

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

ЛАМОНОВА Карина Валентинівна



УДК 538.915

**СПИНОВІ ТА ОРБІТАЛЬНІ СТАНИ ПАРАМАГНІТНИХ ІОНІВ
В ДЕФОРМОВАНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ КОМПЛЕКСАХ:
МОДИФІКОВАНА ТЕОРІЯ КРИСТАЛІЧНОГО ПОЛЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович,
Донецький фізико-технічний інститут
ім. О. О. Галкіна НАН України, м. Київ,
завідувач відділу теорії динамічних властивостей
складних систем

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Малюкін Юрій Вікторович
Інститут сцинтиляційних матеріалів
НТК «Інститут монокристалів»
НАН України, м. Харків,
заступник директора з наукової роботи

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Тарапов Сергій Іванович,
Інститут радіофізики та електроніки
ім. О. Я. Усикова НАН України, м. Харків,
завідувач відділу радіоспектроскопії

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Зубов Едуард Євгенович,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, м. Київ,
головний науковий співробітник

Захист відбудеться «27» жовтня 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 «25» вересня 2015 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О. І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розрахунки електронних спектрів окремих хімічних елементів, молекул, кристалічних і молекулярних сполук є важливою складовою частиною сучасної фізики твердого тіла. Зокрема, П. А. М. Дірак, бачив вирішення проблеми в розробці «... наближених практичних методів, які можуть пояснити головні особливості складних атомних систем без залучення занадто складних розрахунків». Першими вдалими спробами реалізації програми, сформульованої П. А. М. Діраком, були теорія кристалічного поля (ТКП) для розрахунків координаційних систем, розроблена Г. Бете та Дж. Ван Флеком в 1929–1931 рр., а також методика розрахунку молекулярних π -електронних систем, розвинена Е. Хюккелем у 1931 р. й названа на честь автора. Ці методики стали лише першим кроком на довгому шляху розвитку розрахункових методів квантової фізики та хімії.

В даний час квантові хімія і фізика оперують значним набором напівемпіричних й неемпіричних (або *ab-initio*) методів розв'язання таких задач. Кожен з них має свою область застосування та адаптований для вирішення певного кола завдань. Прикладом *ab-initio* методів є метод самоузгодженого поля або метод Хартрі-Фока. Метод самоузгодженого поля допускає кілька наближень відповідно до характеру задачі багатьох тіл: наближення Борна-Оппенгеймера, повне нехтування релятивістськими ефектами, а також ефектами електронної кореляції. Методи, що удосконалюють процедуру Хартрі-Фока, дозволяють отримувати точніші результати, оскільки враховують і електронну кореляцію, і релятивістські ефекти, і коливання ядерної підсистеми. Проте часто, незважаючи на вигреш в точності, використання *ab-initio* методів для розрахунків електронних спектрів не виправдано через великий обсяг обчислень. В ряді випадків має сенс використовувати напівемпіричні методи, які дозволяють отримати якісний, а при адекватному виборі параметрів задачі, й задовільний кількісний опис електронного спектру. Оскільки напівемпіричні методи мають ряд недоліків й обмежень, то при їх використанні необхідно мати чітке розуміння їхніх можливостей та кола завдань, для вирішення яких вони призначені. Очевидно, що напівемпіричні і *ab-initio* підходи та методи розв'язання електронної задачі не є взаємовиключними, і найбільш раціональний шлях подальшого розвитку цієї галузі полягає в їх комбінації та пошуку "золотої середини".

В дисертаційній роботі для розв'язання задачі про структуру електронних рівнів іонів перехідних й рідкісноземельних металів, розташованих в комплексах різної хімічної природи та симетрії, пропонується нова розрахункова методика, що отримала назву модифікованої теорії кристалічного поля (МТКП). Методика базується на традиційній теорії кристалічного поля, однак має ряд істотних відмінностей. Перш за все, аналогічно класичній ТКП, кристалічний потенціал утворюється точковими зарядами електронів і ядер, оточуючих парамагнітний іон. Всі розрахунки виконуються в рамках одноконфігураційного наближення, а набір базисних функцій для даної електронної конфігурації включає відповідне число ортонормованих антисиметричних багатоелектронних функцій, які залежать від координат й зарядів лігандів параметрично. Це дозволяє вільно варіювати як розташування лігандів, так і величину їх зарядів. Багатоелектронні функції, в свою чергу, складаються з одноелектронних водньоподібних функцій з ефективним зарядом ядра Z_{eff} в якості невідомо-

мої змінної величини. Остання обставина принципово відрізняє МТКП від традиційної теорії кристалічного поля, в рамках якої параметр Z_{eff} є сталою величиною, визначеною для вільного іона. В рамках цього обмеження виникає помилка, подолати яку різні автори намагаються шляхом введення додаткових множників і поправок. В МТКП параметр Z_{eff} визначається як різниця між величиною ефективного заряду ядра вільного іону та величиною екранування, яке обумовлено впливом кристалічного поля. Оскільки остання залежить від електронної конфігурації парамагнітного іону та структури координаційної комплексу, величина Z_{eff} є невідомою й має визначатися за допомогою незалежних розрахунків або додаткових експериментальних даних. В представленій дисертаційній роботі запропоновано декілька способів отримання Z_{eff} в кристалічному полі за даними ЕПР й температурними залежностями намагніченості сполуки.

