

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б. І. ВЕРКІНА

**Бабкін Роман Юрійович**



УДК 538.915

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  $3d$ - ІОНІВ У КОМПЛЕКСАХ РІЗНОЇ СИМЕТРІЇ:  
НАБЛИЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОГО ЗАРЯДУ ЯДРА**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Донецькому фізико-технічному інституті ім. О. О. Галкіна Національної академії наук України, м. Київ.

**Науковий керівник:**

кандидат фізико-математичних наук, доцент  
**Ламонова Карина Валентинівна**,  
Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, м. Київ,  
старший науковий співробітник відділу теорії динамічних властивостей складних систем

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Андерс Олександр Георгійович**,  
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна МОН України, м. Харків,  
завідувач кафедри загальної фізики

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Попенко Ніна Олексіївна**  
Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, м. Харків,  
провідний науковий співробітник відділу радіоспектроскопії

Захист відбудеться «29» вересня 2015 року о 15-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

Автореферат розісланий «26» серпня 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О. І. Юзефович

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Гігантський прогрес у розробці та конструюванні обчислювальної техніки за останні 50 років призвів до стрімкого розвитку квантово-хімічних методів розв'язання багатоатомних задач фізики твердого тіла у двох напрямках: першопринципних (*ab initio*) й напівемпіричних методів. Сучасний рівень квантової хімії та фізики в комплексі зі збільшенням обсягів і швидкостей розрахунків дозволяє досліджувати складні багатоатомні молекулярні системи і міжмолекулярні взаємодії між ними, дає можливість створювати об'єкти, які мають принципово нові властивості, дозволяє прогнозувати властивості нових, в тому числі, нано-структурованих матеріалів.

Проте, великі витрати комп'ютерних ресурсів при використанні першопринципних методів призводять до необхідності застосування спрощених (напівемпіричних) схем, в яких інтеграли, що обчислюються чисельно, замінюються певними параметрами. Ці параметри можуть мати експериментальне походження (наприклад, потенціали іонізації атомів, довжини, кути, енергії зв'язків та ін.), або ж зовсім не мати фізичного сенсу, але дозволяють досягти задовільного збігу між теоретичними результатами та експериментальними даними. Останнім часом напівемпіричні методи набувають все більшої популярності завдяки бурхливому розвитку координаційних полімерів, молекулярних магнетиків, органічних ізоляторів, які доповані магнітними іонами, фотохромних матеріалів тощо.

Одним з таких параметрів є «ефективний заряд ядра» ( $Z_{eff}$ ), який вперше було введено Ридбергом в 1914 році та використовується в теорії кристалічного поля, теорії поля лігандів, теорії молекулярних орбіталей та ін. В даний час існує декілька схем визначення  $Z_{eff}$  для вільного іона/атома як емпіричних, так і теоретичних. Проте жодна з них не є універсальною.

Ще більш складною є задача визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іона, який знаходиться в кристалічній матриці. Як правило, в квантово-механічних розрахунках  $Z_{eff}$  використовується в якості сталої величини, що вірно лише у випадку вільних іонів/атомів. Для іонів в кристалічних матрицях ця величина завдяки додатковому екрануванню ядра варіюється в бік зменшення. В даний час не існує загальних методик, які дозволяють обчислювати  $Z_{eff}$  теоретично або знаходити експериментально. Виходячи з цього, розробка схем визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іона в кристалічному полі за експериментальними даними представляється важливою і актуальною темою в ряду завдань, що виникають при роботі з обчислювальними напівемпіричними методами.

Урахування додаткового екранування, обумовленого кристалічним полем, дозволяє використовувати наближення ефективного заряду ядра для дослідження спектральних властивостей  $3d$ -іонів, розташованих в кристалічному оточенні, дає добрий збіг експерименту й теорії при розрахунках величин  $g$ -факторів в ЕПР-спектроскопії, дозволяє аналізувати магнітні характеристики  $3d$ -іонів, якісно описувати еволюцію спінової та орбітальної підсистем  $3d$ -іонів під дією температури або тиску.

Дві останні проблеми представляють науковий і практичний інтерес, обумовлений очевидною можливістю використання комплексних сполук з перехідними  $3d$ -іонами, які зазнають спінові переходи, як активні елементи пристроїв пам'яті. Відкриття ефекту світлоіндукованого захоплення спінового стану (LIST-ефекту) дозволило припустити, що сполуки, в яких відбувається спіновий перехід, можна використовувати як оптичні перемикачі. Змінення об'єму, пов'язане зі спіновим переходом в системі, робить дані сполуки чутливими до зміни тиску і відкриває можливість їх використання в якості датчиків тиску. Сполуки, в яких спінові переходи виникають під дією температури, є перспективними в якості температурних сенсорів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано у відділі теорії динамічних властивостей складних систем Донецького фізико-технічного інституту ім. О. О. Галкіна НАН України згідно з відомчими тематичними програмами Національної академії наук України: «Дослідження механізмів зміни спінового та електронного станів магнітних іонів та їх впливу на формування властивостей функціональних матеріалів і структур» (номер державної реєстрації 0107U002079, термін виконання 2007-2011 рр.); «Електроні та магнітні властивості нано- й мезоскопічних складних систем» (номер державної реєстрації 0109U004917, термін виконання 2009–2014 рр.); Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U005704, термін виконання 2010-2014 р.); Спільний конкурс НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень «Дослідження спінових переходів в сильно корельованих електронних системах сполук перехідних металів» (номер державної реєстрації 0112U270212, термін виконання 2012 р.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу змінення параметра «ефективний заряд ядра» на електронну підсистему  $3d$ -іонів в комплексах різної симетрії і визначення цього параметра за експериментальними даними.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішено наступні задачі:

- Користуючись спектрами оптичного поглинання розраховано величини ефективних зарядів ядер і одноелектронних констант спін-орбітальної взаємодії вільних іонів перехідних  $3d$ -металів ;
- досліджено трансформацію спінової та орбітальної підсистем  $3d$ -іонів в координаційних комплексах в залежності від величини ефективного заряду ядра й деформації комплексу;
- проведено розрахунок ефективних зарядів домішкових іонів  $Co^{2+}$ , розміщених в ізоморфних матрицях  $CaCO_3$  та  $CdCO_3$ ;
- на прикладі сполуки  $YBaCo_2O_{5.5}$  визначено умови співіснування станів з проміжним і високим спіном для іонів тривалентного кобальту, розміщених в зв'язаних координаційних пірамідальних і октаедричних комплексах;
- виконано розрахунок температурних залежностей ефективних зарядів ядер іонів  $Co^{3+}$  в комплексах  $LaCoO_3$  і  $GdCoO_3$ ;

- досліджено механізм спін-Пайерлсовського переходу в сполуці  $\text{TiPO}_4$ .

**Об'єктом дослідження** в дисертаційній роботі є еволюція спінового і орбітального станів  $3d$ -іонів під впливом деформацій координаційного комплексу і змінні ефективного заряду ядра

**Предметом дослідження** є іони  $3d$ -металів, розташовані в викривлених октаедричних та пірамідальних координаційних комплексах.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань була використана напівемпірична модифікована теорія кристалічного поля (МТКП), яка дозволяє досліджувати електронну структуру довільно деформованих координаційних комплексів з урахуванням спін-орбітальної взаємодії та зовнішнього магнітного поля. Даний метод будується на використанні повного ортонормованого набору багатоелектронних функцій для описання заданої електронної конфігурації. В рамках методу точно враховується взаємодія всієї сукупності багатоелектронних станів, а розрахунковий спектр залежить від зарядів та координат лігандів, а також ефективного заряду ядра  $3d$ -іона. Метод дозволяє розраховувати електронний спектр, спіновий та орбітальний стани, значення  $g$ -фактора й магнітної сприйнятливості  $3d$ -іонів, розташованих в координаційних комплексах.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Більшість результатів, наведених у роботі, є оригінальними і новими. Основні з них наведено нижче:

- у рамках квантово-механічного опису вільного багатоелектронного атому з урахуванням спін-орбітальної взаємодії й наближення ефективного заряду ядра, на основі експериментальних спектрів оптичного поглинання виконано розрахунок величин ефективних зарядів ядер та одноелектронних констант спін-орбітальної взаємодії вільних  $3d$ -іонів;
- запропоновано способи визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іону, розташованого в кристалічній матриці довільної симетрії: у випадку крамерсових іонів – на основі даних ЕПР, у випадку некрамерсових іонів – на основі експериментальних температурних залежностей магнітної сприйнятливості;
- показано, що ефективний заряд ядра залежить від довжини зв'язку та ступеню ковалентності зв'язку « $3d$ -іон–ліганд», а однорідне температурне розширення координаційної комплексу призводить до немонотонного збільшення величини ефективного заряду ядра;
- з'ясовано сценарії температурної поведінки спінових підсистем іонів  $\text{Co}^{3+}$  в перовскітоподібних кобальтитах  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Gd}$ ). В  $\text{LaCoO}_3$  показано, що перехід має «затяжний» характер, а в  $\text{GdCoO}_3$  реалізується різка зміна основного спінового стану  $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$  в вузькій температурній області. В обох випадках внесок станів, які відповідають спину  $S = 1$ , є дуже незначним. Доведено існування металічної фази в сполуці  $\text{LaCoO}_3$  при  $T > 550 \text{ K}$ .
- якісний аналіз, проведений на прикладі сполуки  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , показав, що для співіснування станів з проміжним і високим спіном у іонів  $\text{Co}^{3+}$ , розміщених в зв'язаних координаційних пірамідальних і октаедричних комплексах елементарної комірки кристалу, необхідні додаткові викривлення тетрагонального типу;

- показано, що змінення ефективного заряду ядра  $3d$ -іону призводить до перерозподілу електронної густини й перебудови орбітального стану системи, що в окремих випадках обумовлює змінення магнітного упорядкування в сполуці;
- вперше показано, що в  $TiPO_4$  існує додатковий механізм спін-Пайерлсовського переходу, завдяки якому процес димеризації обумовлено не тільки магніострикцією, але й орбітальною підсистемою, що є причиною збільшення температури переходу.

