ионов V. Черными стрелками справа показаны спины, пунктирной жирной линией - длинная связь V-V, сплошной жирной линией - короткая.

танной электрической поляризации P_{BP} (см. Рисунок 4.12). В общем случае имеется два вклада в поляризацию: от электронной и ионной подсистем. Обе составляющие явным образом рассчитываются в рамках метода фазы Берри и представлены на Рисунке 4.12a, тогда как их сумму можно найти на Рисунке 4.12b (красные квадраты). Перераспределение зарядовой плотности за счет формирования димеров приводит к возникновению разницы между спонтанной электрической поляризацией, рассчитанной с помощью формализма фазы Берри, и оценкой, выполненной в рамках модели точечных зарядов P_{PCM} (грубая оценка, не учитывающая реальное распределение зарядовой плотности в зонном расчете). Особенно заметна разница между P_{BP} и P_{PCM} для малых значений U_{eff} , когда димеризация наиболее существенна. Различие между величинами поляризации, полученными в реальном зонном расчете (P_{BP}) и в модели точечных зарядов (P_{PCM}), говорит о том, что эффекты, связанные с ковалентностью достаточно важны в случае CdV_2O_4 . Вектор P_{BP} направлен вдоль оси c, что связано с формированием димеризованной структуры при промежуточных значениях параметра U_{eff} .

Рассмотрим механизм появления сегнетоэлектрического состояния в CdV_2O_4 . Во-первых, отметим, что в случае ферромагнитного упорядочения ($\uparrow\uparrow\uparrow$) релаксация атом-

ных позиций экспериментальной кристаллической структуры, описываемой группой симметрии $I4_1/amd$, [241], оставляет неизменными углы V-O-V, которые остаются одинаковыми вдоль цепочек. Тем не менее, расстояния V-O несколько изменяются благодаря такой структурной особенности шпинелей, что каждый ион O является не только “вершинным” для одного из ионов V, но “плоскостным” для другого. Необходимо отметить, что в общем случае это не исключает возможности возникновения орбитально упорядоченного состояния даже при ферромагнитном упорядочении. Как и должно быть для centrosymmetric группы симметрии рассчитанная электрическая поляризация в этом случае равна нулю.

В случае магнитного упорядочения $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ в цепочке V, во-первых, углы α_1 и β_2 (α_2 и β_1), см. Рисунок 4.13, становятся неэквивалентными в результате формирования коротких и длинных связей V-V. Во-вторых, углы α_1 и β_1 становятся различными. При этом длинные связи V-O упорядочиваются так как, показано на Рисунке 4.9. Такой вариант упорядочения согласуется с орбитальным упорядочением xz и yz орбиталей. В результате появляются ненулевые дипольные моменты P' и P'' благодаря неэквивалентности ионов O (схематически показанных на Рисунке 4.13b) и из-за различных углов α_1 и β_2 (а также α_2 и β_1). Возникающие дипольные моменты P' и P'' компенсируют друг друга в плоскости ab , но не по оси c . Именно вдоль направления c в итоге в системе и развивается ненулевая электрическая поляризация P .

Данный механизм подходит для описания промежуточных по величине значениях U_{eff} . При больших U_{eff} неэквивалентность углов α_1 и β_2 (а также α_2 и β_1) пропадает, как было отмечено выше. Однако углы α_1 и β_1 все-таки остаются различными. В результате спонтанная электрическая поляризация P в значительной мере подавляется, но не до нуля. Другими словами спиновое упорядочение $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, совмещенное с кристаллической решеткой, описываемой centrosymmetric группой симметрии $I4_1/amd$, приводит, вероятно, к электронной нестабильности, которая вызывает димеризацию ионов V и формирование коротких и длинных связей V-O, которые совместимы с орбитальным упорядочением xz и yz орбиталей. Наличие нестабильности в электронной подсистеме очевидно даже до проведения релаксации: два иона V являются неэквивалентными по симметрии и именно эта неэквивалентность, видимо, приводит к димеризации.

Необходимо отметить, что в общем случае появление спонтанной электрической поляризации может быть связано не только с эффектом магнитострикции. Она может

быть вызвана зарядовым упорядочением, как в манганитах $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [244], или наличием неподеленной пары электронов, как в системах на основе Bi или Pb [245]. Кроме того, неколлинеарность магнитной структуры также может в ряде случаев оказаться связанной с появлением электрической поляризации. Одним из примеров подобных систем являются пироксены (см. § 2.9), а другим - соединение $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, в котором различие в диагональном обменном взаимодействии, между ионами Fe (которые принадлежат различным слоям треугольной решетки) приводит к появлению неколлинеарной магнитной структуры и возникновению дипольного электрического момента в системе [246].

В случае CdV_2O_4 механизм появления сегнетоэлектрического состояния иной - он связан с димеризацией цепочек, состоящих из ионов V , вдоль направлений xz и yz . Рассчитанная электрическая поляризация направлена вдоль оси c , а ее значение $P \approx 200 \mu\text{Кл}/\text{м}^2$. Тот факт, что экспериментально наблюдаемое значение $P \approx 5 \mu\text{Кл}/\text{м}^2$ несколько меньше рассчитанного является достаточно общим. То же самое имеет место в случае системы HoMnO_3 : измеренная на поликристаллах электрическая поляризация $P \approx 90 \mu\text{Кл}/\text{м}^2$ [236] значительно меньше теоретического значения [235], которое, однако, согласуется с оценками исходя из данных оптических исследований [247]. Наиболее вероятно, что это связано с поликристаллической природой образцов: во-первых, поляризация усредняется вдоль всех направлений, но, очевидно, еще более важным оказывается то, что в гранулированных материалах не достигается полной переориентации доменов в процессе введения в электрическое поле.

Интересным является вопрос - почему появление спонтанной электрической поляризации наблюдается только в случае системы CdV_2O_4 , а в ZnV_2O_4 и MgV_2O_4 она равна нулю. Теоретически можно было бы ожидать, что и последние две системы, являются мультиферроиками, так как их кристаллическая структура и магнитные свойства похожи на CdV_2O_4 . Одной из причин, почему это не так, может быть тот факт, что они гораздо ближе к переходу локализованные-коллективизированные носители [3], чем система CdV_2O_4 . Не нулевая электрическая проводимость в доступных на сегодняшний момент образцах данных систем мешает пироэлектрическим измерениям (в 10^4 раз выше, чем для CdV_2O_4 [234]).

В данной работе был открыт первый мультиферроик среди тройных шпинелей

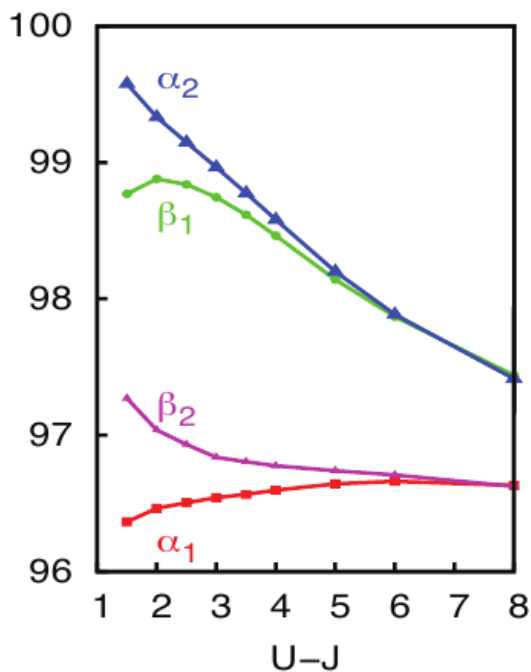


Рис. 4.14. Зависимость величин углов V-O-V (в градусах) от параметра кулоновского взаимодействия, $U_{eff} = U - J_H$ (в эВ). Обозначения углов представлены на Рисунке 4.13.

с коллинеарной магнитной структурой - система CdV_2O_4 . Было показано, что не только спиральные магнитные структуры приводят к возникновению сегнетоэлектрического состояния в шпинелях, магнитострикция также может способствовать появлению спонтанной электрической поляризации. В последнем случае абсолютная величина электрической поляризации, как правило, даже больше, чем в спиральных магнетиках, что справедливо и для CdV_2O_4 .

В ходе теоретического исследования удалось прояснить и спорный вопрос, касающийся взаимосвязи между магнитным упорядочением и структурными искажениями в шпинелях на основе V. В данных системах должна наблюдаться сильная димеризация в цепочках, состоящих из ионов V, которая приводит к появлению спонтанной электрической поляризации. Подобный эффект может иметь место и в других системах со структурой шпинели.

Оптимизация кристаллической решетки CdV_2O_4 , а также расчеты электрической поляризации были проведены автором совместно с Ж. Джуованнетти.

Результаты работы были представлены в виде статьи в журнале *Physical Review B* [229], а также на международном симпозиуме по доменам в ферроиках, микро- и наномасштабным структурам, совмещенным с 11-ым Российско-Японским и стран

Балтии и СНГ симпозиумом по сегнетоэлектричеству (г. Екатеринбург, август 2012 года).

Эффект Пайерлса и орбитальные степени свободы

5.1 Пайерлсовский переход в системе $K_2Cr_8O_{16}$

Низкоразмерные магнитные системы интенсивно исследуются в последние годы в связи с их необычными магнитными свойствами. Одним из интереснейших классов подобных веществ являются так называемые “туннельные” системы. Зачастую они состоят из двойных MO цепочек (M - ион переходного металла), образованных с помощью связанных через общее ребро MO_6 октаэдров. Из подобных двойных цепочек могут быть составлены различные кристаллические структуры, например: голландиты, рамделлиты или тодорокиты. В области между цепочками, в так называемых туннелях, как правило, находятся такие ионы, как K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} . В подобных материалах наблюдаются различные упорядочения орбитальных, зарядовых и спиновых степеней свободы, а также переход металл-изолятор[248–251]. Обычно они рассматриваются как квазиодномерные (1D), где одномерными блоками считают сами двойные цепочки[251, 252].

Вероятно, одним из наиболее интересных для исследования среди подобных структур является голландит на основе иона Cr : $K_2Cr_8O_{16}$ [249]. При комнатной температуре кристаллическая решетка данного соединения обладает тетрагональной симметрией (пространственная группа $I4/m$)[253], а сама система является металлической и парамагнитной. С понижением температуры в ней сначала появляется ферромагнитное упорядочение при $T_c = 180$ К, а затем переход металл-изолятор при $T_{MI} = 95$ К. При этом даже в изоляторной фазе $K_2Cr_8O_{16}$ остается ферромагнетиком. Подобное поведение достаточно необычно, так как, как правило, изоляторные оксиды переходных металлов являются антиферромагнетиками[254]. Это связано с тем, что антиферромагнитные вклады в обменное взаимодействие обычно гораздо больше ферромагнитных, так как они обратно пропорциональны первой степени параметра U (одноузельное кулоновское отталкивание) $J_{AFM} \sim 1/U$, в то время как ферромагнитные вклады $J_{FM} \sim -1/U^2$ (см. § 2.1).

Одним из объяснений ферромагнитного основного состояния могло бы стать возникновение зарядового упорядочения в низкотемпературной фазе [255]. Действительно

Таблица 5.1. Кристаллическая структура при $T=20$ К, полученная в работе [256] и использованная в расчетах электронных и магнитных свойств $K_2Cr_8O_{16}$.

Группа симметрии: $P112_1/a$			
$a_p=13.803(3)\text{\AA}$, $b_p=13.803(3)\text{\AA}$, $c_p=2.9414(8)\text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$			
	x	y	z
Cr1	0.09161(3)	0.25630(2)	0.99764(17)
Cr2	0.25633(3)	0.40833(2)	0.50977(19)
Cr3	-0.09166(3)	0.24371(2)	0.50262(17)
Cr4	-0.25628(3)	0.09166(2)	0.99008(19)
K1	0.0000	0.0000	0.5000
K2	0.0000	0.5000	0.0000
O1	-0.35163(12)	0.18842(11)	0.9964(8)
O2	0.18850(13)	0.35135(11)	1.0034(8)
O3	0.35177(13)	0.31153(11)	0.5044(8)
O4	-0.18856(13)	0.14877(11)	0.4957(8)
O5	0.02408(14)	0.32276(10)	0.4980(8)
O6	0.17696(13)	0.52420(11)	0.5079(9)
O7	-0.02424(14)	0.17740(10)	0.0003(8)
O8	-0.17721(13)	-0.02350(11)	0.9911(8)

ион Cr формально имеет степень окисления $+3.75$ и можно было бы ожидать разделения $Cr^{3.75+} \rightarrow 3Cr^{4+} + Cr^{3+}$. Однако данный эффект должен с необходимостью привести к соответствующим искажениям кристаллической решетки. Тем не менее в рамках исследования кристаллической структуры в низкотемпературной фазе, выполненного с помощью рентгеновской дифракции на порошке, не было обнаружено подобных искажений[249]. Последующее, более детальное изучение структуры с помощью синхротронного излучения и использования монокристаллических образцов $K_2Cr_8O_{16}$ показало понижение симметрии решетки до моноклинной (группа симметрии $P112_1/a$) при переходе в изоляторную фазу, но признаков появления искажений локального окружения Cr за счет образования зарядового упорядочения также обнаружено не было[256].

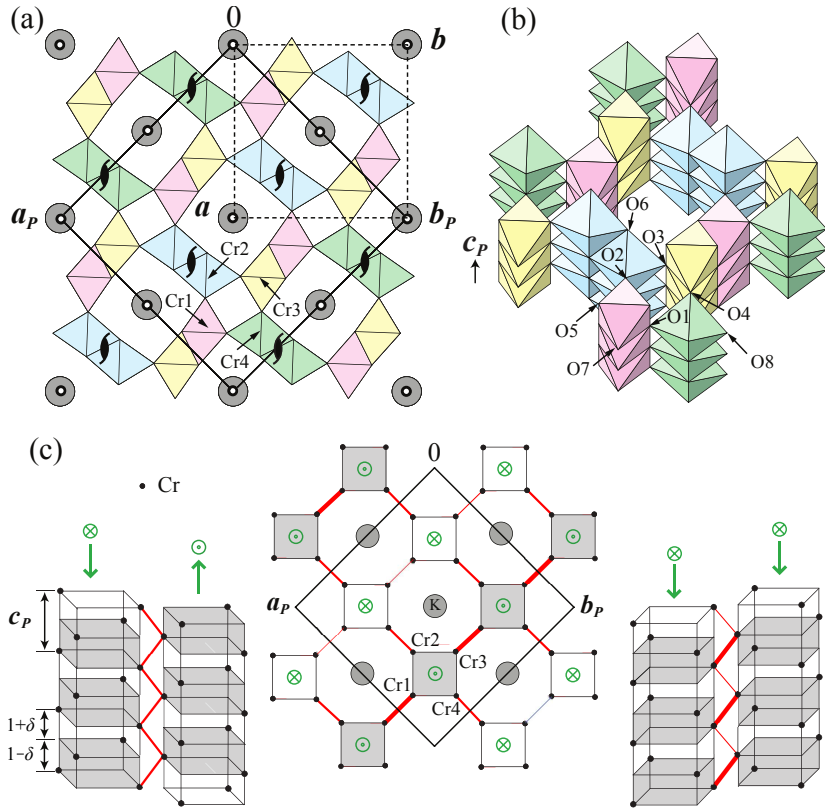


Рис. 5.1. Кристаллическая структура системы $K_2Cr_8O_{16}$ при 20 К, (а) если смотреть вдоль оси c и (б) вид “по углом”, на котором видны двойные цепочки, состоящие из октаэдров CrO_6 , а также указаны положения различных ионов кислорода. На рисунке (а) также показаны элементарные ячейки в ферромагнитной металлической (пунктир) и изоляторной фаз (сплошная линия). Центр инверсии и винтовые оси второго порядка также обозначены на рисунке. (с) Схематическая иллюстрация ферромагнитной изоляторной фазы, на которой указаны колонны, состоящие из четырех цепочек Cr-Cr. Ионы Cr здесь изображены маленькими закрашенными кружками. Димеризация внутри цепочек приводит к появлению тетрамеров Cr, изображенных с помощью затененного параллелепипеда. Красными линиями отмечены двойные зигзаго-образные цепочки. Возможно два типа димеризации, как показано на левой (тетрамеры находятся на разных уровнях) и правой (тетрамеры находятся на одном уровне вдоль оси c) частях данного рисунка.

5.1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура, полученная в работе [256], может быть охарактеризована следующим образом. Четыре кристаллографически различных класса Cr формируют три типа двойных цепочек, которые состоят из атомов Cr1-Cr3, Cr2-Cr2 и Cr4-Cr4, см. Рисунок 5.1a. В половине цепочек (Cr1-Cr3) наблюдается чередование длинных и коротких связей Cr-Cr. С другой стороны, четыре одинарные цепочки (Cr1-Cr2-Cr3-Cr4) образуют колонны, которые показаны на Рисунке 5.1c (средняя часть) в виде квадратов. Данные колонны искажены таким образом, что в них появляются тетрамеры, показанные на Рисунке 5.1c с помощью затенения, причем колонны оказываются как бы димеризованными, если элементарной единицей считать тетрамер, состоящий из четырех ионов Cr.

Степень димеризации колонн может быть оценена с помощью параметра δ , определенного на Рисунке 5.1. При температуре $T=20$ К, в изоляторной фазе, $\delta = 0.025$, а в фазе ферромагнитного металла $\delta = 0$. Как будет показано ниже, именно димеризация кристаллической решетки в колоннах, составленных из четырех цепочек, играет решающую роль и приводит к структурному переходу и переходу металл-изолятор.

Относительное упорядочение искажений колонн, показанное на Рисунке 5.1c, таково, что они образуют полосы, направленные по оси b_P и чередующиеся вдоль направления a_P . В итоге симметрия системы понижается до моноклинной. Это также приводит к тому, что внутри полос наблюдается чередование длинных и коротких связей Cr-Cr в двойных Cr1-Cr3 цепочках (см. Рисунок 5.1c, справа), в то время как двойные цепочки Cr2-Cr2 и Cr4-Cr4 не димеризуются (Рисунок 5.1c, слева).

5.1.2 Детали расчетов

Для того, чтобы выяснить причину перехода металл-изолятор в соединении $K_2Cr_8O_{16}$ в настоящей работе были проведены расчеты электронной структуры данной системы в рамках приближений LDA+U и GGA+U[27] с использованием методов LMTO и LAPW[12] соответственно. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного хундовского обменного расщепления J_H были выбраны равными 3.0 и 0.87 эВ соответственно, как и в случае систем $CaCrO_3$ (см. § 3.4.1)[121] и CrO_2 [120]. Варьирование величины U в пределах от 2.0 до 5.0 эВ качественно не меняет результатов исследования.

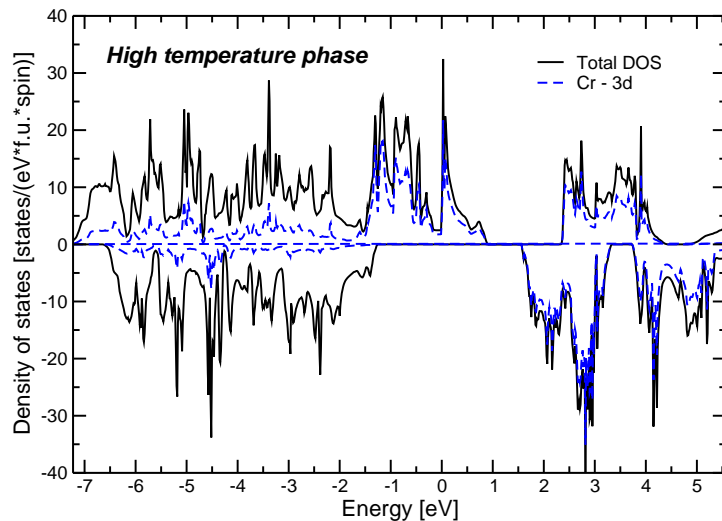


Рис. 5.2. Полные и парциальные $3d$ –плотности состояний Cr, полученные для высокотемпературной фазы $K_2Cr_8O_{16}$ в приближении LDA+U ($U = 3$ эВ) при использовании метода ЛМТО. Уровень Ферми находится в нуле. Положительные (отрицательные) значения соответствуют спину вверх (вниз).

Кристаллическая структура для высокотемпературной фазы была взята из работы [253], а для низкотемпературной из статьи [256] и представлена в Таблице 5.1. Для расчетов использовался метод тетраэдров [60] и сетка, состоящая из 256 k –точек в полной зоне Бриллюэна.

5.1.3 Механизм перехода металл-изолятор и природа ферромагнетизма

$K_2Cr_8O_{16}$

Полные и парциальные плотности состояний, полученные в LDA+U расчете для высокотемпературной фазы $K_2Cr_8O_{16}$, представлены на Рисунке 5.2. Видно, что и валентная зона и зона проводимости в основном определяются $3d$ –состояниями Cr (в случае соединения $CaCrO_3$ наблюдается гораздо большая примесь $2p$ –состояний O в верхней части валентной зоны, см. Рисунок 3.23, что, вероятно, связано с меньшей номинальной валентностью Cr в системе $K_2Cr_8O_{16}$). При этом данная система также как и CrO_2 [120] является полуметаллической, т.е. только в одной из спиновых подзон (спин вниз) на уровне Ферми открывается щель. Плотность состояний для второго спи-

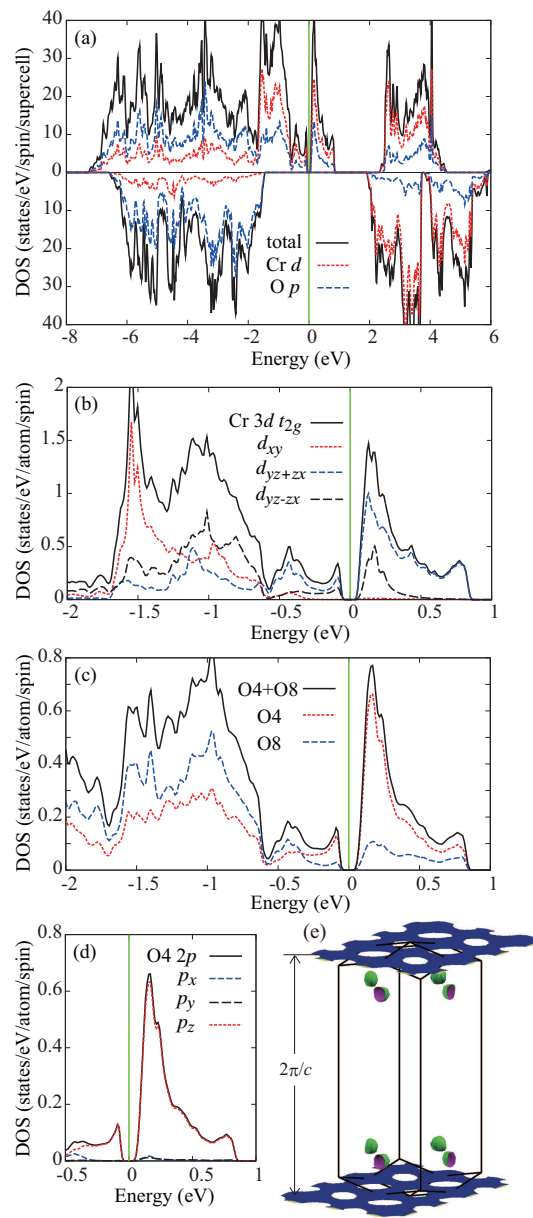


Рис. 5.3. Рассчитанные в приближении GGA+U и методе LAPW парциальные плотности состояний для низкотемпературной ферромагнитной изоляторной фазы $K_2Cr_8O_{16}$ при $U = 3$ эВ: (а) полные и парциальные плотности состояний в широком диапазоне энергий, (б) парциальные плотности t_{2g} состояний иона Cr в окрестности уровня Ферми, (с) парциальные плотности $2p$ -состояний различных ионов кислорода (O4 - вершинные ионы кислорода, определение см. в тексте), (д) парциальные вклады от различных $2p$ -состояний вершинных ионов кислорода в плотность состояний вблизи уровня Ферми (показан вертикальной линией) (е) поверхность Ферми, вычисленная в высокотемпературной области ферромагнитного металла при $U = 2.9$ эВ.

на (спин вверх), хотя и не равна нулю, но уровень Ферми в данном случае находится в псевдощели.

Таким образом, можно предположить, что относительно небольшие изменения в кристаллической структуре могут раздвинуть пустые и заполненные состояния, что приведет к открытию зонной щели для обеих спиновых подзон. Именно это и происходит в низкотемпературной фазе. Соответствующие зависимости парциальных плотностей состояний представлены на Рисунке 5.3(a-d). Величина щели составляет 0.03–0.13 эВ (в зависимости от значения параметра ($U = 2 - 3$ эВ) и метода с помощью которого выполнялся расчет (LMTO или LAPW), что согласуется с экспериментальной оценкой в ~ 40 мэВ, полученной с помощью лазерной фотоэмиссии¹.

Наименьшей энергией, как в случае высокотемпературной, так и низкотемпературной фазы в обоих методах (LMTO и LAPW), обладает ферромагнитное упорядочение. Оценка параметров обменного взаимодействия J в обеих фазах $K_2Cr_8O_{16}$ проводилась методом функций Грина (см. § 1.3) в LMTO расчетах. Все обменные интегралы между ближайшими соседями являются ферромагнитными. При этом самое сильное обменное взаимодействие наблюдается не внутри двойных цепочек, а между ними, через общие для двух октаэдров ионы кислорода: O1, O2, O3 и O4. Так как два соседних CrO_6 октаэдра в близлежащих цепочках связаны через вершину, то для таких ионов кислорода здесь и далее в данном параграфе будет использовано название “вершинные”. В металлической высокотемпературной фазе $J \sim 5.3$ мэВ внутри двойной цепочки, тогда как между цепочками в два раза больше ~ 10.6 мэВ.

Механизм возникновения ферромагнетизма в $K_2Cr_8O_{16}$ такой же, как и в случае CrO_2 [120], - двойное обменное взаимодействие[257, 258]. Анализ парциальных плотностей состояний, представленных на Рисунке 5.3, показывает, что один из электронов, находящийся на xy орбитали в локальной системе координат (ось z направлена на вершинный кислород, соединяющий двойные цепочки, см. Рисунок 5.4) можно считать локализованным (ширина зоны ~ 1 эВ). Остальные же электроны заполняют yz и xz зоны, ширина которых значительно больше (~ 2.5 эВ)[257, 259]. Открытие небольшой щели (~ 0.1 эВ) на уровне Ферми в низкотемпературной фазе, величина которой значительно меньше ширины t_{2g} зоны, не меняет природы обменного механизма[260].

Причина более сильной магнитной связи между двойными цепочками становится

¹ Данная оценка предоставлена проф. Бхобе, но не была опубликована.

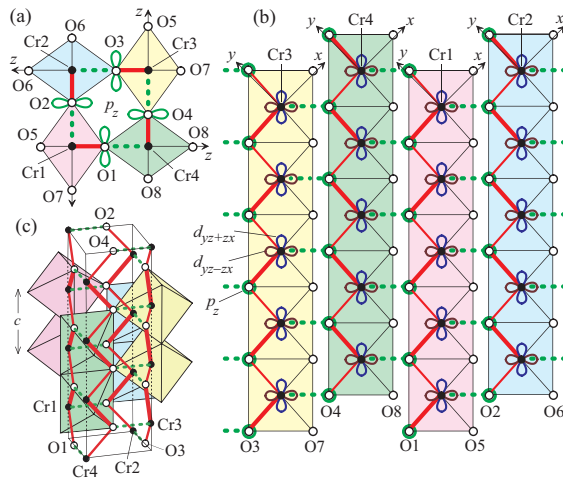


Рис. 5.4. (а) Колонны, состоящие из четырех цепочек, если смотреть вдоль оси c . (б) Четыре цепочки, которые образуют одну колонну, изображенные по отдельности. (в) Вид со стороны на колонну. Длинные и короткие связи Cr-Cr, образующиеся из-за димеризации решетки, показаны жирными и узкими линиями соответственно. Также на рисунке изображены $yz \pm zx$ орбитали ионов Cr, p_z орбитали вершинных ионов кислорода (O1, O2, O3 и O4) и локальная система координат.

ся ясной после анализа парциальных плотностей состояний, показанных на Рисунке 5.3(b-d). Действительно, вблизи уровня Ферми находятся в основном yz и zx состояния Cr, сильно смешанные с p_z орбиталью вершинного иона кислорода (O4), связывающего две двойные цепочки. Поэтому низкоэнергетические электронные и магнитные возбуждения будут наблюдаться именно между данными орбиталями. Таким образом, естественно рассматривать $K_2Cr_8O_{16}$ как систему сильно связанных четырех (соединенных через вершинные ионы кислорода) цепочек, образующих колонну. В этом смысле $K_2Cr_8O_{16}$ можно в первом приближении считать квазиодномерной системой, в которой одномерными блоками являются не сами цепочки, а колонны, что отличает данную систему от остальных “туннельных” соединений данного типа.

Квазиодномерный характер электронных состояний также подтверждается видом поверхности Ферми в высокотемпературной фазе ферромагнитного металла, см. Рисунок 5.3e. Важно отметить, что анализ поверхности Ферми позволяет определить природу перехода металл-изолятора в данной системе. В частности легко заметить, что $Q_z = 2\pi/c$ является вектором нестинга, наличие которого вызывает неустойчивость данной фазы, что, вероятно, и приводит к существованию пайерлсовского перехода.

Структурные данные, представленные в работе [256], согласуются с данной картиной, демонстрируя димеризацию решетки вдоль направления c (соответствующего Q_z), в результате которой в системе наблюдается появление тетрамеров Cr в колоннах, состоящих из четырех цепочек. Подобные искажения открывают щель на уровне Ферми, но так как в элементарной ячейке уже существуют четыре иона Cr в колонне, то они не приводят к удвоению ячейки вдоль направления c . Однако появление упорядочения искаженных колонн вызывает увеличение элементарной ячейки в плоскости ab (т.е. ячейка становится $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$).

Существование одномерных колонн, состоящих из четырех цепочек, объясняет причину пайерлсовского структурного перехода в системе $K_2Cr_8O_{16}$, где номинально ион Cr должен иметь валентность 3.75+. На первый взгляд кажется, что это значение несовместимо с пайерлсовской димеризацией. Однако, зонные и модельные расчеты, выполненные в работах [256, 257], показывают механизм данного перехода. В случае одномерной системы, состоящей из четырех цепочек, электронный спектр в недимеризованной высокотемпературной фазе состоит из четырех полностью спин-поляризованных зон вблизи уровня Ферми (см. Рисунок 5 в [257]), т.е. без зонной щели, но с нижней практически полностью заполненной и тремя пустыми зонами. Димеризация, вызываемая эффектом Пайерлса, приводит к открытию зонной щели между данными зонами в низкотемпературной фазе. Расчеты, выполненные в модели сильной связи, также подтверждают данную интерпретацию [256].

Отличительной особенностью $K_2Cr_8O_{16}$ от остальных пайерлсовских систем является нетривиальный вид одномерного объекта - колонны, в которой происходит димеризация. Как правило, такие переходы наблюдаются в изолированных или слабосвязанных между собой цепочках. В качестве примера систем с изолированными цепочками, в которых наблюдается эффект Пайерлса, можно привести системы TTF-TCNQ [261], TaS₃ [262] и KCP [263]. Связанные цепочки встречаются, например, в соединении VO₂. Однако в случае VO₂ имеется лишь один электрон на центр, который наполовину заполняет орбиталь, обеспечивающую необходимую для пайерлсовского перехода одномерность зоны (вдоль цепочек, состоящих из ионов V). Взаимодействие между цепочками могло бы быть обусловлено другими электронами, но их в случае VO₂ просто нет. Более подробно особенности структурного перехода в VO₂, а также важность учета кулоновских корреляций для описания данного перехода описаны в следующем параграфе.

В данном параграфе было представлено исследование перехода металл-изолятор в системе $K_2Cr_8O_{16}$. Показано, что переход связан с пайерлсовскими искажениями в квазиодномерных колоннах, состоящих из четырех цепочек, составленных из CrO_6 октаэдров. Тот факт, что именно колонны являются элементарным одномерным объектом, достаточно необычен и выделяет данную систему как из набора других соединений, в которых наблюдается эффект Пайерлса, так и из серии “туннельных” систем, состоящих из двойных цепочек.

Установлено, что причина ферромагнитного изоляторного основного состояния в $K_2Cr_8O_{16}$ - двойной обмен Зенера, и высказано предположение, что открытие небольшой щели в низкотемпературной области не меняет механизма возникновения ферромагнетизма в данной системе. Позднее данная гипотеза была подтверждена прямым расчетом одномерной димеризованной зеновской цепочки с помощью метода ренорм-группы [260]. Тот факт, что данная система остается ферромагнетиком и в изоляторной фазе делает ее уникальной и интересной для дальнейшего исследования, так как такое сочетание свойств встречается достаточно редко.