Відзначимо ще один принциповий аспект проблеми, пов'язаний з параметром Z_{eff} . Традиційна ТКП використовується для опису сполук з іонним зв'язком, тоді як розрахунки електронних спектрів координаційних комплексів з полярним ковалентним зв'язком унеможливлені. Проте МТКП є пристосованою й до сполук з полярним ковалентним зв'язком, оскільки існує можливість для варіювання Z_{eff} . В фізичному плані таке варіювання можна інтерпретувати як непряме урахування міри ковалентності хімічного зв'язку, що принципово розширює діапазон використання даної методики на такі сполуки як розбавлені магнітні напівпровідники, координаційні полімери, молекулярні магнетики, органічні ізолятори, які доповані магнітними іонами, фотохромні матеріали та ін.

Зауважимо, що при використанні МТКП враховується спін-орбітальна взаємодія, яка також залежить від Z_{eff} , що дозволяє параметризувати задачу за допомогою тільки одного варіаційного параметру Z_{eff} . Урахування спін-орбітальних ефектів дає можливість вивчати умови реалізації спінових станів й переходи між ними в парамагнітних іонах. Для зручної візуалізації спінових перетворень в роботі запропоновано техніку побудови спінових діаграм, яка спільно з можливістю варіювання параметрів координаційного комплексу дозволяє досліджувати флуктуації спінового стану парамагнітного іону, індуковані температурою або тиском.

Ще одна опція, яка відрізняє МТКП від традиційної ТКП, – можливість аналізування складу багатеелектронних власних функцій, які визначають власні значення енергії. Візуалізація розподілу електронної густини дозволяє вивчати орбітальні стани будь-якого енергетичного рівня парамагнітного іона та передбачати характер магнітного впорядкування в сполуці.

Нарешті додамо, що в рамках МТКП існує можливість враховувати взаємодію парамагнітних іонів із зовнішнім магнітним полем, що дозволяє успішно інтерпретувати спектри ЕПР.

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, а саме:

- «Динамічні й статичні властивості складних низьковимірних систем у зовнішніх полях» (№ державної реєстрації 0103U005969, термін виконання 2003 – 2006 рр.);

- «Транспортні та магнітні властивості мезоскопічних гетероструктур», (№ державної реєстрації 0106U006935, термін виконання 2006 – 2009 рр.);
- «Електроні та магнітні властивості нано- й мезоскопічних складних систем» (№ державної реєстрації 0109U004917, термін виконання 2009 – 2014 рр.);
- «Дослідження механізмів змінення спінового та електронного станів магнітних іонів та їх впливу на формування властивостей функціональних матеріалів й структур» (№ державної реєстрації 0107U002079, термін виконання 2007 – 2011 рр.);
- Спільний конкурс НАН України–РФФД «Нові концепції у фізиці низьковимірних магнетиків» (№ державної реєстрації 0108U006256, термін виконання 2008 – 2009 рр.);
- Спільний конкурс ДФФД–БРФФД «Спін-граткова взаємодія в мультифероїках з геометрично-фрустрованими магнітними зв'язками» (№ державної реєстрації 0109U006363, термін виконання 2009 – 2010 рр.);
- Спільний конкурс НАН України–РФФД «Співіснування надпровідності й магнетизму в шаруватих ВТСП сполуках на основі заліза» (№ державної реєстрації 0110U004476, термін виконання 2010 – 2011 рр.);
- Спільний конкурс НАН України–РФФД «Дослідження спінових переходів в сильно корельованих електронних системах сполук перехідних металів» (№ державної реєстрації 0112U002944, термін виконання 2012 – 2013 рр.);
- Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурованих систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (№ державної реєстрації 0110U005704, термін виконання 2010 – 2014 рр.).

Метою дисертаційної роботи є розробка й застосування нового напівемпіричного підходу до розрахунків спектрів парамагнітних іонів у довільно викривлених координаційних комплексах, в рамках якого враховується спін-орбітальна взаємодія та існує можливість досліджувати спінові, орбітальні та магнітні стани парамагнітних іонів. Досягнення поставленої мети передбачає виконання наступних *задач*:

- розробити новий напівемпіричний підхід до розрахунків рівнів енергії парамагнітних іонів у довільно викривлених координаційних комплексах з урахуванням спін-орбітальної взаємодії та взаємодії з магнітним полем;
- адаптувати МТКП до розрахунків рівнів енергії $4f$ -іонів;
- розробити способи визначення ефективного заряду ядра вільних іонів та іонів, розташованих в кристалічній матриці;
- розробити методику дослідження еволюції спінових станів парамагнітних іонів в координаційних комплексах довільної симетрії;
- застосувати МТКП при дослідженні змін орбітальних станів парамагнітних іонів в координаційних комплексах довільної симетрії;
- вивчити можливість дослідження локальної «одноіонної» анізотропії парамагнітного іона використовуючи МТКП;
- за допомогою МТКП дослідити форму адіабатичного потенціалу домішкового іону й визначити величини викривлень координаційної комплексу при інтерпретації експериментальних спектрів ЕПР.