**Практичне значення отриманих результатів.** У даній дисертаційній роботі продемонстровано ефективність використання модифікованої теорії кристалічного поля для розрахунків електронних спектрів, спінових і орбітальних станів іонів  $3d$ -металів, розміщених в кристалічному полі довільної симетрії.

Результати, що були отримані в роботі, можуть бути використані для аналізу спінового і орбітального стану  $3d$ -іонів, а також для інтерпретації або передбачення результатів експериментів ЕПР та вивчення температурних залежностей магнітної сприйнятливості.

Результати даної дисертаційної роботи становлять інтерес для створення сполук на основі іонів перехідних металів з наперед заданими властивостями, які можуть бути використані в різних областях молекулярної електроніки.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант брав безпосередню участь у розробці методів побудови спінових діаграм, поверхонь адіабатичних потенціалів і тривимірних моделей розподілу електронної щільності. Ним виконані теоретичні розрахунки енергетичних і спінових діаграм, температурних залежностей магнітної сприйнятливості та розподілу електронної густини. У всіх роботах автор провів аналіз викривлень кристалічних матриць.

Вибір напрямку досліджень, визначення засобів розв'язання поставлених задач і аналіз отриманих теоретичних результатів відбувалися в тісній співпраці з науковим керівником кандидатом фізико-математичних наук Ламоною К. В. та іншими співавторами. Здобувач приймав безпосередню участь у написанні статей і підготовці докладів.

- Зокрема, в роботі [1] автор брав участь в обговоренні та розробці способу визначення ефективного заряду ядра вільного  $3d$ -іона. В результаті автором розраховано величини ефективних зарядів вільних  $3d^n$ -іонів ( $n = 2, 3, \dots, 8$ ) та їх констант спін-орбітальної взаємодії.

- В роботі [2] здобувач брав участь в обговоренні та розробці способу визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іона, поміщеного в кристалічну матрицю, використовуючи дані ЕПР. Здобувачем розраховано залежності величини  $g$ -фактора від  $Z_{eff}$  в сполуках  $Ca(Cd)CO_3:Co^{2+}$  й побудовано відповідні рисунки та таблиці.

- В роботі [3] на основі експериментальних даних здобувачем розраховано температурну залежність спінової щільності, спінову діаграму та температурну залежність ефективного заряду ядра іона  $Co^{3+}$ , проведено аналіз викривлень координаційної комплексу  $[CoO_6]$ , оформлені рисунки.

- В роботі [4] здобувачем виконано всі теоретичні розрахунки, а саме: розрахунки енергетичних та спінових діаграм, температурних залежностей магнітної

сприйнятливості, аналіз викривлень кристалічних матриць. На основі отриманих результатів оформлено рисунки й таблиці.

- В роботі [5] здобувачем проведено симетрійний аналіз координаційного комплексу  $[\text{TiO}_6]$ , побудовані енергетичні діаграми, розраховано тривимірні діаграми розподілу електронної густини іону  $\text{Ti}^{3+}$  в просторі комплексу. Результати оформлено у вигляді таблиць, рисунків та анімації.

- В роботі [6] здобувачем проведено аналіз викривлень структури сполуки  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , побудовано спінові та енергетичні діаграми, змодельовані впливи додаткових викривлень структури координаційних комплексів на енергетичний та спіновий стан чотирьох позицій іонів кобальту. Результати оформлено у вигляді діаграм та таблиць. Таким чином особистий внесок дисертанта є визначальним.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертаційної роботи Р. Ю. Бабкіна були представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях:

- International Conference "Functional Materials", м. Партеніт, Крим, Україна, 3-8 жовтня, 2007 р.;

- International Conference "Functional Materials", м. Партеніт, Крим, Україна, 5-10 жовтня, 2011 р.;

- International Conference "Functional Materials", смт. Гаспра, Крим, Україна, 29 вересня - 5 жовтня, 2013 р.;

- Міжнародна конференція "Високі тиски. Фундаментальні та прикладні аспекти", м. Судак, Крим, Україна, 16-20 вересня, 2008 р.;

- II International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", м. Харків, Україна, 6-10 червня, 2011 р.;

- 15-й Міжнародний симпозіум "Порядок, безлад і властивості оксидів", м. Ростов-на-Дону, Росія, 7-12 вересня, 2012 р.;

- IV Міжнародна конференція "Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології", м. Київ, Україна, 19-22 листопада, 2013 р.;

- V Конференція молодих вчених "Проблеми теоретичної фізики", м. Київ, Україна, 24-27 грудня, 2013 р.

Матеріали дисертаційної роботи неодноразово доповідались та обговорювались на звітних конференціях Донецького фізико-технічного інституту ім. О. О. Галкіна НАН України і наукових семінарах відділу «Теорії динамічних властивостей складних систем» ДонФТІ НАН України.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 15 друкованих робіт, які включають 6 статей у провідних вітчизняних та іноземних журналах (Оптика і Спектроскопія (2), Physical Review B (2), Journal of Physical Chemistry (1), Письма в ЖЭТФ (1)) та 9 публікацій тез доповідей в матеріалах міжнародних наукових конференцій.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури зі 117 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 125 сторінок, у тому числі 97 сторінок основного тексту, 37 рисунків, 9 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність обраної теми, формулюється мета і задачі, які вирішуються в дисертації, визначені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, а також особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію отриманих результатів і структуру дисертації.

**Перший розділ** «Ефективний заряд ядра вільного іону» присвячено проблемі обчислення ефективного заряду ядра вільного  $3d$ -іона. Основні результати розділу опубліковані в роботі [1]. На початку розділу дано визначення терміну «ефективний заряд ядра», пояснюється його фізична природа, наводиться короткий огляд основних методів пошуку  $Z_{eff}$  для  $3d$ -іона. Розглядаються основні принципи квантово-механічного опису вільного багатоелектронного атома з урахуванням спінорбітальної взаємодії, у якому величина  $Z_{eff}$  виступає в ролі параметра. Даний метод передбачає, що для заданої електронної конфігурації використовується повна ортонормована система багатоелектронних функцій, які, в свою чергу, складаються з одноелектронних воднеподібних функцій. В рамках даного способу точно враховується взаємодія всієї сукупності багатоелектронних станів, при цьому розрахунковий спектр залежить тільки від одного змінного параметра – ефективного заряду ядра. Шляхом порівняння теоретично розрахованих рівнів енергії з експериментально спостережуваними спектрами  $3d$ -іонів та усереднення методом найменших квадратів розраховано величини  $\bar{Z}_{eff}$  для вільних іонів перехідних  $3d$ -іонів. Показано, що при урахуванні спінорбітальної взаємодії одноелектронна константа спінорбітальної взаємодії має задаватися формулою:

$$\xi_{n,l_i} = \frac{e^4}{2\hbar^2 c^2} \frac{Z^{4-\delta} Z_{eff}^\delta}{(n^*)^3 l(l+1)(1+1/2)}, \quad (\delta = 0, \dots, 4), \quad (1)$$

причому параметр  $\delta$  може бути визначений, ґрунтуючись на спектрах оптичного поглинання. Порівняння теоретично і експериментально отриманих констант спінорбітальної взаємодії для  $3d$ -іонів показало, що використання параметрів  $\delta=4$  і  $\delta=3$  дає дещо завищені значення  $\xi_{3d}$ , наближення  $\delta=0$  і  $\delta=1$  – занижені, тоді як константи  $\xi_{3d}$  з  $\delta=2$  лише частково узгоджуються з експериментальними значеннями спінорбітальних констант. Для підвищення точності розрахунків необхідно точно враховувати інші типи релятивістських взаємодій, але цей шлях є громіздким й таким, що вимагає великої кількості обчислень. У зв'язку з цим, в формулі (1) з  $\delta=2$  і  $\bar{Z}_{eff}$  введено поправку у вигляді множника  $Z^{-\beta}$ , в якій параметр  $\beta$  є підгінним. Введення поправки  $Z^{-\beta}$  дозволяє досягти найкращого збігу між експериментальними й теоретично отриманими значеннями констант  $\xi_{3d}$  й найнижчих рівнів енергії вільних  $3d$ -іонів в рамках одноконфігураційного наближення. Розраховані значення ефективних зарядів ядер  $\bar{Z}_{eff}$ , одноелектронних констант спінорбітальної взаємодії  $\xi_{3d}$ , а також параметра  $\beta$  для  $3d$ -іонів наведено в тексті дисертації.