Расчеты электронных и магнитных свойств $K_2Cr_8O_{16}$ проводились автором совместно с Т. Ториямой и А.В. Ушаковым.

Результаты исследования были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review Letters* [256].

5.2 Пайерлсовский переход в системе VO_2

Достаточно интересно сравнить переходы металл-изолятор в соединениях $K_2Cr_8O_{16}$ и VO_2 . Оба перехода связаны понижением симметрии и появлением дополнительных искажений решетки в низкотемпературной фазе.

Ион V^{4+} имеет электронную конфигурацию $3d^1$ и находится внутри кислородных октаэдров. Октаэдры упорядочены в цепочки. При этом соседние VO_6 октаэдры имеют общее ребро, а соседние цепочки связаны через общие вершины, как это показано на Рисунке 5.5. В области высоких температур (фаза рутила, или R-фаза) VO_2 является металлом. С понижением температуры, одновременно с переходом металл-изолятор изменяется и кристаллическая структура - система переходит в моноклинную (M_1) фазу, в которой одновременно появляется димеризация цепочек V вдоль оси c и “перекручи-

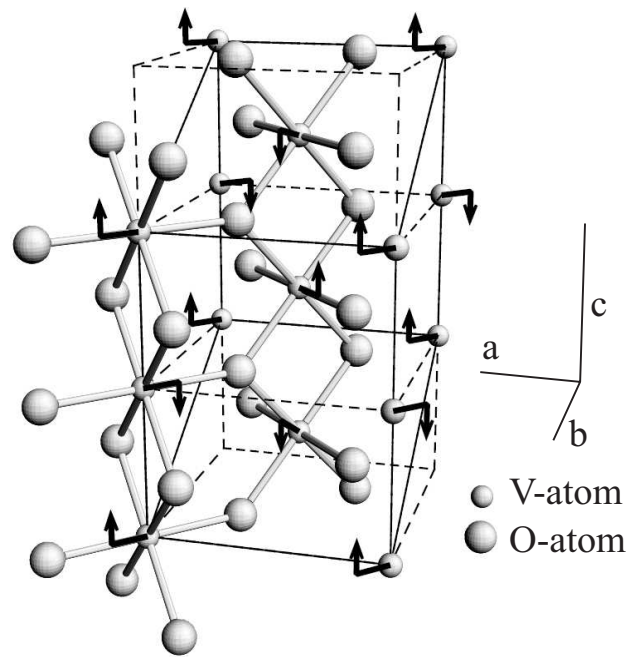


Рис. 5.5. Кристаллическая структура соединения VO_2 в металлической фазе рутила R и изоляторной моноклинной фазе (M_1). Стрелками показаны направления смещения ионов V в M_1 фазе. Оси a , b и c показаны относительно структуры рутила.

вание” пар V - V , как показано на Рисунке 5.5.

Гуденафом было показано, что при описании перехода металл-изолятор необходимо различать два типа d орбиталей иона V и соответствующие им зоны: $d_{||}$ – орбитали (зоны), сформированные t_{2g} орбиталями на соседних узлах V и имеющие значительное прямое перекрытие друг с другом, π^* – орбитали (зоны), составленные из оставшихся двух t_{2g} орбиталей[264]. В фазе рутила $d_{||}$ зоны перекрываются с π^* и обе находятся на уровне Ферми, что приводит к металлическому основному состоянию. В низкотемпературной M_1 фазе перекручивание цепочек приводит к увеличению гибридизации между ионами O и V и сдвигу π^* зоны в верх по энергии, так что только $d_{||}$ орбитали остаются на уровне Ферми [264]. Поскольку в данном случае имеется по одному d электрону на центр, то зона $d_{||}$ оказывается наполовину заполненной и в системе возможен пайерлсовский переход, который приводит к димеризации и появлению изоляторного состояния, как это показано на Рисунке 5.6.

Тем не менее анализ зонной структуры, получаемой в приближении LDA для высокотемпературной фазы рутила не позволяет выделить одномерные зоны ², для кото-

² имеются в виду зоны, имеющие дисперсию только в одном из направлений.

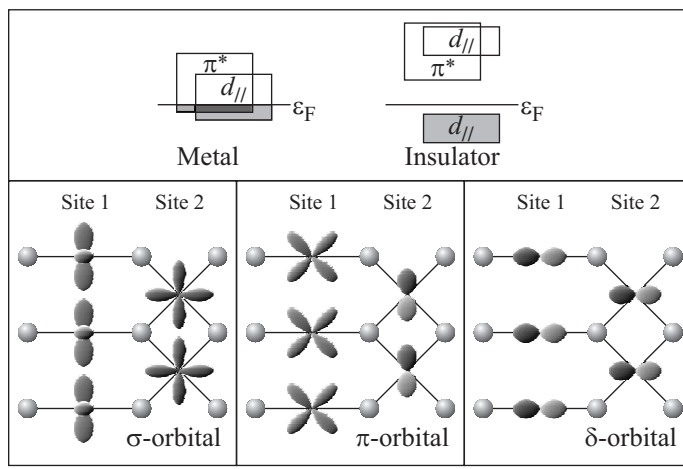


Рис. 5.6. Верхняя часть рисунка: электронная структура VO_2 следуя Гуденафу [264]. В нижней части показаны t_{2g} орбитали, используемые для анализа электронных и магнитных свойств VO_2 в настоящей работе.

рых был бы возможен переход Пайерлса. Это хорошо видно из рисунка 5.7, на котором представлена соответствующая поверхность Ферми (сравните также рисунки 5.7 и 5.3). Таким образом, несмотря на внутреннюю логичность физической картины, предложенной Гуденафом, остается непонятным за счет чего происходит понижение размерности системы, или, иначе говоря, что способствует формированию одномерной зонной структуры. В данном параграфе показано, что недостающим элементами в данной теории, вероятно, являются орбитальные степени свободы и корреляционные эффекты.

Для удобства переобозначим орбитали, использованные Гуденафом для описания перехода металл-изолятор, через σ , π и δ . Пусть σ - это $d_{||}$, а π и δ - две π^* орбитали.

Для того, чтобы проследить за изменением заполнения различных орбиталей в работе [265] были измерены рентгеновские $V L_{2,3}$ спектры поглощения. Анализ данных спектров проводился с помощью кластерных расчетов на основе приближения конфигурационного взаимодействия [266] с использованием параметров (расщепления кристаллическим полем, параметры перескока t_{pd} и t_{pp}), полученных в зонных расчетах в приближении LDA, методом LMTO.

Расчеты проводились для кристаллических структур, определенных в работах [267, 268]. Радиусы маффин-тин сфер были выбраны равными $R_O = R_V = 2.06$ а.е. для M_1 фазы и $R_O = R_V = 2.11$ а.е. в случае R фазы. В расчете использовалась сетка, состоящая из 288 k -точек в полной части зоны Бриллюэна. В качестве обменно-корре-

ляционного функционала было использовано выражение, предложенное фон Бартом и Хедином [23].

Детали кластерных расчетов можно найти в работе [265], а их результаты в Таблице 5.2. Анализ представленных данных показывает, что при переходе металл-изолятор в системе VO_2 резко меняются заселенности $3d$ -орбиталей V . Если в низкотемпературной M_1 фазе электрон в основном находится на σ орбитали, то с повышением температуры все три орбитали становятся более или менее равномерно заселены.

Данный результат интересно сравнить с числами заполнения, получаемыми в ходе зонных расчетов, выполненных в рамках различных приближений. Из Таблицы 5.2 хорошо видно, что димеризованная изоляторная M_1 фаза гораздо лучше описывается в приближении $\text{LSDA}+U$, где за счет учета сильных кулоновских корреляций электрон локализуется на одной из d орбиталей. Наоборот для описания менее искаженной металлической R фазы скорее подходит приближение LDA , в котором орбитали заполнены более однородно. Таким образом, приближение $\text{LSDA}+U$ склонно к переоценке, а LDA к недооценке эффектов, связанных с орбитальной поляризацией. Последующие исследования показали, что более подходящим для изучения электронных и магнитных свойств системы VO_2 является кластерная модификация приближения $\text{LDA}+\text{DMFT}$ [269–271], позволяющая одновременно корректно описать как спин-синглетное основное состояния димеров V в M_1 фазе, так и парамагнитное состояние в R фазе. Результаты работы [271] показывают, что в димеризованной M_1 фазе вес ионных членов в волновой функции, описывающей орбиталь, на которой локализуется электрон, составляет лишь $1/8$. Это объясняет, почему приближение LDA плохо подходит для описания димеризованной фазы. Действительно в LDA два электрона, приходящиеся на димер V - V , занимают связывающую молекулярную орбиталь, а истинная волновая функция является скорее гайтлер-лондоновской (в которой нет ионных членов вида $|c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger\rangle$, $|c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger\rangle$, где 1 и 2 - индексы узлов в димере).

Важный вывод, которой можно сформулировать по результатам кластерных расчетов, проведенных с использованием параметров, полученных в приближении LDA , состоит в том, что переход металл-изолятор в рассматриваемой системе связан с резким изменением орбитального заполнения иона V и появлением орбитальной поляризации в M_1 фазе. Изменение орбитальной поляризации и локализация электрона на σ орбитали приводит к тому, что в данной системе эффективно уменьшается размерность

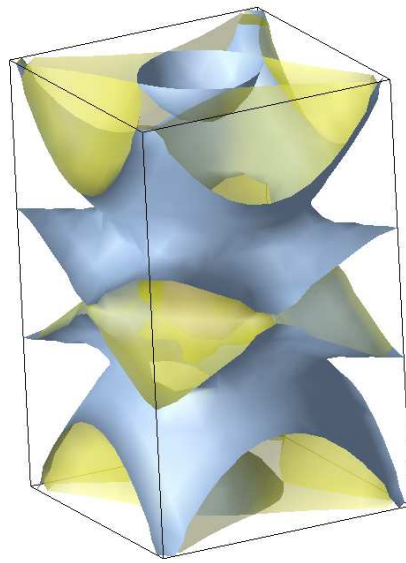


Рис. 5.7. Ферми поверхность для соединения VO_2 в высокотемпературной фазе рутила R , полученная в LDA расчете.

и она становится восприимчивой к пайерлсовским искажениям. Сама же локализация оказывается возможной благодаря существованию в системе сильных кулоновских корреляций. Таким образом, переход, наблюдаемый в системе VO_2 при 340 К, можно классифицировать как переход Пайерлса³, происходящий с участием орбитальных степеней свободы [265]. Данный тип переходов, называемый в англоязычной литературе “Orbital-assisted Peierls transition” был в дальнейшем использован для описания переходов и в других системах, например, в пироксенах [272].

Таким образом, в данном параграфе показано, что пайерлсовский переход в соединении VO_2 связан с локализацией электрона на одной из $3d$ -орбиталей V , что эффективно понижает размерность системы. Подобная локализация возможна за счет существования в системе кулоновских корреляций.

Автором были вычислены параметры перескоков с узла на узел, на также расщепления кристаллическим полем $3d$ -оболочки V , которые использовались в кластерных расчетах для моделирования рентгеновских $V L_{2,3}$ спектров поглощения. $LSDA+U$ расчеты проводились Н.А. Скориковым, З.В. Пчелкиной и М.А. Коротиным.

*Результаты исследования были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical**

³ или Мотта-Пайерлса, если необходимо подчеркнуть важность кулоновских корреляций.

	M_1 фаза			R фаза		
	Кластерный	<i>ab-initio</i>		Кластерный	<i>ab-initio</i>	
	расчет	LDA	LSDA+U	расчет	LDA	LSDA+U
σ	0.86	0.64	0.89	0.41	0.43	0.20
π	0.21	0.39	0.23	0.25	0.35	0.24
δ	0.17	0.41	0.25	0.58	0.67	0.97
e_{g1}	0.27	0.46	0.40	0.27	0.47	0.42
e_{g2}	0.32	0.53	0.51	0.27	0.48	0.48

Таблица 5.2. Числа заполнения различных d орбиталей иона V в соединении VO_2 в M_1 и R фазах.

Review Letters [256], а также докладывались на XXXV международной школе физиков-теоретиков Коуровка (Верхняя Сысерть, февраль 2014 года).

5.3 Орбитально-селективное поведение в димерах и орбитально-селективный эффект Пайерлса

Во многих соединениях переходных металлов существуют кластеры, содержащие димеризованные структуры. Иногда они встречаются в виде изолированных димеров, как, например, в $CuTe_2O_5$ [273, 274] и $Ba_3CoRu_2O_9$ (см. § 3.3) или тримеров, как в системе $Ba_4Ru_3O_{10}$ (см. § 3.2). Однако, такие молекулярные кластеры могут формироваться в однородной среде и спонтанно, например, благодаря эффекту Пайерлса или спин-Пайерлса, который приводит к образованию димеров в VO_2 (см. § 5.2), $MgTi_2O_4$ [233], или $CuGeO_3$ [275], тримеров в $LiVO_2$ [276], тетрамеров CaV_4O_9 [277], или даже гептамеров, как в AlV_2O_4 [278]. Во многих случаях ионы переходных металлов имеют несколько электронов, которые занимают различные орбитали, и зачастую только одна из этих орбиталей ответственна за формирование молекулярного кластера. Одним из важнейших вопросов, который при этом возникает, состоит в том, какова “судьба” оставшихся электронов и орбиталей иона переходного металла.

Обычно внутриаомное обменное взаимодействие J_H связывает все электроны рассматриваемого иона так, чтобы суммарный спин был максимальным. Если при этом

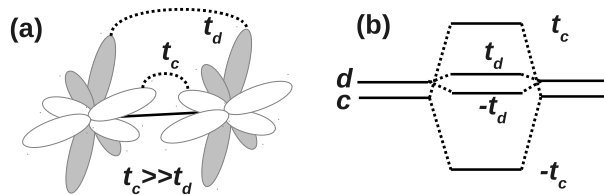


Рис. 5.8. (а) Схематическая иллюстрация, показывающая каким образом могут возникать различные по величине интегралы перескока. Интеграл перескока $t_{dd\pi}$ между (t_{2g}) орбиталями, выделенными светло-серой заливкой, намного больше, аналогичной величины $t_{dd\delta}$ между орбиталями, закрашенными более темным цветом. (б) Соответствующее расщепление электронных уровней.

один из электронов участвует в формировании валентной связи с соседним узлом, то оставшиеся электроны “следуют его примеру” так, что все электроны в результате оказываются в спин-синглетном состоянии. Можно предположить, что в случае, если интеграл перескока между узлами намного больше, чем внутриатомная обменная энергия (что характерно для $4d$ - и $5d$ -систем, где ковалентность достаточно большая, а J_H значительно меньше, чем в $3d$ аналогах), то только эта “активная” орбиталь будет принимать участие в формировании молекулярной орбитали. Оставшиеся на других орбиталях электроны окажутся независимыми. В результате они могли бы обеспечивать взаимодействие с другими магнитными или немагнитными ионами, формировать магнитно упорядоченное состояние, которое могло бы сосуществовать с молекулярными орбиталями, формируемыми активными электронами.

Таким образом, в данном случае можно говорить об *орбитально-селективных эффектах при формировании димеров*, либо об *орбитально-селективном переходе Пайерлса*. Точно такой же механизм, связанный с конкуренцией между двойным обменным взаимодействием и тенденцией к формированию синглетных димеров, определяет магнитные свойства системы с дробным числом электронов на центр.

5.3.1 Волновая функция системы в орбитально-селективном режиме

Рассмотрим димер или цепочку димеров с двумя орбиталями на узел, так что только одна из орбиталей (c -орбиталь) имеет сильное перекрытие с соседними узлами (светлая орбиталь на Рисунке 5.8а). Пусть t_c - соответствующий интеграл перескока. Если в системе имеется два электрона на узел, то один из них займет связывающую

комбинацию c -орбиталей, а другой может заполнить d -орбиталь, интеграл перескока t_d с узла на узел для которой мал или равен нулю (орбиталь выделена серым цветом на Рисунке 5.8а). Электроны, локализованные на данной орбитали (d -электроны), взаимодействуют с “мобильными” c -электронами по средствам внутриаомного обменного хундовского взаимодействия

$$H_{Hund} = -J_H \left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_{id}\vec{S}_{ic} \right), \quad (5.1)$$

где S_{id}^z и S_{ic}^z – z компоненты спина локализованных и мобильных электронов на i -ом узле. Кроме того, все электроны могут испытывать хаббардовское отталкивание U . Таким образом, полный гамильтониан в случае двух орбиталей на узел запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (-t_c c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - t_d d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}) + U \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{i\sigma'} \\ & - J_H \sum_i \left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_{id}\vec{S}_{ic} \right) + H_{interdimer}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь первые три члена описывают электроны в димере, а $H_{interdimer}$ позволяет учесть перекрытие электронных орбиталей на соседних димерах или междимерное взаимодействие (например, обменное взаимодействие). Основное состояние димера может быть различным в зависимости от соотношения между параметрами, определяющими гамильтониан (5.2).

1) В случае, если пренебречь хаббардовским взаимодействием, и предположить, что $t_c \gg J_H$ (t_d мал), то c -электроны должны образовать синглетное состояние, которое описывается обычной молекулярной орбиталью (см. Рисунок 5.8b):

$$|MO\rangle = \frac{1}{2} |(c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger)(c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger)\rangle. \quad (5.3)$$

Другие электроны, не участвующие в формировании данного синглета, будут эффективно “отцеплены”, окажутся независимыми от c -электронов. Тогда полная волновая функция запишется в виде

$$|\widetilde{MO}\rangle = \frac{1}{2} |(c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger)(c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger)\Psi_d\rangle. \quad (5.4)$$

d -электроны тоже могут формировать спин-синглетное состояние (но в гайтлер-лондонской форме, более подходящей для локализованных электронов): $\Psi_d^{HL} = |d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\downarrow}^\dagger -$

$d_{1\downarrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger\rangle/\sqrt{2}$, либо описывать антиферромагнитную $\Psi_d^{AFM} = |d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\downarrow}^\dagger\rangle$ или ферромагнитную $\Psi_d^{FM} = |d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger\rangle$ конфигурацию спинов. Конкретный вид Ψ_d должен определяться, исходя из свойств системы, но орбитально-селективное поведение может наблюдаться в любом из них. Если в качестве Ψ_d^{HL} взять гайтлер-лондоновский вариант волновой функции, то выигрыш в полной энергии системы при использовании \widetilde{MO} будет определяться только параметром t_c , но не хундовским членом, так как $\langle \widetilde{MO} | H_{Hund} | \widetilde{MO} \rangle = 0$.

2) Рассмотрим второй предельный случай, когда $J_H > t_c (\gg t_d)$. В этом случае сильное внутриатомное хундовское взаимодействие будет связывать два спина на узле в состоянии с полным спином $S = 1$, а затем можно построить синглет из этих двух состояний с $S = 1$ на соседних узлах. Соответствующая волновая функция будет иметь вид [279]

$$\begin{aligned}
|\widetilde{HL}\rangle &= |S_{tot} = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|S_1^z = 1, S_2^z = -1\rangle \\
&+ |S_1^z = -1, S_2^z = 1\rangle - |S_1^z = 0, S_2^z = 0\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(|c_{1\uparrow}^\dagger d_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger d_{2\downarrow}^\dagger\rangle + |c_{1\downarrow}^\dagger d_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger\rangle \\
&- \frac{1}{2}(|c_{1\uparrow}^\dagger d_{1\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger d_{1\uparrow}^\dagger\rangle(c_{2\uparrow}^\dagger d_{2\downarrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger)\rangle). \tag{5.5}
\end{aligned}$$

В данном случае сильное хундовское взаимодействие приводит к тому, что полная волновая функция димера имеет форму не молекулярной орбитали, а аналог обычной гайтлер-лондоновской волновой функции

$$|HL\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger\rangle, \tag{5.6}$$

но для двух электронов. Она не содержит ионных конфигураций вида $c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger$ и т.д. При использовании данной волновой функции для вычисления полной энергии системы можно достигнуть максимального выигрыша за счет хундовского внутриатомного взаимодействия, но не кинетической энергии, вклад от которой не слишком велик, при $J_H > (t_c, t_d)$.

Точно такое же состояние, задаваемое (5.5), можно получить при учете сильного хаббардовского взаимодействия $(U, J_H) > (t_c, t_d)$. Важно отметить, что и хундовское обменное взаимодействие и кулоновское отталкивание приводят к одному и тому же эффекту: локализации электронов на соответствующих узлах и к гайтлер-лондоновскому виду волновой функции, что в некотором смысле напоминает концепцию хундовского металла (а здесь скорее хундовского изолятора), где основная роль отводится внутриатомному обменно-взаимодействию [280, 281].

Предельные случаи 1) и 2) очевидно являются не слишком реалистичными при описании конкретных материалов, так как в последнем случае необходимо рассматривать промежуточные значения параметров и включать в рассмотрение одновременно и хундовское обменное взаимодействие J_H , и кулоновское отталкивание U . Однако, оказывается, что и в более реалистичной ситуации сохраняются все эффекты, проиллюстрированные для предельного случая $J_H = U = 0$ и связанные с формированием синглетного состояния электронами одной из орбиталей в то время, как другие электроны оказываются независимыми от них. Для спонтанной димеризации, которая происходит при пайерлсовском переходе, это будет означать существование орбитально-селективного эффекта Пайерлса.

В общем случае можно рассмотреть данную ситуацию используя вариационную процедуру, если взять волновую функцию в виде суперпозиции \widetilde{MO} и \widetilde{HL}

$$|\Psi\rangle = c(|\widetilde{MO}\rangle + \alpha|\widetilde{HL}\rangle), \quad (5.7)$$

(где c – нормировка) и минимизировать полную энергию $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ с гамильтонианом (5.2). Для простоты хундовское взаимодействие на узле будет рассматриваться в рамках среднего поля, т.е. заменяя \vec{S} на S^z в (5.2). Прямой расчет показывает, что решение приближается к состоянию \widetilde{MO} при $t_c \gg (U, J_H)$ и стремится к \widetilde{HL} в противоположном пределе. Для $J_H \ll t_c$ коэффициент $\alpha \sim J_H/t_c$. В обратном пределе $J_H \gg t_c$ решение приближается к чистому гайтлер-лондоновскому состоянию, а $1/\alpha \sim t_c/J_H$. При промежуточных значениях система постепенно переключается из одного режима, в котором первый электрон участвует в формировании синглетного димера с соседним узлом переходного металла, а второй оказывается несвязанным с первым (орбитально-селективный режим), в состояние, когда оба электрона участвуют в образовании спинового синглета.

Используя волновую функцию (5.7) с коэффициентом α , определенным вариационно, можно найти значение среднего спина на узел. Например, это можно сделать в случае антипараллельной ориентации спинов на двух узлах, т.е. принимая $\Psi_d^{AFM} = |d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\downarrow}^\dagger\rangle$ в (5.4), а в выражении для гайтлер-лондоновской волновой функции в (5.5) использовать только первый член с соответствующей нормировкой. Тогда коэффициент α будет равен $\alpha = J_H/2t_c$ для $J_H/t_c \ll 1$ и $\alpha = 2J_H/t_c$ в противоположном случае. Средний спин $\langle S_i^z \rangle$ на i -ом узле меняется от $\langle S_i^z \rangle = 1/2$ для $J_H = 0$ до полного $\langle S_i^z \rangle = 1$ при больших J_H . Асимптотическое поведение описывается выражениями $\langle S_i^z \rangle = 1/2 + \frac{J_H}{4t_c}$

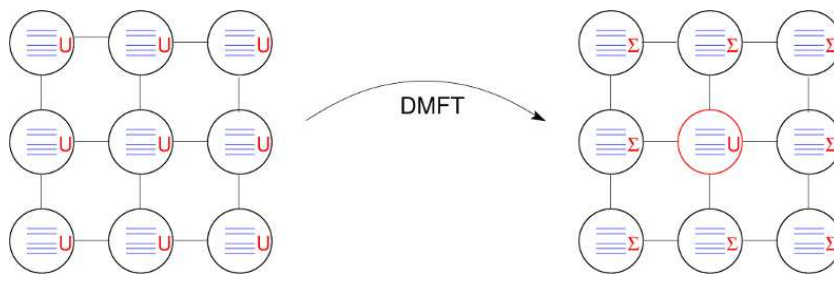


Рис. 5.9. Схематично показано, что в DMFT задача описания системы с одноузельным кулоновским взаимодействием U на каждом из узлов заменяется решением приместной модели Андерсона на одном из узлов и использованием собственно энергетической части Σ на всех остальных узлах решетки.

для $J_H/t_c \ll 1$ и $\langle S_i^z \rangle = 1 - \frac{1}{8} \frac{t_c^2}{J_H^2}$ при $J_H/t_c \gg 1$.

Важно отметить, что при промежуточных значениях J_H/t_c средний спин на узле меняется от $1/2$ до 1 , т.е. магнитный момент $1\mu_B < \mu < 2\mu_B$. Таким образом, орбитально-селективное поведение может приводить к уменьшению магнитного момента на ионе переходного металла. И наоборот подавление локального магнитного момента может служить признаком существования в димеризованной системе орбитально-селективных эффектов.

Одноузельное хаббардовское отталкивание между электронами также может быть учтено в вариационной процедуре, описанной выше. Получаемые при этом результаты похожи на случай, когда рассматривается только хундовское обменное взаимодействие, с заменой $J_H \rightarrow J_H + U/4$ (для спин упорядоченного состояния d электронов). Таким образом, если $(J_H, U) \ll t_c$, то система находится в орбитально-селективном режиме (c -электроны образуют синглетные димеры, d -электроны эффективно “отцеплены” от них). Тогда как при $(J_H, U) \gg t$ (или оба параметра перескока или один из них) для описания системы более подходит гайтлер-лондоновская волновая функция, определяемая выражением (5.5), с полным спином S на узел и подавленными ионными членами. В этом смысле хундовское обменное взаимодействие и хаббардовское отталкивание действуют в одном и том же направлении: оба подавляют состояние с молекулярной орбиталью, локализуют электроны на узлах и связывают все спины на узле в один. В случае сильного хаббардовского отталкивания $U \gg t$ даже относительно слабого обменного взаимодействия $J_H > t^2/U$ достаточно для этого.

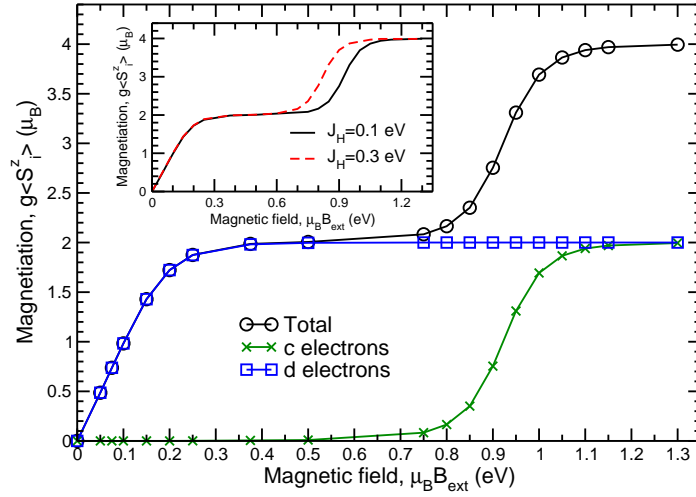


Рис. 5.10. Полная и парциальные намагниченности на димер, рассчитанные в кластерном DMFT. $t' = 0.1$ эВ, $t_d = 0.2$ эВ, $t_c = 6t_d$, $J_H = t_d/2$, $U = 5t_d$, температура $T = 0.1$ эВ. На вставке показана зависимость полной намагниченности от внутриатомного хундовского взаимодействия.

5.3.2 Магнитные свойства: результаты расчетов методом кластерного DMFT

Рассмотрим магнитные свойства одномерной цепочки, состоящей из димеров, с помощью кластерного варианта теории динамического среднего поля (C-DMFT) [19]. Теория динамического среднего поля (DMFT) позволяет явно учесть локальные корреляционные эффекты, вызываемые локальным кулоновским взаимодействием. При этом локальное кулоновское отталкивание на всех узлах кроме одного описывается собственно энергетической частью $\Sigma(\omega)$ [18], см. рисунок 5.9. Это дает возможность перейти к приместной модели (задачи) Андерсона для одного взаимодействующего узла в среде, описываемой $\mathcal{G}_0(\omega)$, задаваемой собственно энергетической частью и взаимодействующей функцией Грина $G(\omega)$:

$$\mathcal{G}_0(\omega)^{-1} = G(\omega)^{-1} + \Sigma(\omega). \quad (5.8)$$

Решение модели Андерсона (определяемой функцией Грина эффективной среды $\mathcal{G}_0(\omega)$) позволяет получить собственно энергетическую часть $\Sigma(\omega)$, которая в свою очередь используется для вычисления новой взаимодействующей функции Грина из проинтегри-

рованного по \vec{k} уравнения Дайсона:

$$G(\omega) = \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} \left[\omega + \mu - H(\vec{k}) - \Sigma(\omega) \right]^{-1}, \quad (5.9)$$

где $H(\vec{k})$ — гамильтониан системы в \vec{k} пространстве, μ — химический потенциал, а Ω_{BZ} — объем зоны Бриллюена. Уравнения (5.8)-(5.9) и примесная задача должны решаться самосогласованно.

Так как в рассматриваемом случае принципиальным является описание эффектов, связанных с формированием молекулярных орбиталей, центрированных не на узлах кристаллической решетки, а на связях, то в качестве примеси, для которой решается модель Андерсона, был выбран кластер, состоящий из двух узлов (димер). На каждом узле имеется две орбитали. Интегралы перескока внутри димера t_d и t_c , между димерами — t' , одинаковый для обеих орбиталей и не равный нулю только для соседних узлов. Также будем пренебрегать межузельным кулоновским взаимодействием. Одноузельное кулоновское отталкивание записывается в виде $U_{mm}^{\sigma\sigma'} = U$, $U_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U - 2J_H$, $U_{mm'}^{\sigma\sigma} = U - 3J_H$. Внутриатомное обменное взаимодействие рассматривается в изинговской форме. Примесная задача будет решаться с помощью алгоритма Хирша-Фая [282].

Полевая зависимость намагниченности M на димер представлена на Рисунке 5.10. Так как параметры перескока t_c и t_d не равны нулю, то основное состояние — спиновый синглет для обоих электронов, а намагниченность нулевая. С увеличением внешнего магнитного поля B_{ext} магнитная система переходит в орбитально-селективный режим, когда s -электроны находятся на молекулярных орбиталях в спин-синглетном состоянии, в то время как на d -орбиталях появляется спиновая поляризация и они становятся эффективно “отцепленными” от s -состояний. Только при более высоких полях разрушается немагнитное состояние s -электронов. Как отмечалось выше, внутреннее обменное поле (т.е. гайзенберговское обменное взаимодействие между узлами) может также приводить к точно такой же ситуации. Область, в которой система находится в орбитально-селективном режиме, определяется соотношением J_H/t_c : увеличение внутриатомного хундовского взаимодействия уменьшает эту область, а повышение t_c (при заданном t_d , таким что $t_d < J_H$, $t_d < t_c$) наоборот - увеличивает, см. вставку на Рисунке 5.10.

Различный характер орбиталей также отражается в температурной зависимости однородной магнитной восприимчивости $\chi(T)$, которая рассчитывалась как $\chi = M/B_{\text{ext}}$ [283]. Из Рисунка 5.11 видно, что в целом температурное поведение χ согласуется с тем, что

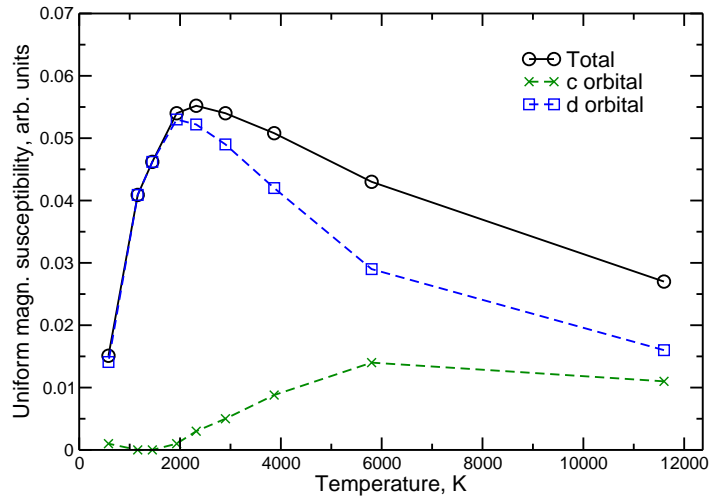


Рис. 5.11. Однородная магнитная восприимчивость, рассчитанная в кластерном DMFT как $\chi = M/B_{ext}$ [283], где M – намагниченность на димер, а B_{ext} – внешнее магнитное поле, создающее зеемановское расщепление. $t' = 0.1$ эВ, $t_d = 0.4$ эВ, $B_{ext} = 0.1$ эВ, $U = 5.25t'$, $t_c = 3t_d$, $J_H = 1.25t_d$.