Об'єкти дослідження – перетворення спінових, орбітальних та магнітних станів парамагнітних іонів, розташованих в довільно викривлених координаційних комплексах, під впливом зовнішніх факторів.

Предмет дослідження – парамагнітні іони, розташовані в координаційних комплексах довільної симетрії.

Методи дослідження. Робота ґрунтується на сучасних й добре апробованих теоретичних методах дослідження – квантово-механічній теорії будови атому, теорії груп, теорії симетрії кристалів, статистичній фізиці. Також в роботі використовуються результати експериментальних методів, а саме, електронного парамагнітного резонансу, магнітних вимірювань, рентгеноструктурного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Новизна дисертаційної роботи полягає в тому, що автором розроблено новий напівемпіричний метод для розв'язання багаточасткових задач – модифікованої теорії кристалічного поля, та показано можливості методу при дослідженні спінової, орбітальної та магнітної підсистем парамагнітних іонів, розташованих в довільно викривлених координаційних комплексах.

Більшість результатів, що містяться в роботі, є оригінальними й новими. Основні з них наведено нижче.

- Запропоновано новий напівемпіричний метод розрахунку електронних рівнів енергії парамагнітних іонів, розташованих в координаційному комплексі довільної симетрії, – модифікована теорія кристалічного поля (МТКП), в основі якого лежить нова параметризація задачі за допомогою Z_{eff} – ефективного заряду ядра парамагнітного іона в кристалі.
- Знайдено способи визначення величини ефективного заряду ядра парамагнітного іону в кристалічній матриці: для крамерсових іонів – за спектрами ЕПР, для некрамерсових іонів – за даними вимірів магнітної сприйнятливості.
- Вперше запропоновано методику дослідження спінових станів парамагнітних іонів в довільно деформованих координаційних комплексах за допомогою діаграм спінових станів (спінових діаграм).
- Показано, що модифікована теорія кристалічного поля при інтерпретації спектрів ЕПР дозволяє досліджувати рельєф адіабатичного потенціалу примесного іона і відновлювати викривлення координаційної комплексу.
- Показано, що модифікована теорія кристалічного поля дозволяє розраховувати тензори g -факторів й відновлювати локальну анізотропію парамагнітних іонів, що обумовлена кристалічним полем.
- Показано, що варіювання ефективного заряду ядра парамагнітного іону призводить до перебудови орбітальної підсистеми, що, в окремих випадках, обумовлює змінення магнітного впорядкування або фазові перетворення.

Практичне значення отриманих результатів. Модифікована теорія кристалічного поля може слугувати теоретичним підґрунтям для дослідників в області матеріалознавства, координаційної хімії, для спеціалістів з ЕПР, оптичної, люмінесцентної спектроскопії та ін. За допомогою МТКП можна досліджувати розбавлені магні-

тні напівпровідники, координаційні полімери, молекулярні магнетики, органічні ізолятори, які доповані магнітними іонами, фотохромні матеріали тощо. Методику спінових діаграм можна використовувати для аналізування спінових станів парамагнітних іонів та керування ними за допомогою тиску (в тому числі хімічного), температури, світла, зовнішніх магнітних й електричних полів. Результати дисертаційної роботи представляють інтерес для створення комбінованих середовищ з наперед заданими властивостями, які є основою функціональних блоків у пристроях молекулярної електроніки. Результати роботи будуть корисними для спеціалістів в області електронного парамагнітного резонансу для більш змістовної та інформативної інтерпретації спектрів ЕПР, у порівнянні з традиційною методикою.

Особистий внесок здобувача. Запропонована дисертаційна робота є самостійним дослідженням, в якому розроблено, обґрунтовано й протестовано на різних фізичних моделях нову розрахункову напівемпіричну теорію, що отримала назву, модифікованої теорії кристалічного поля. На протязі всього періоду роботи над дисертацією відбувалася тісна співпраця з науковим консультантом проф. Ю. Г. Пашкевичем, д. ф.-м. н. С. М. Орлом, аспірантами дисертанта О. С. Житлухіною та Р. Ю. Бабкіним, пр. інж. О. В. Горностаєвою.