**Другий розділ** «Ефективний заряд ядра іона в кристалічному полі» присвячено проблемі обчислення ефективного заряду ядра іона, розташованого в кристалічній матриці довільної симетрії. Результати розділу опубліковано в роботах [2, 3, 4].

У п. 2.1 та п. 2.2 другого розділу наведено короткий опис квантово-механічних методів розрахунків електронних спектрів багатоатомних систем, як *ab initio*, так і напівемпіричних. Зокрема, розглянуто основні тези теорії кристалічного поля, а також ретельно викладено математичне підґрунтя напівемпіричної модифікованої теорії кристалічного поля (МТКП). В даній роботі МТКП використовується в якості математичного апарату, як розрахункова методика, що здатна дати цілу низку відповідей на питання про електронну будову координаційних сполук, їх спінові та орбітальні стани без великих витрат ресурсів та часу. Основними засадами МТКП є: (а) модель точкових зарядів; (б) одноконфігураційне наближення; (в) наближення багатоелектронних функцій; (г) параметрична залежність власних функцій від координат і зарядів лігандів (в рамках наближення Борна-Оппенгеймера); (д) точне врахування спін-орбітальної взаємодії та взаємодії із зовнішнім магнітним полем.

Гамільтоніан багатоелектронного атома у кристалічному полі має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{eq_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^n \xi(r_i) (\vec{l}_i, \vec{s}_i) + \mu_B \sum_{i=1}^n (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i, \vec{H}), \quad (2)$$

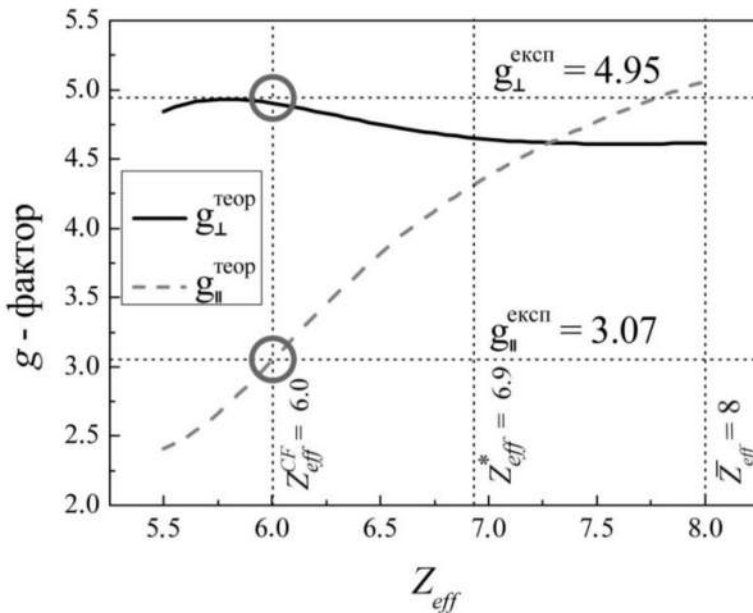


Рис. 1. Залежність  $g$ -факторів від  $Z_{\text{eff}}$  в  $\text{CaCO}_3$ . Горизонтальними пунктирними лініями позначені  $g_{\perp}^{\text{експ}} = 4.95$  і  $g_{\parallel}^{\text{експ}} = 3.07$ , вертикальними –  $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}} = 6.0$ ,  $Z_{\text{eff}}^* = 6.9$  [Slater *J.C. Phys. Rev.*, 1930] та  $\bar{Z}_{\text{eff}} = 8$  [1].

$Z_{\text{eff}}^{\text{CF}}$ , розташованого в кристалічній матриці довільної симетрії. У випадку кримерсових іонів розрахунковий алгоритм використовує дані електронного

де  $\hat{H}_0$  – оператор енергії електронів зовнішньої оболонки без урахування їх взаємодії між собою,  $n$  – число валентних електронів  $3d$ -іона,  $N$  і  $q_k$  – число та заряд лігандів,  $\vec{H}$  – зовнішнє магнітне поле,  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $\vec{l}_i$  і  $\vec{s}_i$  – оператори орбітального та спінового моментів для  $i$ -го електрона,  $\xi(r_i)$  – одноелектронна константа спін-орбітальної взаємодії, яка, в свою чергу, параметрично залежить від  $Z_{\text{eff}}$  (див. формулу (1)). В роботі виконано порівняння МТКП й класичної ТКП.

В п. 2.3 та 2.4 другого розділу запропоновано два алгоритми для визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іону

парамагнітного резонансу, зокрема, величини  $g$ -факторів. У випадку некрамерсових іонів використовуються експериментальні температурні залежності магнітної сприйнятливості досліджуваних сполук.

Перший алгоритм полягає в тому, що визначити величину ефективного заряду ядра  $3d$ -іона в кристалічному полі можна знаючи експериментальні значення  $g$ -факторів крамерсових  $3d$ -іонів, отримані з спектрів ЕПР, а також використовуючи розрахункові залежності  $g$ -факторів від  $Z_{eff}$ . Як приклад, в п. 2.3 знайдено  $Z_{eff}^{CF}$  домішкового іону  $Co^{2+}$ , що заміщує іони  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в ізоморфних матрицях карбонату кальцію  $CaCO_3$  та карбонату кадмію  $CdCO_3$ , створюючи октаедричний комплекс  $[CoO_6]^{10-}$ . На рис. 1 показано, що розраховані залежності  $g$ -факторів від  $Z_{eff}$  співпадають з експериментальними значеннями  $g$ -факторів, отриманих в різних напрямках прикладеного магнітного поля, в точці  $Z_{eff}^{CF} = 6.53$  для  $CaCO_3:Co^{2+}$ . Аналогічний розрахунок для  $CdCO_3:Co^{2+}$ , дає  $Z_{eff}^{CF} = 6.0$ . Таким чином, величини  $Z_{eff}^{Co^{2+}}$  в практично однакових кристалічних матрицях суттєво розрізняються, що, на нашу думку, пов'язано з різницею в довжинах зв'язку « $Ca^{2+}-O^{2-}$ » та « $Cd^{2+}-O^{2-}$ », а також з різним ступенем ковалентності зв'язків у вихідних матрицях. Для  $CaCO_3$  довжина зв'язку складає  $2.35 \text{ \AA}$ , а ступінь ковалентності – 21%. Для  $CdCO_3$  зазначені параметри дорівнюють –  $1.96 \text{ \AA}$  та 37%.

Інший алгоритм обчислення  $Z_{eff}$  в кристалічній матриці запропоновано для некрамерсових іонів в п. 2.4. В його основі – зіставлення експериментальних температурних залежностей магнітної сприйнятливості  $\chi^{ексн}(T)$  з теоретичними  $\chi^{розрах}(T, Z_{eff}^{CF})$ , які були розраховані підбираючи величини  $Z_{eff}^{CF}$  в кожній точці поверхні. Для ілюстрації було розглянуто сполуки  $LaCoO_3$  і  $GdCoO_3$ , що належать до великого сімейства рідкісноземельних кобальтитів  $RCoO_3$  зі структурою перовскіту. В цих сполуках іон  $Co^{3+}$  також розташовується в октаедричному координаційному комплексі. На основі кристалографічних даних, отриманих в широкому температурному діапазоні, для кожної із сполук було проаналізовано температурні залежності викривлень координаційних комплексів  $[CoO_6]^{9-}$ , а також

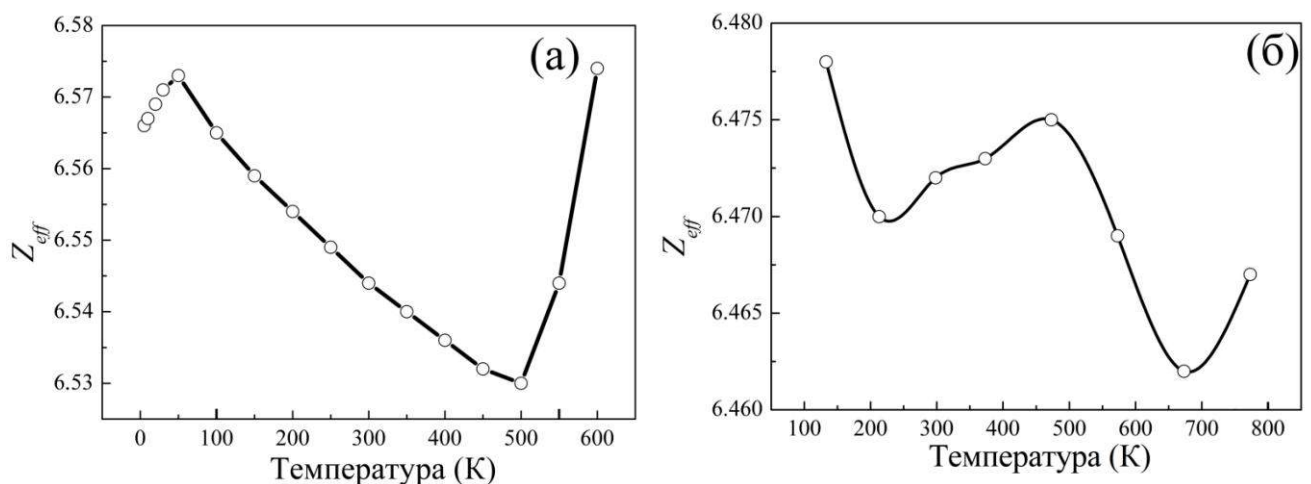


Рис. 2. Температурні залежності ефективного заряду ядра іона  $Co^{3+}$  в  $LaCoO_3$  (а) та  $GdCoO_3$  (б).