можно было ожидать для изолированного димера: резкое уменьшение при низких температурах, связанное с формированием спин-синглетного состояния, и кюри-вейссовский $1/T$ спад в высоко-температурной области. Однако парциальные вклады в восприимчивость от различных орбиталей сильно отличаются при различных температурах. Орбиталь с наименьшим параметром перескока, t_d , практически полностью определяет вклад в восприимчивость в области низких температур. Соответствующие электроны ведут себя как свободные спины уже при промежуточных значениях температуры, в то время как s -электроны все еще находятся в спин-синглетном состоянии. Только при дальнейшем увеличении температуры электроны, находящиеся на s -орбиталях, начинают давать вклад в $\chi(T)$. В общем случае это может привести к сдвигу максимума магнитной восприимчивости и должно учитываться в процедурах подгонки $\chi(T)$ к решению некоторого модельного спинового гамильтониана, которые зачастую используются для интерпретации экспериментальных данных и оценки обменных интегралов.

Таким образом, данные результаты подтверждают результаты качественного анализа, представленного выше: для выбранных параметров можно наблюдать формирование орбитально-селективного состояния. В случае, если димеризация в регулярной си-

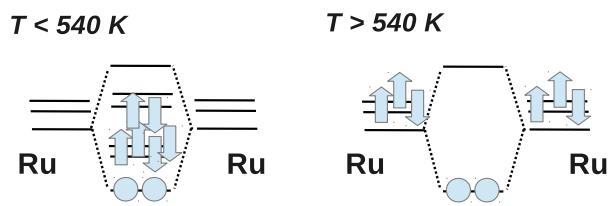


Рис. 5.12. Схематически представлен один из возможных вариантов объяснения изменения магнитных свойств Li_2RuO_3 с повышением температуры. В низкотемпературной фазе ($T < 540 \text{ K}$) все электроны занимают молекулярные орбитали, что приводит к спин-синглетному состоянию. В области высоких температур ($T > 540 \text{ K}$) два электрона продолжают занимать молекулярную орбиталь (построенную из xy орбиталей), а остальные электроны находятся на локальных орбиталях, что дает $S = 1/2$ на ион Ru.

стеме будет происходить спонтанно, данный эффект будет соответствовать орбитально-селективному эффекту Пайерлса.

5.3.3 Орбитально-селективное поведение в реальных системах

Как было показано выше, орбитально-селективное состояние может наблюдаться только в особом случае - когда параметр перескока для одной и орбиталей сравним или больше, чем внутриатомное хундовское обменное взаимодействие (и хаббардовское отталкивание). Это не исключено, но все же маловероятно для $3d$ -систем, где U и J_H , как правило, больше типичных значений параметров перескока ($U \sim 3-6 \text{ эВ}$, $J_H \sim 0.7-1.0 \text{ эВ}$). Именно поэтому орбитально-селективное поведение не наблюдается в соединении V_2O_3 [284], как было предложено Кастеллани и соавторами [285].

Однако, подобное состояние может иметь место в случае $4d$ - и $5d$ -систем, в которых величины J_H и U заметно меньше, чем для $3d$ -металлов. Параметры перескока t наоборот становятся больше. Таким образом, для $5d$ переходных металлов $U \sim 1-2 \text{ эВ}$, $J_H \sim 0.5 \text{ эВ}$, а радиусы $5d$ -орбиталей значительно больше, чем в $3d$ -элементах, так что $d-d$ параметры перескока могут оказаться порядка или больше, чем U и J_H .

Именно такая ситуация может наблюдаться в димеризованных системах на основе $4d - 5d$ металлов, например, в Li_2RuO_3 . Более подробно электронные и структурные свойства Li_2RuO_3 обсуждаются в § 5.4, в контексте же орбитально-селективных эффектов важным является тот факт, что, исходя из геометрии, имеется два типа параметров перескока между ионами Ru внутри димеров Ru-Ru. Параметры перескока

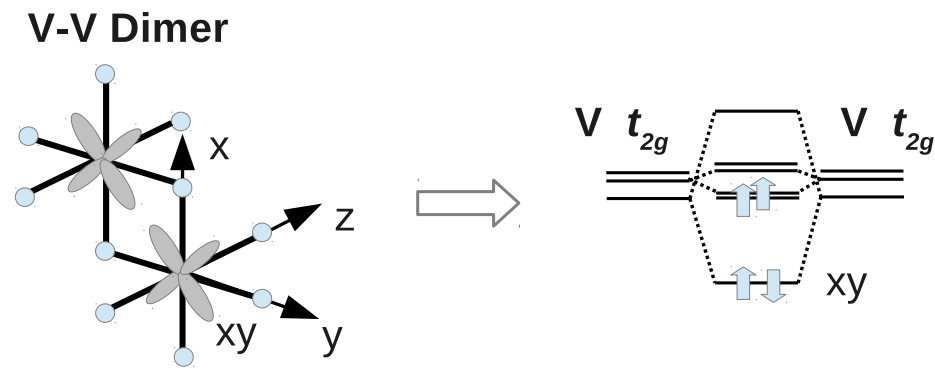


Рис. 5.13. Возможный механизм, возникновения орбитально-селективного состояния в $(\text{Zn,Cd})\text{V}_2\text{O}_4$. Слева схематично изображено прямое перекрытие между xy орбиталями в димере V. Справа - появление молекулярных орбиталей и их заполнение электронами.

$t_{xy/xy}$ между xy орбиталями, которые направлены друг на друга в димере, составляют ~ 1.1 эВ, что значительно больше, чем для двух оставшихся орбиталей (u_+ и u_-), $t_{u_-,u_+/u_-,u_+} \sim 0.35$ эВ. Как отмечается в § 5.4, димеры на основе Ru существуют при достаточно высокой температуре, даже в области, где магнитная восприимчивость $\chi(T)$ не показывает спин-синглетного поведения. В этом случае высокотемпературный ход $\chi(T)$ может быть связан с орбитально-селективным поведением, когда только одна из орбиталей (xy) остается в спин-синглетном состоянии, а электроны на других орбиталях имеют локальный спин, как это показано на Рисунке 5.12. Данный сценарий согласуется с изменением магнитной восприимчивости при переходе в высокотемпературную фазу (см. § 5.4).

Несмотря на то, что, как указывалось выше, орбитально-селективное поведение должно быть более характерно для систем на основе $4d$ - и $5d$ -переходных металлов, оно встречается и в случае $3d$ -оксидов. Наиболее вероятно, что именно такова ситуация в системе V_4O_7 [286–288]. Данные по ЯМР свидетельствуют о том, что в цепочках, состоящих из V^{3+} , наблюдается частичное образование спиновых синглетов, тогда как спиновый момент на ионах V^{3+} (d^2) оказывается в значительной степени подавленным [287].

Также, вероятно, орбитально-селективное состояние реализуется в шпинелях на основе V^{3+} . В частности, в соединении CdV_2O_4 , которое обсуждалось в § 4.3. Как уже неоднократно упоминалось, прямое и сверхобменное взаимодействие в изоляторах на основе ионов переходных металлов с локализованными электронами стабилизирует в

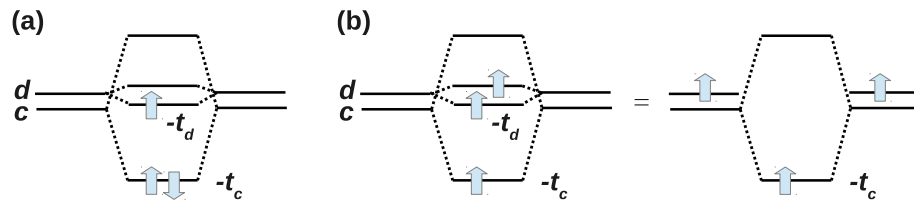


Рис. 5.14. Различные орбитальные состояния в димере с двумя орбиталями на узел и тремя электронами на димер.

подавляющем большинстве случаев антиферромагнитное упорядочение. В этой связи становится неочевидным механизм формирования состояния $\uparrow\uparrow\downarrow$ в CdV_2O_4 (см. рисунок 4.9). Если ион V^{3+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^2$, действительно находится в орбитально-селективном состоянии, то прямое перекрытие xy орбиталей в димере приводит к образованию молекулярной орбитали, локализации двух электронов на этой орбитали и формированию ферромагнитного упорядочения в димере, как это показано на рисунке 5.13. Существование орбитально-селективного состояния в ZnV_2O_4 косвенно подтверждается магнитными измерениями, которые показывают, что магнитный момент в данном соединении составляет лишь $\sim 0.65\mu_B/V$ [230].

Орбитально-селективное поведение может проявляться в изменении не только магнитных, но и электронных свойств. В этом случае часть орбиталей, формирующих молекулярные орбитали, уходят с уровня Ферми, а другие могут дать металлическую зону. Именно это происходит в системе MoO_2 [289]. MoO_2 имеет структуру рутила (см. Рисунок 5.5), в которой ионы Mo формируют димеры, подобные тем, что появляются при переходе металл-изолятор в системе VO_2 (см. § 5.2). Однако, если в VO_2 имеется лишь один электрон (на ион переходного металла), который участвует в формировании синглетных димеров, так что в низкотемпературной области VO_2 является диамагнитным изолятором, то в случае MoO_2 на каждом ионе Mo находится по два электрона. Один из этих электронов участвует в образовании молекулярной орбитали, что вызывает димеризацию, а второй обеспечивает металлическую проводимость⁴.

Особая ситуация возникает в случае, когда имеется дробное заполнение d -уровня, что приводит к тому, что полное число электронов на димер нечетное, например, три. Если $J_H > t$, то можно ожидать обычное двойное обменное взаимодействие, которое

⁴ Так как плотность состояний на уровне Ферми в MoO_2 невелика, то система оказывается паулевским парамагнетиком.

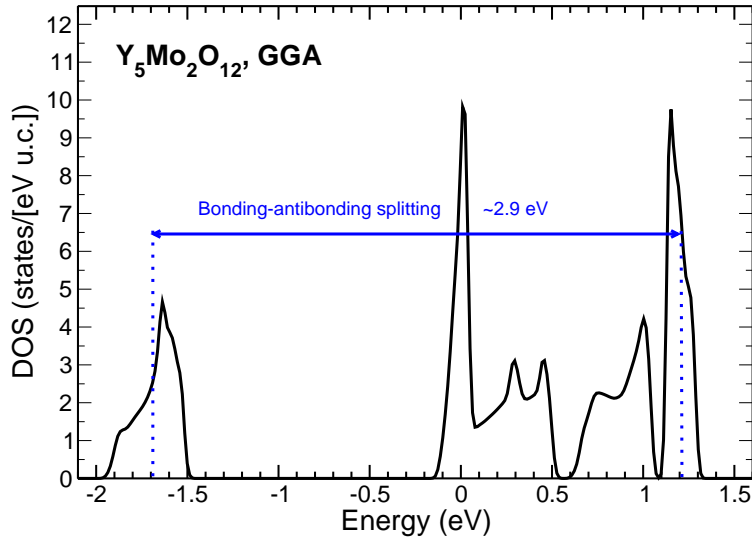


Рис. 5.15. Полная плотность состояний в немагнитном GGA расчете для соединения $Y_5Mo_2O_{12}$. Уровень Ферми находится в нуле.

стабилизирует состояние, в котором все спины сонаправлены (Рисунок 5.14b), и энергия которого равна $E_{2b} = -t_c - J_H$. В противоположном случае (Рисунок 5.14a) два электрона занимают связывающую молекулярную орбиталь, а на локальных орбиталях находится единственный оставшийся электрон со спином $S = 1/2$. Энергия такого состояния $E_{2a} = -2t_c - t_d - J_H/2$. Таким образом, сценарий с двойным обменным взаимодействием реализуется, если $J_H > 2(t_c + t_d)$. В другом случае формирование синглетного состояния на части орбиталей подавляет механизм двойного обменного взаимодействия. Первая ситуация более типична для систем на основе $3d$ -металлов с большим J_H , например, зенеровские поляроны в допированных манганитах⁵ [290, 291]. Альтернативным вариантом является орбитально-селективное состояние, которое наблюдается в $4d - 5d$ системах, например, $K_2Mo_8O_{16}$ [292] или $Y_5Mo_2O_{12}$.

Плотность состояний, полученная для соединения $Y_5Mo_2O_{12}$ в приближении GGA методом LAPW⁶ показана на Рисунке 5.15. Кристаллическая структура данного со-

⁵ Отметим, что Зенер предлагал данную концепцию именно для димеров на основе Mn.

⁶ При этом использовался обменно-корреляционный функционал, предложенный Пердью, Бурке и Эрнцерхофом (PBE) [25], а кристаллическая структура была взята из работы [293]. Радиусы атомных сфер были выбраны следующим образом: $R_Y = 2.19$ а.е., $R_{Mo} = 1.88$ а.е., $R_O = 1.70$ а.е. В процессе самосогласования интегрирование проводилось по 200 k -точкам в зоне Бриллюэна. Параметр

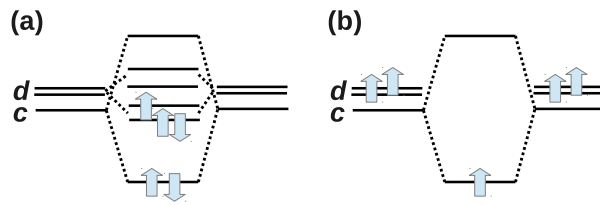


Рис. 5.16. Возможные орбитальные состояния в случае димера с тремя орбиталями на узел и пятью электронами на димер.

единения, характеризуется димеризованными цепочками, составленными из октаэдров MoO_6 . Соседние октаэдры имеют общее ребро. Электронная конфигурация иона $\text{Mo}^{4.5+}$: $4d^{1.5}$. Расщепление связь-антисвязь между xy орбиталями (лежащими в плоскости, определяемой общим ребром двух MoO_6 октаэдров и связью Mo-Mo) составляет ~ 2.9 эВ. В результате два из трех электронов, приходящихся на димер, занимают молекулярную (c) орбиталь и находятся в синглетном состоянии, а оставшийся электрон (d орбиталь) дает локальный спин $S = 1/2$ на димер, что позволяет объяснить малую величину эффективного магнитного момента μ_{eff} в теории Кюри-Вейсса, наблюдаемую экспериментально [293].

Приведенное выше рассмотрение достаточно легко обобщить на случай другого числа электронов и орбиталей. Например, пусть число электронов в димере равно пяти, а орбиталей - трем (т.е. t_{2g} , а не e_g подболочка), как показано на Рисунке 5.16. Рассмотрим ситуацию, когда один из параметров перескока t_c значительно больше двух других $t_d, t_{d'}$. В этом случае условие стабилизации полностью ферромагнитного состояния (для $t_c > t_d > t_{d'}$) запишется следующим образом:

$$J_H > (t_c + 2t_d + t_{d'})/2. \quad (5.10)$$

То есть, когда и t_d и $t_{d'}$ малы, то все спины в димере упорядочиваются ферромагнитно. Увеличение же параметров перескока $t_d, t_{d'}$ противодействует двойному обменному взаимодействию. Орбитально-селективное состояние в случае димера с пятью электронами наблюдается в $\text{Y}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$. [294]

Используя аналитическое рассмотрение и численные расчеты в данном параграфе показано, что в системах с орбитальными степенями свободы возможно существование орбитально-селективного состояния в структурных димерах или орбитально-

селективного перехода Пайерлса. Электроны на одной из орбиталей, которая имеет сильное перекрытие и большую величину параметра перескока внутри димера, формирует синглетное состояние (связывающая молекулярная орбиталь), в то время как остальные электроны оказываются независимыми (“отцепленными”) и могут давать дальнейшее магнитное упорядочение (с сильно уменьшенным спиновым моментом) или оставаться парамагнитными. Данная ситуация напоминает орбитально-селективный моттовский переход [6]. В случае частичного заполнения d -уровней, например, три электрона на димер, это может приводить к подавлению одного из механизмов появления ферромагнетизма - двойного обменного взаимодействия. Мобильные электроны могут формировать спиновые синглеты, а не поляризовать локальные спины на узлах.

Как правило, подобные явления могут наблюдаться, если параметры перескока внутри димера сильно различаются и часть из них оказывается больше (или по крайней мере сравнима) с кулоновским отталкиванием на узле U или внутриатомным хундовским обменным взаимодействием J_H . Такая ситуация не слишком типична для $3d$ -систем (хотя существуют и контрпримеры), а более характерна для соединений на основе $4d - 5d$ переходных металлов, где U и J_H в значительной степени подавлены, а ковалентность и параметры перескока t наоборот существенно больше. Обсуждаются также различные возможные состояния, которые могут реализовываться в данной ситуации, рассмотрен ряд реальных систем, в которых имеются признаки орбитально-селективного поведения.

Аналитическое исследование орбитально-селективного поведения в димеризованных системах проводилось автором совместно с Д.И. Хомским. Модельные DMFT расчеты, а также оценки параметров перескока в различных соединениях на основе $4d-5d$ металлов были выполнены автором лично.

Результаты работы опубликованы в виде статьи [295] и докладывались на XXXV международной школе физиков-теоретиков Коуровка (Верхняя Сысерть, февраль 2014 года).

5.4 Орбитальные степени свободы и димеризация в Li_2RuO_3

В системе Li_2RuO_3 ион Ru^{4+} имеет электронную конфигурацию $4d^4$. Кристаллическая структура представляет собой набор двухмерных гексагональных решеток, обра-

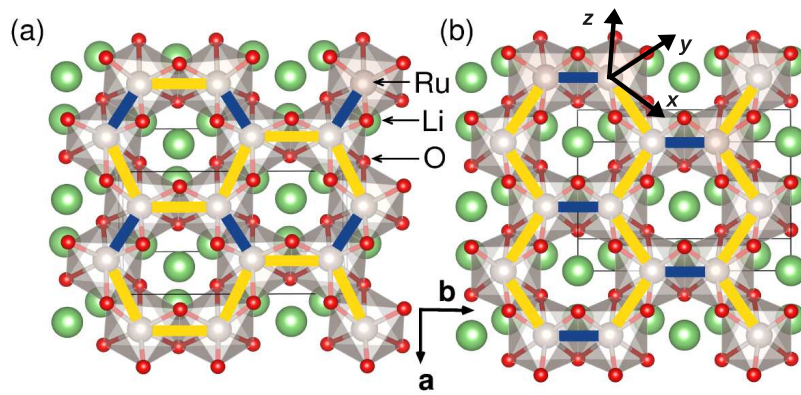


Рис. 5.17. Два способа покрытия димерами гексагональной решетки. (а) Экспериментальная структура в низкотемпературной фазе Li_2RuO_3 , димеры (синие связи) расположены “елочкой”; (b) параллельное расположение димеров Ru-Ru.

зованных Ru, см. Рисунок 5.17. В пространстве между плоскостями Ru находятся ионы Li. Ионы Ru расположены внутри кислородных октаэдров, которые соединены между собой через общие ребра. При температурах ниже $\sim 270^\circ\text{C}$ наблюдается необычное состояние, в котором все атомы Ru образуют димеры (отношение длинных и коротких связей Ru-Ru: $l_l/l_s \sim 1.2$) [296]. Упорядочение димеров на гексагональной решетке представлено на Рисунке 5.17а. Искажения кристаллической решетки сопровождаются резким уменьшением магнитной восприимчивости, которая имеет вид, характерный для систем со спиновой щелью [296].

В зависимости от того, какой предел - локализованных или коллективизированных носителей используется, можно выделить два типа моделей, предложенных для описания электронных и магнитных свойств Li_2RuO_3 . Жакели и Хомский [297] предложили механизм, согласно которому димеризация связана с существованием корреляций между спиновыми и орбитальными степенями свободы, что приводит к формированию спиновых синглетов на коротких связях Ru-Ru. Резкое уменьшение магнитной восприимчивости ниже температуры структурного перехода хорошо согласуется с данной моделью. Согласно другому сценарию причиной димеризации является сильная ковалентная связь [298].

Расчеты электронной структуры Li_2RuO_3 проводились методом псевдопотенциала с использованием программного кода VASP [214] и формализма проекторов присоединенных волн (PAW)[238] в приближении обобщенного градиента (GGA). При проведении оптимизации кристаллической решетки в качестве исходных данных использова-

Таблица 5.3. Кристаллическая структура Li_2RuO_3 , полученная в ходе полной (по объему элементарной ячейки, ее форме и положениям атомов) структурной оптимизации в немагнитном GGA расчете в случае, когда димеры расположены “елочкой”, см. Рисунок 5.17а. Группа симметрии: $P2_1/m$. Параметры решетки $a = 4.95658 \text{ \AA}$, $b = 8.86492 \text{ \AA}$, $c = 5.20619 \text{ \AA}$, $\beta = 71.23964^\circ$.

Атом	x	y	z
Li(1)	-0.2327	0.09047	0.4893
Li(2)	-0.2247	0.25	0.0025
Li(3)	0.2482	0.25	-0.4830
Ru	0.2856	0.0775	-0.003
O(1)	0.4994	0.084	0.2631
O(2)	0.004	0.078	-0.2203
O(3)	0.043	0.25	0.2234
O(4)	-0.4890	0.25	-0.2389

лась экспериментальная кристаллическая структура Li_2RuO_3 , представленная в работе [296], а также экспериментальная структура Na_2IrO_3 [299]. В последнем случае ионы Na были заменены на Li, а Ir на Ru. Затем позиции Ru были изменены таким образом, чтобы получить конфигурации с параллельным расположением (Рисунок 5.17b) или упорядочением димеров типа “елочка” (Рисунок 5.17a). Структурная оптимизация включала в себя возможность изменения формы и объема элементарной ячейки и координат атомов и проводилась до тех пор пока силы, действующие на каждый из атомов превышали $0.005 \text{ эВ \AA}^{-1}$. Обменно-корреляционный функционал использовался в виде, предложенном Пердью, Бурке и Эрнцерхофом [25]. При разложении волновых функций в ряд по плоским волнам энергия отсечки была выбрана равной 500 эВ. Зона Бриллюэна была разбита с помощью сетки, состоящей из 567 k -точек.

Анализ результатов расчетов в приближении GGA подтверждает модель, согласно которой появление димеров связано с сильной ковалентной связью d орбиталей Ru. Для каждой пары ионов Ru, образующих димер, есть две орбитали (по одной на каждый центр), имеющих существенное перекрытие друг с другом. В локальной системе координат, представленной на Рисунке 5.17, - это xy орбитали (см. Рисунок 5.18 слева).

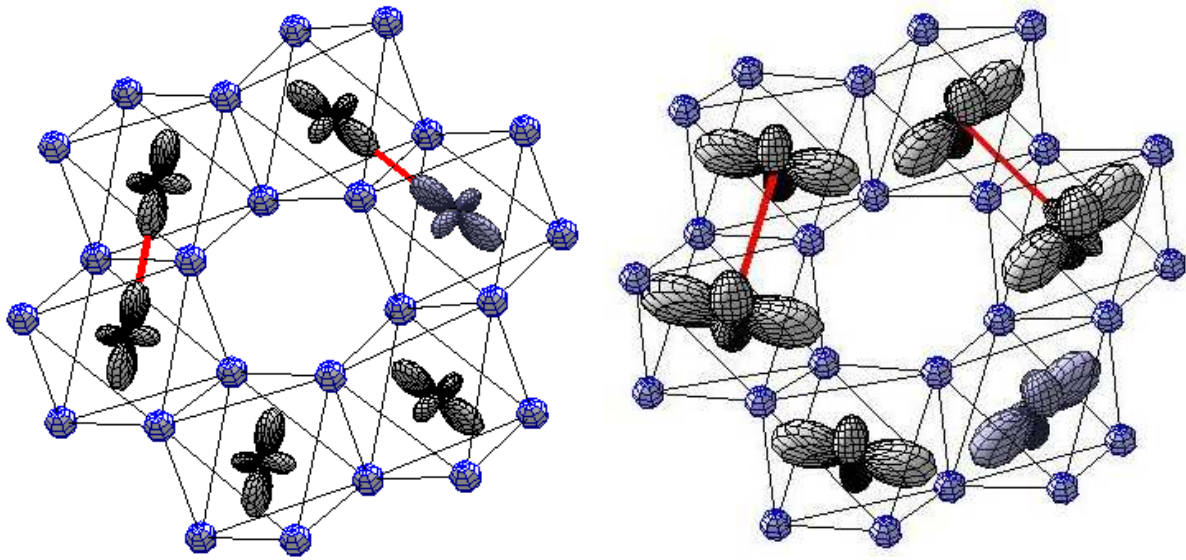


Рис. 5.18. Li_2RuO_3 . Показаны два типа орбиталей: xy (слева) и $u_- = (xz - yz)/\sqrt{2}$ (справа). Короткая связь в димере показана красным цветом.

Соответствующий интеграл перескока составляет $t_{dd\sigma} \sim 1.1$ эВ.

Две оставшиеся орбитали (xz и yz) на каждом из Ru перекрываются через p орбитали общих для двух RuO_6 октаэдров ионов O: $t_{xz/yz} \sim \pm t_{pd\pi}^2 / (E_d - E_p)$, где E_d и E_p - энергии невозмущенных d уровней Ru и p орбиталей O. Для удобства можно сконструировать линейные комбинации данных орбиталей: $u_+ = (xz + yz)/\sqrt{2}$ и $u_- = (xz - yz)/\sqrt{2}$. Обе орбитали участвуют в процессах перескока, но прямой перескок между d орбиталями $t_{dd\pi}$ возможен только для первой из них. В димеризованном состоянии (низкотемпературная фаза) величина интеграла перескока, соответствующего прямому перекрытию u_{\pm} орбиталей, является наибольшей, и в результате расщепление связь-антисвязь для u_+ орбиталей несколько больше, чем в случае u_- (но в обоих случаях расщепления меньше, чем для xy орбитали). В недимеризованной структуре (высокотемпературная фаза) $t_{dd\pi}$ становится значительно меньше, что приводит к тому, что различие между u_{\pm} орбиталями и соответствующими зонами нивелируется.

Для того, чтобы проанализировать взаимное влияние между электронной и кристаллической структурами, была проведена полная релаксация решетки Li_2RuO_3 . При этом было рассмотрено большое число разнообразных способов покрытия димерами гексагональной решетки, включая структуру, обнаруженную экспериментально в низкотемпературной фазе (см. Рисунок 5.17a) и структуру, в которой димеры расположены на параллельных связях Ru-Ru (Рисунок 5.17b). Можно выделить следующие резуль-

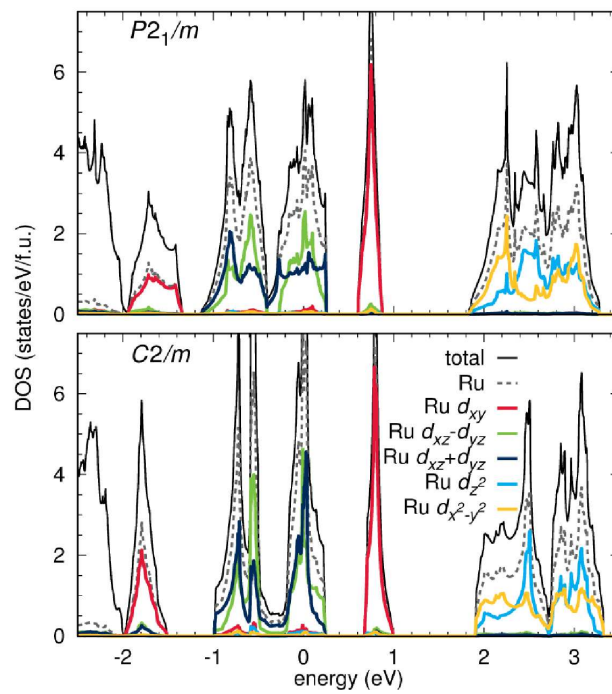


Рис. 5.19. Полная и парциальные Ru $4d$ плотности электронных состояний Li_2RuO_3 , полученные в немагнитном GGA расчете для полностью оптимизированных кристаллических структур. Сверху: в случае расположения димеров “елочкой” (Рисунок 5.17а, Таблица 5.3), снизу: параллельные димеры (Рисунок 5.17б, Таблица 5.4). Уровень Ферми соответствует нулю.

таты, полученные в ходе расчетов.

Во-первых, соотношение между длинными и короткими связями Ru-Ru ($l_1/l_s \sim 1.2$), полученное для оптимизированных структур, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Во-вторых, анализ парциальных плотностей состояний, представленных на Рисунке 5.19, показывает, что действительно перекрывающиеся напрямую xy орбитали дают значительное расщепление связь-антисвязь >2 эВ, что обеспечивает существенное понижение полной энергии системы за счет ковалентности. Одна из двух дырок (на центр) занимает антисвязывающую xy^* орбиталь.

В третьих, интегралы перескока между u_- орбиталями также не малы. Соответствующее расщепление связь-антисвязь в данном случае, однако, несколько меньше, ~ 0.7 эВ. Так как u_- орбитали перекрываются в основном через p_z орбитали кислорода, то зависимость величины расщепления от расстояния между ионами Ru не настолько сильная, как в случае xy орбиталей.

В четвертых, в зависимости от магнитной конфигурации, используемой в спин-

поляризованном GGA расчете, магнитный момент m_s на ионе Ru составляет порядка $1\mu_B$ (в случае ферромагнитного упорядочения $m_s \sim 0.9 \mu_B$, а для антиферромагнетика со структурой двойных полос⁷ $m_s \sim 0.7 \mu_B$), что говорит о том, что лишь часть дырок имеют спиновый момент. Анализ показывает, что спиновая поляризация появляется за счет u_{\pm} орбиталей. Таким образом, можно предположить, что в зависимости от температуры характер данных орбиталей может меняться. Например в низкотемпературной области, в которой система находится в спин-синглетном состоянии, спиновая поляризация u_{\pm} орбиталей равна нулю⁸, а с повышением температуры лишь часть ковалентных связей разрушается и магнитные свойства системы описываются свободными электронами/дырками со спином $S = 1/2$, см. Рис 5.12. Данный сценарий согласуется с изменением магнитной восприимчивости [296] при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

Наконец, в пятых, все исследованные в настоящей работе типы размещения димеров на гексагональной решетке по энергии лежат намного ниже недимеризованной структуры. Разница по энергии между димеризованными структурами составляет ~ 40 мэВ (~ 450 К), что сравнимо с температурой экспериментально наблюдаемого структурного перехода. С другой стороны, полная энергия недимеризованной решетки на 155 мэВ (~ 1800 К) выше энергии структуры, изображенной на Рисунке 5.17а, которая имеет наиниžшую полную энергию среди рассчитанных димеризованных решений.

Таким образом, немагнитные расчеты, выполненные в приближении GGA, показывают, что в системе Li_2RuO_3 наблюдается тенденция к формированию локальных димеров Ru-Ru за счет ковалентной связи между xu орбиталями на различных узлах Ru. Данные результаты совпадают с анализом данных по рентгеновской дифракции, согласно которым локально димеры Ru существуют гораздо выше температуры структурного перехода $T_s \sim 270^\circ C$ [300]. Данный переход является переходом типа порядок-беспорядок: при $T > 270^\circ C$ димеры не исчезают, равно как не меняется их концентрация ($1/3$ всех связей Ru-Ru).

⁷ Имеется в виду магнитная структура, когда спины на связях Ru-Ru, расположенных вдоль оси b , упорядочены ферромагнитно, а на остальных связях Ru-Ru - антиферромагнитно.

⁸ Здесь речь идет не спиновом моменте в одноэлектронных зонных расчетах, а о реальной спиновой поляризации иона Ru в данной системе, которую можно вычислить многоэлектронных подходах таких как, например, LDA+DMFT.

Таблица 5.4. Кристаллическая структура Li_2RuO_3 , полученная в ходе полной (по объему элементарной ячейки, ее форме и положениям атомов) структурной оптимизации. Левая часть таблицы: в немагнитном GGA расчете в случае недимеризованной решетки (группа симметрии: $C2/m$, параметры решетки: $a = 5.01842 \text{ \AA}$, $b = 8.67707 \text{ \AA}$, $c = 5.24354 \text{ \AA}$, $\beta = 71.56134^\circ$). Правая: димеры расположены параллельно, см. Рисунок 5.17b (группа симметрии: $C2/m$, параметры решетки: $a = 5.25698 \text{ \AA}$, $b = 8.46179 \text{ \AA}$, $c = 5.25278 \text{ \AA}$, $\beta = 69.76231^\circ$).