Всі результати, що виносяться на захист, належать авторові. Особистий внесок дисертанта полягає в обранні напрямку дослідження, формулюванні й постановці задач, обранні й розробці методів розв'язання, виконанні теоретичних розрахунків, обробці та інтерпретації результатів комп'ютерних розрахунків, порівнянні теоретичних даних з існуючими експериментальними кривими, написанні статей й доповідей. Конкретний внесок автора в основні роботи полягає в наступному. Автор приймала участь в розробці та тестуванні модифікованої теорії кристалічного поля [2, 3]; запропоновано новий спосіб дослідження спінових станів парамагнітних іонів за допомогою діаграм спінових станів (спінових діаграм) [11, 13]; запропоновано схему визначення ефективних зарядів ядер вільних іонів на основі спектрів оптичного поглинання й схему визначення ефективного заряду ядра парамагнітного іона в кристалічному полі [6, 16]; запропоновано схему інтерпретації спектрів ЕПР на основі використання модифікованої теорії кристалічного поля [7, 9, 20, 21]; за допомогою модифікованої теорії кристалічного поля досліджено локальну симетрію іону Се в CeFeAsO [17]; проаналізовано симетрію магнітних структур, локальну анізотропію магнітних іонів, їх орбітальні та спінові стани [1, 5, 8, 10]; в сполуках $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$) [16, 19] вивчено механізм спінових перетворень, індукованих температурою; проаналізовано локальну анізотропію іонів кобальту та заліза в монокристалі людвігіту Co_2FeVO_5 [12]; запропоновано оригінальний підхід до розв'язання задачі про механізм спін-Пайерлсівського переходу в одновимірному магнетіку TiPO_4 [18]; запропоновано механізм змінення магнітного впорядкування [4, 14].

Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати дисертаційної роботи та окремі її положення доповідались і обговорювались на наступних міжнародних конференціях:

- International Conference "Functional Materials", Україна, АР Крим, Партеніт (2005, 2007, 2009, 2011, 2013);

- Moscow International Symposium on Magnetism, Росія, Москва (2005, 2008, 2011, 2014);
- XX міжнародна школа-семінар НМММ, Росія, Москва (2002, 2006);
- 75th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, Germany, Dresden (2011);
- Міжнародна конференція НАНСИС, Україна, Київ (2007, 2013);
- Міжнародна конференція «Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты», Україна, Судак (2008, 2010, 2012);
- 15-й міжнародний симпозіум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Росія, Ростов-на-Дону (2001, 2012);
- 15-й міжнародний симпозіум «Упорядочение в минералах и сплавах», Росія, Ростов-на-Дону (2012);
- First International Symposium “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications”, Ukraine, Kharkiv (2008);
- Entanglement in Spin&Orbital Systems, Poland, Cracow (2008);
- Condensed Matter: Theory & Applications, Ukraine, Kharkiv (2006);
- Europhysics Conference, Німеччина, Дрезден (2006);
- IV з'їзд Українського біофізичного товариства, Україна, Донецьк (2006);
- NATO Advance Research Workshop “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials: Recent Advances towards New Technologies”, Ukraine, Sudak (2003);
- International Conference on Magnetism, Italy, Roma (2003).

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

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладено в 53 друкованих роботах, які включають 21 статтю в провідних вітчизняних та іноземних журналах й 32 публікації тез доповідей в матеріалах міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, трьох додатків та списку цитованої літератури. Робота викладена на 264 сторінках, містить 98 рисунків та 19 таблиць. Бібліографічний список включає 258 літературних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета та завдання роботи, визначені наукова новизна й практичне значення отриманих результатів. охарактеризовано методи дослідження, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію отриманих результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** «Модифікована теорія кристалічного поля (МТКП) та її використання» обґрунтовано теоретичні засади нового напівемпіричного методу розрахунку електронних рівнів енергії парамагнітних іонів, розташованих в координаційному комплексі довільної симетрії. Основні результати розділу опубліковано в роботах [2, 3, 6, 11, 13,16].

Запропонований метод базується на традиційній теорії кристалічного поля, тому отримав назву – модифікованої теорії кристалічного поля (МТКП). В основі методу лежить концепція ефективного заряду ядра як залишкового, екранованого заряду ядра $Z_{eff} = Z - \sigma$ (σ – константа екранування), який «відчувається» даними електроном через шар інших електронів. Ідея зародилася в рамках рентгенівської спектроскопії і була чітко сформульована Ридбергом у 1914 році. Надалі було запропоновано ряд експериментальних й обчислювальних схем для визначення Z_{eff} , кожна з яких має свою область застосування та адаптована для вирішення певного кола завдань. Однак, як зауважили С. С. Бацанов та Р. А. Звягіна, автори монографії «Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов» (1966), що активно досліджували проблему ефективних зарядів ядер для вільних іонів d - і f -елементів, «... оскільки в різних атомних властивостях різні електрони атома відіграють різну роль, числа екранування неминуче будуть дещо відрізнятися в залежності від способів їх визначення. Тому створити точну систему середніх ефективних параметрів, придатну для обчислення будь-яких фізичних характеристик атомів, неможливо ... ». Проте, враховуючи важливість ефективного заряду ядра для подальших досліджень, в п. 1.1 дисертаційної роботи виконано розрахунки величин \bar{Z}_{eff} для вільних іонів перехідних $3d$ -елементів за відомими експериментальними спектрами оптичного поглинання.