розраховані залежності рівнів енергії  $\varepsilon_i$ , магнітна сприйнятливість  $\chi(T, Z_{eff}^{Co^{3+}})$  та спінова щільність  $\Delta(T, Z_{eff}^{Co^{3+}})$  від температури та ефективного заряду ядра. Параметр  $Z_{eff}^{Co^{3+}}$  підбирався за умови, щоб для кожної температури отримані залежності збігалися із відповідним їм експериментальними.

Температурні залежності  $Z_{eff}^{Co^{2+}}(T)$  представлено на рис. 2. Показано, що однорідне температурне розширення грає визначальну роль серед інших викривлень координаційного комплексу й призводить до немонотонної поведінки величини ефективного заряду ядра.

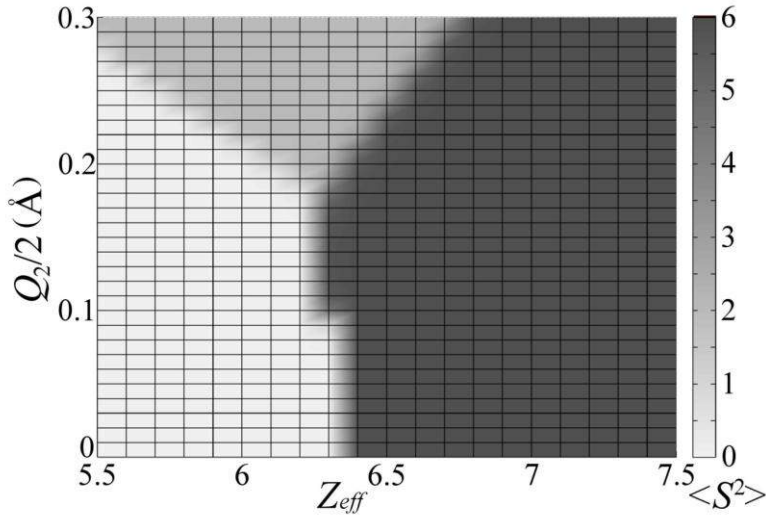


Рис. 3. Спінова діаграма  $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Z_{eff})$ , розрахована для іону  $Co^{3+}$  в октаедричному комплексі  $[CoO_6]^{9+}$ .

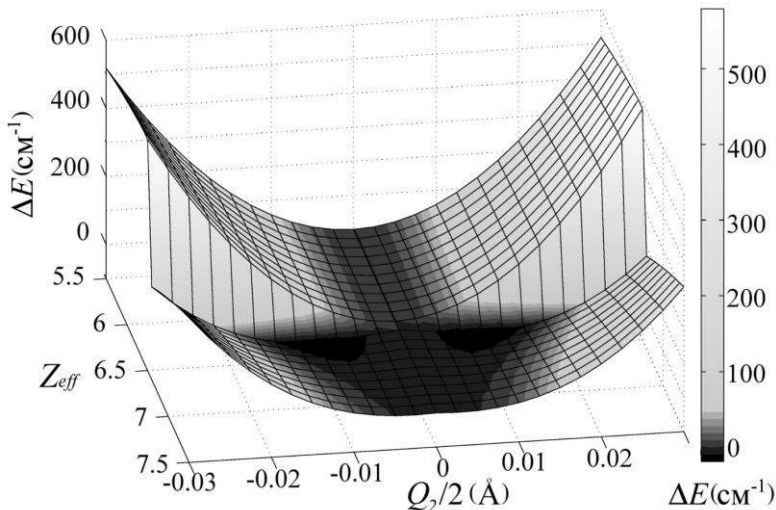


Рис. 4. Поверхня адіабатичного потенціалу  $\Delta E = f(Q_2, Z_{eff})$  розрахована для  $Co^{3+}$  в октаедричному комплексі  $[CoO_6]^{9+}$ .

величина  $\langle S^2 \rangle$  відображається за допомогою кольорової шкали.

У третьому розділі дисертації «Спінові діаграми – новий метод дослідження спінових станів  $3d$ -іонів» представлено результати дослідження еволюції спінових станів  $3d$ -іонів, розташованих в октаедричному та пірамідальному координаційних комплексах, під дією викривлень комплексу та змінні ефективного заряду ядра  $3d$ -іона. Основні результати розділу опубліковано в роботах [3, 4, 6].

Для дослідження умов реалізації різних спінових станів у координаційних комплексах та їх еволюцію під дією температури або тиску в роботі запропоновано схему побудови спінових діаграм (п. 3.2). Спінові діаграми (рис. 3) представляють собою поверхню середнього квадрата повного спіну  $3d$ -іона  $\langle S^2 \rangle$  на площині параметрів «ефективний заряд ядра  $3d$ -іон  $Z_{eff}$  – викривлення координаційного комплексу  $Q_i$ », або на площині двох типів викривлень при заданому значенні  $Z_{eff}$ . На діаграмах

Процес розрахунку спінової діаграми складається з декількох етапів. По-перше, треба проаналізувати кристалографічну структуру досліджуваного об'єкта, класифікувати типи та визначити величини викривлень, присутніх в даному комплексі. По-друге, треба виконати оцінку діапазону змінення знайдених викривлень  $Q_i$  та ефективного заряду ядра  $Z_{eff}$   $3d$ -іона з урахуванням величини іонних радіусів і довжин зв'язків « $3d$ -іон – ліганд» в комплексі. На підставі отриманої інформації, використовуючи МТКП, розрахувати спінову діаграму.

В якості прикладу аналізування спінових станів  $3d$ -іона в п. 3.2 наведено спінові діаграми, розраховані для іону  $Co^{3+}$ , розташованого в правильному октаедричному кисневому комплексі з довжиною зв'язку « $Co^{3+} - O^{2-}$ » 1.95 Å. Показано, що спінова підсистема іона  $Co^{3+}$  чутлива не тільки до деформацій кисневого оточення, але і до змінення ефективного заряду ядра. Також досліджено можливість реалізації станів з проміжним спіном для  $3d$ -іонів, розташованих в октаедричних комплексах. Показано, що для їх виникнення необхідні викривлення октаедра тетрагонального й тригонального типів. Крім того, показано, що до стану з проміжним спіном призводить ефект нецентральності, тобто зсув  $3d$ -іона з центру октаедра.

Одна з додаткових можливостей МТКП полягає в можливості розрахунку поверхні адіабатичного потенціалу (рис. 4) з урахуванням спін-орбітальної взаємодії, тобто  $\Delta E = f(Q_i, Z_{eff})$  або  $\Delta E = f(Q_i, Q_j)$ . Методика побудови подібних

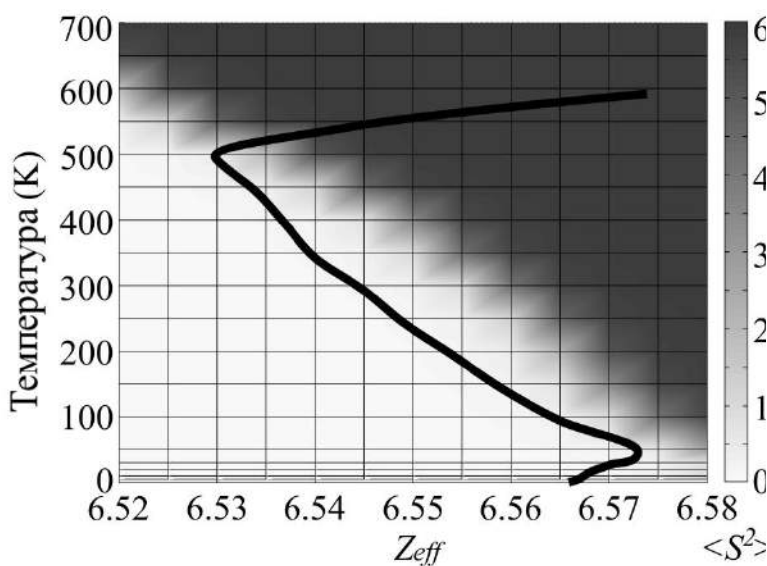


Рис. 5. Спінова діаграма іона  $Co^{3+}$  в сполуці  $LaCoO_3$ . Чорна лінія – температурна залежність  $Z_{eff}^{Co^{3+}} = f(T)$ .

поверхонь аналогічна методиці побудови спінових діаграм. Аналіз впливу різноманітних викривлень октаедричного комплексу на енергію основного стану показав, що вплив викривлень  $e_g$ -типу на координаційну систему з симетрією  $O_h$  призводить до появи декількох мінімумів адіабатичного потенціалу, в результаті чого може виникнути складна еквіпотенціальна поверхня, на кшталт «мексиканського капелюха». Всі інші нормальні викривлення лише підвищують або знижують енергію комплексу в цілому.