Атом	Недимеризованная решетка			Параллельные димеры		
	x	y	z	x	y	z
Li(1)	0	0	0	0	0	0
Li(2)	0	-0.1586	0.5	0	-0.1680	-0.5
Li(3)	0	0.5	0.5	0	0.5	0.5
Ru	0	0.3331	0	0	0.3507	0
O(1)	-0.2493	0.1699	0.2392	-0.2463	0.17530	0.2195
O(2)	0.2595	0	0.2396	0.2494	0	0.2702

Взаимодействие между димерами вероятно имеет упругую природу. Как следует из экспериментальных данных [300] в высокотемпературной фазе димеры не упорядочиваются на расстояниях $\gtrsim 1.5$ нм (2-3 параметра решетки). Величина температуры упорядочения согласуется с рассчитанной разницей по энергии между фазами с (различными) димеризованными и однородной структурами. При охлаждении дальний порядок димеров Ru-Ru восстанавливается, что говорит о том, что высокотемпературная фаза может рассматриваться как жидкостное состояние (valence bond liquid), в котором димеризация наблюдается на временных промежутках больших, чем временной масштаб рентгеновских измерений [300]. В то время как концепция квантовой спиновой жидкости динамически разупорядоченных спиновых синглетов широко обсуждалась в литературе, ее классический аналог остается гораздо менее исследованным [301]. Статистическая физика, описывающая поведение таких объектов, может оказаться достаточно нетривиальной. Поэтому продолжение исследования структурных и магнитных свойств Li_2RuO_3 представляет значительный интерес как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Анализ орбитальной структуры Li_2RuO_3 проводился автором лично. Оптимиза-

Таблица 5.5. Разница по энергии (на ф.е.) между различными структурами Li_2RuO_3 , полученными в ходе оптимизации решетки в приближении GGA. Энергия E_0 для $P2_1/m$ структуры, приведенной в Таблице 5.3, использована в качестве точки отсчета.

Структура	$E-E_0$ (мэВ)
“Елочка” (Таблица 5.3)	0
Параллельные димеры (Таблица 5.4, справа)	42
Недимеризованная (Таблица 5.4, слева)	155

ция кристаллической структуры была проведена автором и параллельно И. Мазиным и Х. Ешке.

*Результаты работы были опубликованы в журнале *Physical Review B* [300], а также представлены на совместном российско-китайском рабочем совещании “Последние достижения в области физики конденсированного состояния” (г. Пекин, Китай, октябрь 2013 г.).*

Взаимосвязь различных степеней свободы в металлорганических системах

6.1 Спиновый кроссовер в системе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$

Обычно явление спинового кроссовера¹ связано с изменением спинового состояния в системах на основе ионов переходных металлов, имеющих октаэдрическое или, что реже, тетраэдрическое окружение[303]. Данные переходы могут быть вызваны изменением температуры, степени легирования, внешнего давления или, например, облучением[73, 303–305]. В качестве “классического” примера можно привести комплексы на основе Fe^{2+} , которое имеет электронную конфигурацию d^6 и с понижением температуры или повышением давления изменяет спиновую конфигурацию с высокоспиновой ($S = 2$, $t_{2g}^4 e_g^2$), когда заполнение электронных оболочек удовлетворяет первому правилу Хунда, на низкоспиновую ($S = 0$, t_{2g}^6) [306], а также § 2.11. Соединения, в которых наблюдается спиновый кроссовер, представляют собой яркий пример бистабильных систем среди молекулярных кристаллов[307] и являются перспективными кандидатами для использования в качестве мультифункциональных материалов[308], которые могут применяться в устройствах памяти, оптических и термических датчиков, а также в качестве сенсоров давления[309].

Не так давно был обнаружен переход типа спиновый кроссовер в цепочнополимерных соединениях на основе Cu^{2+} с нитроксильными радикалами[310]. Структурно данные системы представляют собой цепочки, состоящие из обменных кластеров с двумя или тремя спинами. Обменные кластеры в свою очередь состоят из ионов Cu^{2+} , лигандов и органических радикалов. За значительное изменение полиэдрического окружения ионов Cu при переходе типа спиновый кроссовер, при котором полный объем ме-

¹ Терминология, используемая в данном параграфе, отличается от остальной части диссертации и требует некоторого пояснения. Фактически термины “переход с изменением спинового состояния”, применяемый в § 2.11 и “спиновый кроссовер”, используемый в данном параграфе, эквиваленты. Однако первый вариант названия характерен скорее для физической литературы, а второй для химической. Так как в оригинальной статье[302] применялся именно термин “спиновый кроссовер”, то и в соответствующей части диссертации используется именно он.

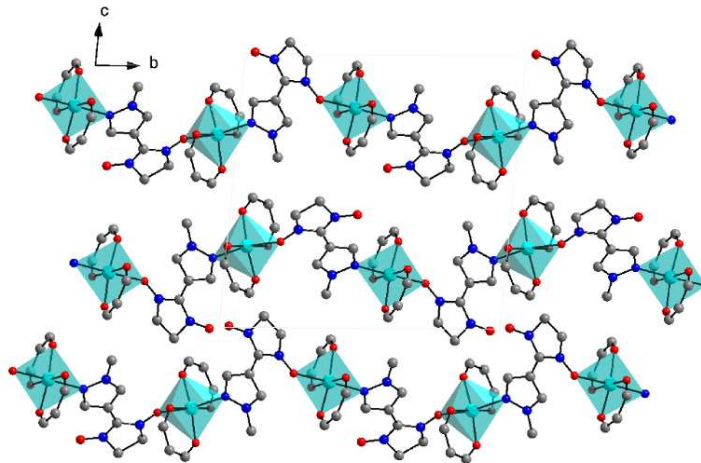


Рис. 6.1. . Кристаллическая структура высокотемпературной триклинной фазы “дышащего кристалла” $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$. Бирюзовым цветом обозначены ионы Cu, красным и синим - O и N, серым - C. Атомы фтора и водорода не показаны на данном рисунке. CuO_5N октаэдр изображены бирюзовым цветом.

няется на $\sim 11\%$, данным соединениям было дано название “дышащих кристаллов” [311].

“Классический” вариант перехода типа спиновый кроссовер, связанный с изменением спинового состояния иона переходного металла, невозможен для изолированного иона Cu^{2+} , электронная конфигурация которого $t_{2g}^6 e_g^3$, а спин равен $S = 1/2$. Поэтому наиболее вероятно, что необычный спиновый переход в системе на основе Cu^{2+} и нитроксильного радикала связан с изменением полного электронного спина на некоторый обменный кластер.

Магнитные измерения показывают, что вызванный температурой переход типа спиновый кроссовер в одном из “дышащих кристаллов” на основе Cu^{2+} с химической формулой $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$ сопровождается исчезновением половины локальных спинов [311]. Данный факт может объясняться формированием спин-синглетного состояния $S = 0$ в половине обменных кластеров, однако причина такого поведения не известна.

Цель этой части работы состоит в выяснении микроскопического механизма, вызывающего изменение магнитных свойств системы $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$, сокращено обозначаемой в литературе как $Cu(hfac)_2 L^{Me}$. С помощью теории функционала электронной плотности будет показано, что данный эффект связан с существованием взаимосвязи между спиновыми, решеточными и орбитальными степенями свободы. Наличие подоб-

Таблица 6.1. Параметры решетки, которые использовались при проведении расчетов высокотемпературной (Т=240 К) и низкотемпературной (Т=110 К) фаз системы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. Данные были получены в работе [302].

	Т=240 К	Т=110 К
a , Å	12.1987(9)	11.9560(9)
b , Å	15.5950(11)	15.0506(12)
c , Å	15.8716(11)	15.8657(12)
α	84.459(2)°	81.306(1)°
β	74.132(2)°	76.943(2)°
γ	87.315(1)°	85.502(1)°
V , Å ³	2890.1(4)	2746.3(4)Å ³

ных корреляций и приводит к переходу типа спиновый кроссовер при температуре 146 К в рассматриваемой системе.

6.1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ была определена с помощью рентгеновской дифракции, которая проводилась на монокристаллических образцах. Система имеет триклинную симметрию, пространственная группа симметрии P-1. Расчеты проводились для двух структур, полученных при Т=240 К (высокотемпературная фаза) и Т=110 К (низкотемпературная фаза). Параметры решетки, использованные при проведении расчетов, представлены в Таблице 6.1, а атомные позиции - в дополнительных материалах к работе [302].

Кристаллическая структура $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ состоит из полимерных цепочек, направленных вдоль оси b (см. Рисунок 6.1). Основной структурный мотив – “голова-хвост” с обменными кластерами типа $\text{N}-\dot{\text{O}}-\text{Cu}^{2+}$. Изолированные цепочки обменных кластеров представлены на Рисунке 6.2, на котором атомы F и H для простоты опущены. Ион меди находится в октаэдрическом окружении, состоящем из атомов O и N (CuO_5N октаэдр). Так как степень окисления меди +2 в данной системе, то это означает, что данный ион будет являться ян-теллеровски активным. Как уже обсуждалось в § 4.1, октаэдры, окружающие ян-теллеровски активные ионы с незаполненной e_g оболочкой,

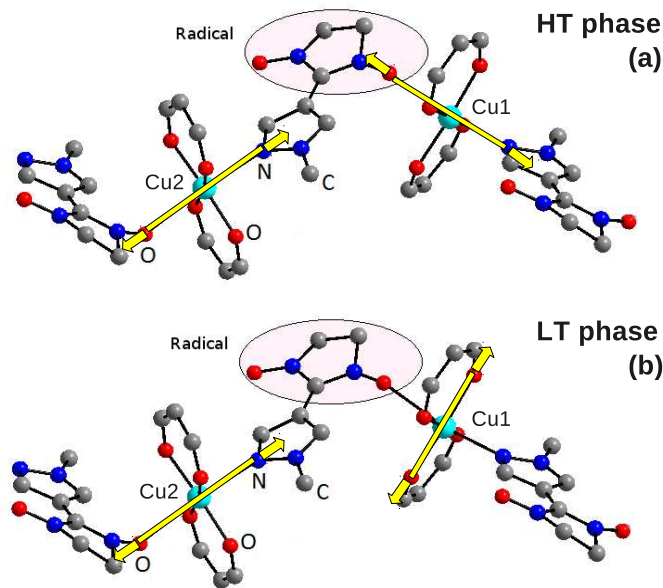


Рис. 6.2. Фрагмент кристаллической структуры “дышащего кристалла” $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$ - полимерная цепочка. Верхняя часть рисунка (а) соответствуют высокотемпературной, а нижняя (b) - низкотемпературной фазе. Цветовые обозначения совпадают с Рисунком 6.1. Атомы фтора и водорода не показаны на данном рисунке. Метильный лиганд, характеризующий данное соединение, обозначен символом С. В других системах серии “дышащих кристаллов” в качестве лигандов могут выступать пропил или бутил. Фрагмент нитроксильного радикала с ненулевой спиновой плотностью отмечен овалом. Направления, вдоль которых вытянуты октаэдры CuO_5N , показаны желтыми стрелками.

как правило, оказываются вытянутыми. Система $Cu(hfac)_2 L^{Me}$ в этом смысле не является исключением. В высокотемпературной фазе длинными являются Cu-O и Cu-N связи, направленные вдоль полимерных цепочек, т.н. аксиальные связи: $\sim 2.5 \text{ \AA}$ и $\sim 2.3 \text{ \AA}$ соответственно. Четыре оставшиеся связи Cu-O расположены в плоскости перпендикулярной направлению цепочек (их называют экваториальными) и имеют длину порядка 1.95 \AA .

При T ниже температуры спинового кроссовера ($T < 150 \text{ K}$), кристаллическая структура системы сильно отличается от той, что наблюдалась в высокотемпературной области. Наиболее важным является изменение направления удлинения CuO_5N октаэдров. В октаэдрах, окружающих ион Cu1, самыми длинными становятся две экваториальные связи, в то время как в Cu_2O_5N октаэдрах удлинение происходит вдоль O-Cu-N связи, также как и в высокотемпературной фазе. Соответствующие длины связи представлены

в Таблице 6.2, а схему искажений октаэдров можно найти на Рисунке 6.2.

6.1.2 Детали расчетов

При расчетах электронных магнитных свойств системы $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{Me}}$ использовался псевдопотенциальный код PW-SCF [14]. В качестве псевдопотенциалов были выбраны ультрамягкие псевдопотенциалы с нелинейной поправкой к остовным состояниям (для более точного описания магнитных взаимодействий). Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном Пердью, Бурке и Эрнцерхофом [25]. Параметры отсечения для зарядовой плотности и кинетической энергии равнялись 35 и 180 ридбергам соответственно. Интегрирование в k -пространстве в процессе самосогласования проводилось по сетке, состоящей из 4 k -точек в полной зоне Бриллюэна, при этом использовалось размытие с гауссианом, полуширина которого составляла 13.6 мэВ. Графики плотностей состояний рассчитывались используя размытие в 40.8 мэВ.

Для того, чтобы учесть корреляционные эффекты в $3d$ -оболочке иона Cu, в данной работе было использовано приближение GGA+U [27]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного хундовского взаимодействия J_H были выбраны равными 7.0 эВ и 0.9 эВ соответственно, такими же как и в случае системы $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ (см. § 4.1).

При проведении расчетов использовалась экспериментальная кристаллическая структура [302]. Однако, для того чтобы сократить время расчета было уменьшено число атомов в элементарной ячейке (с 252 до 126) путем использования пространственной группы симметрии P1 вместо P-1. Наличие центра инверсии, который имеется в группе симметрии P-1, приводит к появлению дополнительных цепочек. Однако, так как в настоящих расчетах межцепочечное обменное взаимодействие считалось слабым и не рассматривалось, то наличием центра инверсии можно пренебречь. Данное приближение является допустимым еще и в силу того, что при переходе типа спиновый кроссовер наблюдаются значительные искажения кристаллической решетки только внутри полимерных цепочек, а не между ними.

6.1.3 Магнитные свойства в высокотемпературной фазе

Система $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{Me}}$ экспериментально является парамагнетиком [311]. Однако в любом зонном расчете предполагается наличие трансляционной симметрии. Поэтому

Таблица 6.2. Длины связи в $\text{Cu}_2\text{O}_5\text{N}$ октаэдре в Å . Первые четыре строки соответствуют расстояниям в экваториальной плоскости, т.е. перпендикулярно направлению цепочки, а последние две - аксиальному направлению, вдоль цепочки. Пространственная группа симметрии в обеих фазах одна и та же: P-1.

Связь	ВТ фаза	НТ фаза	Связь	ВТ фаза	НТ фаза
	T=240 K	T=110 K		T=240 K	T=110 K
Cu1-O	1.95	1.97	Cu2-O	1.93	1.85
Cu1-O	1.95	2.16	Cu2-O	1.95	1.85
Cu1-O	1.96	1.98	Cu2-O	1.96	1.97
Cu1-O	1.97	2.23	Cu2-O	1.97	1.97
Cu1-O	2.49	1.99	Cu2-O	2.49	2.42
Cu1-N	2.30	2.02	Cu2-N	2.32	2.32

Таблица 6.3. Результаты GGA+U расчетов для двух кристаллических структур, соответствующих T=110 K (низкотемпературная фаза, НТ), и T=240 K (высокотемпературная фаза, ВТ), в случае ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений ионов Cu. Все величины даны в единицах μ_B . Полная, см. ур. (6.1), и абсолютная, см. ур. (6.2), намагниченности представлены в расчете на элементарную ячейку.

	ВТ фаза	ВТ фаза	НТ фаза	НТ фаза
	ФМ	АФМ	ФМ	АФМ
полная намагниченность	3.92	0.06	2.00	2.00
абсолютная намагниченность	4.40	4.44	4.07	4.07
момент на ионе Cu1	0.52	-0.52	0.45	-0.45
момент на ионе Cu2	0.55	0.55	0.55	0.55

возможно провести ферромагнитный (когда все ионы в элементарной ячейке имеют одинаковое направление спина), антиферромагнитный (с противоположно направленными спинами на соседних узлах Cu) или немагнитный (когда зоны, соответствующие обоим спинам, одинаково заполнены) расчеты. Очевидно, что немагнитная конфигурация будет представлять собой наихудшее приближение, так как в парамагнитном изоляторе предполагается наличие локальных магнитных моментов. Все расчеты, представленные ниже, проводились как для ферромагнитной, так и для антиферромагнитной конфигураций. Так как ионы Cu находятся достаточно далеко друг от друга, то результаты данных расчетов очень похожи.

Например, величина (модуль) магнитного момента на двух ионах Cu (кристаллографически различные Cu1 и Cu2) составляет $0.52 \mu_B$ и $0.55 \mu_B$ как в ферромагнитном, так и в антиферромагнитном расчете (см. Таблицу 6.3). Данные значения отличаются от $1 \mu_B$ - величины, которую можно было бы ожидать в случае изолированного иона Cu^{2+} , из-за сильной гибридизации с лигандами и формирования молекулярных орбиталей, на которых локализуется единственная дырка на $3d$ -оболочке иона Cu^{2+} . Данная молекулярная орбиталь, или иначе Ванье орбиталь, имеет вклады как от d состояний Cu, так и от p орбиталей лигандов, так что спиновый момент всей молекулярной орбитали должен быть $\sim 1 \mu_B$, а спиновая плотность, спроектированная на $3d$ -состояния Cu, составляет лишь ее часть. Последнее хорошо видно из графика плотностей состояний, представленных на Рисунке 6.3. Пик на ~ 0.1 эВ, соответствующий единственной дырке на $3d$ -оболочке Cu имеет значительную примесь от $2p$ -состояний кислорода. Другой иллюстрацией значительного смешивания между $3d$ -состояниями Cu и $2p$ -орбиталями O являются спиновые плотности, представленные на Рисунке 6.5 и 6.6 для случая низкотемпературной фазы.

Полная намагниченность на элементарную ячейку, определяемая как

$$m_{tot} = \sum_i m_i \quad (6.1)$$

(где $m_i = g\mu_B s_i$ - намагниченность на i ом атоме, g - фактор Ланде, а s_i - спиновый момент) равна $3.92\mu_B$ в ферромагнитной конфигурации и $0.06\mu_B$ в антиферромагнитной. Так как в элементарной ячейке имеется две пары Cu-радикал, то это означает, что в ферромагнитной конфигурации спины на радикалах сонаправлены со спиновыми моментами на Ванье орбиталях, центрированных на соседних с данным радикалом ионах Cu. Анализ распределения спиновой плотности показывает, что наибольшие спи-

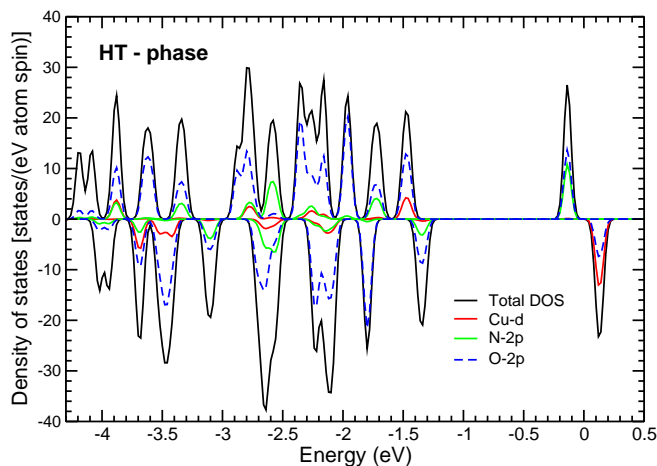


Рис. 6.3. . Результаты GGA+U расчетов для высокотемпературной фазы, где спины на различных ионах Cu упорядочены ферромагнитно. Положительные (отрицательные) значения соответствуют спину вверх (вниз). При построении плотностей состояний зоны размывались с помощью гауссиана полушириной 0.04 эВ. Энергия Ферми находится в нуле.

новые моменты на p -элементах (O, C, F и N) действительно параллельны моментам на Cu. Наибольшие моменты ($>0.1\mu_B$) в случае ферромагнитного упорядочения были получены на следующих атомах: O10 ($0.24 \mu_B$); O11 ($0.30 \mu_B$); O12 ($0.31 \mu_B$); N1,N2,N5 ($0.22 \mu_B$); N6 ($0.22 \mu_B$).

Другими словами пары Cu-радикал находятся в триплетном основном состоянии ($S = 1$, где S - это спин на данную пару). Отклонение от $4 \mu_B$ для ферромагнитного и от $0 \mu_B$ для антиферромагнитного решений, вероятно, связано с небольшим числом k -точек, использованном при интегрировании зон в большой элементарной ячейке, состоящей из 126 атомов.

В общем случае объяснить ферромагнитное упорядочение (параллельное расположение спинов) на ионах Cu и радикалах можно двумя способами. Во-первых, можно говорить о том, что спины Cu просто намагничивают окружающие ионы. Микроскопически это означает, что благодаря сильной гибридизации зеемановское расщепление передается на s и p оболочки соседних лигандов и далее. Однако данная картина является слишком упрощенной и не учитывает особенностей электронной структуры рассматриваемой системы и не в состоянии объяснить появление антиферромагнитного взаимодействия между ионами Cu и радикалами, которое, как будет показано ниже,

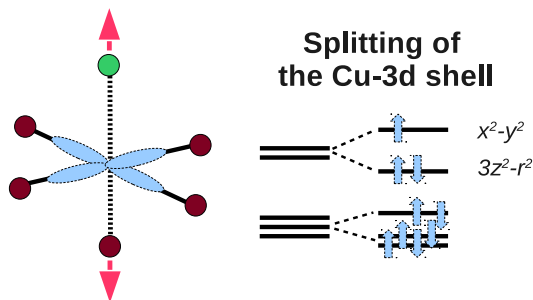


Рис. 6.4. . Схема энергетических уровней иона Cu^{2+} и локальных искажений октаэдра CuO_5N . Ионы O и N изображены соответственно коричневыми и зелеными кружками. Направление искажений показаны красными стрелками. Удлинение октаэдров приводит к тому, что дырка стабилизируется на $x^2 - y^2$ орбитали.

появляется в области низких температур. Поэтому и для объяснения ферромагнитного взаимодействия в высокотемпературной фазе необходимо воспользоваться другой, более детальной моделью, которая связывает тип магнетизма, искажения кристаллической решетки и упорядочение $3d$ -орбиталей иона Cu. В соответствии с анализом кристаллической структуры, проведенным в § 6.1.1, искажения обоих октаэдров CuO_5N , которые принадлежат одной и той же элементарной ячейке, достаточно схожи. Они оба вытянуты вдоль направления связи O-Cu-N. Подобное искажение локального окружения иона Cu^{2+} приводит к появлению расщепления в e_g оболочке данных ионов: орбиталь $x^2 - y^2$ симметрии оказывается выше по энергии, чем $3z^2 - r^2$, как показано на Рисунке 6.4. В результате дырка локализуется именно на Ванье орбитали $x^2 - y^2$ симметрии, которая лежит в плоскости, ортогональной к связям, идущим к радикалам. По симметрии данная орбиталь может гибридизовываться только с O $2p$ -состояниями, но не с N $2p$ -орбиталями. Последнее хорошо видно из Рисунка 6.3, где пик, соответствующий дырочным состояниям на ~ 0.1 эВ, не имеет вклада от $2p$ -орбиталей N.

Таким образом, перекрытие между магнитоактивной орбиталью, центрированной на ионе Cu^{2+} , и молекулярной орбиталью, обладающей локальным спином на радикале, должно быть минимальным. Единственное возможное магнитное взаимодействие между Cu и радикалом может осуществляться через орбиталь $3z^2 - r^2$ симметрии. Однако, это взаимодействие между полностью заполненной $3z^2 - r^2$ орбиталью и наполовину заполненной молекулярной орбиталью радикала должно быть ферромагнитным в соответствии с правилами Гуденафа – Канамори – Андерсона [3]. Именно это и наблюда-

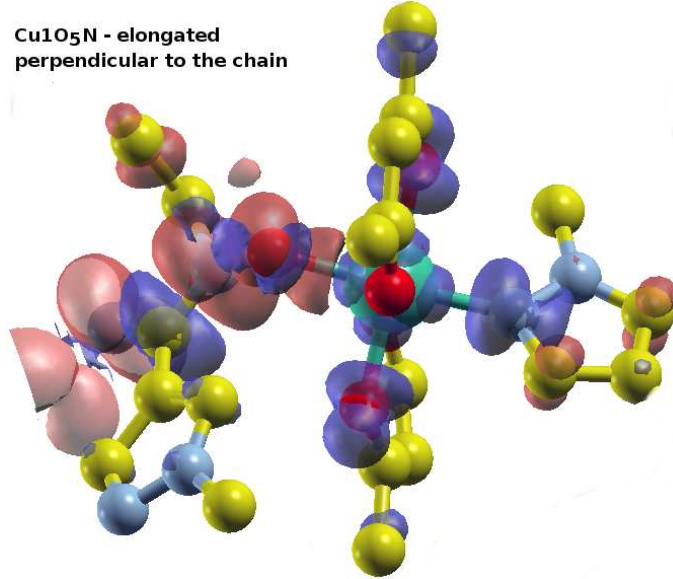


Рис. 6.5. Спиновая плотность ($\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$) вблизи иона Cu1, полученная в GGA+U расчете для низкотемпературной фазы. Ионы Cu, N, O и C показаны бирюзовым, голубым, красным и желтым цветом соответственно. Части спиновой плотности, которые имеют различные знаки, изображены с помощью различных цветов: коричневый и синий. Таким образом хорошо видно, что спины на радикале и ионе Cu1 противоположны. Распределение спиновой плотности получено в случае ферромагнитно упорядоченных ионов Cu, но в случае антиферромагнитной цепочки результат не меняется.

ется в расчете.

6.1.4 Магнитные свойства в низкотемпературной фазе

В случае низкотемпературной фазы орбитальное упорядочение оказывается более сложным, чем в области высоких температур. Это связано с тем, что в половине октаэдров CuO₅N направление, вдоль которого происходит удлинение, меняется. При $T < 150$ К октаэдры, окружающие ионы Cu1, удлиняются не вдоль направления цепочки, а поперек. Это схематично показано на Рисунке 6.2b. Изменение расположения длинных связей приводит в свою очередь к повороту единственной магнитоактивной орбитали иона Cu1. Симметрия данной орбитали не меняется, она остается $x^2 - y^2$ (здесь использованы обозначения, относящиеся к локальной системе координат, когда ось z направлена вдоль самых длинных связей Cu-O или Cu-N), но лепестки орбитали “смотрят” теперь на радикал.

На Рисунке 6.5 представлена спиновая плотность (разность зарядовой плотности

для двух проекций спина) вокруг иона Cu1, полученная в GGA+U расчете. В случае иона Cu^{2+} (d^9) она соответствует пространственному распределению единственной незаполненной $3d$ -орбитали. Однако можно видеть, что, как уже было описано в предыдущем параграфе, дырка в действительности локализуется не на атомной, а на Ванье орбитали, в которой имеется значительный вклад от соседних лигандов. Симметрия орбитали остается $x^2 - y^2$, но она направлена прямо на спиновую плотность, центрированную на радикале (левая часть Рисунка 6.5). Значительное перекрытие между наполовину заполненными орбиталями, центрированными на ионе Cu1 и радикале, приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию $J \sim 2t^2/U$ в соответствии с правилами Гуденафа – Канамори – Андерсона[3]. Тот факт, что сверхобменное взаимодействие действительно дает антиферромагнитное упорядочение спинов на радикале и ионе Cu1, хорошо виден из Рисунка 6.5: знаки спиновой плотности на них в самом деле отличаются.

Существование молекулярной орбитали, центрированной на радикале, с противоположно направленным спином (к локальному спину на узле Cu1) также видно на Рисунке 6.7. В противоположность высокотемпературной фазе при $T < 150$ К имеется два пика выше уровня Ферми. Один из них имеет вклады от Cu $3d$ -, N $2p$ - и O $2p$ -состояний, в то время как второй только от N $2p$ - и O $2p$ -орбиталей. Эти пики соответствуют двум различным проекциям спина.

Спиновая плотность, центрированная на ионах Cu2, представлена на Рисунке 6.6. Можно видеть, что она сконцентрирована в плоскости, перпендикулярной к спиновой плотности радикала (так называемое антиферро-орбитальное упорядочение). Это приводит к ферромагнитному взаимодействию между Cu2 и соседним с ним радикалом, как и в высокотемпературной фазе в соответствии с правилами Гуденафа – Канамори – Андерсона. Знаки же спиновой плотности на радикале и ионе Cu2 в данном случае совпадают.

Тот факт, что в соответствии с анализом зарядовой плотности обменное взаимодействие имеет различный знак для двух пар радикал-Cu в низкотемпературной фазе, также проявляется в величинах полной и абсолютной намагниченности, рассчитываемых на элементарную ячейку. Полный магнитный момент на элементарную ячейку одинаков, $2.0 \mu_B$, как для ферромагнитного, так и в случае антиферромагнитного упорядочения ионов Cu в цепочке. Это означает, что должна быть одна пара электронов

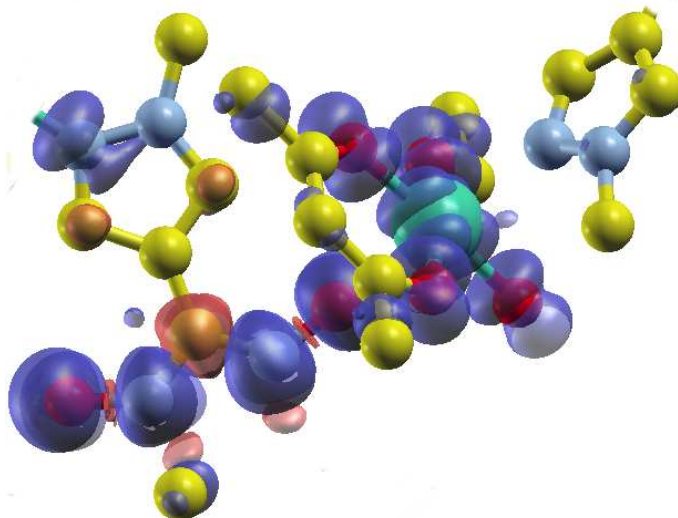


Рис. 6.6. . Спиновая плотность ($\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$) вблизи иона Cu2, полученная в GGA+U расчете для низкотемпературной фазы. Ионы Cu, N, O и C показаны бирюзовым, голубым, красным и желтым цветом соответственно. Части спиновой плотности, которые имеют различные знаки изображены с помощью различных цветов: коричневый и синий. Таким образом хорошо видно, что спины на радикале и ионе Cu2 сонаправлены. Распределение спиновой плотности получено в случае ферромагнитно упорядоченных ионов Cu, но в случае антиферромагнитной цепочки результат не меняется.

на ионе Cu²⁺ и на радикале с параллельным упорядочением спинов и другая с антипараллельным. Тот факт, что абсолютная намагниченность, определяемая как

$$m_{abs} = \sum_i |m_i|, \quad (6.2)$$

равна $4.07 \mu_B$, дополнительно подкрепляет данную интерпретацию.

Абсолютные значения магнитных моментов на ионах Cu1 и Cu2 в ферромагнитной и антиферромагнитной конфигурации равны $0.45 \mu_B$ и $0.55 \mu_B$ соответственно (различие в величине магнитных моментов по сравнению с высокотемпературной фазой может быть связано с несколько отличающей гибридизацией с лигандами для данных двух типов Cu за счет различных расстояний Cu-O(N)).

Сильное антиферромагнитное взаимодействие приводит к формированию спин-синглетного ($S = 0$) состояния в обменных кластерах, связанных с ионом Cu1, где CuO₅N октаэдр вытянуты перпендикулярно направлению цепочки. В результате вклад от данных спинов в магнитную восприимчивость при экспериментальных внешних по-

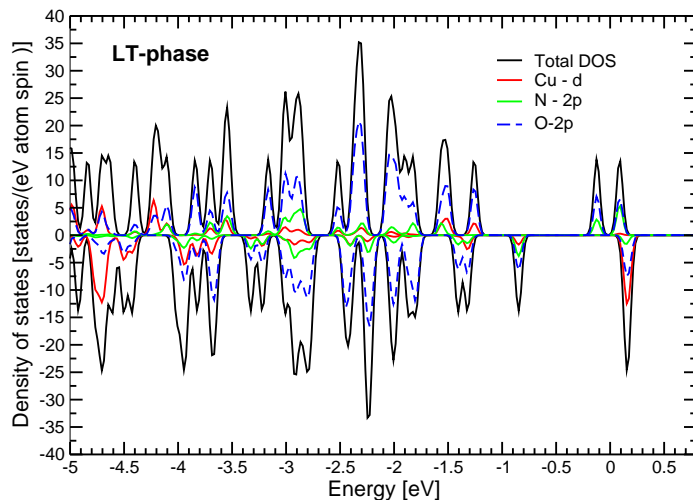


Рис. 6.7. Результаты GGA+U расчеты для низкотемпературной фазы в случае, когда спины на различных ионах Cu ферромагнитно упорядочены. Положительные (отрицательные) значения соответствуют спину вверх (вниз). При построении плотностей состояний зоны размывались с помощью гауссиана полушириной 0.04 эВ. Энергия Ферми находится в нуле.