Для розрахунків спектрів вільних $3d$ -іонів розв'язувалося рівняння Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (1)$$

де $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left(\hat{p}_i^2 / 2m - Ze^2 / |\vec{r}_i| + \sum_{i \neq k} e^2 / |\vec{r}_{ik}| \right)$ – кінетична й потенціальна енергія внутрішніх електронів в полі ядра з зарядом Z , $\hat{H}_2 = \sum_{j=1}^{n'} \left(\hat{p}_j^2 / 2m - Ze^2 / |\vec{r}_j| + \sum_{j \neq l} e^2 / |\vec{r}_{jl}| \right)$ – кінетична й потенціальна енергія зовнішніх валентних електронів в полі ядра з зарядом Z , $\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n'} e^2 / |\vec{r}_{ij}|$ – оператор взаємодії зовнішніх і внутрішніх електронів. Тут m та e – маса й заряд електрону, $|\vec{r}_i|$ – відстань від i -го електрону до ядра іону, $|\vec{r}_{ij}|$ – відстань між взаємодіючими електронами.

Вочевидь, що задача на власні значення з багатоелектронним гамільтоніаном (1), який містить координати електронів як заповнених внутрішніх, так і незаповнену зовнішню оболонку іона, а також враховує взаємодію між ними, не може бути розв'язана без додаткових спрощень, які дозволили б розділити змінні. Тому, поперше, було використано той факт, що і орбітальний, і спіновий моменти заповнених оболонок іону дорівнюють нулю і, отже, їх стани описуються однією власною функцією і мають одне власне значення. Ця обставина дозволила представити електронну енергію заповнених оболонок як адитивний доданок, що входить в енергію всіх станів системи і прийняти її за початок відліку енергії. По-друге, розглядалися тільки ті електронні конфігурації, які складаються з еквівалентних електронів n' , тобто незаповнені оболонки $nl^{n'}$. По-третє, повна хвильова функція Ψ була предста-

влена у вигляді добутку власної функції $\Psi^{(1)}$ оператора \hat{H}_1 на хвильову функцію електронів незаповненої оболонки $\Psi^{(2)}$: $\Psi = \Psi^{(1)} \cdot \Psi^{(2)}$. В цьому випадку повну енергію системи можна представити у вигляді двох доданків, перший з яких є енергією заповнених електронних оболонок, яка вважається точкою початку відліку, другий – є сумою енергій електронів зовнішньої оболонки, а також енергії взаємодії електронів внутрішніх і зовнішніх оболонок між собою:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_{12} | \Psi^{(1)} \rangle + \hat{H}_2 | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2)$$

По-четверте, електростатичне поле, що створюється електронами заповнених оболонок і зарядом ядра, наближено вважається кулонівським з точковим зарядом, рівним Z_{eff} . Таким чином, можливим є наближення:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_{12} | \Psi^{(1)} \rangle - \sum_{j=1}^{n'} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \approx - \sum_{j=1}^{n'} \frac{Z_{eff} e^2}{|\vec{r}_j|}.$$

Власне останнє співвідношення і дозволило розділити змінні, тобто виключивши з розгляду власну функцію $\Psi^{(1)}$, розв'язати рівняння щодо багаточасткової хвильової функції $\Psi^{(2)}$, яка є власною функцією гамільтоніану:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}_{EE}. \quad (3)$$

В формулі (3) \hat{H}_0 представляє собою оператор кінетичної та потенціальної енергії не взаємодіючих електронів зовнішньої оболонки, \hat{V}_{EE} – енергія взаємодії електронів зовнішньо незаповненої оболонки між собою (електрон-електронна взаємодія).

Для розв'язання рівняння з гамільтоніаном (3) функцію $\Psi^{(2)}$ було розкладено в ряд за власними функціями Φ_k оператора \hat{H}_0 , тобто $\Psi^{(2)} = \sum_k c_k \Phi_k$. Функції Φ_k є детермінантними хвильовими функціями, що складаються з водньоподібних функцій, в яких $Z \rightarrow Z_{eff}$. В загальному випадку, Φ_k можуть містити будь-які одноелектронні функції, окрім тих, що належать до внутрішніх заповнених оболонок.

Ще одна взаємодія, яка враховувалася при розв'язанні задачі, це релятивістська спін-орбітальна взаємодія між електронами незаповненої оболонки:

$$\hat{V}_{SO} = \sum_{j=1}^{n'} a(r_j) (\vec{l}_j, \vec{s}_j). \quad (4)$$

Коефіцієнт у рівнянні (4) представляє собою одноелектронну константу спін-орбітальної взаємодії, але для спрощення розрахунків зазвичай використовують константу, яка характеризує розщеплення рівнів атома, обумовлене спін-орбітальною взаємодією й включає в себе радіальні функції електронів R_{n,l_i} :

$$\xi_{n,l_i} = \int a(r) R_{n,l_i}^2(r) r^2 dr, \quad (5)$$

Зокрема, найкращого збігу між експериментальними й розрахованими значеннями констант ξ_{3d} й найнижчими рівнями енергії вільних $3d$ -іонів в рамках однокон-

фігураційного наближення можна досягти при використанні константи спин-орбітальної взаємодії для $3d$ -іонів в формі:

$$\xi_{3d} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^{2-\beta} Z_{eff}^2}{n_*^3 l(l+1)(l+1/2)}, \quad (6)$$