В п. 3.3 третього розділу йдеться про спінову підсистему перовскітоподібних кобальтитів  $RCoO_3$  ( $R = La, Gd$ ). Характерною рисою сполуки  $LaCoO_3$  є наявність двох особливостей на температурній залежності магнітної сприйнятливості при  $T_1=100$  К і  $T_2=550$  К. Розрахунки довели, що при  $T < 150$  К іон  $Co^{3+}$  в сполуці знаходиться в стані зі спіном  $S = 0$ , при  $T > 550$  К – у стані зі спіном  $S = 2$ , а в проміжку  $150$  К  $< T < 550$  К магнітна сприйнятливість формується температурним

заселенням збуджених високоспінових станів. На рис 5. представлена спінова діаграма  $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, T)$  іона  $Co^{3+}$  в сполуці  $LaCoO_3$ . Зелена крива представляє температурну залежність  $Z_{eff}^{Co^{3+}} = f(T)$  (рис. 2a). Видно, що перехід має «затяжний» характер і однозначно визначається двома спіновими станами  $LS \leftrightarrow HS$ . Розрахунки доводять, що внесок станів, які відповідають спину  $S = 1$ , є дуже незначним. Для опису стану кобальтової підсистеми в високотемпературній області виконано оцінку парамагнітної сприйнятливості Паулі, яка довела існування металевої фази вище  $T = 600$  К та пояснила розбіжність експериментальних кривих магнітної сприйнятливості й кривих, розрахованих методом МТКП в цьому температурному діапазоні.

На відміну від  $LaCoO_3$ , крива магнітної сприйнятливості  $GdCoO_3$  є більш пологою й розтягнутою. Єдина особливість, що знаходиться поблизу температури  $T = 800$  К, обумовлена спіновим переходом типу  $LS \leftrightarrow HS$ . Цей факт доведено завдяки

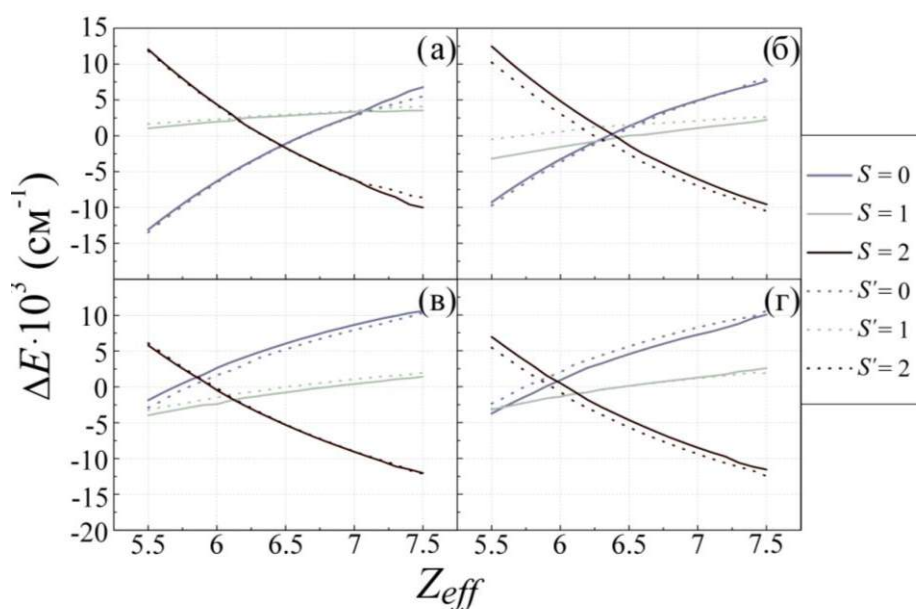


Рис. 6. Енергетичні діаграми іонів  $Co^{3+}$  в кисневих комплексах: (а) –  $[Co(1)O_6]^{9-}$ , (б) –  $[Co(2)O_6]^{9-}$ , (в) –  $[Co(4)O_6]^{7-}$  и (г) –  $[Co(3)O_6]^{7-}$ . Штрихові лінії розраховано на основі кристалографічних даних, суцільні лінії - з урахуванням додаткових викривлень  $Q_2 = \pm 0.12$  Å

можливість співіснування станів з проміжним і високим спіном у іонів  $Co^{3+}$ , розташованих в зв'язаних координаційних октаедричних і пірамідальних комплексах елементарної комірки кристала рідкісноземельного шаруватого кобальтита  $YBaCo_2O_{5.5}$ . Використовуючи кристалографічні дані для побудови енергетичних діаграм було розраховано залежності найнижчих рівнів енергії іонів, що відповідають різним спіновим станам, в чотирьох координаційних комплексах ( $[Co(1)O_6]^{9-}$  та  $[Co(2)O_6]^{9-}$  – в октаедричних,  $[Co(4)O_6]^{7-}$  та  $[Co(3)O_6]^{7-}$  в пірамідальних) від ефективного заряду ядра. Було показано, що обидва іони  $Co^{3+}$ , розташовані в октаедричних позиціях, мають знаходитися в високоспіновому стані,

розрахунку відповідної спінової діаграми й траєкторії, що відповідає еволюції спінової підсистеми під впливом температури  $Z_{eff}^{Co^{3+}} = f(T)$ . Таким чином, в кобальтиті  $GdCoO_3$  в інтервалі температур  $T = 650 \div 700$  К має місце спіновий перехід типу  $LS \leftrightarrow HS$ . На відміну від  $LaCoO_3$  перехід обумовлено перебудовою енергетичних рівнів, які відповідають станам іона  $Co^{3+}$  зі спином  $S = 0$  и  $S = 2$ .

В п. 2.4 третього розділу розглянуто

що не відповідає експериментальним даним стосовно іону  $\text{Co}(2)$ . Між тим іони  $\text{Co}^{3+}$  у пірамідах мають проміжний стан  $S = 1$ . Цей факт підтверджується експериментально. Враховуючи ряд обмежень, пов'язаних з типом симетрії решітки та пов'язаністю координаційних комплексів, було показано, що для утворення стану з проміжним спіном в  $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$  є необхідними незначні додаткові тетрагональні викривлення  $Q_2 = \pm 0.12 \text{ \AA}$ . Ці викривлення практично не впливають на спіновий стан решітки іонів (рис. 6), але при цьому реалізують експериментально виявлений розподіл спінових станів. На рис. 6 видно, що в октаедричному комплексі  $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$  поблизу точки  $Z_{\text{eff}} = 6.3$  виникає вузька область проміжного спінового стану, яка із зростанням величини викривлень розширюватиметься.

**У четвертому розділі дисертації** «Залежність орбітального стану  $3d$ -іонів від ефективного заряду ядра» представлено результати дослідження еволюції орбітальних станів  $3d$ -іонів, розташованих в октаедричному та пірамідальному оточеннях, під дією викривлень різної симетрії та змінні ефективного заряду ядра  $3d$ -іона. Основні результати розділу опубліковано в роботі [5].

В п. 4.1 розглянуто проблему, пов'язану з роллю орбітальної підсистеми в сполуках з різною структурою і складом, й проаналізовано її вплив на фізичні властивості сполук. Інтерес до цієї проблеми, обумовлено перспективою «орбітального конструювання», яке дозволяє безпосередньо керувати електронними, магнітними й оптичними властивостями матеріалу. Розглянуто вплив симетрії координаційного комплексу на розподіл електронної щільності  $3d$ -іонів, що призводить до реалізації ефекту Яна-Теллера та спін-Пайерлсівського переходу.

Використовуючи МТКП, в п. 4.2 виконано моделювання впливу симетрії правильного октаедричного комплексу  $[\text{CoO}_6]^{9-}$  з довжиною зв'язку « $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-}$ »  $1.95 \text{ \AA}$  та зміння ефективного заряду ядра іону  $\text{Co}^{3+}$  на розподіл електронної густини в просторі комплексу. Зокрема, досліджено вплив низькосиметричних викривлень тетрагонального та тригонального типів на орбітальну підсистему іону  $\text{Co}^{3+}$ . Вивчення структури власних функцій показало, що в складі багатоелектронної хвильової функції  $\Psi_{Q_2}^{\text{LS}}$ , яка описує базисний рівень викривленої системи зі спином  $S = 0$ , з 210 станів детермінант з максимальною вагою відповідає стану системи, в якому заповнені всі  $t_{2g}^6 e_g$ -орбіталі. Перші чотири стани в складі багатоелектронної функції  $\Psi_{Q_2}^{\text{IS}}$  з проміжним спіном, відповідають конфігурації  $t_{2g}^5 e_g^1$ . У складі функції  $\Psi_{Q_2}^{\text{HS}}$ , що відповідає викривленій системі з  $S = 2$ , максимальну вагу мають стани з електронною конфігурацією  $t_{2g}^4 e_g^2$ .

$$\Psi_{Q_2}^{\text{LS}} = 0.9725 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\begin{aligned} \Psi_{Q_2}^{\text{IS}} = & 0.305 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.305 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + \\ & + 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots \end{aligned}$$

$$\Psi_{Q_2}^{\text{HS}} = 0.493 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.493 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots$$

Використовуючи стандартну формулу  $\rho_{\varepsilon_i}(\vec{r}) = |\Psi_{i,Q_{2,3}}|^2$  методом МТКП розраховано розподіл електронної густини іона  $\text{Co}^{3+}$  в просторі координаційного комплексу для базисного рівня енергії в станах, що відповідають трьом можливим значенням спіну. Таким чином, змінення ефективного заряду ядра  $3d$ -іона призводить до перерозподілу електронної щільності, отже, до перебудови його орбітальної системи.