лях пренебрежимо мал. Именно такой эффект и наблюдается экспериментально - исчезновение половины локальных спинов в области низких температур[311].

В данном параграфе представлена микроскопическая модель, позволяющая описать аномальное изменение магнитных свойств “дышащего кристалла” $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$ с понижением температуры, принимая во внимание связь между спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы.

Используя первопринципные зонные расчеты показано, что изменение кристаллической структуры в системе $C_{21}H_{19}CuF_{12}N_4O_6$ с понижением температуры приводит к повороту наполовину заполненной $x^2 - y^2$ орбитали одного из ионов Cu^{2+} в элементарной ячейке. Орбиталь $x^2 - y^2$ симметрии лежит в плоскости ортогональной к O-Cu-N связи, вдоль которой направлена полимерная цепочка, что приводит к ферромагнитному взаимодействию между Cu и радикалом в области высоких температур. В низкотемпературной фазе в половине из CuO_5N октаэдров меняется направление длинных связей Cu-O(N). В результате наполовину заполненная $x^2 - y^2$ орбиталь на ионах Cu1 оказывается направленной вдоль связи O-Cu-N, что приводит к сильному

антиферромагнитному взаимодействию и стабилизации спин-синглетного ($S=0$) состояния в половине обменных кластеров при $T < 150$ К. В результате только половина локальных спинов остается неспаренными и наблюдаемая в эксперименте величина эффективного магнитного момента резко уменьшается при переходе в низкотемпературную фазу [311, 312].

Все расчеты электронных и магнитных свойств $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ были выполнены автором лично. Микроскопический механизм, объясняющий изменение магнитных характеристик рассматриваемой системы при структурном переходе, также был разработан автором.

Результаты работы были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* [302], а также доложены на конференции “Магнитный резонанс, как инструмент для междисциплинарных исследований” (г. Новосибирск, июнь 2013 года) и на XXI международном симпозиуме по эффекту Яна-Теллера (г. Цукуба, Япония, август 2012 года).

6.2 Природа ферромагнитного основного состояния молекулярного магнетика $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$.

Магнитные материалы настолько широко и часто используются в повседневной жизни, что их уникальные свойства рассматриваются зачастую как нечто само собой разумеющееся. Медицинские имплантаты, акустические динамики, томографы, электрические моторы и генераторы - во всех этих устройствах применяются различные магниты, свойства которых хорошо изучены. Принципиально новый класс магнитных материалов, состоящих из молекулярных систем, был открыт в конце XX века [313].

Было обнаружено, что микроскопические магниты, которые состоят из одной молекулы или цепочки молекул и имеют большой спин и значительную одноосную анизотропию, могут образовывать двухмерные и трехмерные макроскопические объекты. Такие системы в дальнейшем могут использоваться для хранения информации (один бит на одной молекуле) [314]. Исследование молекулярных магнетиков привело к развитию новой междисциплинарной области, сформировавшейся на стыке химии и физики твердого тела [315]. В настоящее время изучаются не только молекулярные магнетики на основе $3d$ -, но и $4d$ -переходных металлов, и даже лантаноидов и актиноидов [316–319].

Теоретическое исследование в основном сконцентрировано на описании экспериментов по резонансному туннелированию [320, 321], первопринципному моделированию данных систем [322–324], и изучению роли корреляционных эффектов [325].

Молекулярные магнетики состоят из ядра и многоядерных комплексов, которые используются для связи ядер между собой. Детальное изучение природы магнитных взаимодействий в ядре молекулярного магнетика необходимо с точки зрения как фундаментальных, так и прикладных исследований. В настоящее время величины обменных параметров для таких систем, как правило, вычисляются путем подгонки экспериментальной магнитной восприимчивости к некоторому решению спиновой модели. Данный способ имеет ряд недостатков, связанных, во-первых, с большим количеством подгоночных параметров (что делает саму процедуру плохо определенной). Во-вторых, существует также неопределенность в выборе самого модельного гамильтониана, в который в общем случае должны включаться не только прямое и сверхобменное взаимодействия, а также дополнительные члены, описывающие магнито-кристаллическую анизотропию, взаимодействие Дзялошинского-Мории и т.д.

В настоящем параграфе были рассчитаны обменные константы одного из молекулярных магнетиков ($[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2\text{FeNO}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$) с двумя типами ионов Mn (Mn^{2+} и Mn^{3+}), имеющем геометрию “бабочки”. Экспериментально известно, что спины ионов Mn в основном состоянии этой молекулы ферромагнитно упорядочены. Считается, что в данной системе существует два типа обменного взаимодействия: J_{bb} между двумя ионами Mn^{3+} и J_{wb} между ионами Mn^{2+} и Mn^{3+} (см. Рисунок 6.8, где J_1 и J_2 - два различных обменных параметра J_{wb}), каждый из которых является ферромагнитным и первый намного больше второго $J_{bb} \gg J_{wb}$ [326]. Прямые расчеты, представленные в данном параграфе, показывают, что общепринятая картина в действительности является ошибочной: доминирующим обменным взаимодействием является не J_{bb} , а J_{wb} , с двумя неэквивалентными параметрами J_{wb} . Магнитная восприимчивость, полученная с помощью точной диагонализации модели Гейзенберга для данного кластера с рассчитанными обменными константами, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

6.2.1 Кристаллическая структура и детали расчетов

Кристаллическая структура системы $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, обозначаемой для краткости в дальнейшем $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$, была взята из работы [327]. Основным структурным элементом $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ является ядро, состоящее из четырех ионов Mn (два Mn^{2+} и два Mn^{3+}) и окружающих их лигандов (см. Рисунок 6.8). Так как ион Mn^{3+} является ян-теллеровски активным, то лигандный октаэдр его окружающий является сильно искаженным. В работе [126] было показано, что в случае одинаковых лигандов упругое взаимодействие приводит к параллельному упорядочению длинных связей Mn-O в случае ян-теллеровских октаэдров, связанных через общее ребро. Несмотря на то, что в $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ лигандами являются разные ионы (O и N), длинные связи также направлены в одну сторону.

Отметим также, что в случае обменного пути J_2 (Mn1-Mn4 и Mn2-Mn3) длинная связь $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$, изображенная на Рисунке 6.8 с помощью стрелок, лежит в плоскости соответствующих плакеток Mn1-O-Mn4-O и Mn2-O-Mn3-O, тогда как для J_1 (Mn1-Mn3 и Mn2-Mn4) длинные связи перпендикулярны плакеткам. Как будет показано ниже, именно эта особенность кристаллической структуры $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ приводит к сильно раз-

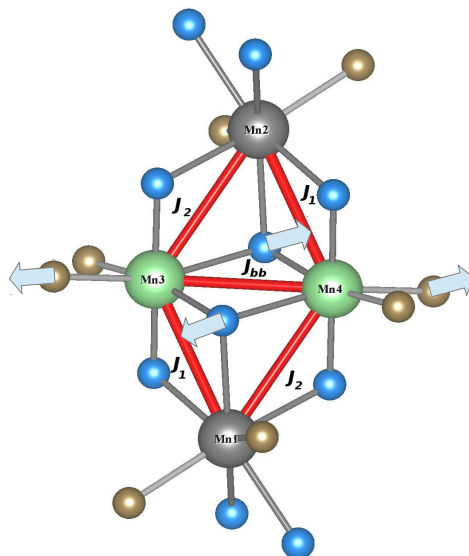


Рис. 6.8. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$. Ионы Mn^{2+} (Mn1 и Mn2) изображены серым, Mn^{3+} (Mn3 и Mn4) - зеленым, O - голубым, а N - коричневым цветом. Стрелки показывают направления ян-теллеровских искажений (удлинения) октаэдров Mn^{3+}O_6 . Обменные пути, соответствующие различным параметрам J_{bb} , J_1 и J_2 , также указаны на рисунке.

личающимся по абсолютной величине обменным параметрам J_1 и J_2 .

Для расчетов обменных параметров был использован метод проекторов плоских волн (PAW), реализованный в пакете программ VASP [214]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном Пердью, Бурке и Эрнцерхофом [25]. В расчете учитывался несферический вклад от градиентной поправки внутри PAW сферы. Сильные кулоновские корреляции на узлах Mn учитывались в рамках приближения GGA+U, а U и J_H были выбраны такими же как и в случае пироксенов 4.5 эВ и 0.9 эВ соответственно (см. § 2.2). Спин-орбитальное взаимодействие для валентных состояний равно как и эффекты, связанные с этим взаимодействием (такие как, например, одноионная магнитная анизотропия), не учитывались. При проведении расчетов использовалась сетка, состоящая из 8 k -точек в полной зоне Бриллюэна. Интегрирование проводилось методом тетраэдров с учетом поправки Блехля [328].

Магнитная восприимчивость рассчитывалась путем точной диагонализации модели Гейзенберга, записанной в виде

$$\hat{H} = 2J_{bb}\hat{S}_3\hat{S}_4 + 2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4) + 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3),$$

с использованием пакета ALPS [329]. Обменные параметры J_{bb} , J_1 , и J_2 вычислялись из полных энергий различных магнитных конфигураций (см. §. 6.2.2). Нумерация спинов в формуле (6.3) и на Рисунке 6.8 совпадают.

6.2.2 Расчет параметров обменного взаимодействия и сравнение с экспериментом

Полные и парциальные плотности состояний, полученные в GGA+U расчете для ферромагнитного упорядочения (Рисунок 6.9а), представлены на Рисунке 6.10. Можно видеть, что верхняя часть валентной зоны в основном определяется O $2p$ -состояниями с примесью N $2p$, Mn^{3+} и Mn^{2+} $3d$ -состояний. Нижняя хаббардовская зона, соответствующая $3d$ -состояниям ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} , находится в области от -5 до \sim -2 эВ. Магнитные моменты на ионах Mn^{2+} и Mn^{3+} равны $4.6 \mu_B$ и $3.7 \mu_B$ соответственно. Отклонение от ионных значений ($5 \mu_B$ и $4 \mu_B$) связано с гибридизацией и эффектами ковалентности, которые приводят к переносу части спиновой плотности с ионов переходных металлов на лиганды. Подобные эффекты наблюдались и для других систем на основе $3d$ - и $4d$ -металлов, см., например, § 3.16. Наименьшей полной энергией обладает ферромагнитная конфигурация.

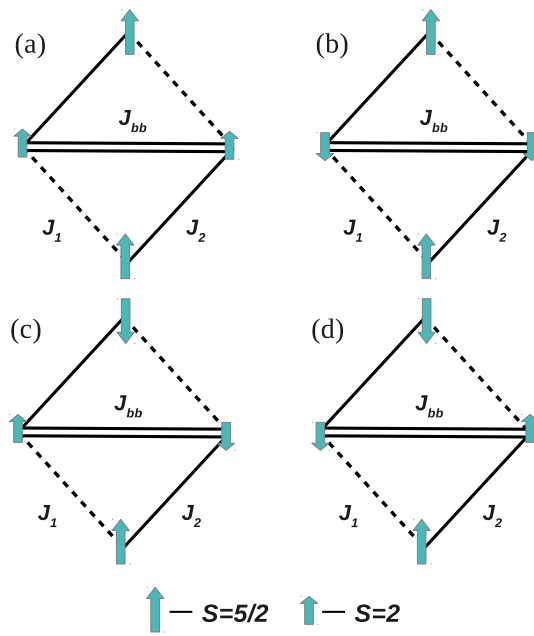


Рис. 6.9. Магнитные конфигурации, использовавшиеся при вычислении обменных параметров.

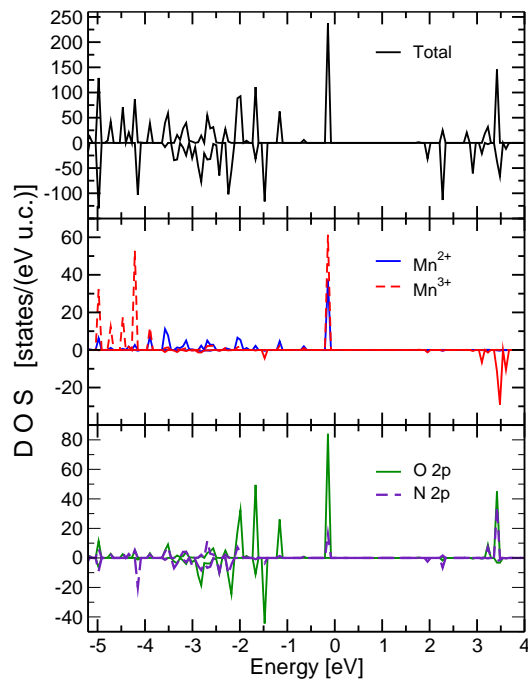


Рис. 6.10. Полная и парциальные плотности состояний $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$, полученные в GGA+U расчете. Положительные (отрицательные) значения соответствуют состояниям со спином вверх (вниз). Энергия ферми находится в нуле.

Как уже упоминалось выше, общепринятой является точка зрения, согласно которой данную систему можно описывать с помощью двух обменных констант J_{bb} и J_{wb} [327, 330]. В $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ J_{wb} – это обменный интеграл между Mn^{2+} и Mn^{3+} , а J_{bb} между двумя ионами Mn^{3+} . Однако, детальный анализ кристаллической структуры [327] показывает, что только часть (две) связей между ионами Mn^{2+} и Mn^{3+} являются неэквивалентными. Их длины равны $d_1(\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}) = 3.28 \text{ \AA}$ и $d_2(\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}) = 3.34 \text{ \AA}$. В результате в системе, возможно, существуют две различные обменные константы J_{wb} . Для того, чтобы проверить данную гипотезу, были рассчитаны полные энергии четырех магнитных конфигураций, представленных на Рисунке 6.9, что позволило вычислить три обменных параметра: $J_{bb}^{Calc} = -0.3 \text{ K}$, $J_1^{Calc} = -6.3 \text{ K}$ и $J_2^{Calc} = -0.5 \text{ K}$ (все ферромагнитные). Здесь J_1 и J_2 – две неэквивалентные константы J_{wb} , которые показаны на Рисунке 6.8 и 6.9. Данные результаты противоречат общепринятому мнению о том, что параметр J_{bb} должен быть намного больше, чем любой из J_{wb} .

Обычное предположение ($|J_{bb}| > |J_{wb}|$) основано на двух фактах. Во-первых, все расстояния Mn-Mn вдоль диагонали ядра молекулы (3.20 \AA в данной системе) намного меньше, чем вдоль ребер ромба Mn_4 . Так как в простейшем случае прямого обменного взаимодействия обменные константы, $J \sim t_{dd}^2/U$ [3], а параметры перескока для d орбиталей t_{dd} обратно пропорциональны расстоянию между рассматриваемыми ионами $t_{dd} \sim 1/r^5$ [90], то эта точка зрения кажется вполне обоснованной. Однако, как было показано в § 2.1, выражения для сверхобменного взаимодействия в конкретной ситуации могут довольно сильно отличаться от t_{dd}^2/U . Детальный анализ различных вкладов в обменное взаимодействие, выполненный в § 6.2.3, показывает, что для рассматриваемой системы J_1 действительно должен быть ферромагнитным, по абсолютной величине значительно больше, чем $|J_2|$ и, вероятно, превосходит $|J_{bb}|$.

Во-вторых, величины обменных параметров в литературе, как правило, получаются путем подгонки решения модели Гейзенберга для выбранного кластера к экспериментальной кривой магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [327, 331]. В этом случае имеется три (g , J_{bb} , и J_{wb}), а то четыре (g , J_{bb} , J_1 , J_2) подгоночных параметра, что приводит к некоторой неопределенности данной процедуры.

Кроме подгонки в настоящей работе был проведен прямой расчет магнитной восприимчивости χT (см. также § 6.2.1) с параметрами, полученными в первопринципном зонном расчете. Единственным варьируемым параметром в таком случае является

g -фактор, который был выбран таким образом, чтобы воспроизвести высокотемпературное поведение χT , и получился равным 1.86. Из Рисунка 6.11 видно, что в случае поля $B=0.01$ Т, согласие между теоретической и экспериментальными кривыми является вполне удовлетворительным.

Данный результат может быть улучшен, если выполнить подгонку и использовать для этого в качестве начальных параметров значения, рассчитанные в приближении GGA+U. Такой способ оценки обменных параметров дает $J_{bb}^{fit} = -0.01$ К, $J_1^{fit} = -6.5$ К, $J_2^{fit} = -0.2$ К и $g = 1.87$ К. Еще более близкого совпадения между теоретической и экспериментальной кривыми χT можно добиться, если учесть в модели (6.3) одноионную анизотропию для ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в виде DS_z^2 . В этом случае в ходе подгонки получаются следующие значения: $J_{bb}^{fit,D} = -0.3$ К, $J_1^{fit,D} = -3.6$ К, $J_2^{fit,D} = -0.4$ К, $D^{fit,D} = -0.18$ К и $g = 1.94$.

Необходимо отметить, что хотя обменные параметры J , найденные в подобном варианте подгонки, отличаются от исходных, полученных в зонном расчете, основной результат не меняется – J_1 является наибольшим обменным интегралом. Отличия между теоретическими и экспериментальными данными для $T < 10$ К связаны в том числе с особенностями проведения эксперимента и имеющихся образцов $Mn_4(hmp)_6$, как это подробно описано в работе [332].

6.2.3 Механизм формирования ферромагнитного основного состояния

Для того, чтобы выяснить почему рассчитанная величина параметра J_1 намного больше, чем J_2 и J_{bb} , необходимо найти все вклады в данные обменные интегралы. Особенно нетривиальным является нахождение различий между J_1 и J_2 , так как обе константы описывают взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} в схожей геометрии.

Рассмотрим сверхобменное взаимодействие, связанное с виртуальными процессами перескока d -электронов через p -орбитали лигандов, и найдем различные вклады в него, используя четвертый порядок теории возмущения. Возмущение, приводящее к тому, что энергии состояний $\uparrow\uparrow$ и $\uparrow\downarrow$ для пары магнитных ионов отличаются, задается параметром перескока t . Четвертый порядок теории возмущений означает, что рассматриваются только те пути, которые состоят из четырех перескоков и начальное и конечное состояния совпадают. Разницы энергий между начальным, промежуточными и конечными состояниями определяют знаменатель в выражениях (6.3-6.7). Числитель

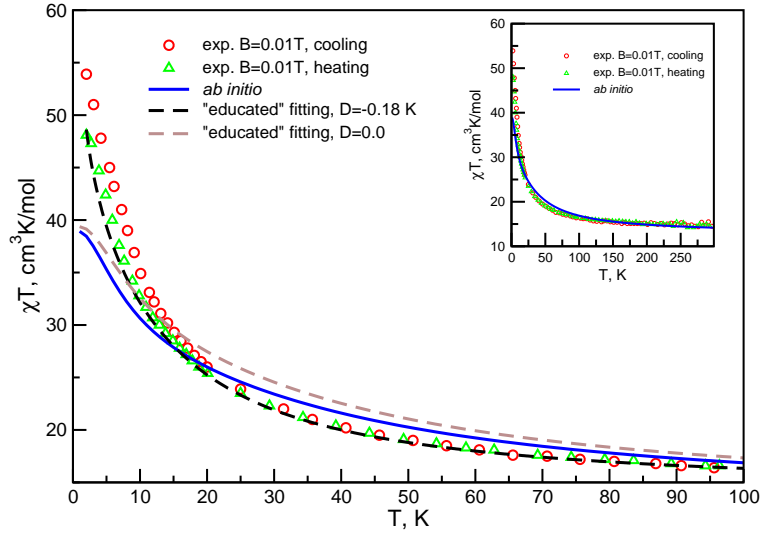


Рис. 6.11. Температурная зависимость экспериментальной и рассчитанной кривых χT . Все теоретические кривые были получены с помощью процедуры точной диагонализации модели Гейзенберга, записанной в виде (6.3) с обменными параметрами, вычисленными в рамках приближения GGA+U, или используя подгонку с учетом (или без него) одноионной магнитной анизотропии (D). χ – молярная магнитная восприимчивость.

в выражении (6.3-6.7) задается соответствующими интегралами перескока t_{pd} между p орбиталями лиганда и d состояниями ионов Mn с различными коэффициентами, которые учитывают симметрию и число возможных перескоков данного типа. Детальное описание данного метода можно найти в работах [3, 333–335].

Как и в предыдущих параграфах U – энергия кулоновского отталкивания электронов на одном и том же узле, Δ_{CT} – энергия зарядового переноса с лиганда на ион переходного металла. В общем случае Δ_{CT} зависит как от валентности металла, так и от типа лиганда [35, 138]. Например, согласно результатам Мизокавы энергия зарядового переноса (в случае, если лигандом является кислород) для Mn^{2+} составляет $\Delta_{2+} \sim 7$ эВ, что намного больше чем для ионов Mn^{3+} , для которых $\Delta_{3+} \sim 4$ эВ [35].

Следуя терминологии, предложенной Гуденафом [3], можно выделить два разных типа обменных процессов, связанных с эффектами делокализации и корреляции. Они схематично изображены на Рисунке 6.12. Вклад от делокализации носителей в обменное взаимодействие включает в себя перенос p электронов лиганда на один из ионов Mn, в

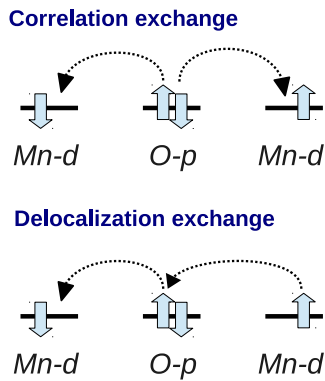


Рис. 6.12. Два типа вкладов в сверхобменное взаимодействие, следуя работе [3].

то время как d электрон с другого иона Mn заполняет вакантное место на p оболочке лиганда (после этого оба электрона возвращаются на их первоначальные места). Данный вклад рассматривается в § 6.2.4. Корреляционные эффекты связаны с переносом p электронов на два d узла, а затем обратно, см. § 6.2.5.

Для простоты при анализе в дальнейшем будем пренебрегать расщеплением кристаллическим полем между t_{2g} и e_g подоболочками (которое в общем случае не мало, ~ 2 эВ в случае $3d$ -металлов, см., например, § 2.8) и расщеплением внутри e_g подоболочки иона Mn^{3+} , благодаря эффекту Яна-Теллера.

6.2.4 Влияние делокализации на J_1 и J_2

Можно выделить две особенности молекулярного магнетика $Mn_4(hmp)_6$, которые необходимо учитывать при нахождении явного выражения для параметров J_1 и J_2 при учете вкладов от эффекта делокализации.

Во-первых, перенос электронов от Mn^{3+} к Mn^{2+} (а затем обратно) сильно отличается от процесса переноса от Mn^{2+} к Mn^{3+} (а затем обратно). Пренебрегая внутриатомным хундовским взаимодействием (J_H) в первом случае энергии возбужденных состояний составляют Δ_{2+} , $2U$ и снова Δ_{2+} (относительно невозмущенного состояния). Таким образом, данный вариант переноса электронов крайне невыгоден, так как при этом затрачивается энергия $2U$, где $U \sim 4.5-8$ эВ [30, 336]. Наоборот, при втором типе переноса электронов (от Mn^{2+} к Mn^{3+} и обратно) затраты по энергии составляют не $2U$ и даже не U , а лишь V , где V – энергия зарядового переноса (возбуждения) электрона с Mn^{2+} на Mn^{3+} , определяемая локальной координацией данных ионов и межузельным

кулоновским взаимодействием. Необходимо отметить, что V много меньше одноузельной энергии кулоновского отталкивания U . Поэтому процесс виртуального переноса электрона с Mn^{2+} на Mn^{3+} , который приводит к сверхобменному взаимодействию между данными ионами, является энергетически более выгодным, чем аналогичный процесс между одинаковыми ионами Mn (Mn^{2+} - Mn^{2+} и Mn^{3+} - Mn^{3+}), и также обратного переноса от Mn^{3+} к Mn^{2+} , который бы соответствовал “реакции” $(\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}) \rightarrow (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{1+})$. Соответственно, данные виртуальные перескоки с иона Mn^{2+} на ион Mn^{3+} должны давать наибольший вклад в обменное взаимодействие, что согласуется с результатами расчетов в рамках теории функционала плотности.

Межузельное кулоновское взаимодействие в случае ионов Mn оценивалось Мияке и Ариасетиваном в рамках приближения случайных фаз $V \sim 0.5$ эВ [337]. Также для оценки V могут быть использованы расчеты, основанные на приближении локальной плотности. Для системы Fe_3O_4 (где число d электронов лишь немного больше, чем в рассматриваемом случае) такой способ дает $V = 0.18$ эВ [338]. Таким образом, можно ожидать, что и для $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ $V \ll 2U$. В результате второй вариант переноса электронов (т.е. от Mn^{2+} к Mn^{3+}) будет доминировать, а первым типом переноса носителей (от Mn^{3+} к Mn^{2+}) можно пренебречь. Направления электронного переноса показаны на Рисунках 6.13-6.16 стрелочками.

Кроме того, перескок электрона с Mn^{2+} на Mn^{3+} и обратно также более выгоден с точки зрения энергии зарядового переноса, так как при этом затрачивается Δ_{3+} , а $\Delta_{3+} < \Delta_{2+}$, как уже упоминалось выше. В результате становится очевидно, что зарядовое упорядочение сильно меняет процессы электронного переноса, и его необходимо явным образом учитывать в любой микроскопической теории для описания обменных взаимодействий.

Во-вторых, так как $3d$ -оболочка иона Mn^{2+} является наполовину заполненной, а в случае Mn^{3+} заполнение $3d$ -зоны близко к половинному, то выигрыш во внутриатомной хундовской энергии для высокоспинового состояния будет максимальным (среди других возможных заполнений d оболочки). Как будет показано ниже, существенный вклад внутриатомного хундовского взаимодействия в полную энергию начальной и всех возможных возмущенных электронных конфигураций дополнительно стабилизирует ферромагнитный вклад в обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} .

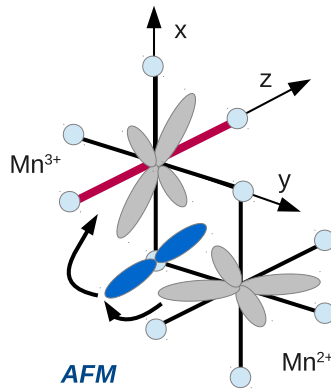


Рис. 6.13. Пара t_{2g} орбиталей, принимающих участие в сверхобменном взаимодействии между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} в случае J_1 . Также существует вторая пара таких же ионов, в которой орбитали переставлены и процессы перескока происходят через другой общий для двух октаэдров лиганд. Лиганды показаны светло-синими кружками, $3d$ -орбитали Mn – серым, а $2p$ -орбитали лигандов – синим цветом. Здесь и на Рисунках 6.14-6.16 стрелки иллюстрируют направления перескоков электронов.

Рассмотрим вклад в J от обменного взаимодействия между t_{2g} орбиталями ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} . Данный член практически одинаков для констант J_1 и J_2 , так как рассматриваемые орбитали являются наполовину заполненными на всех узлах, а угловой зависимостью интегралов перескока можно в первом приближении пренебречь:

$$J_{1,2}^{t_{2g}/t_{2g}} = \frac{2t_{pd\pi}^4}{\Delta_{3+}^2(V + 4J_H)} \equiv J_0. \quad (6.3)$$

Данный вклад является антиферромагнитным и $J_0 > 0$. Множитель 2 появляется, так как существуют две пары t_{2g} орбиталей, которые участвуют в данном сверхобменном взаимодействии (одна из них для J_1 показана на Рисунке 6.13, тогда как вторая будет “действовать” через второй общий ион кислорода).

Вклад e_g/e_g в случае октаэдров, имеющих общее ребро, как правило, мал (электронам в этом случае приходится использовать для перескоков практически ортогональные $2p$ -орбитали лигандов [30]) и не будет учитываться в настоящем рассмотрении. Наоборот, учет членов, описывающих перескоки между t_{2g} и e_g орбиталями, принципиально важен. Они будут различными в случае J_1 и J_2 , так как единственная наполовину заполненная e_g орбиталь иона Mn^{3+} имеет разное направление в парах, характеризуемых обменными константами J_1 и J_2 .

Можно выделить два типа вкладов t_{2g}/e_g . Первый связан с перескоками из напо-

ловину заполненной e_g орбитали иона Mn^{2+} в наполовину заполненные t_{2g} состояния Mn^{3+} ($t_{2g} \rightarrow e_g$) и обратно, см. Рисунок 6.14а. Данные члены являются антиферромагнитными и одинаковыми как в случае J_1 , так и для J_2 . Однако, существуют также и “противоположные” процессы, прыжки $e_g \rightarrow t_{2g}$, от Mn^{2+} к Mn^{3+} и обратно. В следствии ян-теллеровского характера ионов Mn^{3+} , с конкретным вариантом орбитального заполнения (один e_g электрон иона Mn^{3+} заполняет $3z^2 - r^2$ орбиталь; здесь и ниже полагается, что локальная ось z направлена вдоль длинных связей Mn-O, см. Рисунок 6.8, где длинные связи показаны стрелками, и Рисунки 6.14,6.16, где они выделены красным цветом), вклад данных процессов будет различным для J_1 и J_2 . Более подробно данные различия описываются ниже.

Сначала рассмотрим случай J_1 . Если локальная ось z направлена вдоль самой длинной связи Mn³⁺-O, то $x^2 - y^2$ орбиталь иона Mn^{3+} должна быть пустой, в то время как $3z^2 - r^2$ орбиталь наполовину заполненной. Выражение для обменного интеграла между наполовину заполненной $x^2 - y^2$ орбиталью Mn^{2+} и наполовину заполненной xy орбиталью иона Mn^{3+} похоже на уравнение (6.3) с тем единственным отличием, что в данном случае один из интегралов перескока t_{pd} имеет σ симметрию. Так как интеграл перескока между $x^2 - y^2$ и p_x орбиталями в случае данной симметрии есть $(\sqrt{3}/2)t_{pd\sigma}$ [339], и $t_{pd\sigma} \approx 2t_{pd\pi}$ [90], то:

$$J_1^{xy/x^2-y^2} = \frac{3}{2} \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta_{3+}^2 (V + 4J_H)} = 3J_0 \quad (6.4)$$

(так как в обменном взаимодействии задействованы два различных лиганда, то множитель равен $2(\sqrt{3}/2)^2 = 3/2$). Орбитали, участвующие в данном обменном взаимодействии, представлены на Рисунке 6.14а, а обменные константы, задаваемые выражением (6.4), являются антиферромагнитными.

Ферромагнитный вклад появляется за счет взаимодействия между наполовину заполненной xy орбиталью иона Mn^{2+} и пустой $x^2 - y^2$ орбиталью Mn^{3+} , см. Рисунок 6.14б. Находя разницу полных энергий ферромагнитного и антиферромагнитного решений в рамках теории возмущений можно показать, что

$$J_1^{x^2-y^2/xy} = -\frac{3}{2} \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2 4J_H}{\Delta_{3+}^2 V (V + 4J_H)} = -\frac{12J_0 J_H}{V}. \quad (6.5)$$

Данный тип ферромагнитных вкладов, описываемых с помощью второго правила Гуденафа – Канамори – Андерсона [3, 334], как правило, мал, так как в выражении для

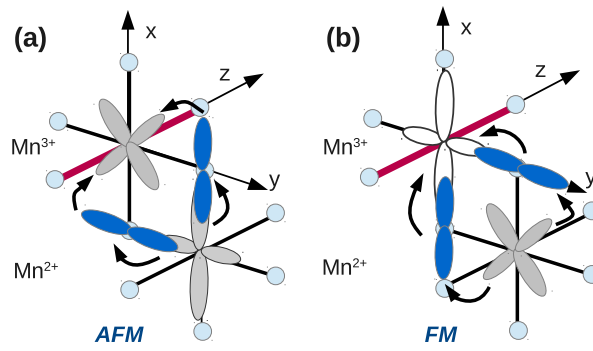


Рис. 6.14. Два t_{2g}/e_g вклада в сверхобменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} в случае J_1 . Антиферромагнитный вклад представлен слева (а), а ферромагнитный справа (б). Лиганды показаны светло-синими кружками, $3d$ -орбитали Mn – серым, а $2p$ -орбитали лигандов – синим цветом. Длинные связи Mn^{3+} -O выделены красным цветом.