де $\alpha = e^2/\hbar c$ – стала тонкої структури, $n_* = 3$ – для $3d$ -іонів, Z_{eff} – значення ефективних зарядів ядер. l – орбітальний момент електрона, $Z^{-\beta}$ – поправка, пов'язана зі зневагою іншими релятивістськими взаємодіями. Зауважимо, що урахування всієї сукупності релятивістських поправок (спін-спінова взаємодія, «свій» спин – «чужа» орбіта, орбіта – орбіта), дозволяє досягти найбільш точного результату, але цей шлях є громіздким й таким, що вимагає великої кількості обчислень. Введення поправки в (6) суттєво зменшує об'єм розрахунків при задовільному збігу експериментальних й обчислених значень енергій. В результаті введених обмежень задачу визначення електронного спектра іона зведено до розв'язання задачі на власні значення з гамільтоніаном:

$$\hat{H}'' = \hat{H}' + \hat{V}_{SO} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO}. \quad (7)$$

Користуючись спектрами оптичного поглинання в роботі розраховано значення ефективних зарядів ядер \bar{Z}_{eff} , одноелектронних констант спин-орбітальної взаємодії ξ_{3d} , а також параметра β для $3d$ -іонів.

В п. 1.2 розглянуто багатоелектронний атом, розташований в кристалічному полі. Для розрахунку розщеплення рівнів енергії атома кристалічним полем до збуджуючого потенціалу вільного атому (9) додається потенціал взаємодії з кристалічним полем, що має вигляд:

$$\hat{V}_{CF} = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n'} \frac{eq_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \quad (8)$$

в якому \vec{R}_k – радіус-вектор ліганду з зарядом q_k .

Використовуючи повний ортонормований набір антисиметричних функцій атомного гамільтоніану $\Psi(SLJM_J)$ для заданої електронної конфігурації $nl^{n'}$, чисельно отримано власні значення $V_{\mu\nu} = \langle \Psi(SLJM_J) | \hat{V} | \Psi(S'L'J'M'_J) \rangle$ ($\mu, \nu = 1, \dots, C_{(2l+1)(2s+1)}^{n'}$) збуджуючого оператора $\hat{V} = \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO} + \hat{V}_{CF}$. Функції $\Psi(SLJM_J)$ називаються функціями термів й представляються у вигляді лінійних комбінацій багато-електронних детермінантних функцій $\Phi(1, 2, \dots, n')$ (цифрами позначено одноелектронні функції $\psi_i(nl m_l m_s)$ для кожного електрона). В якості $\psi_i(nl m_l m_s)$ використовуються воднеподібні функції з параметром $a = Z_{eff}/na_0$.

Вважаючи, що координаційний комплекс є нерухомим й має стале число лігандів з фіксованими зарядами, то власні значення залежать від геометричних параметрів координаційного комплексу $\{R_k\}$, зарядів лігандів $\{q_k\}$, а також від величини Z_{eff} . Проте, на відміну від традиційної ТКП, яка оперує величиною ефективного заряду ядра вільного іону Z_{eff}^{FI} , МТКП використовує ефективний заряд ядра іону, роз-

ташованого в кристалічному полі $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff}^{FI} - \sigma^{CF}$ (σ^{CF} – величина додаткового екранування, обумовленого кристалічним полем). Оскільки Z_{eff}^{CF} залежить від природи, розташування й числа лігандів в координаційному комплексі, тому Z_{eff}^{CF} є величиною змінною й має бути зменшеною принаймні на 10%÷15% для двовалентних й 15%÷20% для тривалентних іонів. Зниження Z_{eff}^{CF} можна частково інтерпретувати як відхилення від наближення іонного зв'язку в бік полярного ковалентного зв'язку й вважати як спосіб неявного врахування впливу лігандного оточення на стан іона-комплексоутворювача. Зауважимо, що й константа спин-орбітальної взаємодії ξ_{nl} також залежить від Z_{eff} (див. (6)), що в решті-решт дозволяє по-новому параметризувати задачу, маючи тільки один варіаційний параметр.

В роботі запропоновано спосіб дослідження енергетичних рівнів парамагнітних іонів, розташованих в координаційних комплексах довільної симетрії, за допомогою енергетичних діаграм $\Delta E = f(Z_{eff})$. Енергетичні діаграми є більш зручним аналогом добре відомих діаграм Танабе-Сугано й розраховуються для кожного іону індивідуально. Геометричні параметри координаційного комплексу та заряди лігандів вважаються заданими й використовуються як параметри задачі, що суттєво полегшує інтерпретацію результатів.

Вперше запропоновано методику дослідження спінових станів парамагнітних іонів в довільно деформованих координаційних комплексах за допомогою діаграм спінових станів (спінових діаграм). Спінові діаграми представляють собою поверхню середнього квадрата повного спіну парамагнітного іона в просторі викривлень координаційного комплексу та значень ефективного заряду ядра й дозволяють узагальнити діаграми Танабе-Сугано. В основі схеми дослідження спінових станів лежить симетрійний аналіз викривлень координаційної комплексу та МТКП в якості розрахункового методу. Ключовим моментом даного підходу є побудова спінових діаграм, за допомогою яких можна моделювати вплив викривлень координаційного комплексу на спіновий стан $3d$ -іону й прогнозувати еволюцію спінової підсистеми.