В п. 4.3 ретельно досліджено орбітальні підсистеми перовскітоподібних

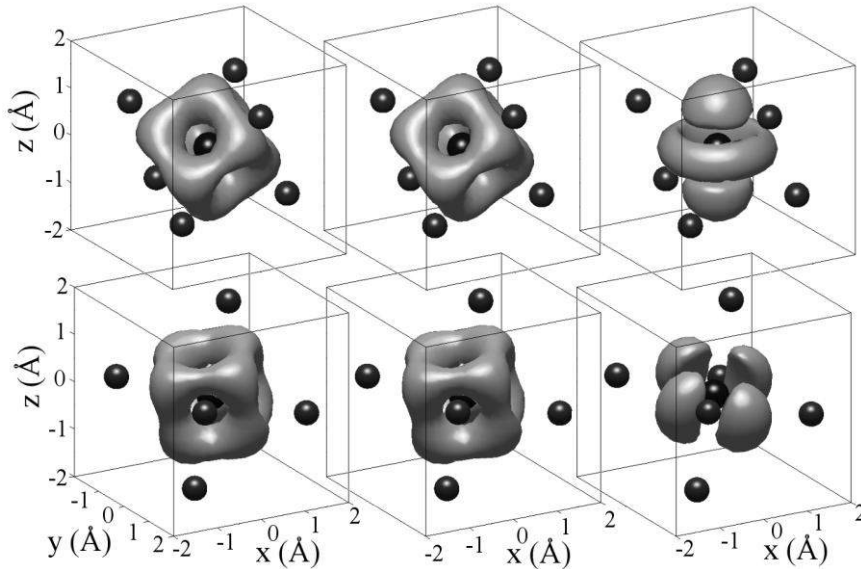


Рис. 7. Розподіл електронної щільності  $d$ -оболонки іона  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  при  $T = 20 \text{ K}$  (а),  $T = 500 \text{ K}$  (б),  $T = 600 \text{ K}$  (в). В  $\text{GdCoO}_3$  – при  $T = 133 \text{ K}$  (г),  $T = 573 \text{ K}$  (д),  $T = 773 \text{ K}$  (е).

кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Gd}$ ) та рідкісноземельних шаруватих кобальтитів  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . проаналізовано власні функції та розраховано електронну густину іонів  $\text{Co}^{3+}$ .

Аналогічно до модельної задачі (п. 4.2), виявлено, що в реальних октаедрах спостерігаються тетрагональні викривлення Ян-Теллерівського типу, величини яких слабо реагують на змінення температури. На рис. 7 візуалізовано розподіл електронної густини іона  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  та  $\text{GdCoO}_3$  в

трьох спінових станах: низькоспіновому, в області змішаних станів й високоспіновому станах. Видно, що характер розподілу електронної густини не змінюється аж до точки спінового переходу. Власне спіновий перехід типу  $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$  супроводжується перебудовою електронної густини, тобто відбувається орбітальна переорієнтація системи. Зауважимо, що перебудова електронної густини за умови сталості спінового стану, але при різних значеннях ефективного заряду, в цих системах не спостерігається.

Як приклад орбітального впорядкування в  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  було виконано розрахунок розподілу електронної густини в системі чотирьох зв'язаних координаційних комплексів без додаткових тетрагональних викривлень  $Q_2 = \pm 0.12 \text{ \AA}$  (п. 3.4) та з ними. Нагадаємо, розрахунок на основі кристалографічних даних дає, що октаедричні комплекси в сполучі  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  знаходяться у високоспіновому стані, а пірамідальні – в стані з проміжним спіном. При цьому базисні функції пар іонів  $\text{Co}(1)$ ,  $\text{Co}(2)$  і  $\text{Co}(3)$ ,  $\text{Co}(4)$  в цих станах попарно однакові і мають вигляд:

$$\Psi_{\text{Co}(1)} = 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(2)} = 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(3)} = 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(4)} = 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots$$

Розподіли електронної густини в октаедрах і пірамідах принципово відрізняються один від одного, що, також, вказує на різні спінові стани іонів  $\text{Co}^{3+}$ . Додаткові тетрагональні викривлення  $Q_2 = \pm 0.12 \text{ \AA}$  не впливають на орбітальний й спіновий стани іонів  $\text{Co}(1)$ ,  $\text{Co}(3)$  і  $\text{Co}(4)$ , але є достатніми для переорієнтації орбітального і змінненні спінового станів іона  $\text{Co}(2)$ . Цей факт проілюстровано на рис. 8. Видно, що форма електронної густини іону  $\text{Co}(2)$  після додаткової деформації комплексу змінилася, при цьому (п. 3.4) спіновий стан системи став

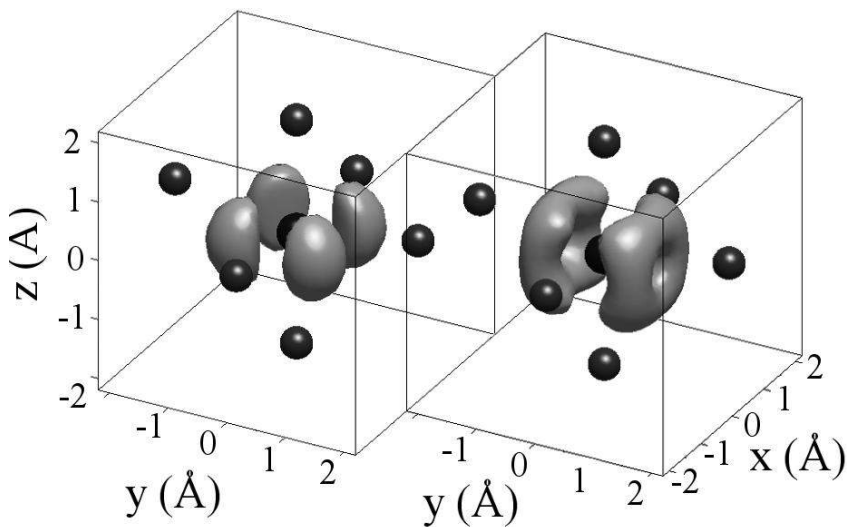


Рис. 8. Розподіл електронної густини  $d$ -оболонки іону  $\text{Co}^{3+}$  в сполуці  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : (а) без додаткових викривлень; (б) під дією додаткового викривлення  $Q_2 = \pm 0.12 \text{ \AA}$ .

рівним  $S = 1$ . Нарешті, власна базисна функція іона  $\text{Co}(2)$  після орбітальної переорієнтації стала аналогічною до базисних функцій іонів  $\text{Co}(3)$  й  $\text{Co}(4)$ , але інакше орієнтована щодо осей кристалу. Зауважимо, що подальша деформація може спричинити кооперативний ефект Яна-Теллера, тобто призведе до орбітальної та спінової перебудови в інших кисневих комплексах.

В п. 4.4 на прикладі антиферромагнітної квазіодно-вимірної системи  $\text{TiPO}_4$  досліджено роль орбітального стану іону  $\text{Ti}^{3+}$  в спін-Пайєрлсівському переході, індукованому дією температури. Зауважимо, що спін-Паєрлсівський перехід в  $\text{TiPO}_4$  відбувається при доволі високій температурі  $T_{\text{SP}} = 74 \text{ K}$ , що є незвичним для неорганічних спін-Паєрлсівських сполук. Наприклад, у  $\text{CuGeO}_3$  SP-перехід відбувається при  $T_{\text{SP}} = 14 \text{ K}$ . Зроблено припущення, що механізм SP-переходу є дещо складнішим, ніж у  $\text{CuGeO}_3$ , тобто не обмежується магнітострикцією і в ньому залучена орбітальна підсистема. Для перевірки цієї гіпотези, в даній роботі методом модифікованої теорії кристалічного поля досліджено можливість і умови існування орбітальної перебудови основного стану іона  $\text{Ti}^{3+}$ . Показано, що в діапазоні змінення  $Z_{\text{eff}}^{\text{Ti}^{3+}}$  існує критичне значення  $\bar{Z}_{\text{eff}} = 3.65$ , при якому базисний і перший збуджений рівні енергії іона  $\text{Ti}^{3+}$  максимально зближуються і в точці  $\bar{Z}_{\text{eff}} = 3.65$ , різниця  $E_{\text{збудж}} - E_{\text{баз}} \leq 150 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 9). При  $Z_{\text{eff}} < \bar{Z}_{\text{eff}}$  максимальну вагу в базисній функції  $\Psi_{Z_{\text{eff}}=3.5}^{\text{баз}}$



має стан  $\psi(d_{xy})$ , в першому збудженому – функції  $\psi(d_{z^2-r^2})$  та  $\psi(d_{x^2-y^2})$ . Таким чином, величина ефективного заряду ядра  $Ti^{3+}$  грає роль змінюваного, а, отже, керуючого параметра в умовах незмінного спінового стану титанової підсистеми.