соответствующего обменного интеграла вместо относительного небольшого V используется U , которое намного больше. В результате данный вклад $\sim 1/U^2$ оказывается в большинстве случаев значительно меньше, чем обычный антиферромагнитный сверхобмен $\sim 1/U$. Именно это является одной из причин того, что подавляющее число изоляторных оксидов переходных металлов с локализованными электронами являются антиферромагнетиками [178]. Ферромагнетиками, как правило, оказываются системы с относительно небольшим U (YTiO_3 [62], $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ [256], $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_6$ [340] и т.д.). Так как, как уже упоминалось выше, в настоящей системе $V < U$, то данный вклад в обменное взаимодействие является одним из наиболее существенных. Множитель $4J_H$, который появляется в числителе в (6.5) благодаря высокоспиновому состоянию ионов Mn, дополнительно увеличивает данный вклад.

Вклад t_{2g}/e_g в обменную константу J_2 может быть получен похожим образом. Антиферромагнитное взаимодействие между $x^2 - y^2$ орбиталью Mn^{2+} и t_{2g} орбиталью в точности совпадает со случаем J_1 (отличия только в обозначениях: для J_2 активной орбиталью будет являться xz , см. Рисунок 6.15а) и описывается (6.4).

Ферромагнитный вклад также задается подобным (что и в случае J_1) выражением, но коэффициенты отличаются. Так как направление длинной связи Mn^{3+} -O отличается, то только один из лепестков $x^2 - y^2$ орбитали иона Mn^{3+} будет “смотреть” в сторону иона Mn^{2+} , см. Рисунок 6.15b. В результате ферромагнитный вклад составит лишь:

$$J_2^{x^2-y^2/xy} = -\frac{3}{4} \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2 4J_H}{\Delta_{3+}^2 V(V + 4J_H)} = -\frac{6J_0 J_H}{V}. \quad (6.6)$$

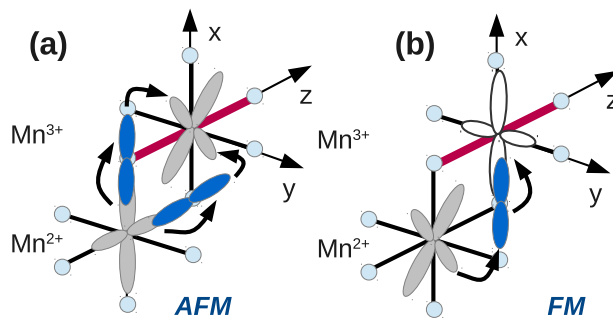


Рис. 6.15. Два t_{2g}/e_g вклада в сверхобменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} в случае J_2 . Антиферромагнитный вклад представлен слева (а), а ферромагнитный справа (б). Лиганды показаны светло-синими кружками, Наполовину заполненные $3d$ -орбитали Mn – серым, пустая $x^2 - y^2$ орбиталь белым, а $2p$ -орбитали лигандов синим цветом. Длинные связи Mn^{3+} -O выделены красным цветом.

Кроме уменьшения ферромагнитного вклада для данной пары ионов (сравните (6.6) и (6.5)) за счет меньшего числа эффективных перескоков между наполовину заполненной и пустой орбиталями, в данном случае появляется дополнительный антиферромагнитный вклад (также связанный с иной геометрией J_2 по сравнению с J_1) от перекрытия между наполовину заполненными xz орбиталью Mn^{2+} и $3z^2 - r^2$ орбиталью иона Mn^{3+} , как показано на Рисунке 6.16:

$$J_2^{3z^2-r^2/xz} = \frac{2t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta_{3+}^2 (V + 4J_H)} = 4J_0. \quad (6.7)$$

Так как обратные перескоки из $3z^2 - r^2$ - Mn^{2+} на xz - Mn^{3+} также возможны, то появляется дополнительный множитель 2 в последнем выражении. Таким образом, ферромагнитный вклад t_{2g}/e_g в случае J_2 оказывается в значительной степени подавленным благодаря особенностям орбитального упорядочения (которое в свою очередь вызвано ян-теллеровскими искажениями), в то время как антиферромагнитные вклады наоборот увеличиваются.

Суммируя все вклады, упомянутые выше, получаем, что

$$J_1 = \left(4 - \frac{12J_H}{V}\right)J_0, \quad (6.8)$$

$$J_2 = \left(5 - \frac{6J_H}{V}\right)J_0. \quad (6.9)$$

Таким образом, J_1 является ферромагнитным, если $V < 3J_H \sim 2.7$ эВ. Оценка V , упомянутая в § 6.2.4, определенно удовлетворяет данному требованию, так что можно

ожидать, что как J_1 , так и J_2 будут ферромагнитными и $|J_1| > |J_2|$. Однако следует быть осторожным с оценкой V , полученной в работе [337], так как в данном случае V – не только межузельное кулоновское взаимодействие, но и учитывает эффекты, связанные с различным локальным окружением ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} . Для прямого расчета V можно воспользоваться процедурой, предложенной в работе [338]. Полный расчет V выходит за рамки настоящего рассмотрения. Ниже будет представлена лишь оценка величины V сверху.

Вычислить неэкранированное значение V в немагнитном GGA расчете можно, найдя разницу центров тяжести между $3d$ -зонами, соответствующих ионам Mn^{3+} и Mn^{2+} . Так как число электронов на d оболочках рассматриваемых ионов отличается, то необходимо учесть дополнительный вклад от одноузельного кулоновского отталкивания U в орбитальные энергии данных ионов, который может быть записан в виде $(U - J_H)(n_d - 1/2)$ [27]. Здесь n_d – число d электронов на ион. Учитывая данную поправку получаем, что неэкранированное значение $V \sim 2$ эВ. Таким образом, даже в этом случае обменный интеграл J_1 должен быть ферромагнитным. Однако, в соответствии с теоремой Купманса орбитальные энергии нельзя ассоциировать с энергиями возбуждения (каковой является V). Необходимо учитывать процессы релаксации электронных оболочек и корреляционные эффекты, которые и определяют эффективность экранировки [341].

Представленные выше выражения для обменных интегралов могут быть использованы только для качественного описания обменных процессов в молекулярных магнетиках типа Mn_4 . Можно выделить три группы факторов, которые могут привести к уменьшению величины ферромагнитных вкладов от перекрытия между пустыми и наполовину заполненными орбиталями. Во-первых, это учет расщепления кристаллическим полем (Δ_{CFS}) между t_{2g} и e_g подоболочками, что приведет к изменению знаменателя в выражениях (6.4)-(6.7) (например, в (6.4) необходимо произвести замену $\Delta_{3+} \rightarrow \Delta_{3+} + \Delta_{CFS}$). Во-вторых, как будет показано ниже, в § 6.2.5 корреляционные вклады в обменное взаимодействие являются антиферромагнитными и они особенно важны для J_2 . В третьих, также важно учитывать антиферромагнитные вклады, связанные с перекрытием между наполовину заполненными t_{2g} орбиталями и “пояском” $3z^2 - r^2$ орбитали (т.е. r^2 частью волновой функции) через p орбитали лигандов. Соответствующий интеграл перескока не мал и составляет $t_{pd\sigma}/2$ [339]. В результате появятся дополнительные члены в (6.4),(6.5) и (6.7) и изменятся (6.8) и (6.9), но качественно

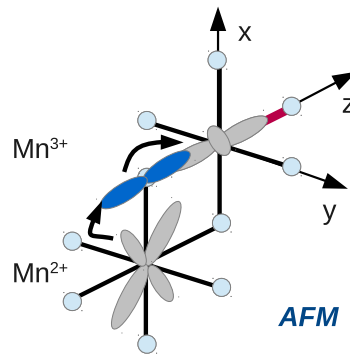


Рис. 6.16. Антиферромагнитный t_{2g}/e_g вклад в сверхобменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{2+} в случае J_2 . Лиганды показаны светло-синими кружками, наполовину заполненные $3d$ -орбитали Mn – серым, а $2p$ -орбитали лигандов – синим цветом. Длинные связи Mn^{3+} -O выделены красным цветом.

описание обменных процессов в рассматриваемой системе при этом останется тем же самым.

Наконец необходимо упомянуть, что для количественной оценки различных вкладов в обменное взаимодействие нужно знать величину таких обменных параметров как J_H и V .

6.2.5 Влияние корреляции на J_1 и J_2

Похожий анализ может быть проведен и для корреляционных вкладов в обменное взаимодействие. Ниже приведены основные формулы, описывающие данные вклады.

Так как, как уже упоминалось в § 6.2.4, энергия зарядового переноса электронов из O $2p$ -состояний в $3d$ -оболочку Mn^{2+} (Δ_{2+}) значительно больше, чем из O $2p$ - в $3d$ -оболочку Mn^{3+} (Δ_{3+}), при описании корреляционных вкладов в обменное взаимодействие в первом приближении можно учитывать только процессы, связанные с энергией Δ_{3+} . Также в дальнейшем будем пренебрегать обменным взаимодействием через ортогональные p орбитали порядка $(t_{pd}^4/\Delta_{3+}^2)(J_H^p/(\Delta_{3+} + \Delta_{2+} + U_{pp})^2)$, где J_H^p – внутриатомное обменное взаимодействие на ионе кислорода, а U_{pp} – кулоновское отталкивание двух дырок на p оболочке кислорода.

Корреляционные вклады от наполовину заполненных t_{2g} орбиталей будут антиферромагнитными и одинаковыми для J_1 и J_2 :

$$J_{1,2}^{t_{2g}/t_{2g}} \sim \frac{2t_{pd\pi}^4}{\Delta_{3+}^2} \frac{1}{(\Delta_{3+} + \Delta_{2+} + U_{pp})}. \quad (6.10)$$

В случае J_1 члены, описывающие корреляционный вклад в обменное взаимодействие между пустой $x^2 - y^2$ орбиталью иона Mn^{3+} и наполовину заполненными t_{2g} орбиталями Mn^{2+} , а также между наполовину заполненными t_{2g} орбиталями Mn^{3+} и наполовину заполненными e_g орбиталями Mn^{2+} , имеют различные знаки и взаимно уничтожаются.

Направление ян-теллеровских искажений в октаэдрах $Mn^{3+}O_6$ совпадает с одной из связей $Mn^{3+}-O$, формирующих пару $Mn^{3+}-Mn^{2+}$ в случае обменного интеграла J_2 . Это нарушает баланс между членами, описывающими ферромагнитное и антиферромагнитное взаимодействие между t_{2g} и e_g орбиталями, и приводит к тому, что суммарный обменный интеграл становится антиферромагнитным

$$J_2^{t_{2g}/e_g} \sim \frac{3}{4} \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta_{3+}^2} \frac{1}{(\Delta_{3+} + \Delta_{2+} + U_{pp})}. \quad (6.11)$$

Данный антиферромагнитный член будет дополнительно уменьшать ферромагнитный вклад в J_2 , связанный с эффектом делокализации и задаваемый выражением (6.6).

В заключение необходимо отметить, что эффекты делокализации и корреляции важны и для обменного взаимодействия между двумя ионами Mn^{3+} , т.е. для J_{bb} . Знак и величина обменного взаимодействия могут сильно зависеть от небольших вариаций кристаллической структуры: расстояний $Mn-O$, $Mn-Mn$ и угла связи $Mn-O-Mn$. Детальный анализ различных вкладов в J_{bb} не представляется особенно важным и интересным, так как, во-первых, в данном случае обменное взаимодействие описывается обычным сверхобменом (см., например, § 2.1), а, во-вторых, J_{bb} по абсолютной величине достаточно мал.

В настоящем параграфе представлены результаты расчетов зонной структуры молекулярного магнетика $Mn_4(htr)_6$ в рамках приближения $GGA+U$. Обменные параметры модели Гейзенберга были вычислены, исходя из полных энергий нескольких коллинеарных магнитных структур. Показано, что в противоположность общепринятой точке зрения наибольшей в данной системе является обменная константа для двух пар ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} $J_1 = -6.3$ К. Два оставшихся обменных параметра составляют $J_2 = -0.5$ К (другие две пары ионов Mn^{3+} и Mn^{2+}) и $J_{bb} = -0.3$ К (между ионами Mn^{3+}).

Микроскопический анализ, основанный на теории возмущений, позволил установить механизм сильного обменного взаимодействия J_1 . Обычное сверхобменное вза-

взаимодействие между двумя ионами Mn для октаэдров, имеющих общее ребро, усиливается в данном случае за счет зарядового упорядочения. Существование зарядовой неоднородности приводит к тому, что энергия наинизших виртуальных возбуждений, дающих вклад в сверхобменное взаимодействие, задается не одноузельным кулоновским взаимодействием U , а параметром $V \ll U$, определяющем энергию переноса электрона с Mn^{2+} на Mn^{3+} . В результате ферромагнитное (в соответствии с правилами Гуденафа – Канамори – Андерсона [3]) взаимодействие между пустой $x^2 - y^2$ орбиталью иона Mn^{3+} и наполовину заполненными t_{2g} орбиталями Mn^{2+} оказывается наиболее существенным и определяющим величину обменного интеграла J_1 .

Кроме зарядового важную роль играет также и орбитальное упорядочение, которое также влияет на знак и величину обменного взаимодействия. Направление длинной связи Mn-O в ян-теллеровском октаэдре $Mn^{3+}O_6$ задает пространственную ориентацию $x^2 - y^2$ орбитали, что в свою очередь определяет абсолютные значения обменных констант в различных парах Mn^{3+} и Mn^{2+} , делая одну из них (J_1) больше другой (J_2).

Также принципиальным важным является то, что энергия возбужденного состояния в обменном процессе (т.е. конфигурации d^5) для ферромагнитного упорядочения уменьшается за счет сильного внутриатомного хундовского взаимодействия. Действительно, именно в этом случае энергия переворота одного из спинов (переход из состояния $(d \uparrow)^5$ в $(d \uparrow)^4(d \downarrow)^1$) равна $4J_H$. В случае других электронных конфигураций (d^3 , d^2 и т.д.) данная энергия оказывается значительно меньше.

Обменные константы, вычисленные в приближении $GGA+U$, были использованы для решения квантовой модели Гейзенберга с геометрией, заданной кристаллической структурой $Mn_4(htr)_6$. Магнитная восприимчивость, полученная с помощью точной диагонализации данной модели, согласуется с экспериментальными данными, что дополнительно подкрепляет результаты зонных расчетов. Согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми магнитной восприимчивости может быть улучшено, если выполнить подгонку, стартуя с обменных констант, вычисленных в приближении $GGA+U$. Учет одноионной анизотропии на узлах Mn^{3+} также важен при этом. Несмотря на то, что обменные параметры, полученные в результате подгонки, несколько отличаются от тех, что были рассчитаны в зонном расчете ($J_{bb}^{fit,D} = -0.3$ K, $J_1^{fit,D} = -3.6$ K, $J_2^{fit,D} = -0.4$ K, $D^{fit,D} = -0.2$ K), качественно

ситуация не меняется: J_1 остается наибольшим по абсолютной величине обменным интегралом.

Одним из важнейших вопросов, которые возникают при исследовании молекулярных магнетиков, является возможность увеличения абсолютного значения ферромагнитных обменных интегралов, что в свою очередь должно повысить температуру туннелирования [315, 318, 319]. В рамках микроскопической модели, которая представлена в настоящем параграфе, можно предложить следующие “рецепты” для изменения величин ферромагнитных обменных параметров в системе $Mn_4(htr)_6$.

Замена всех ионов Mn на Co , Ni или Cu приведет к исчезновению пустых состояний e_g симметрии, в то время как использование Ti или V в качестве d элемента уменьшает выигрыш по энергии за счет внутриатомного хундовского взаимодействия, что вызовет уменьшение, а не увеличение величины ферромагнитных вкладов. С этой точки зрения более перспективным представляется использование пар ионов Cr^{3+} (конфигурация t_{2g}^3) и Cr^{2+} (ян-теллеровский ион, $t_{2g}^3 e_g^1$), однако стабилизация системы, в которой ион Cr имеет степень окисления $+2$, может оказаться сложной химической задачей. Кроме того, так как в случае ионов Fe энергия межузельного кулоновского взаимодействия мала [338], то можно добиться увеличения ферромагнитных вкладов в обменное взаимодействие заменой пары ионов $Mn^{3+} - Mn^{2+}$ на $Fe^{4+} - Fe^{3+}$. Использование редкоземельных ионов вместо переходных металлов, с одной стороны, увеличит величину спина и выигрыша в хундовской энергии, но с другой - приведет и к резкому уменьшению интеграла перескока с узла на узел t , а следовательно увеличения температуры туннелирования в данном случае ожидать не приходится.

В качестве альтернативы можно предложить использование не $3d-$, а $4d-$ или даже $5d-$ элементов. Такие ионы, как правило, находятся в низкоспиновом состоянии, в котором электроны заполняют t_{2g} состояния, а e_g подболочка остается пустой. Кроме того, одноузельное кулоновское взаимодействие U в случае $4d-$ и $5d-$ ионов значительно меньше (по сравнению с $3d$ аналогами). Поэтому в этом случае можно ожидать увеличения ферромагнитного вклада от перескоков между наполовину заполненными t_{2g} и пустыми e_g состояниями. К сожалению в $4d-$ и $5d-$ металлах расщепление кристаллическим полем между t_{2g} и e_g подболочками также несколько больше, чем для $3d-$ ионов [164, 166, 175].

Еще одним вариантом является использование в качестве лигандов не кислоро-

да, а, например, серы. Энергия зарядового переноса Δ_{CT} для ионов S^{2+} значительно меньше, чем для O^{2+} [138], так что, если химически подобная замена окажется возможной, то это может дополнительно увеличить ферромагнитные вклады в обменное взаимодействие.

Все расчеты электронных и магнитных свойств $Mn_4(htr)_6$, были выполнены автором лично. Микроскопическая механизм, объясняющий появление ферромагнитного основного состояния в рассматриваемой системе также был разработан автором. Расчет магнитной восприимчивости на основе обменных параметров, полученных автором в зонном расчете, был проведен З.В. Пчелкиной.

Результаты, изложенные в данном параграфе, были опубликованы в журнале *Physical Review B* [332].

Заключение

Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, можно разделить на две группы.

К первой группе результатов относится разработка двух новых концепций: орбитально-селективного состояния и понижения размерности системы за счет орбитальных степеней свободы. Их можно сформулировать следующим образом:

1. Введено представление и изучено орбитально-селективное состояние в димеризованных системах с орбитальными степенями свободы. В данном состоянии часть электронов участвует в формировании молекулярных орбиталей и является неактивной в магнитном отношении. Другие электроны оказываются независимыми от них и могут иметь локальный магнитный момент. Найдены условия, при которых возможно появление данного состояния, а также приведены примеры реальных соединений, в которых оно наблюдается;
2. Показано, что за счет орбитальных степеней свободы может происходить понижение размерности системы. Такая ситуация наблюдается в трехмерной решетке пирохлора $Tl_2Ru_2O_7$, где орбитальное упорядочение приводит к появлению одномерных магнитных цепочек. Аналогичным образом локализация электрона на одной из $3d$ -орбиталей приводит к пайерлсовскому переходу и, как следствие, к появлению димеров в соединениях VO_2 и $NaTiSi_2O_6$.

Вторую группу образуют результаты, связанные с исследованием влияния орбитального и спинового упорядочений на физические свойства конкретных многокомпонентных соединений на основе $3d$ - и $4d$ -переходных металлов.

3. Расчеты электронной структуры пироксенов с общей формулой $(Li,Na,Ca)(Ti,V,Cr,Mn,Fe)(Si,Ge)_2O_6$ позволили сделать вывод о том, что изменение магнитных свойств в соединениях данной серии при замене одного $3d$ -иона переходного металла на другой связано с особенностями орбитального упорядочения. Показана важность учета корреляционных эффектов в пироксенах. Обнаружено, что некоторые представители данного класса материалов являются мультиферроиками. Предсказаны переходы с изменением спинового состояния иона железа в пироксенах $NaFeSi_2O_6$ и $CaFeSi_2O_6$;

4. Предложены механизмы подавления локальных магнитных моментов в системах $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$. Уменьшение магнитного момента на части ионов Ru^{4+} в соединении $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ происходит вследствие формирования молекулярных орбиталей и перераспределения заряда внутри тримеров рутения. Относительно небольшая величина спинового момента на ионах рутения в соединении $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ связана с эффектами гибридизации между $4d$ -состояниями рутения и $2p$ -состояниями кислорода;
5. Показано, что орбитальное упорядочение и сильное обменное взаимодействие с соседями, следующими за ближайшими, приводят к стабилизации антиферромагнетизма С типа в соединении CaCrO_3 при $T < 90$ К. Установлено, что в соединении $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ магнитное упорядочение определяется двойным обменным взаимодействием, а переход металл-изолятор связан с пайерлсовскими искажениями в квазиодномерных “колоннах”, состоящих из ионов Cr;
6. Предложен механизм возникновения спонтанной электрической поляризации в соединении CdV_2O_4 , связанный с эффектом магнитострикции. При переходе в магнитоупорядоченное состояние происходит димеризация цепочек, состоящих из ионов ванадия, что приводит к смещению ионов кислорода из centrosymmetricных положений и появлению электрического дипольного момента;
7. Показано, что предложенные ранее кристаллические структуры с аномальными ян-теллеровскими искажениями (сжатые октаэдры) для соединений $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ и $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ не соответствуют минимуму полной энергии в приближении GGA+U. Для обоих соединений найдены кристаллические структуры, характеризующиеся не сжатыми, а удлинёнными ян-теллеровскими октаэдрами;
8. Предложены микроскопические модели, объясняющие температурное изменение магнитных свойств в “дышащих кристаллах” $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ и природу ферромагнитного состояния в молекулярном магнетике $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$. С понижением температуры в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{Me}$ происходит разворот $x^2 - y^2$ орбитали на части ионов Cu, что приводит к формированию спиновых синглетов в половине обменных кластеров меди и нитроксильного радикала. Анализ показывает, что ферромагнитное основное состояние $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ обусловлено зарядовым упорядочением и существенным внутриатомным хундовским взаимодействием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках программ: РФФИ 13-02-00374, РФФИ 10-02-96011, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госзадания УрФУ, совета по грантам Президента РФ (гранты МК-1184.2007.2, МК-360.2009.2, МК-3443.2013.2), грантов для молодых ученых УрО РАН.

В заключение автор хотел бы выразить глубокую признательность прежде всего своей семье, без понимания и чуткой поддержки которой написание данной работы было бы невозможно.

Автор благодарит двух своих Учителей, “Ильичей”: д.ф.-м.н. Анисимова Владимира Ильича и д.ф.-м.н. Хомского Даниила Ильича и считает огромной удачей, что ему встретились эти люди. Высокий научный уровень Владимира Ильича и обширные международные связи позволили диссертанту, как и другим сотрудникам лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН, достаточно быстро интегрироваться в различные международные проекты и участвовать в исследовании важных и актуальных научных проблем. Потрясающая “научная интуиция” Владимира Ильича не раз помогала находить решение достаточно сложных физических задач. Опыт работы с Даниилом Ильичом, его эрудиция, особый, понятный даже неподготовленному собеседнику, стиль ведения научных дискуссий, доступность и заинтересованность при обсуждении практически любых вопросов во многом определили круг интересов автора.

Отдельно хотелось бы сказать спасибо всем сотрудникам лабораторий оптики металлов и рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН. Именно такая - истинно научная, заинтересованная, дружеская, доброжелательная атмосфера, когда каждый готов помочь коллеге с решением как глобальных, так и чисто технических проблем, способствует постоянной генерации новых идей и проведению исследований высокого уровня. Друзья, спасибо!

Список сокращений и условных обозначений

- а.е. - атомная единица;
- АФМ - антиферромагнетик, антиферромагнитный;
- МТ - маффин-тин;
- ПМ - переходный металл;
- ф.е. (f.u.) - формульная единица (formula unit);
- ФМ - ферромагнетик, ферромагнитный;
- ASA - приближение атомных сфер (atomic sphere approximation);
- DFT - теория функционала плотности (density functional theory);
- DMFT - теория динамического среднего поля (dynamical mean-field theory);
- DOS - плотность электронных состояний (density of states);
- GGA - приближение обобщенного градиента (generalized gradient approximation);
- LDA - приближение локальной плотности (local density approximation);
- LAPW - метод линейаризованных присоединенных плоских волн (linearized augmented plane waves)
- LMTO - метод линейаризованных маффин-тин орбиталей (linearized muffin-tin orbitals);
- LSDA - приближение локальной спиновой плотности (local spin density approximation);
- PDOS - парциальная плотность электронных состояний (partial density of states);
- у.с. - элементарная ячейка (unit cell);

Список публикаций

1. Orbital-assisted metal-insulator transition in VO_2 / M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reihelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – P.196404.
2. Streltsov, S. V. Comment on Sodium Pyroxene $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$: Possible Haldane Spin-1 Chain System / S. V. Streltsov, O. A. Popova, D. I. Khomskii // *Physical Review Letter*. – 2006. – Vol. 96. – P.249701.
3. Spin gap in $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$: Haldane chains in three-dimensional crystal / S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimura, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno, R. Ibberson // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – P.471.
4. Pyroxenes: A new class of multiferroics / S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel, L. Bohaty // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 19. – P.432201.
5. Band versus localized electron magnetism in CaCrO_3 / S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P.054425.
6. CaCrO_3 : an anomalous antiferromagnetic metallic oxide / A. C. Komarek, S. V. Streltsov, M. Isobe, T. Moller, M. Hoelzel, A. Senyshyn, D. Trots, M. T. Fernandez-Diaz, T. Hansen, H. Gotou, T. Yagi, Y. Ueda, V. I. Anisimov, M. Grueninger, D. I. Khomskii, M. Braden // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P.167204.
7. Streltsov, S. V. Electronic structure and magnetic properties of pyroxenes $(\text{Li,Na})\text{TM}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ - novel low-dimentional magnets / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – P.064405.
8. Pseudogap Value in the Energy Spectrum of LaOFeAs : a Fixed Spin Moment Treatment / M.A. Korotin, S.V. Streltsov, A.O. Shorikov, V.I. Anisimov // *Журнал Экспериментальной и Теоретической физики*. – 2008. – Т. 134. – С.758.

9. Crystal lattice and band structure of intermediate high-pressure phase of PbSe / S.V. Streltsov, A.Yu Manakov, A.P. Vokhmyanin, S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21. – P.385501.
10. Electronic properties of pyroxenes $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ / S. V. Streltsov, J. McLeod, A. Moewes, G. J. Redhammer, E. Z. Kurmaev // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – P.045118.
11. Streltsov, S. V. Spin state transition in $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ under pressure / S. V. Streltsov, N. A. Skorikov // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – P.214407.
12. Ushakov, A. V. Crystal field splitting in correlated systems with negative charge-transfer gap / A. V. Ushakov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – P.445601.
13. Dielectric properties and magnetostriction of the collinear multiferroic spinel CdV_2O_4 / G. Giovannetti, A. Stroppa, S. Picozzi, D. Balldomir, V. Pardo, S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, S. Jodlauk, D. Niermann, J. Rohrkamp, T. Lorenz, S. Streltsov, D.I. Khomskii, J. Hemberger // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – P.060402(R).
14. Peierls Mechanism of the Metal-Insulator Transition in Ferromagnetic Hollandite $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ / T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. V. Ushakov, D. I. Khomskii, S. V. Streltsov, T. Konishi, Y. Ohta // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 107. – P.266402.
15. Electric field control of the magnetic chiralities in ferroaxial multiferroic $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ / A. J. Hearmon, F. Fabrizi, L. C. Chapon, R. D. Johnson, D. Prabhakaran, S. V. Streltsov, P. J. Brown, P. G. Radaelli // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 108. – P.237201.
16. Streltsov, S. V. Theoretical prediction of Jahn-Teller distortions and orbital ordering in $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – P.035109.
17. Streltsov, S. V. Unconventional magnetism as a consequence of the charge disproportionation and the molecular orbital formation in $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – P.064429.

18. Magnetic susceptibility of Ce: an LDA+DMFT study / S. V. Streltsov, E. Gull, A. O. Shorikov, M. Troyer, V. I. Anisimov, P. Werner // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – P.195109.
19. Interplay between lattice, orbital, and magnetic degrees of freedom in the chain-polymer Cu(II) breathing crystals / S. V. Streltsov, M. V. Petrova, V. A. Morozov, G. V. Romanenko, V. I. Anisimov, N. N. Lukzen // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87. – P.024425.
20. Streltsov, S. V. Magnetic moment suppression in $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$: Hybridization effect / S. V. Streltsov // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88. – P.024429.
21. Effect of Eu doping and partial oxygen isotope substitution on magnetic phase transitions in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ cobaltites / N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, S. V. Streltsov, T. G. Kuzmova, A. A. Kamenev, A. R. Kaul, D. I. Khomskii, K. I. Kugel // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2014. – Т. 145. – С.306.
22. The nature of the ferromagnetic ground state in the Mn4 molecular magnet / S. V. Streltsov, Z. V. Pchelkina, D. I. Khomskii, N. A. Skorikov, A. O. Anokhin, Yu. N. Shvachko, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, V. V. Ustinov // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – P.014427.
23. Valence bond liquid phase in the honeycomb lattice material Li_2RuO_3 / S. A. J. Kimber, I. I. Mazin, J. Shen, H. O. Jeschke, S. V. Streltsov, D. N. Argyriou, R. Valenti, D. I. Khomskii // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – P.081408(R).
24. Streltsov, S. V. Orbital-dependent singlet dimers and orbital-selective Peierls transitions in transition metal compounds / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – P.161112(R).
25. Streltsov, S. V. Jahn-Teller distortions and charge, orbital and magnetic orders in $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – P.201115(R).

Список литературы

- [1] Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский.— Москва: Наука, 1971.— С. 1032.
- [2] Кугель, К. И. Эффект Яна — Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // Успехи Физических Наук.— 1982.— Т. 136.— С. 621.
- [3] Goodenough, J. B. Magnetism and the Chemical Bond / J. B. Goodenough.— New York-London: Interscience publishers, 1963.— P. 393.
- [4] Imada, M. Metal-insulator transitions / M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura // Reviews of Modern Physics.— 1998.— Vol. 70, № 4.— P. 1039–1263.
- [5] Nagaosa, N. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides / N. Nagaosa, Y. Tokura // Science.— 2000.— Vol. 288, № 5465.— P. 462.
- [6] Orbital-selective Mott-insulator transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ / V. Anisimov, I. Nekrasov, D. Kondakov, T. Rice, M. Sigrist // The European Physical Journal B.— 2002.— Vol. 25, № 2.— P. 191.
- [7] Orbital-Selective Mott Transitions in the Degenerate Hubbard Model / A. Koga, N. Kawakami, T. Rice, M. Sigrist // Physical Review Letters.— 2004.— Vol. 92, № 21.— P. 216402.
- [8] Chaloupka, J. Kitaev-Heisenberg Model on a Honeycomb Lattice : Possible Exotic Phases in Iridium Oxides A_2IrO_3 / J. Chaloupka, G. Jackeli, G. Khaliullin // Physical Review Letters.— 2010.— Vol. 105.— P. 027204.
- [9] Tokura, Y. Multiferroics with spiral spin orders. / Y. Tokura, S. Seki // Advanced materials.— 2010.— Vol. 22, № 14.— P. 1554–1565.
- [10] Cheong, S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // Nature materials.— 2007.— Vol. 6, № 1.— P. 13–20.
- [11] Кугель, К. И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // ЖЭТФ.— 1973.— Vol. 64.— P. 1429.

- [12] Andersen, O. K. Explicit, first-principles tight-binding theory / O. K. Andersen, O. Jepsen // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 53, № 27. — P. 2571.
- [13] Andersen, O. Linear methods in band theory / O. Andersen // *Physical Review B.* — 1975. — Vol. 12, № 8. — P. 3060.
- [14] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. D. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 395502.
- [15] WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. — Wien: Techn. Universität Wien, 2001.
- [16] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* — 1927. — Vol. 23. — P. 542–548.
- [17] Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome / E. Fermi // *Rend. Accad. Naz. Lincei.* — 1927. — Vol. 6. — P. 602–607.
- [18] Georges, A. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, W. Krauth, M. J. Rozenberg // *Reviews of Modern Physics.* — 1996. — Vol. 68. — P. 13–125.
- [19] Biroli, G. Cluster methods for strongly correlated electron systems / G. Biroli, G. Kotliar // *Physical Review B.* — 2002. — Vol. 65, № 15. — P. 155112.
- [20] Kohn, W. Nobel Lecture : Electronic structure of matter — wave functions and density functionals / W. Kohn // *Reviews of Modern Physics.* — 1999. — Vol. 71, № 5. — P. 1253–1266.
- [21] Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. Sham // *Physical Review.* — 1965. — Vol. 140. — P. A1133.
- [22] Ceperly, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperly, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — P. 566.