Як приклад, на рис. 1 наведено спінову діаграму, побудовану для $3d^6$ -іону в октаедричному комплексі $[MO_6]$. Октаедр викривлено таким чином, що зсуви лігандів описуються нормальною координатою Q_3 . Нагадаємо, що $3d^6$ -іон має 16 термів, які відповідають 210 станам й трьом значенням повного моменту спіну: $S = 0$ (низькоспіновий стан (LS), блакитний колір), $S = 1$ (стан з проміжним спіном (IS), бірюзовий колір) й $S = 2$ (високоспіновий стан (HS), червоний колір)).

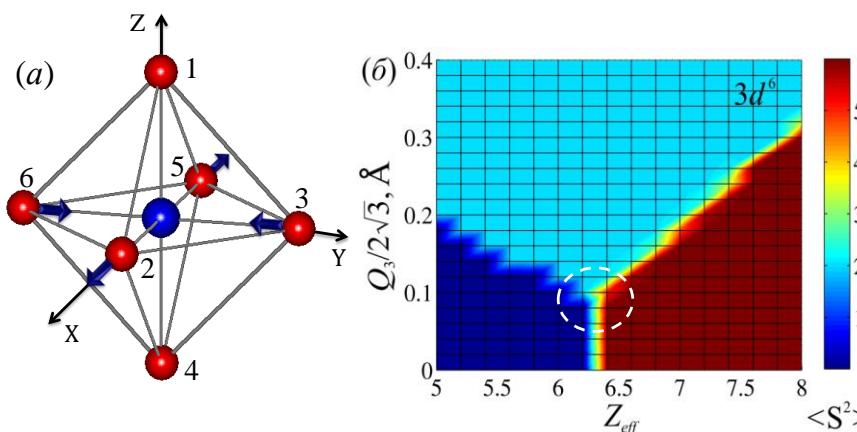


Рис. 1. (а) Зсуви лігандів, що відповідають нормальній координаті Q_3 -типу. (б) Спінова діаграма $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$.

Кольорова шкала відбиває величину $0 \leq \langle S^2 \rangle \leq 6$. Одноелектронна константа спінової взаємодії задається формулою (6). На рис. 1б видно, що спінова діаграма демонструє області однорідних (LS, IS й HS) та «змішаних» спінових станів – HS:IS, HS:LS, IS:LS^{*}. Крім того, існує область, поблизу якої всі три спінових стани мають приблизно однакову вагу – LS:IS:HS (біле пунктирне коло). Подібні області, що названі нами «потрійними точками», часто зустрічаються на спінових діаграмах $3d$ -іонів. Умови появи «змішаних» областей та «потрійних точок» визначаються типом викривлень координаційного комплексу та електронною конфігурацією парамагнітного іона. Поблизу «змішаних» областей електронна підсистема $3d$ -іону стає дуже чутливою до будь-яких, найслабкіших викривлень комплексу.

Ще однією корисною опцією в арсеналі МТКП є можливість дослідити вплив зовнішнього магнітного поля на розщеплення рівнів енергії парамагнітного іону. В цьому випадку збуджуючий потенціал має вигляд:

$$V = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n'} \xi(r_i) (\vec{l}_i, \vec{s}_i) + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n'} \frac{eq_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \mu_B \sum_{i=1}^{n'} (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i, \vec{H}). \quad (9)$$

Тут до розглянутих взаємодій (електрон-електронної, спінової та взаємодії з кристалічним полем) додано взаємодію із зовнішнім магнітним полем \vec{H} (μ_B – магнетон Бора). Обчислюючи матричні елементи $V_{\mu\nu}$ одночасно на всьому збуджуючому потенціалі (9) й розв'язуючи відповідне характеристичне (секулярне) рівняння, можна отримати значення рівнів енергії $\{\varepsilon_\nu\}$, а також власні функції $\{\psi_\nu\}$, що відповідають цим енергіям. Знаючи енергії іона у зовнішньому магнітному полі $\{\varepsilon_\nu\}$, можна визначити величини ефективних g -факторів в залежності від напрямку поля $g_{(\alpha\beta\gamma)}$ й відновити компоненти g -тензора – g_{ij} ($i, j = x, y, z$).

Для обчислення g -фактора в роботі використовувалася формула:

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \frac{\Delta\varepsilon}{\mu_B \cdot \Delta H_{(\alpha\beta\gamma)}}, \quad (10)$$

де $\Delta\varepsilon$ – величина розщеплення нижнього (або будь-якого іншого) дублета парамагнітного іона, що спричинена магнітним полем $\Delta H_{(\alpha\beta\gamma)}$, що прикладене у напрямку $\vec{\xi} = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$.