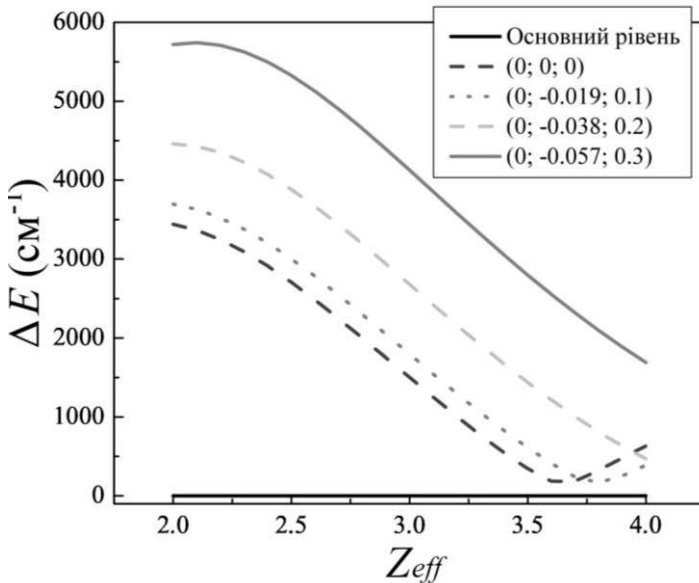


Рис. 9. Еволюція першого збудженого рівня під дією зсуву іону  $Ti^{3+}$  в  $TiPO_4$ . В дужках наведено координати зсуву  $\delta_{Ti}$ .

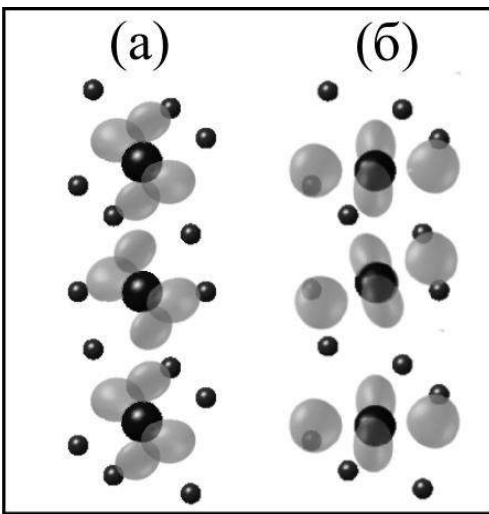


Рис. 10. Орбітальне впорядкування іонів  $Ti^{3+}$  в (а) високотемпературній і (б) спін-Пайерлсівській фазах.

пелюстки електронної густини так, щоб максимумами електронної густини були направлені в проміжки між чотирма іонами кисню в площині  $ac$  (рис. 9а). Зниження температури призводить до стискання структури в площині  $ac$ , при цьому величина кристалічного поля в цих напрямках зростає. В результаті, орбітальна система іонів  $Ti^{3+}$  впорядковується в площині  $ab$ . Можна зробити висновок, що взаємодія орбітальної та магнітної підсистем, а також орбітальна нестабільність чинять

електронної густини іона  $Ti^{3+}$  в високотемпературній і спін-Пайерлсівській фазах підтверджує отримані вище результати (рис. 10). Випадкове виродження орбітальних станів є причиною Ян-Теллерівської нестійкості, яка, з одного боку, може індукувати колективні Ян-Теллерівські викривлення, що супроводжуються синфазним зсувом іонів титану з центра октаедрів, тобто, а з іншого боку, призвести до протифазних зсувів іонів  $Ti^{3+}$  в сусідніх октаедрах, тобто до появи димеризації магнітної підсистеми  $TiPO_4$ . Експеримент по Раманівському розсіювання світла показує, що реалізується другий варіант поведінки досліджуваної системи.

Цей процес пояснюється тим, що симетрія кристалічного поля змушує повертатися

значний вплив на SP-перехід, приводячи до підвищення  $T_{SP}$  набагато сильніше, ніж очікувалося при чисто магнітопружному механізмі.

## ВИСНОВКИ

1. У рамках квантово-механічного опису вільного багатоелектронного атому з урахуванням спін-орбітальної взаємодії й наближення ефективного заряду ядра, на основі експериментальних спектрів оптичного поглинання виконано розрахунок величин ефективних зарядів ядер та одноелектронних констант спін-орбітальної взаємодії вільних  $3d$ -іонів.

2. Запропоновано способи визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іону, розташованого в кристалічній матриці довільної симетрії: у випадку крамерсових іонів – на основі даних ЕПР, у випадку некрамерсових іонів – на основі експериментальних температурних залежностей магнітної сприйнятливості.

3. Показано, що ефективний заряд ядра залежить від довжини зв'язку та ступеню ковалентності зв'язку « $3d$ -іон–ліганд», а однорідне температурне розширення координаційного комплексу призводить до немоного збільшення його величини.

4. З'ясовано сценарії температурної поведінки спінових підсистем іонів  $Co^{3+}$  в перовскітоподібних кобальтитах  $RCoO_3$  ( $R = La, Gd$ ). В  $LaCoO_3$  показано, що перехід має «затяжний» характер, а в  $GdCoO_3$  реалізується різка зміна основного спінового стану  $LS \leftrightarrow HS$  в вузькій температурній області. В обох випадках внесок станів, які відповідають спину  $S = 1$ , є дуже незначним. Доведено існування металічної фази в сполуці  $LaCoO_3$  при  $T > 550$  К.

5. Якісний аналіз, який виконано на прикладі сполуки  $YBaCo_2O_{5.5}$ , показав, що для співіснування станів з проміжним і високим спіном у іонів  $Co^{3+}$ , розміщених в зв'язаних координаційних пірамідальних і октаедричних комплексах елементарної комірки кристалу, необхідні додаткові викривлення тетрагонального типу.

6. Показано, що зміна ефективного заряду ядра центрального іону призводить до перерозподілу електронної густини й змінення орбітального стану системи.

7. Вперше показано, що в  $TiPO_4$  існує додатковий механізм спін-Пайерлсівського переходу, завдяки якому процес димеризації обумовлено не тільки магнітострикцією, але й орбітальною підсистемою, що призводить до збільшення температури переходу.

### Основні результати дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. Определение величины эффективного заряда ядра для свободных ионов переходных металлов по экспериментальным спектрам / **Р.Ю. Бабкин**, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич // Оптика и спектроскопия – 2009. – Т. 107, № 1 – С. 13–19.

2. Определение эффективного заряда ядра по данным ЭПР с помощью модифицированной теории кристаллического поля / **Р.Ю. Бабкин**, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, В. Ф. Мещеряков // Оптика и Спектроскопия – 2012. – Т. 112, № 2. – С. 206-210.

3. Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in  $\text{GdCoO}_3$ : experiment and theory/ Yu.S. Orlov, L.A. Solovyov, V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, A.A. Kuzubov, N.V. Kazak, V.N. Voronov, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina, N.S. Perov, K.V. Lamonova, **R.Yu. Babkin**, Yu.G. Pashkevich, A.G. Anshits, S.G. Ovchinnikov // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88, № 22. – P. 235105-1 – 235105-14.
4. Температурная эволюция спинового состояния иона  $\text{Co}^{3+}$  в кобальтатах  $\text{RCoO}_3$  ( $R = \text{La, Gd}$ ) / **Р.Ю. Бабкин**, К.В. Ламонова, С. М. Орел, С. Г. Овчинников, Ю.Г. Пашкевич // *Письма в ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 99. № 8. – С. 547 – 551.
5. Lattice and orbital fluctuations in  $\text{TiPO}_4$  / D. Wulferding, A. Moller, K.-Y. Choi, Yu.G. Pashkevich, **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, P. Lemmens, J.M. Law, R.K. Kremer, R. Glaum// *Physical Review B*. – 2013. – V. 88, № 20. – P. 205136-1 – 205136-10.
6. Intermediate-spin state of a  $3d$  ion in the octahedral environment and generalization of the Tanabe-Sugano diagrams / K.V. Lamonova, **R.Yu. Babkin**, E.S. Zhitlukhina, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov, Yu.G. Pashkevich // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13596-13604.
7. Anomalous behaviour of  $g$ -factor near the spin state transition points. Modified crystal field approach / **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, E.S. Zhitlukhina, S.M. Orel, Yu. G. Pashkevich // International Conference "Functional Materials" Partenit, October 1-6 2007: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine, 2007. – P. 517
8. Влияние давления на изменение  $g$ -фактора в молекулярных магнитных комплексах. Численный эксперимент / **Р.Ю. Бабкин**, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич // Международная конференция «Высокие давления – 2008. Фундаментальные и прикладные проблемы», г. Судак, 16 - 20 сентября 2008: тезисы докл. – Судак, Крым, Украина, 2008.
9. The effective nuclear charge determining by the ESR data using a semiempirical modified crystal field theory / **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, V. F. Mesheryakov // II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», Kharkiv, June 6-10 2011: books of abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2011.
10. Spin state adventures of divalent iron in a distorted tetrahedral coordination - a guide for iron based superconductors / K.V. Lamonova, **R.Yu. Babkin**, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich // International Conference "Functional Materials", Partenit, October 5-10 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine, 2011.
11. Coexistence of different spin states in rare-earth layered cobaltite  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, H. Luetkens // International Conference "Functional Materials", Partenit, October 5-10 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine, 2011.
12. Реализация промежуточного спинового состояния  $3d$ -иона в координационных комплексах различной симметрии. Техника спиновых диаграмм / К.В. Ламонова, **Р.Ю. Бабкин**, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич // 15-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Ростов-на-Дону, 7-12 сентября 2012: тезисы докл. – Ростов-на-Дону, россия, 2012.
13. Исследование магнитной подсистемы людовгита  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  / Е.С.Житлухина, **Р.Ю. Бабкин**, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, И.М. Фита, В.П. Гнездилов, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников // IV Международная конференция

«Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии», Киев, 24-27 декабря 2013: тезисы докл. – Киев, Украина, 2013.