- [23] von Barth, U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case I / U. von Barth, L. Hedin // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1972. — Vol. 5. — P. 1629.
- [24] Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B. — 1992. — Vol. 45, № 23. — P. 13244.
- [25] Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple. / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77, № 18. — P. 3865.
- [26] Martin, R. M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods / R. M. Martin. — Cambridge University Press, 2004. — P. 624.
- [27] Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method / V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 767.
- [28] Popović, Z. Sodium Pyroxene $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$: Possible Haldane Spin-1 Chain System / Z. Popović, v. Šljivančanin, F. Vukajlović // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 93, № 3. — P. 036401.
- [29] Streltsov, S. Comment on “Sodium Pyroxene $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$: Possible Haldane Spin-1 Chain System” / S. Streltsov, O. Popova, D. Khomskii // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 96, № 24. — P. 249701.
- [30] Streltsov, S. V. Electronic structure and magnetic properties of pyroxenes $(\text{Li,Na})\text{TM}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$: Low-dimensional magnets with 90 bonds / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, № 6. — P. 064405.
- [31] Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // Physical Review B. — 1991. — Vol. 44, № 3. — P. 943.
- [32] Shick, A. B. Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis / A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, W. E. Pickett // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, № 15. — P. 10763.

- [33] Czyżyk, M. T. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 / M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, № 20. — P. 14211–14228.
- [34] Correlated metals and the LDA+U method / A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67, № 15. — P. 153106.
- [35] Ushakov, A. V. Crystal field splitting in correlated systems with negative charge-transfer gap. / A. V. Ushakov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2011. — Vol. 23, № 44. — P. 445601.
- [36] Structural Relaxation due to Electronic Correlations in the Paramagnetic Insulator KCuF_3 / I. Leonov, N. Binggeli, D. Korotin, V. I. Anisimov, N. Stojić, D. Vollhardt // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, № 9. — P. 096405.
- [37] Computation of correlation-induced atomic displacements and structural transformations in paramagnetic KCuF_3 and LaMnO_3 / I. Leonov, D. Korotin, N. Binggeli, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 075109.
- [38] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. — 1976. — Vol. 32. — P. 751.
- [39] Khomskii, D. Role of orbitals in the physics of correlated electron systems / D. Khomskii // *Physica Scripta*. — 2005. — Vol. 72, № 1. — P. CC8.
- [40] Grüner, G. The dynamics of charge-density waves / G. Grüner // *Reviews of Modern Physics*. — 1988. — Vol. 60. — P. 1129.
- [41] First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory / V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, G. Kotliar // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1997. — Vol. 9. — P. 7359.
- [42] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I / R. S. Mulliken // *The Journal of Chemical Physics*. — 1955. — Vol. 23, № 10. — P. 1833.

- [43] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies / R. S. Mulliken // The Journal of Chemical Physics. — 1955. — Vol. 23, № 10. — P. 1841.
- [44] Löwdin, P.-O. On the Nonorthogonality Problem / P.-O. Löwdin // Advances in Quantum Chemistry. — 1970. — Vol. 5. — P. 185–199.
- [45] Sanchez-Portal, D. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals / D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler // Solid State Communications. — 1995. — Vol. 95, № 10. — P. 685–690.
- [46] Population analysis in plane wave electronic structure calculations / M. D. Segall, C. J. Pickard, R. Shah, M. C. Payne // Molecular Physics. — 1996. — Vol. 89. — P. 571.
- [47] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry / F. Jensen. — Wiley, 2007. — P. 600.
- [48] Springborg, M. Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids / M. Springborg. Wiley Series in Theoretical Chemistry. — Wiley, 2000. — P. 516.
- [49] Löwdin Population Analysis With and Without Rotational Invariance / G. Bruhn, E. R. Davidson, I. Mayer, A. E. Clark // International Journal of Quantum Chemistry. — 2006. — Vol. 106. — P. 2065–2072.
- [50] Bader, R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader. International Ser. of Monogr. on Chem. — Oxford University Press, Incorporated, 1994. — P. 438.
- [51] Charge and Orbital Order in Fe_3O_4 / I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 93, № 14. — P. 146404.
- [52] Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 67. — P. 65.

- [53] Katsnelson, M. I. First-principles calculations of magnetic interactions in correlated systems / M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61, № 13. — P. 8906.
- [54] Mazurenko, V. Weak ferromagnetism in antiferromagnets: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and La_2CuO_4 / V. Mazurenko, V. Anisimov // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 71, № 18. — P. 184434.
- [55] Mackintosh, A. The electronic structure of transition metals / A. Mackintosh, O. Andersen // *Electrons at the Fermi surface*. — London: Cambridge University Press, 1980. — P. 149.
- [56] Sandratskii, L. M. Symmetry analysis of electronic states for crystals with spiral magnetic order : I. General properties / L. M. Sandratskii // *J. Phys. Cond. Matt.* — 1991. — Vol. 3. — P. 8565.
- [57] Exchange integrals of $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ from LDA+U calculations / A. N. Yaresko, A. Y. Perlov, R. Hayn, H. Rosner // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, № 11. — P. 115111.
- [58] Magnetism of $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ revealed by density functional calculations: Structural trimers behaving as coupled magnetic dimers / G. Radtke, A. Saúl, Y. Klein, G. Rousse // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, № 5. — P. 054436.
- [59] Birgeneau, R. Spin correlations in the two-dimensional $S=1$ Heisenberg antiferromagnet / R. Birgeneau // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, № 4. — P. 2514–2516.
- [60] Lambin, P. Computation of crystal Green's functions in the complex-energy plane with the use of the analytical tetrahedron method / P. Lambin, J. Vigneron // *Physical Review B*. — 1984. — Vol. 29, № 6. — P. 3430–3437.
- [61] Electron-density distribution in a crystal of potassium tetrafluoronickelate, K_2NiF_4 / S. K. Yeh, S. Y. Wu, C. S. Lee, Y. Wang // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. — 1993. — Vol. 49, № 5. — P. 806–811.
- [62] Crystal-field splitting for low symmetry systems in ab initio calculations / S. V. Streltsov, A. S. Mylnikova, A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, D. I. Khomskii, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 71, № 24. — P. 245114.

- [63] Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals / G. H. Wannier // Phys. Rev. — 1937. — Vol. 52. — P. 191.
- [64] Vanderbilt, D. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge / D. Vanderbilt, R. D. King-Smith // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48, № 7. — P. 4442.
- [65] Kohn, W. Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions / W. Kohn // Phys. Rev. — 1959. — Vol. 115. — P. 809.
- [66] Marzari, N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // Physical review B. — 1997. — Vol. 56, № 20. — P. 12847–12865.
- [67] Insulating Ferromagnetism in $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$: An Ab Initio Wannier Function Analysis / W. Ku, H. Rosner, W. Pickett, R. Scalettar // Physical Review Letters. — 2002. — Vol. 89, № 16. — P. 167204.
- [68] Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons / V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, D. Vollhardt // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71. — P. 125119.
- [69] Construction and solution of a Wannier-functions based Hamiltonian in the pseudopotential plane-wave framework for strongly correlated materials / D. Korotin, A. V. Kozhevnikov, S. L. Skornyakov, I. Leonov, N. Binggeli, V. I. Anisimov, G. Trimarchi // The European Physical Journal B. — 2008. — Vol. 65. — P. 91.
- [70] Aichhorn, M. Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework: Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO / M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola // Physical Review B. — 2009. — Vol. 80, № 8. — P. 085101.
- [71] Wien2wannier: From linearized augmented plane waves to maximally localized Wannier functions / J. Kuneš, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi // Computer Physics Communications. — 2010. — Vol. 181. — P. 1888.
- [72] Phase diagram and isotope effect in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ cobaltites exhibiting spin-state transitions / A. V. Kalinov, O. Y. Gorbenko, A. N. Taldenkov, J. Rohrkamp,

O. Heyer, S. Jodlauk, N. A. Babushkina, L. M. Fisher, A. R. Kaul, A. A. Kamenev, T. G. Kuzmova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, T. Lorenz // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81, № 13. — P. 134427.

- [73] Effect of Eu doping and partial oxygen isotope substitution on magnetic phase transitions in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ cobaltites / N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, S. V. Streltsov, T. G. Kuzmova, A. A. Kamenev, A. R. Kaul, D. I. Khomskii, K. Kugel // *ЖЭТФ*. — 2014. — Vol. 145. — P. 306.
- [74] Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules / P. Pulay // *Molecular Physics*. — 1969. — Vol. 17, № 2. — P. 197–204.
- [75] Fahnle, M. The basic strategy behind the derivation of various ab-initio force formulae / M. Fahnle, C. Elsasser, H. Krimmel // *physica status solidi (b)*. — 1995. — Vol. 9. — P. 9–19.
- [76] Yu, R. All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method / R. Yu, D. Singh, H. Krakauer // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43. — P. 6411.
- [77] Korn, G. A. *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review* / G. A. Korn, T. M. Korn. Dover Civil and Mechanical Engineering Series. — Dover Publications, 2000. — P. 1130.
- [78] Hestenes, M. R. *Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems* / M. R. Hestenes, E. Stiefel // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1952. — Vol. 49. — P. 409.
- [79] Fletcher, R. *Practical Methods of Optimization* / R. Fletcher. — New York: Wiley, 2013. — P. 456.
- [80] Crystal lattice and band structure of the intermediate high-pressure phase of PbSe. / S. V. Streltsov, A. Y. Manakov, A. P. Vokhmyanin, S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchen-
nikov // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*. — 2009. — Vol. 21, № 38. — P. 385501.

- [81] Ringwood, A. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle / A. Ringwood // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1991. — Vol. 55, № 8. — P. 2083–2110.
- [82] Deer, W. A. Single Chain Silicates / W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman // *Rock-Forming Minerals vol 2A*. — London: Longman, 2001.
- [83] Nomenclature of pyroxenes / N. Morimoto, J. Fabries, A. Ferguson, I. Ginzburg, M. Ross, F. Seifert, J. Zussman // *Canadian Mineralogist*. — 1989. — Vol. 27. — P. 143.
- [84] Discovery of a spin-singlet ground state with an energy gap in $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ / Y. Sasago, M. Hase, K. Uchinokura, M. Tokunaga, N. Miura // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 52, № 5. — P. 3533.
- [85] Novel Phase Transition in Spin-1/2 Linear Chain Systems: $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ / M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasil'ev, Y. Ueda // *Journal of the Physics Society Japan*. — 2002. — Vol. 71, № 6. — P. 1423.
- [86] Long range Néel order in the quasi-one-dimensional vanadium-based ($S=1$) pyroxenes $(\text{Li,Na})\text{V}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ / A. Vasiliev, O. Ignatchik, M. Isobe, Y. Ueda // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, № 13. — P. 132415.
- [87] Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-based ($S=3/2$) pyroxenes $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ / A. Vasiliev, O. Ignatchik, A. Sokolov, Z. Hiroi, M. Isobe, Y. Ueda // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 012412.
- [88] Pyroxenes: a new class of multiferroics / S. Jodlauk, P. Becker, J. a. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel, L. Bohatý // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 19, № 43. — P. 432201.
- [89] Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Physics*. — 2009. — Vol. 2. — P. 20.
- [90] Harrison, W. A. Elementary Electronic Structure / W. A. Harrison. — Singapore: World Scientific, 1999. — P. 817.
- [91] Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1959. — Vol. 10. — P. 87–98.

- [92] Anderson, P. W. New approach to the theory of superexchange interactions / P. W. Anderson // *Physical Review*. — 1959. — Vol. 115. — P. 2.
- [93] Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. / A. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. Barman, K. Maiti, D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53, № 3. — P. 1161.
- [94] Redhammer, G. U. J. Single-crystal structure refinement of $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxene at low temperatures ($298 < T < 100 \text{ K}$) / G. U. J. Redhammer, H. Ohashi, G. Roth // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. — 2003. — Vol. 59, № 6. — P. 730.
- [95] Satto, C. Lithium Vanadium Metasilicate, LiVSi_2O_6 / C. Satto, P. Millet, J. Galy // *Acta Crystallographica Section C*. — 1997. — Vol. 53, № 12. — P. 1727.
- [96] Ohashi, H. NaVSi_2O_6 / H. Ohashi, T. Osawa, A. Sato // *Acta Crystallographica Section C*. — 1994. — Vol. 50, № 11. — P. 1652.
- [97] Redhammer, G. Structural changes upon the temperature dependent $C2/c$ $P21/c$ phase transition in $\text{LiMe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes, $\text{Me} = \text{Cr, Ga, Fe, V, Sc and In}$. / G. Redhammer, G. Roth // *Zeitschrift fuer Kristallographie*. — 2004. — Vol. 219. — P. 585.
- [98] High-pressure crystal structure of kosmochlor, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, and systematics of anisotropic compression in pyroxenes / M. J. Origlieri, R. T. Downs, R. M. Thompson, C. J. S. Pommier, M. B. Denton, G. E. Harlow // *American Mineralogist*. — Vol. 88, № 7. — P. 1025.
- [99] Ohashi, H. Refinement of the structure of manganese sodium dimetasilicate / H. Ohashi, T. Osawa, K. Tsukimura // *Acta Crystallographica Section C*. — 1987. — Vol. 43, № 4. — P. 605.
- [100] Magnetic Order in Acmite; $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ / O. Ballet, J. Coey, G. Fillion, A. Ghose, A. Hewat, J. Regnard // *Journal de Physique*. — 1989. — Vol. 16. — P. 672.
- [101] The crystal and magnetic structure of Li-aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature-dependent study / G. J. Redhammer, G. Roth, W. Paulus, G. André, W. Lottermoser, G. Amthauer, W. Treutmann, B. Koppelhuber-Bitschnau // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2001. — Vol. 28, № 5. — P. 337.

- [102] Magnetic ordering and spin structure in Ca-bearing clinopyroxenes $\text{CaM}^{2+}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$, $\text{M}=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$ / G. J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, W. Paulus, G. André, C. Pietzonka, G. Amthauer // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2008. — Vol. 181, № 11. — P. 3163–3176.
- [103] Emirdag-Eanes, M. Hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of NaVGe_2O_6 and LiVGe_2O_6 / M. Emirdag-Eanes, J. W. Kolis // *Materials Research Bulletin*. — 2004. — Vol. 39, № 10. — P. 1557.
- [104] NMR and dc susceptibility studies of NaVGe_2O_6 / B. Pedrini, J. Gavilano, D. Rau, H. Ott, S. Kazakov, J. Karpinski, S. Wessel // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, № 2. — P. 024421.
- [105] Singh, D. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method / D. Singh. — Kluwer Academic, 1994. — P. 134.
- [106] Pickett, W. Reformulation of the LDA+U method for a local-orbital basis / W. Pickett, S. Erwin, E. Ethridge // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, № 3. — P. 1201–1209.
- [107] Influence of rare-earth ion radii on the low-spin to intermediate-spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: LaCoO_3 versus HoCoO_3 / I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, № 23. — P. 235113.
- [108] GGA+U calculations of correlated spin excitations in LaCoO_3 / K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, P. Novák, W. Ku // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 014430.
- [109] Orbital dimerization in $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$: An orbital analogue of the spin-Peierls phase transition / M. Konstantinović, J. van den Brink, Z. Popović, V. Moshchalkov, M. Isobe, Y. Ueda // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69, № 2. — P. 020409.
- [110] Popović, Z. A Reply to the Comment by S. V. Streltsov, O. A. Popova, and D. I. Khomskii / Z. Popović, v. Šljivančanin, F. Vukajlović // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96, № 24. — P. 249702.
- [111] 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 // *Physical Review Letters*. — 1983. — Vol. 50. — P. 1153.

- [112] White, S. R. Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups / S. R. White // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, № 14. — P. 10345–10356.
- [113] Gutsev, G. L. Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers / G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher // The Journal of Physical Chemistry A. — 2003. — Vol. 107, № 23. — P. 4755.
- [114] Pettifor, D. Bonding and structure of Molecules and solids / D. Pettifor. — Oxford: Clarendon press, 1995. — P. 259.
- [115] Muon-spin relaxation measurements on the dimerized spin-0.5 chains $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ and TiOCl / P. Baker, S. Blundell, F. Pratt, T. Lancaster, M. Brooks, W. Hayes, M. Isobe, Y. Ueda, M. Hoinkis, M. Sing, M. Klemm, S. Horn, R. Claessen // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75, № 9. — P. 094404.
- [116] Biquadratic Interactions and Spin-Peierls Transition in the Spin-1 Chain LiVGe_2O_6 / P. Millet, F. Mila, F. C. Zhang, M. Mambrini, A. B. V. Oosten, V. A. Pashchenko, A. Sulpice, A. Stepanov // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 4176.
- [117] LiVGe_2O_6 , an Anomalous Quasi-1D, $S=1$ System, as Revealed by NMR / J. L. Gavilano, S. Mushkolaj, H. R. Ott, P. Millet, F. Mila // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 409.
- [118] Long-range antiferromagnetic order in the $S=1$ chain compound LiVGe_2O_6 / M. D. Lumsden, G. E. Granroth, D. Mandrus, S. E. Nagler, J. R. Thompson, J. P. Castellan, B. D. Gaulin // Physical Review B. — 2000. — Vol. 62, № 14. — P. 9244.
- [119] Quenching of the Haldane gap in LiVSi_2O_6 and related compounds / B. Pedrini, S. Wesel, J. L. Gavilano, H. R. Ott, S. M. Kazakov, J. Karpinski // The European Physical Journal B. — 2007. — Vol. 55, № 3. — P. 219–228.
- [120] CrO_2 : A Self-Doped Double Exchange Ferromagnet / M. Korotin, V. Anisimov, D. Khomskii, G. Sawatzky // Physical Review Letters. — 1998. — Vol. 80, № 19. — P. 4305.
- [121] Band versus localized electron magnetism in CaCrO_3 / S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78, № 5. — P. 054425.

- [122] Unusual magnetic ordering in triangular layered MCrS_2 systems / A. Ushakov, D. Kukusta, A. Yaresko, D. Khomskii // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 014418.
- [123] Kanamori, J. Crystal distortion in magnetic compounds / J. Kanamori // *Journal of Applied Physics.* — 1960. — Vol. 31. — P. 14S.
- [124] Bersuker, I. B. The Jahn-Teller effect / I. B. Bersuker. — Cambridge: Cambridge University Press, 2006. — P. 616.
- [125] Khomskii, D. Anharmonic Effects on Charge and Orbital Order / D. Khomskii, J. van den Brink // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — P. 3329.
- [126] Khomskii, D. I. Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn-Teller systems / D. I. Khomskii, K. I. Kugel // *Physical Review B.* — 2003. — Vol. 67, № 13. — P. 134401.
- [127] Geertsma, W. Influence of side groups on 90 degrees superexchange: A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules. / W. Geertsma, D. Khomskii // *Physical review. B, Condensed matter.* — 1996. — Vol. 54, № 5. — P. 3011–3014.
- [128] Mazin, I. I. Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites / I. I. Mazin, D. J. Singh // *Physical Review B.* — 1997. — Vol. 56, № 5. — P. 2556.
- [129] Wannier functions and exchange integrals: The example of LiCu_2O_2 / V. V. Mazurenko, S. L. Skornyakov, A. V. Kozhevnikov, F. Mila, V. I. Anisimov // *Physical Review B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 224408.
- [130] Katsura, H. Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets / H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky // *Physical Review Letters.* — 2005. — Vol. 95, № 5. — P. 057205.
- [131] Mostovoy, M. Ferroelectricity in Spiral Magnets / M. Mostovoy // *Physical Review Letters.* — 2006. — Vol. 96, № 6. — P. 067601.
- [132] Observation of multiferroic properties in pyroxene $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. / I. Kim, B.-G. Jeon, D. Patil, S. Patil, G. Nénert, K. H. Kim // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2012. — Vol. 24. — P. 306001.

- [133] Interplay between low dimensionality and magnetic frustration in the magnetoelectric pyroxenes LiCrX_2O_6 ($X=\text{Ge},\text{Si}$) / G. Nénert, M. Isobe, I. Kim, C. Ritter, C. V. Colin, A. N. Vasiliev, K. H. Kim, Y. Ueda // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, № 2. — P. 024429.
- [134] Magnetic-field-induced spin flop transition and magnetoelectric effect in $\text{CaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ / N. Abe, N. D. Khanh, T. Sasaki, T. Arima // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, № 5. — P. 054437.
- [135] Streltsov, S. V. Spin-state transitions in $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ under pressure / S. V. Streltsov, N. A. Skorikov // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 83, № 21. — P. 214407.
- [136] Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides / E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, L. D. Finkelstein, S. N. Shamin, J. Kuneš // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, № 16. — P. 165127.
- [137] Arima, T. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides / T. Arima, Y. Tokura, J. Torrance // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48, № 23. — P. 17006–17009.
- [138] Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra / A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, A. Fujimori // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46. — P. 3771.
- [139] Amthauer, G. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters / G. Amthauer, G. R. Rossman // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 1984. — Vol. 11. — P. 37.
- [140] Electronic and magnetic structure of pyroxenes I. Hedenbergite / M. Grodzicki, G. Redhammer, M. Reissner, W. Steiner, G. Amthauer // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2009. — Vol. 37, № 1. — P. 11–23.
- [141] Coey, J. Magnetic order in hedenbergite: $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ / J. Coey, S. Ghose // *Solid State Communications*. — 1985. — Vol. 53, № 2. — P. 143–145.
- [142] Adams, D. Study of the volume and spin collapse in orthoferrite LuFeO_3 using LDA+U / D. Adams, B. Amadon // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, № 11. — P. 115114.

- [143] Magnetic phase transition in CoO under high pressure: A challenge for LSDA+U / W. Zhang, K. Koepf, M. Richter, H. Eschrig // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, № 15. — P. 155123.
- [144] Electronic properties of pyroxenes NaCrSi₂O₆ and NaFeSi₂O₆ / S. V. Streltsov, J. McLeod, A. Moewes, G. J. Redhammer, E. Z. Kurmaev // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81, № 4. — P. 045118.
- [145] Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 kbar / K. Putirka, M. Johnson, R. Kinzler, J. Longhi, D. Walker // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 1996. — Vol. 123. — P. 92–108.
- [146] Wilson, K. G. Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture / K. G. Wilson // *Physical Review B*. — 1971. — Vol. 4, № 9. — P. 3174–3183.
- [147] Khomskii, D. Orbital and magnetic structure of two-dimensional ferromagnets with Jahn-Teller ions / D. Khomskii, K. Kugel // *Solid State Communications*. — 1973. — Vol. 13, № 7. — P. 763–766.
- [148] Keller, H. Chemistry and physics of one-dimensional metals / H. Keller. — New York: Plenum, 1977.
- [149] Bednorz, J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Müller // *Zeitschrift fuer Physik B Condensed Matter*. — 1986. — Vol. 64, № 2. — P. 189–193.
- [150] Cox, D. Magnetic Ordering and Low Ni²⁺ Moment in CsNiCl₃ / D. Cox, V. Minkiewicz // *Physical Review B*. — 1971. — Vol. 4, № 7. — P. 2209–2212.
- [151] Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach, K. Hirakawa // *Physical Review Letters*. — 1986. — Vol. 56, № 4. — P. 371–374.
- [152] Spin gap in Tl₂Ru₂O₇ and the possible formation of Haldane chains in three-dimensional crystals. / S. Lee, J.-G. Park, D. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimura, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno, R. Ibberson // *Nature materials*. — 2006. — Vol. 5, № 6. — P. 471.

- [153] Temperature-dependent self-doping effects on the metal-insulator transition of $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ / J. Lee, Y. Lee, K. Kim, T. Noh, J. Yu, T. Takeda, R. Kanno // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 64, № 16. — P. 165108.
- [154] Andersen, O. Electronic structure of Chevrel-phase high-critical-field superconductors / O. Andersen, W. Klose, H. Nohl // *Physical Review B*. — 1978. — Vol. 17, № 3. — P. 1209.
- [155] Kolezhuk, A. K. One-Dimensional Magnetism / A. K. Kolezhuk, H.-J. Mikeska // *Lect. Notes Phys.* — 2004. — Vol. 645. — P. 1.
- [156] Kim, Y. J. Monte Carlo study of the $S = 1/2$ and $S = 1$ Heisenberg antiferromagnet on a spatially anisotropic square lattice / Y. J. Kim, R. J. Birgeneau // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 62. — P. 6378.
- [157] Kolezhuk, A. First Order Transition in the Frustrated Antiferromagnetic Heisenberg $S=1$ Quantum Spin Chain / A. Kolezhuk, R. Roth, U. Schollwöck // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77, № 25. — P. 5142–5145.
- [158] Odd-parity superconductivity in Sr_2RuO_4 . / K. D. Nelson, Z. Q. Mao, Y. Maeno, Y. Liu // *Science (New York, N.Y.)*. — 2004. — Vol. 306, № 5699. — P. 1151.
- [159] Nature of the Mott Transition in Ca_2RuO_4 / E. Gorelov, M. Karolak, T. O. Wehling, F. Lechermann, A. I. Lichtenstein, E. Pavarini // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104, № 22. — P. 225401.
- [160] Antiferromagnetic order and consequences on the transport properties of $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ / Y. Klein, G. Rousse, F. Damay, F. Porcher, G. André, I. Terasaki // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84, № 5. — P. 054439.
- [161] Crystal structures and magnetic properties of $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ / C. Dussarrat, F. Grasset, R. Bontchevb, J. Darriet // *Journal of Alloys and Compounds*. — 1996. — Vol. 233. — P. 15.
- [162] Owen, E. A. No Title / E. A. Owen, E. W. Roberts // *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* — 1937. — Vol. 96. — P. 497.

- [163] X-ray crystal structure analysis and the Ru valence of $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ single crystals / T. Igarashi, Y. Nogami, Y. Klein, G. Rousse, R. Okazaki, H. Taniguchi, Y. Yasui, I. Terasaki // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2013. — Vol. 82. — P. 104603.
- [164] Streltsov, S. V. Unconventional magnetism as a consequence of the charge disproportionation and the molecular orbital formation in $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *Physical Review B.* — 2012. — Vol. 86, № 6. — P. 064429.
- [165] Electrical and magnetic properties of a series of ternary barium metal ruthenates: $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ (M= Fe, Co, Ni, Cu, and In) / J. Rijssenbeek, P. Matl, B. Batlogg, N. Ong, R. Cava // *Physical Review B.* — 1998. — Vol. 58, № 16. — P. 10315.
- [166] Orbital, charge, and spin couplings in $\text{Ru}_2^{5+}\text{O}_9$ dimers of $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ / H. D. Zhou, A. Kiswandhi, Y. Barlas, J. S. Brooks, T. Siegrist, G. Li, L. Balicas, J. G. Cheng, F. Rivadulla // *Physical Review B.* — 2012. — Vol. 85, № 4. — P. 041201.
- [167] Lightfoot, P. The Crystal and Magnetic structures of $\text{Ba}_3\text{NiRu}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$, and $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$ / P. Lightfoot, P. D. Battle // *Journal of Solid State Chemistry.* — 1990. — Vol. 89. — P. 174.
- [168] The Crystal Structure of $\text{Ba}_3\text{CuRu}_2\text{O}_9$ and Comparison to $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ (M=In, Co, Ni, and Fe) / J. T. Rijssenbeek, Q. Huang, R. W. Erwin, H. W. Zandbergen, R. J. Cava // *Journal of Solid State Chemistry.* — 1999. — Vol. 146. — P. 65.
- [169] LDA+DMFT study of magnetic transition and metallization in CoO under pressure / A. A. Dyachenko, A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov // *JETP Letters.* — 2012. — Vol. 96, № 1. — P. 56–60.
- [170] Indications of weak electronic correlations in SrRuO_3 from first-principles calculations / C. Etz, I. Maznichenko, D. Böttcher, J. Henk, A. Yaresko, W. Hergert, I. Mazin, I. Mertig, A. Ernst // *Physical Review B.* — 2012. — Vol. 86, № 6. — P. 064441.
- [171] Pseudogap Value in the Energy Spectrum of LaOFeAs : a Fixed Spin Moment Treatment / M. Korotin, S. Streltsov, A. Shorikov, V. Anisimov // *ЖЭТФ.* — 2008. — Vol. 134. — P. 758.
- [172] Киттель, Ч.. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. — Москва: Наука, 1967. — P. 493.

- [173] Mazin, I. Density functional calculations near ferromagnetic quantum critical points / I. Mazin, D. Singh, A. Aguayo // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. — 2005. — Vol. 156. — P. 139.
- [174] Electronic correlations and crystal structure distortions in BaBiO₃ / D. Korotin, V. Kukolev, A. V. Kozhevnikov, D. Novoselov, V. I. Anisimov // J. Phys. Cond. Matt. — 2012. — Vol. 24. — P. 415603.
- [175] Streltsov, S. V. Magnetic moment suppression in Ba₃CoRu₂O₉: Hybridization effect / S. V. Streltsov // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 88. — P. 024429.
- [176] Zaanen, J. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds / J. Zaanen, G. Sawatzky, J. Allen // Physical Review Letters. — 1985. — Vol. 55, № 4. — P. 418–421.
- [177] Origin of the band gap in the negative charge-transfer-energy compound NaCuO₂ / T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Koguchi // Physical Review Letters. — 1991. — Vol. 67, № 12. — P. 1638–1641.
- [178] Khomskii, D. Unusual valence, negative charge-transfer gaps and self-doping in transition-metal compounds / D. Khomskii // Lithuanian Journal of Physics. — 1997. — Vol. 37. — P. 65.
- [179] Microstrain Sensitivity of Orbital and Electronic Phase Separation in SrCrO₃ / L. Ortega-San-Martin, A. Williams, J. Rodgers, J. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99, № 25. — P. 255701.
- [180] Anomalous Electronic State in CaCrO₃ and SrCrO₃ / J.-S. Zhou, C.-Q. Jin, Y.-W. Long, L.-X. Yang, J. Goodenough // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 96, № 4. — P. 046408.
- [181] Chamberland, B. Preparation and properties of SrCrO₃ / B. Chamberland // Solid State Communications. — 1967. — Vol. 5, № 8. — P. 663–666.
- [182] Charge transfer and antiferromagnetic insulator phase in SrRu_{1-x}Cr_xO₃ perovskites: Solid solutions between two itinerant electron oxides / A. Williams, A. Gillies, J. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, M. Martínez-Lope, J. Alonso // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, № 10. — P. 104409.

- [183] CaCrO₃: An Anomalous Antiferromagnetic Metallic Oxide / A. C. Komarek, S. V. Streltsov, M. Isobe, T. Möller, M. Hoelzel, A. Senyshyn, D. Trots, M. T. Fernández-Díaz, T. Hansen, H. Gotou, T. Yagi, Y. Ueda, V. I. Anisimov, M. Grüninger et al. // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101. — P. 167204.
- [184] Mazin, I. Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO₂ / I. Mazin, D. Singh, C. Ambrosch-Draxl // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, № 1. — P. 411–418.
- [185] Correlations in the electronic structure of half-metallic ferromagnetic CrO₂ films: An x-ray absorption and resonant photoemission spectroscopy study / Y. Dedkov, A. Vinogradov, M. Fonin, C. König, D. Vyalikh, A. Preobrajenski, S. Krasnikov, E. Kleimenov, M. Nesterov, U. Rüdiger, S. Molodtsov, G. Güntherodt // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72, № 6. — P. 060401.
- [186] Orbital magnetic moments of oxygen and chromium in CrO₂ / D. Huang, H.-T. Jeng, C. Chang, G. Guo, J. Chen, W. Wu, S. Chung, S. Shyu, C. Wu, H.-J. Lin, C. Chen // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, № 17. — P. 174440.
- [187] Hubbard splitting and electron correlation in the ferromagnetic metal CrO₂ / T. Tsuchioka, T. Mizokawa, J. Okamoto, A. Fujimori, M. Nohara, H. Takagi, K. Yamaura, M. Takano // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56, № 24. — P. R15509–R15512.
- [188] Magnetic properties of YVO₃ single crystals / Y. Ren, T. Palstra, D. Khomskii, A. Nugroho, A. Menovsky, G. Sawatzky // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, № 10. — P. 6577–6586.
- [189] Pseudogap value in the energy spectrum of LaOFeAs: a fixed spin moment treatment / M. a. Korotin, S. V. Streltsov, a. O. Shorikov, V. I. Anisimov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2008. — Vol. 107, № 4. — P. 649–652.
- [190] Atomic and magnetic structures, disorder effects, and unconventional superexchange interactions in A₂MnGaO_{5+δ} (A=Sr, Ca) oxides of layered brownmillerite-type structure / V. Pomjakushin, A. Balagurov, T. Elzhov, D. Sheptyakov, P. Fischer, D. Khomskii, V. Yushankhai, A. Abakumov, M. Rozova, E. Antipov, M. Lobanov, S. Billinge // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, № 18. — P. 184412.