14. The instability of the orbital states and the inversion of  $T_{2g}$  and  $E_g$  levels of  $3d^1$  metals in the octahedral complex / **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, P. Lemmens // International Conference "Functional Materials", Haspra, September 29 - October 5 2013: book of abstracts. – Haspra, Crimea, Ukraine, 2013.

15. Determination of the temperature dependence of the effective nuclear charge of  $Co^{3+}$  ions from the experimental data on the example of rare-earth cobaltites  $LnCoO_3$  ( $Ln=La,Gd$ ) / **R.Yu. Babkin**, K.V. Lamonova, S.M. Orel, Yu.G. Pashkevich, N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov // V Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics», Kiev, Desember 24-27, 2013: book of abstracts. – Kiev, Ukraine, 2013.

## АНОТАЦІЯ

**Бабкін Р. Ю. Фізичні властивості  $3d$ -іонів у комплексах різної симетрії: наближення ефективного заряду ядра. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут імені О. О. Галкіна, Національна академія наук України, Київ, 2015.

Дисертація присвячена дослідженню змін спінової і орбітальної підсистем іонів  $3d$ -металів в комплексах різної симетрії при зміні параметра «ефективний заряд ядра» і визначення цього параметра за експериментальними даними. Для розрахунків була застосована напівемпірична модифікована теорія кристалічного поля. Запропонована схема пошуку значень ефективних зарядів вільних іонів перехідних  $3d$ -металів на основі експериментальних спектрів оптичного поглинання та виконано розрахунок величин ефективних зарядів ядер та одноелектронних констант спин-орбітальної взаємодії вільних  $3d$ -іонів. Розроблені схеми визначення ефективного заряду ядра  $3d$ -іону, розташованого в кристалічній матриці довільної симетрії: у випадку крамерсових іонів – на основі даних ЕПР, у випадку некрамерсових іонів – на основі експериментальних температурних залежностей магнітної сприйнятливості. Запропоновані схеми побудови спінових діаграм та адіабатичних поверхонь дозволили дослідити еволюцію спінових станів іонів під впливом довільного викривлення оточення  $3d$ -іону та змінення величини ефективного заряду ядра. Обрана методологія розрахунків дала можливість адекватно інтерпретувати поведінку температурної залежності магнітної сприйнятливості іонів  $Co^{3+}$  в сполуках  $LaCoO_3$  і  $GdCoO_3$  та дослідити умови співіснування станів з різними спінами у іонів  $Co^{3+}$ , розміщених в зв'язаних координаційних комплексах елементарної комірки сполуки  $YBaCo_2O_{5.5}$ . Було досліджено вплив різноманітних викривлень комплексів та змінення величини ефективного заряду ядра на орбітальну підсистему в цих сполуках. Вперше показано, що в  $TiPO_4$  існує додатковий механізм спин-Пайерлсівського переходу, завдяки якому процес димеризації обумовлено не тільки магнітострикцією, але й орбітальною підсистемою.

**Ключові слова:** ефективний заряд ядра,  $3d$  іон, спіновий стан, орбітальний стан, модифікована теорія кристалічного поля (МТКП), енергетична діаграма, спінова діаграма, спектр ЕПР, магнітна сприйнятливність.

### ABSTRACT

**Babkin R. Yu. Physical properties of  $3d$ -ions in complexes with a different symmetry: an effective nuclear charge approximation. - Manuscript.**

Thesis for a competition of candidate science degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 – solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O. O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2015.

This research focuses on changes in spin and orbital subsystems of  $3d$ -metal ions in complexes with a different symmetry under the “effective nuclear charge” changing and the definition of the parameter from the experimental data. The Modified Crystal Field Theory (MCFT) was used as a calculation method. The definition of values of effective nuclear charges of free  $3d$ -ions on the basis of experimental optical absorption spectra scheme was proposed. Values of effective nuclear charges and single-electron constants of a spin-orbit interaction were determined for all free  $3d$ -ions. The determination of the effective nuclear charge of  $3d$ -ion located in the crystal matrix of arbitrary symmetry schemes were proposed: for Kramers  $3d$ -ions - based on EPR data, for non-Kramers  $3d$ -ions - based on the experimental temperature dependences of magnetic susceptibility. Proposed spin diagrams and adiabatic surfaces construction schemes allowed to examine the evolution of the spin states of ions under the influence of arbitrary distortions of the metal ion environment and changes of the effective nuclear charge. The chosen methodology of calculation made it possible to adequately interpret the behavior of the temperature dependences of the  $\text{Co}^{3+}$  ions magnetic susceptibility in compounds  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{GdCoO}_3$ , and explore the conditions of coexistence of states with different spins of  $\text{Co}^{3+}$  ions, located in linked complexes of the unit cell of the  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  compound. The influence of various distortions complexes and changes of the effective nuclear charge on the orbital subsystem in these compounds was investigated. The existence of an additional mechanism of a spin-Peierls transition in  $\text{TiPO}_4$  compound through which the dimerization process depends not only on magnetostriction, but on the orbital subsystem was established for the first time.

**Keywords:** effective nuclear charge,  $3d$ -ion, spin state, orbital state, modified crystal field theory (MCFT), energy diagram, spin diagram, EPR spectra, magnetic susceptibility.

### АННОТАЦИЯ

**Бабкин Р. Ю. Физические свойства  $3d$ -ионов в комплексах различной симметрии: приближение эффективного заряда ядра. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина, Национальная академия наук Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена исследованию изменений спиновой и орбитальной подсистем ионов  $3d$ -металлов в комплексах различной симметрии при изменении

параметра «эффективный заряд ядра» и определение этого параметра по экспериментальным данным. Для расчетов была применена полуэмпирическая модифицированная теория кристаллического поля.

В работе предложена схема поиска значений эффективных зарядов свободных ионов переходных  $3d$ -металлов на основе экспериментальных спектров оптического поглощения и выполнен расчет величин эффективных зарядов ядер и одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия свободных  $3d$ -ионов.

В рамках МТКП разработаны схемы определения эффективного заряда ядра  $3d$ -иона, помещенного в кристаллическую матрицу произвольной симметрии: в случае крамерсовых ионов - на основе данных ЭПР, в случае некрамерсовых ионов - на основе экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

Предложены схемы построения спиновых диаграмм и адиабатических поверхностей, позволяющие исследовать эволюцию спиновых состояний  $3d$ -ионов под влиянием произвольного искажения окружения и изменения величины эффективного заряда ядра.

Выбранная методология расчетов позволила объяснить сценарии температурного поведения спиновых подсистем ионов  $\text{Co}^{3+}$  в перовскитоподобных кобальтатах  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Gd}$ ). В  $\text{LaCoO}_3$  показано, что переход имеет «затяжной» характер, а в  $\text{GdCoO}_3$  реализуется резкое изменение основного спинового состояния  $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$  в узкой температурной области. В обоих случаях вклад состояний, которые соответствуют спину  $S = 1$ , является незначительным. Доказано существование металлической фазы в соединении  $\text{LaCoO}_3$  при  $T > 550$  К.

Исследованы условия сосуществования состояний с различными спинами у ионов  $\text{Co}^{3+}$ , расположенных в связанных координационных комплексах элементарной ячейки соединения  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  и показано, что для сосуществования состояний с промежуточным и высоким спином у ионов  $\text{Co}^{3+}$ , помещенных в связанные координационные октаэдрические и пирамидальные комплексы элементарной ячейки кристалла, необходимы дополнительные искажения тетрагонального типа.

Было исследовано влияние различных искажений комплексов и изменение величины эффективного заряда ядра на орбитальную подсистему в этих соединениях.

Впервые показано, что в  $\text{TiPO}_4$  существует дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, благодаря которому процесс димеризации обусловлен не только магнитострикцией, но и орбитальной подсистемой, что также является причиной повышения температуры перехода.

**Ключевые слова:** эффективный заряд ядра,  $3d$ -ион, спиновое состояние, орбитальное состояние, модифицированная теория кристаллического поля (МТКП), энергетическая диаграмма, спиновая диаграмма, спектр ЭПР, магнитная восприимчивость.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0,9. Тир. 100 прим. Зам. №38.  
Підписано до друку 19.08.2015 р. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Куркова О.П.  
61022, м. Харків, вул. Культури, 3. Тел. (095)-25-15-009.  
Свідоцтво про державну реєстрацію ААБ №927631 від 27.12.2011 р.