- [191] Liechtenstein, A. I. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators / A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52, № 8. — P. 5467–5471.
- [192] Han, J. Multiorbital Hubbard model in infinite dimensions: Quantum Monte Carlo calculation / J. Han, M. Jarrell, D. Cox // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58, № 8. — P. R4199–R4202.
- [193] Giovannetti, G. Cooperative effects of Jahn-Teller distortion, magnetism and Hund's coupling in the insulating phase of BaCrO₃ / G. Giovannetti, M. Aichhorn, M. Capone.
- [194] Cascade of Magnetic-Field-Induced Quantum Phase Transitions in a Spin-12 Triangular-Lattice Antiferromagnet / N. Fortune, S. Hannahs, Y. Yoshida, T. Sherline, T. Ono, H. Tanaka, Y. Takano // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102, № 25. — P. 257201.
- [195] Bose-Einstein Condensation of Magnons in Cs₂CuCl₄ / T. Radu, H. Wilhelm, V. Yushankhai, D. Kovrizhin, R. Coldea, Z. Tylczynski, T. Lühmann, F. Steglich // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 95, № 12. — P. 127202.
- [196] Stable Phases of the Cs₂CuCl_{4-x}Br_x Mixed Systems / N. Kruger, S. Belz, F. Schossau, A. A. Haghighirad, P. T. Cong, B. Wolf, S. Gottlieb-Schoenmeyer, F. Ritter, W. Assmus // Crystal Growth & Design. — 2010. — Vol. 10, № 10. — P. 4456–4462.
- [197] Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // J. Appl. Crystallogr. — 2011. — Vol. 44. — P. 1272.
- [198] Margadonna, S. Cooperative Jahn-Teller distortion, phase transitions, and weak ferromagnetism in the KCrF₃ perovskite. / S. Margadonna, G. Karotsis // Journal of the American Chemical Society. — 2006. — Vol. 128, № 51. — P. 16436.
- [199] Giovannetti, G. KCrF₃: Electronic structure and magnetic and orbital ordering from first principles / G. Giovannetti, S. Margadonna, J. van den Brink // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77, № 7. — P. 075113.
- [200] Magnetic behaviour of layered Ag(II) fluorides / S. E. McLain, M. R. Dolgos, D. A. Tennant, J. F. C. Turner, T. Barnes, T. Proffen, B. C. Sales, R. I. Bewley // Nature Materials. — 2006. — Vol. 5, № 7. — P. 561.

- [201] Wu, H. Orbital ordering in the ferromagnetic insulator Cs_2AgF_4 from first principles / H. Wu, D. Khomskii // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, № 15. — P. 155115.
- [202] Ito, Y. Observation of Orbital Ordering in K_2CuF_4 / Y. Ito, J. Akimitsu // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1976. — Vol. 40. — P. 1333.
- [203] Anisotropic transferred hyperfine interactions in Cs_2CuCl_4 / M.-A. Vachon, G. Koutroulakis, V. F. Mitrović, A. P. Reyes, P. Kuhns, R. Coldea, Z. Tylczynski // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2008. — Vol. 20, № 29. — P. 295225.
- [204] First principles perspective on the microscopic model for Cs_2CuCl_4 and Cs_2CuBr_4 / K. Foyevtsova, Y. Zhang, H. O. Jeschke, R. Valentí // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2009. — Vol. 145. — P. 012038.
- [205] Determination of effective microscopic models for the frustrated antiferromagnets Cs_2CuCl_4 and Cs_2CuBr_4 by density functional methods / K. Foyevtsova, I. Opahle, Y.-Z. Zhang, H. O. Jeschke, R. Valentí // *Physical Review B.* — 2011. — Vol. 83, № 12. — P. 125126.
- [206] Streltsov, S. V. Theoretical prediction of Jahn-Teller distortions and orbital ordering in $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 035109.
- [207] Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. / C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez // *Science (New York, N.Y.).* — 2001. — Vol. 293, № 5530. — P. 673.
- [208] Temperature-induced A-B intersite charge transfer in an A-site-ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite. / Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, Y. Shimakawa // *Nature.* — 2009. — Vol. 458, № 7234. — P. 60–3.
- [209] Giant Improper Ferroelectricity in the Ferroaxial Magnet $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ / R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, C. Martin // *Physical Review Letters.* — 2012. — Vol. 108, № 6. — P. 067201.
- [210] Magneto-orbital helices as a route to coupling magnetism and ferroelectricity in multi-ferroic $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ / N. Perks, R. Johnson, C. Martin, L. Chapon, P. Radaelli // *Nature Communications.* — 2012. — Vol. 3. — P. 1277.

- [211] Polymorphism and Multiferroicity in $\text{Bi}_{1-x/3}(\text{Mn}_3^{\text{III}})(\text{Mn}_{4-x}^{\text{III}}\text{Mn}_x^{\text{IV}})\text{O}_{12}$ / F. Mezzadri, M. Buzzi, C. Pernechele, G. Calestani, M. Solzi, A. Migliori, E. Gilioli // *Chemistry of Materials*. — 2011. — Vol. 23. — P. 3628.
- [212] Charge, orbital and spin ordering phenomena in the mixed valence manganite $\text{NaMn}_3\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ / A. Prodi, E. Gilioli, A. Gauzzi, F. Licci, M. Marezio, F. Bolzoni, Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn // *Nature Materials*. — 2004. — Vol. 3, № January. — P. 48.
- [213] Unusual eg 3d $x^2 - y^2$ orbital ordering and low-energy excitations in the CE structure of $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ / A. Gauzzi, E. Gilioli, A. Prodi, F. Bolzoni, F. Licci, M. Marezio, G. L. Calestani, M. Affronte, Q. Huang, A. Santoro, J. Lynn // *Journal of Superconductivity*. — 2005. — Vol. 18, № December. — P. 675.
- [214] Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, № 16. — P. 11169.
- [215] Magnetic transition state approach to ferromagnetism of metals: Ni / A. Liechtenstein, V. Gubanov, M. Katsnelson, V. Anisimov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1983. — Vol. 36. — P. 125.
- [216] Pchelkina, Z. V. Ab initio investigation of the exchange interactions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$: The Cairo pentagonal lattice compound / Z. V. Pchelkina, S. V. Streltsov // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88, № 5. — P. 054424.
- [217] Relationship between orbital structure and lattice distortions in Jahn-Teller systems / A. O. Sboychakov, K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, D. I. Khomskii // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, № 20. — P. 205123.
- [218] Ballhausen, C. J. Introduction to Ligand Field Theory / C. J. Ballhausen. — New York: McGraw-Hill, 1962. — P. 298.
- [219] Stokes, H. T. FINDSYM : program for identifying the space-group symmetry of a crystal / H. T. Stokes, D. M. Hatch // *Journal of Applied Crystallography*. — 2005. — Vol. 38. — P. 237–238.

- [220] Streltsov, S. V. Jahn-Teller distortion and charge, orbital, and magnetic order in $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, № 20. — P. 201115.
- [221] Seshadri, R. Lone pairs in insulating pyrochlores: Ice rules and high-k behavior / R. Seshadri // *Solid State Sciences*. — 2006. — Vol. 8, № 3-4. — P. 259–266.
- [222] Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide / Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, Y. Tokura // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96, № 20. — P. 207204.
- [223] Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 . / J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H. A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl // *Nature*. — 2005. — Vol. 434, № 7031. — P. 364.
- [224] Ferroelectric Switching in Multiferroic Magnetite (Fe_3O_4) Thin Films / M. Alexe, M. Ziese, D. Hesse, P. Esquinazi, K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi, U. Gosele // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, № 44. — P. 4452–4455.
- [225] van den Brink, J. Multiferroicity due to charge ordering / J. van den Brink, D. I. Khomskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2008. — Vol. 20, no. 43. — P. 434217.
- [226] Yamauchi, K. Ferroelectricity in multiferroic magnetite Fe_3O_4 driven by noncentrosymmetric $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ charge-ordering: First-principles study / K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, № 21. — P. 212404.
- [227] Yamashita, Y. Spin-Driven Jahn-Teller Distortion in a Pyrochlore System / Y. Yamashita, K. Ueda // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 85, № 23. — P. 4960–4963.
- [228] Local order and frustration in the geometrically frustrated spinels $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ / Z. Zhang, D. Louca, A. Visinoiu, S.-H. Lee, J. Thompson, T. Proffen, A. Llobet, Y. Qiu, S. Park, Y. Ueda // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74, № 1. — P. 014108.
- [229] Dielectric properties and magnetostriction of the collinear multiferroic spinel CdV_2O_4 / G. Giovannetti, A. Stroppa, S. Picozzi, D. Baldomir, V. Pardo, S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, S. Jodlauk, D. Niermann, J. Rohrkamp, T. Lorenz, S. Streltsov, D. I. Khomskii, J. Hemberger // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83, № 6. — P. 060402.

- [230] Crystallographic and magnetic structure of ZnV_2O_4 / M. Reehuis, A. Krimmel, N. Bottgen, A. Loidl, A. Prokofiev // *The European Physical Journal B - Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 35, № 3. — P. 311–316.
- [231] Motome, Y. Orbital and magnetic transitions in geometrically frustrated vanadium spinels: Monte Carlo study of an effective spin-orbital-lattice coupled model / Y. Motome, H. Tsunetsugu // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70, № 18. — P. 184427.
- [232] Tchernyshyov, O. Structural, Orbital, and Magnetic Order in Vanadium Spinel / O. Tchernyshyov // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 93, № 15. — P. 157206.
- [233] Khomskii, D. I. Orbitally Induced Peierls State in Spinel / D. I. Khomskii, T. Mizokawa // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 94, № 15. — P. 156402.
- [234] Homopolar Bond Formation in ZnV_2O_4 Close to a Metal-Insulator Transition / V. Pardo, S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, D. Khomskii, D. Baldomir, H. Wu, J. Rivas // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, № 25. — P. 256403.
- [235] Dual Nature of Improper Ferroelectricity in a Magnetoelectric Multiferroic / S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I. Sergienko, E. Dagotto // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 99, № 22. — P. 227201.
- [236] Lorenz, B. Ferroelectricity in perovskite HoMnO_3 and YMnO_3 / B. Lorenz, Y.-Q. Wang, C.-W. Chu // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76, № 10. — P. 104405.
- [237] Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet / Y. Choi, H. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100, № 4. — P. 047601.
- [238] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, № 24. — P. 17953.
- [239] Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, № 18. — P. 8207.
- [240] Theoretical study of CeO_2 and Ce_2O_3 using a screened hybrid density functional. / P. J. Hay, R. L. Martin, J. Uddin, G. E. Scuseria // *The Journal of chemical physics*. — 2006. — Vol. 125. — P. 34712.

- [241] Onoda, M. A distortion of pseudotetramers coupled with the Jahn Teller effect in the geometrically frustrated spinel system CdV_2O_4 / M. Onoda, J. Hasegawa // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 15, no. 3. — Pp. L95–L102.
- [242] King-Smith, R. D. Theory of polarization of crystalline solids / R. D. King-Smith, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 47. — P. 1651.
- [243] Resta, R. Microscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach / R. Resta // *Reviews of Modern Physics*. — 1994. — Vol. 66. — P. 899.
- [244] Efremov, D. V. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. / D. V. Efremov, J. van den Brink, D. I. Khomskii // *Nature materials*. — 2004. — Vol. 3, no. 12. — P. 853.
- [245] Seshadri, R. Visualizing the Role of Bi 6s Lone Pairs in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO_3 / R. Seshadri, N. A. Hill // *Chemistry of Materials*. — 2001. — № 13. — P. 2892–2899.
- [246] Electric Field Control of the Magnetic Chiralities in Ferroaxial Multiferroic $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ / A. J. Hearmon, F. Fabrizi, L. C. Chapon, R. D. Johnson, D. Prabhakaran, S. V. Streltsov, P. J. Brown, P. G. Radaelli // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 237201.
- [247] Origin of Electromagnon Excitations in Multiferroic RMnO_3 / R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, A. Sushkov, C. Zhang, Y. Choi, S.-W. Cheong, H. Drew // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 102, № 4. — P. 047203.
- [248] Observation of Metal-Insulator Transition in Hollandite Vanadate, $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ / M. Isobe, S. Koishi, N. Kouno, J.-I. Yamaura, T. Yamauchi, H. Ueda, H. Gotou, T. Yagi, Y. Ueda // *Journal of the Physics Society Japan*. — 2006. — Vol. 75, № 7. — P. 073801.
- [249] Discovery of Ferromagnetic-Half-Metal-to-Insulator Transition in $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ / K. Hasegawa, M. Isobe, T. Yamauchi, H. Ueda, J.-I. Yamaura, H. Gotou, T. Yagi, H. Sato, Y. Ueda // *Physical Review Letters*. — 2009. — Vol. 103, № 14. — P. 146403.
- [250] NaV_2O_4 : A Quasi-1D Metallic Antiferromagnet with Half-Metallic Chains / K. Yamaura, M. Arai, A. Sato, A. Karki, D. Young, R. Movshovich, S. Okamoto, D. Mandrus,

- E. Takayama-Muromachi // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 99, № 19. — P. 196601.
- [251] Magnetic structure and interactions in the quasi-one-dimensional antiferromagnet CaV_2O_4 / O. Pieper, B. Lake, A. Daoud-Aladine, M. Reehuis, K. Prokeš, B. Klemke, K. Kiefer, J. Yan, A. Niazi, D. Johnston, A. Honecker // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79, № 18. — P. 180409.
- [252] Chern, G.-W. Model for frustrated spin-orbital chains as applied to CaV_2O_4 / G.-W. Chern, N. Perkins // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, № 22. — P. 220405.
- [253] The Crystal Structure of $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$: The Hollandite-Type Full Cationic Occupation in a Tunnel / O. Tamada, N. Yamamoto, T. Mori, T. Endo // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1996. — Vol. 126. — P. 1.
- [254] Khomskii, D. Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides / D. Khomskii, G. Sawatzky // *Solid State Communications*. — 1997. — Vol. 102. — P. 87–99.
- [255] Charge Ordering Induced Ferromagnetic Insulator: $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ / P. Mahadevan, A. Kumar, D. Choudhury, D. D. Sarma // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, № 25. — P. 256401.
- [256] Peierls Mechanism of the Metal-Insulator Transition in Ferromagnetic Hollandite $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ / T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. Ushakov, D. Khomskii, S. Streltsov, T. Konishi, Y. Ohta // *Physical Review Letters*. — 2011. — Vol. 107, № 26. — P. 266402.
- [257] Sakamaki, M. $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ predicted as a half-metallic ferromagnet: Scenario for a metal-insulator transition / M. Sakamaki, T. Konishi, Y. Ohta // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80, № 2. — P. 024416.
- [258] Sakamaki, M. Erratum: $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ predicted as a half-metallic ferromagnet: Scenario for a metal-insulator transition [*Phys. Rev. B* 80, 024416 (2009)] / M. Sakamaki, T. Konishi, Y. Ohta // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, № 9. — P. 099903.

- [259] Magnetic interactions and orbital state in double chain systems investigated by NMR measurements / M. Itoh, H. Takeda, Y. Shimizu, H. Sakurai, M. Isobe, Y. Ueda // Journal of Physics: Conference Series. — 2011. — Vol. 320. — P. 012070.
- [260] Nishimoto, S. Double Exchange Ferromagnetism in the Peierls Insulator State / S. Nishimoto, Y. Ohta // Physical Review Letters. — 2012. — Vol. 109, № 7. — P. 076401.
- [261] Kagoshima, S. Peierls Phase Transition / S. Kagoshima // Japanese Journal of Applied Physics. — 1981. — Vol. 20, № 9. — P. 1617.
- [262] X-Ray Study of the Peierls Superstructure in TaS₃ / K. Tsutsumi, T. Sambongi, S. Kagoshima, T. Ishiguro // Journal of the Physical Society of Japan. — 1978. — Vol. 44, № 5. — P. 1735–1736.
- [263] Carneiro, K. Peierls Transitions in the Molecular Conductors / K. Carneiro // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1985. — Vol. 125. — P. 13–21.
- [264] Goodenough, J. B. The two components of the crystallographic transition in VO₂ / J. B. Goodenough // J. Solid. State Chem. — 1971. — Vol. 3. — P. 490.
- [265] Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO₂ / M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. a. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng // Physical Review Letters. — 2005. — Vol. 95, № 19. — P. 196404.
- [266] Tanaka, A. Resonant 3d, 3p and 3s Photoemission in Transition Metal Oxides Predicted at 2p Threshold / A. Tanaka, T. Jo // Journal of the Physics Society Japan. — 1994. — Vol. 63, № 7. — P. 2788.
- [267] Andersson, G. The crystal structure of vanadium dioxide / G. Andersson // Acta Chem. Scand. — 1956. — Vol. 10. — P. 623.
- [268] X-ray diffraction study of metallic VO₂ / D. McWhan, M. Marezio, J. Remeika, P. Dernier // Physical Review B. — 1974. — Vol. 10, № 2. — P. 490–495.
- [269] Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂ / S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein, A. Georges // Physical Review Letters. — 2005. — Vol. 94. — P. 026404.

- [270] Belozеров, A. Evidence for strong Coulomb correlations in metallic phase of vanadium dioxide / A. Belozеров, A. Poteryaev, V. Anisimov // JETP letters. — 2011. — Vol. 93. — P. 73.
- [271] Monoclinic M_1 phase of VO_2 : Mott-Hubbard versus band insulator / A. Belozеров, M. Korotin, V. Anisimov, A. Poteryaev // Physical Review B. — 2012. — Vol. 85, № 4. — P. 045109.
- [272] Wezel, J. V. Orbital-assisted Peierls state in $NaTiSi_2O_6$ / J. V. Wezel, J. V. D. Brink // Europhysics Letters (EPL). — 2006. — Vol. 75, № 6. — P. 957.
- [273] Hanke, K. The crystal structure of $CuTe_2O_5$ / K. Hanke, V. Kupcik, O. Lindqvist // Acta Crystallogr. B. — 1973. — Vol. 29. — P. 963.
- [274] Ushakov, A. V. Electronic and magnetic structure for the spin-gapped system $CuTe_2O_5$. / A. V. Ushakov, S. V. Streltsov // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2009. — Vol. 21, № 30. — P. 305501.
- [275] Hase, M. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound $CuGeO_3$ / M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura // Physical Review Letters. — 1993. — Vol. 70, № 23. — P. 3651–3654.
- [276] Orbital Ordering in a Two-Dimensional Triangular Lattice / H. F. Pen, J. van den Brink, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky // Physical Review Letters. — 1997. — Vol. 78, № 7. — P. 1323–1326.
- [277] Origin of Spin Gap in CaV_4O_9 : Effects of Frustration and Lattice Distortions / O. A. Starykh, M. E. Zhitomirsky, D. I. Khomskii, R. R. P. Singh, K. Ueda // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, № 12. — P. 2558–2561.
- [278] Spontaneous Formation of Vanadium “Molecules” in a Geometrically Frustrated Crystal: AlV_2O_4 / Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. Furukawa, S. Mori, T. Katsufuji // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 96, № 8. — P. 086406.
- [279] Landau, L. Quantum Mechanics / L. Landau, E. Lifshitz. — Pergamon Press, 1965.

- [280] Haule, K. Coherence–incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund’s rule coupling / K. Haule, G. Kotliar // *New Journal of Physics*. — 2009. — Vol. 11, no. 2. — P. 025021.
- [281] Georges, A. Strong Correlations from Hund’s Coupling / A. Georges, L. D. Medici, J. Mravlje // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2013. — Vol. 4, № 1. — P. 137–178.
- [282] Hirsch, J. E. Monte Carlo method for magnetic impurities in metals / J. E. Hirsch, R. M. Fye // *Physical review letters*. — 1986. — Vol. 56. — P. 2521.
- [283] Magnetic susceptibility of cerium: An LDA+DMFT study / S. V. Streltsov, E. Gull, A. O. Shorikov, M. Troyer, V. I. Anisimov, P. Werner // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85, № 19. — P. 195109.
- [284] Orbital Occupation, Local Spin, and Exchange Interactions in V_2O_3 / S. Y. Ezhov, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky // *Physical Review Letters*. — 1999. — Vol. 83, № 20. — P. 4136.
- [285] Castellani, C. Magnetic structure of V_2O_3 in the insulating phase / C. Castellani, C. R. Natoli, J. Ranninger // *Phys. Rev. B*. — 1978. — Vol. 18, № 9. — P. 4945.
- [286] Electronic structure of V_4O_7 : Charge ordering , metal-insulator transition , and magnetism / A. S. Botana, V. Pardo, D. Baldomir, A. V. Ushakov, D. I. Khomskii // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 115138.
- [287] Heidemann, A. Investigation of the hyperfine splitting in V_3O_5 and V_4O_7 by inelastic neutron scattering / A. Heidemann, K. Kosuge, S. Kachi // *physica status solidi (a)*. — 1976. — Vol. 35. — P. 481.
- [288] Microscopic magnetic properties of metallic and insulating V_4O_7 and V_7O_{13} / A. Gosard, J. Remeika, T. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge, S. Kachi // *Physical Review B*. — 1974. — Vol. 9, № 4. — P. 1230–1239.
- [289] Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO_2 / V. Eyert, R. Horny, K. Höck, S. Horn // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2000. — Vol. 12. — P. 4923.

- [290] Zener, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. — 1951. — Vol. 82. — P. 403.
- [291] Zener Polaron Ordering in Half-Doped Manganites / A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, A. Revcolevschi // Physical Review Letters. — 2002. — Vol. 89, № 9. — P. 097205.
- [292] Superatomic crystal emerging in transition-metal oxides: Molybdenum hollandite $K_2Mo_8O_{16}$ / T. Toriyama, M. Watanabe, T. Konishi, Y. Ohta // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88, № 23. — P. 235116.
- [293] Structure and Properties of $Y_5Mo_2O_{12}$ and $Gd_5Mo_2O_{12}$: Mixed Valence Oxides with Structurally Equivalent Molybdenum Atoms / C. C. Torardi, C. Fecketter, W. H. McCarroll, F. J. DiSalvo // Journal of Solid State Chemistry. — 1985. — Vol. 60. — P. 332–342.
- [294] Chi, L. Synthesis, structure and magnetic properties of the $S=1/2$, one-dimensional antiferromagnet, $Y_5Re_2O_{12}$ / L. Chi, J. F. Britten, J. E. Greedan // Journal of Solid State Chemistry. — 2003. — Vol. 172. — P. 451.
- [295] Streltsov, S. V. Orbital-dependent singlet dimers and orbital-selective Peierls transitions in transition-metal compounds / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 161112.
- [296] New-Type Phase Transition of Li_2RuO_3 with Honeycomb Structure / Y. Miura, Y. Yasui, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai // Journal of the Physical Society of Japan. — 2007. — Vol. 76, № 3. — P. 033705.
- [297] Jackeli, G. Classical Dimers and Dimerized Superstructure in an Orbitally Degenerate Honeycomb Antiferromagnet / G. Jackeli, D. Khomskii // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 100, № 14. — P. 147203.
- [298] Structural Transition of Li_2RuO_3 Induced by Molecular-Orbit Formation / Y. Miura, M. Sato, Y. Yamakawa, T. Habaguchi, Y. Ono // Journal of the Physical Society of Japan. — 2009. — Vol. 78, № 9. — P. 094706.

- [299] Spin Waves and Revised Crystal Structure of Honeycomb Iridate Na_2IrO_3 / S. K. Choi, R. Coldea, A. N. Kolmogorov, T. Lancaster, I. I. Mazin, S. J. Blundell, P. G. Radaelli, Y. Singh, P. Gegenwart, K. R. Choi, S.-W. Cheong, P. J. Baker, C. Stock, J. Taylor // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 108, № 12. — P. 127204.
- [300] Valence bond liquid phase in the honeycomb lattice material Li_2RuO_3 / S. A. J. Kimber, I. I. Mazin, J. Shen, H. O. Jeschke, S. V. Streltsov, D. N. Argyriou, R. Valenti, D. I. Khomskii // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 081408.
- [301] Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance / S. Lakkis, C. Schlenker, B. Chakraverty, R. Buder, M. Marezio // *Physical Review B*. — 1976. — Vol. 14, № 4. — P. 1429–1440.
- [302] Interplay between lattice, orbital, and magnetic degrees of freedom in the chain-polymer Cu(II) breathing crystals / S. V. Streltsov, M. V. Petrova, V. A. Morozov, G. V. Romanenko, V. I. Anisimov, N. N. Lukzen // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87, № 2. — P. 024425.
- [303] Gütlich, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, and III / P. Gütlich, H. A. Goodwin. *Topics in Current Chemistry*. — Springer, 2004.
- [304] Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes / Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, H. Takagi // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, № 14. — P. 3181.
- [305] Pressure-induced two-step spin transition with structural symmetry breaking: X-ray diffraction, magnetic, and Raman studies / H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84, № 14. — P. 144107.
- [306] Hauser, A. Light-induced spin-crossover and the high-spin \rightarrow low-spin relaxation / A. Hauser // *Topics in Current Chemistry*. — 2004. — Vol. 234. — P. 155.
- [307] Single-Laser-Shot-Induced Complete Bidirectional Spin Transition at Room Temperature in Single Crystals of $(\text{FeII}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4))$ / S. Cobo, D. Ostrowskii, S. Bonhommeau, G. Molnar, L. Salmon, K. Tanaka, A. Bousseksou // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130. — P. 9019.

- [308] Gütlich, P. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes / P. Gütlich, A. Häuser, H. Spiering // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1994. — Vol. 33, № 20. — P. 2024–2054.
- [309] Létard, J. F. Spin Crossover in Transition Metal Compounds III / J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes // *Topics in Current Chemistry*. — 2004. — Vol. 235. — P. 221.
- [310] Unusual spin transitions / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, E. V. Tretyakov, S. F. Vasilevsky, R. Z. Sagdeev // *Mol. Phys.* — 2002. — Vol. 100. — P. 1107.
- [311] Spin transition in non-classical systems / V. I. Ovcharenko, K. Maryunina, S. V. Fokin, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii // *Russ. Chem. Bull.* — 2004. — Vol. 53. — P. 2406.
- [312] Intercluster Exchange Pathways in Polymer-Chain Molecular Magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$ Unveiled by Electron Paramagnetic Resonance / M. V. Fedin, S. L. Veber, K. Y. Maryunina, G. V. Romanenko, E. A. Suturina, N. P. Gritsan, R. Z. Sagdeev, E. G. Ovcharenko, V. I. Bagryanskaya // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132. — P. 13886.
- [313] Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak // *Nature*. — 1993. — Vol. 365, № 6442. — P. 141–143.
- [314] Jeon, I.-R. Controlled association of single-molecule magnets (SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials. / I.-R. Jeon, R. Clérac // *Dalton transactions* (Cambridge, England : 2003). — 2012. — Vol. 41, no. 32. — Pp. 9569–86.
- [315] Gatteschi, D. *Molecular Nanomagnets* / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. — Oxford: Oxford university press, 2006. — P. 395.
- [316] Series of lanthanide organometallic single-ion magnets. / S.-D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao // *Inorganic chemistry*. — 2012. — Vol. 51, № 5. — P. 3079–87.

- [317] Wang, X.-Y. Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals. / X.-Y. Wang, C. Avendaño, K. R. Dunbar // Chemical Society reviews. — 2011. — Vol. 40, no. 6. — Pp. 3213–38.
- [318] Vardeny, Z. V. Organic Spintronics / Z. V. Vardeny. — Taylor & Francis, 2010. — P. 339.
- [319] Winpenny, R. Molecular Cluster Magnets / R. Winpenny. World Scientific series in nanoscience and nanotechnology. — World Scientific Publishing Company, 2012.
- [320] Prokofev, N. V. Low-Temperature Quantum Relaxation in a System of Magnetic Nanomolecules / N. V. Prokofev, P. C. E. Stamp // Physical Review Letters. — 1998. — Vol. 80, № 26. — P. 5794–5797.
- [321] Theory of Tunneling Spectroscopy in a Mn_{12} Single-Electron Transistor by Density-Functional Theory Methods / L. Michalak, C. M. Canali, M. R. Pederson, M. Paulsson, V. G. Benza // Physical Review Letters. — 2010. — Vol. 104, № 1. — P. 017202.
- [322] Rostamzadeh Renani, F. Tight-binding model of Mn_{12} single-molecule magnets: Electronic and magnetic structure and transport properties / F. Rostamzadeh Renani, G. Kirczenow // Physical Review B. — 2012. — Vol. 85, № 24. — P. 245415.
- [323] Electronic structure of a Mn_{12} molecular magnet: Theory and experiment / D. Boukhvalov, M. Al-Saqer, E. Kurmaev, A. Moewes, V. Galakhov, L. Finkelstein, S. Chiuzbăian, M. Neumann, V. Dobrovitski, M. Katsnelson, A. Lichtenstein, B. Harmon, K. Endo, J. North, N. Dalal // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75. — P. 014419.
- [324] First-principles study of spin-electric coupling in a Cu_3 single molecular magnet / M. F. Islam, J. F. Nossá, C. M. Canali, M. Pederson // Physical Review B. — 2010. — Vol. 82, № 15. — P. 155446.
- [325] Correlation effects in the electronic structure of the Mn_4 molecular magnet / D. W. Boukhvalov, L. I. Vergara, V. V. Dobrovitski, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, P. Kögerler, J. L. Musfeldt, B. N. Harmon // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, № 18. — P. 180402.
- [326] Roubeau, O. Rational Assembly of High-Spin Polynuclear Magnetic Complexes into Coordination Networks: the Case of a $[Mn_4]$ Single-Molecule Magnet Building Block /

O. Roubeau, R. Clérac // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2008. — Vol. 2008, № 28. — P. 4325–4342.

- [327] 1D chain coordination assembly of $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ single-molecule magnets linked by the photochromic $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ precursor / L. A. Kushch, V. D. Sasonovskaya, E. B. Yagubskii, S. S. Khasanov, S. V. Simonov, R. P. Shibaeva, A. V. Korolev, D. V. Starichenko, A. O. Anokhin, V. Y. Irkhin, Y. N. Shvachko // Inorganica Chimica Acta. — 2011. — Vol. 378. — P. 169–173.
- [328] Blöchl, P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations / P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen // Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, № 23. — P. 16223.
- [329] The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems / B. Bauer, L. Carr, H. Evertz, A. Feiguin, J. Freire, S. Fuchs, L. Gamper, J. Gukelberger, E. Gull, S. Guertler, A. Hehn, R. Igarashi, S. V. Isakov, D. Koop et al. // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. — 2011. — P. 05001.
- [330] Tetranuclear Manganese Complexes with $[\text{Mn}_4^{II}]$ and $[\text{Mn}_2^{II}\text{Mn}_2^{III}]$ Units: Syntheses, Structures, Magnetic Properties, and DFT Study / L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Starynowicz, P. Sobota // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2010. — Vol. 2010, № 28. — P. 4492–4498.
- [331] Magnetostructural Studies on Tetranuclear Manganese $[\text{Mn}_2^{III}\text{Mn}_2^{II}]$ Complexes of 9-Hydroxyphenalenone with Weak $\pi\cdots\pi$ Interactions / S. K. Dey, A. Honecker, P. Mitra, S. K. Mandal, A. Mukherjee // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2012. — Vol. 2012, № 35. — P. 5814–5824.
- [332] Nature of the ferromagnetic ground state in the Mn_4 molecular magnet / S. V. Streltsov, Z. V. Pchelkina, D. I. Khomskii, N. A. Skorikov, A. O. Anokhin, Y. N. Shvachko, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, V. V. Ustinov // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 014427.
- [333] Correlated Electrons: From Models to Materials / Ed. by E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, M. Jarrell. — Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012. — P. 450.

- [334] Khomskii, D. I. Basic aspects of the quantum theory of solids: order and elementary excitations / D. I. Khomskii. — New York: Cambridge university press, 2010.
- [335] Ziese, M. Spin Electronics / M. Ziese, M. J. Thornton. Lecture notes in physics. — Springer, 2001.
- [336] Orbital ordering in paramagnetic LaMnO_3 and KCuF_3 / J. E. Medvedeva, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. Freeman // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65, № 17. — P. 172413.
- [337] Miyake, T. Screened Coulomb interaction in the maximally localized Wannier basis / T. Miyake, F. Aryasetiawan // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, № 8. — P. 085122.
- [338] Charge-ordered insulating state of Fe_3O_4 from first-principles electronic structure calculations. / V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, K. Terakura // Physical Review B. — 1996. — Vol. 54, № 7. — P. 4387.
- [339] Slater, J. C. Simplified LCAO method for the periodic potential problem / J. C. Slater, G. F. Koster // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94. — P. 1498.
- [340] 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 // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 99. — P. 016404.
- [341] Solovyev, I. V. Screening of Coulomb interactions in transition metals / I. V. Solovyev, M. Imada // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71, № 4. — P. 045103.