Величини $g_{(\alpha\beta\gamma)}$ -факторів (виміряних експериментально або розрахованих теоретично) можна зв'язати з компонентами \hat{g} -тензору наступним чином:

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{\mu_B \cdot |\vec{H}|} = \frac{\mu_B \cdot |\hat{g}\vec{J}| \cdot |\vec{H}|}{\mu_B \cdot |\vec{H}|} = |\hat{g}\vec{J}| = |\hat{g}\vec{\xi}^T|. \quad (11)$$

Тут $\vec{\mu}$ – магнітний момент іона, а \vec{J} – його повний момент. Отже:

* Тут й далі під однорідним спіновим станом розумітимемо стан, у якого сумарна вага детермінантних функцій з одним з можливих значень спінів є найбільшою. Під терміном «змішані» стани розуміються стани, у яких сумарна вага функцій, що відповідають різним значенням спіну, є приблизно однаковою.

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \sqrt{\left(\sum_{j=x,y,z} g_{xj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{yj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{zj}\xi_j\right)^2} \quad (12)$$

або в матричному вигляді $g_{(\alpha\beta\gamma)}^2 = \vec{\xi}^T \hat{g}^T \hat{g} \vec{\xi}$ (T – операція транспонування).

Оскільки \hat{g} - тензор є симетричним відносно головної діагоналі, тобто $g_{ij} = g_{ji}$, потрібно розрахувати значення $g_{\alpha\beta\gamma}$ тільки в шести довільних напрямках і спільно розв'язати систему рівнянь (12) з шістьма невідомими g_{ij} . Лінеаризуючи систему рівнянь (12) за допомогою матриці $\hat{G} = \hat{g}^T \cdot \hat{g}$, можна отримати компоненти \hat{g} - тензору, знаходячи корінь $\hat{g} = \hat{G}^{1/2}$.

Отже, на основі розрахованих рівнів енергії парамагнітного іона в магнітному полі, а також ефективних g -факторів запроваджена методика дає можливість визначати величину і напрямок магнітного моменту, а також компоненти \hat{g} -тензора й тензора магнітної сприйнятливості. Останнє дозволяє характеризувати локальну магнітну анізотропію парамагнітного іона, тобто анізотропію, обумовлену симетрією координаційної комплексу. Для цього потрібно виміряти експериментально або розрахувати теоретично величини g -факторів, відновити компоненти \hat{g} -тензора й виконати процедуру його діагоналізації. Найбільша з компонент діагоналізованого \hat{g} -тензора вказує «легкий» напрямок магнітного моменту. До того ж, знання температурної поведінки компонент магнітної сприйнятливості дозволяє виявити особливості взаємодії рівнів енергії іона-комплексоутворювача на мікроскопічному рівні.

Прикладом застосування вищезазначеної методики є дослідження магнітної системи сполуки Co_2FeVO_5 – представника великого сімейства оксиборатів із загальною формулою $\text{M}_2\text{M}'(\text{VO}_5)$ ($\text{M} = \text{M}^{2+}$, $\text{M}' = \text{M}^{3+}$), які мають ромбічну симетрію і є ізоструктурними до мінералу людвігіту. В Co_2FeVO_5 металеві іони займають чотири нееквівалентні позиції $\{\text{Co}(1) - (2d), \text{Co}(2) - (2a), \text{Co}(3) - (4h), \text{Fe}(4) - (4g)\}$ й знаходяться в октаедричному оточенні кисню. Октаедри, що поєднані загальною гранню, утворюють зигзагоподібні ланцюжки, які розповсюджуються уздовж осі $[001]$. На рис. 2а представлені ізотерми елементо-селективної намагніченості, виміряні на L_3 -краях Co і Fe методом ХМСД-спектроскопії. Обидві криві є петлями гістерезису й спрямовані в різні боки, що вказує на антипаралельну орієнтацію магнітних моментів кобальту та заліза. При $T = 5$ К підгратка іонів заліза знаходиться в стані магнітного насичення. В той же час, намагніченість, пов'язана з іонами Co, демонструє виражений парапроцес, який свідчить про обертання некомпенсованого магнітного моменту в напрямку зовнішнього поля. Така поведінка кривих є ознакою неколінеарності залізної та кобальтової підсистем.

Для з'ясування питання про орієнтацію магнітних моментів в обох підсистемах в рамках МТКП відновлено компоненти \hat{g} -тензорів для іонів Co^{2+} в позиціях $2d$, $2a$ і $4h$, а також для іона Fe^{3+} в позиції $4g$ (рис. 2б). Видно, що магнітні моменти іонів Fe^{3+} лежать в напрямку, близькому до $[010]$. Вочевидь, магнітна підсистема іонів Co^{2+} є неколінеарною. Вона описується трьома гратками з великою часткою магнітного моменту уздовж осі $[100]$ за рахунок взаємодії Дзялошинського-Морія. Характер магнітної структури пояснює поведінку експериментальних петель гістерезису

на рис. 2а: в магнітному полі, спрямованому вздовж осі [010], іони Fe^{3+} досягають насичення вже при $B = 2$ Тл, тоді як кобальтова підсистема не насичується навіть при 8 Тл. Результати симетричного аналізу магнітної структури Co_2FeVO_5 , добре узгоджуються з наведеними розрахунками.

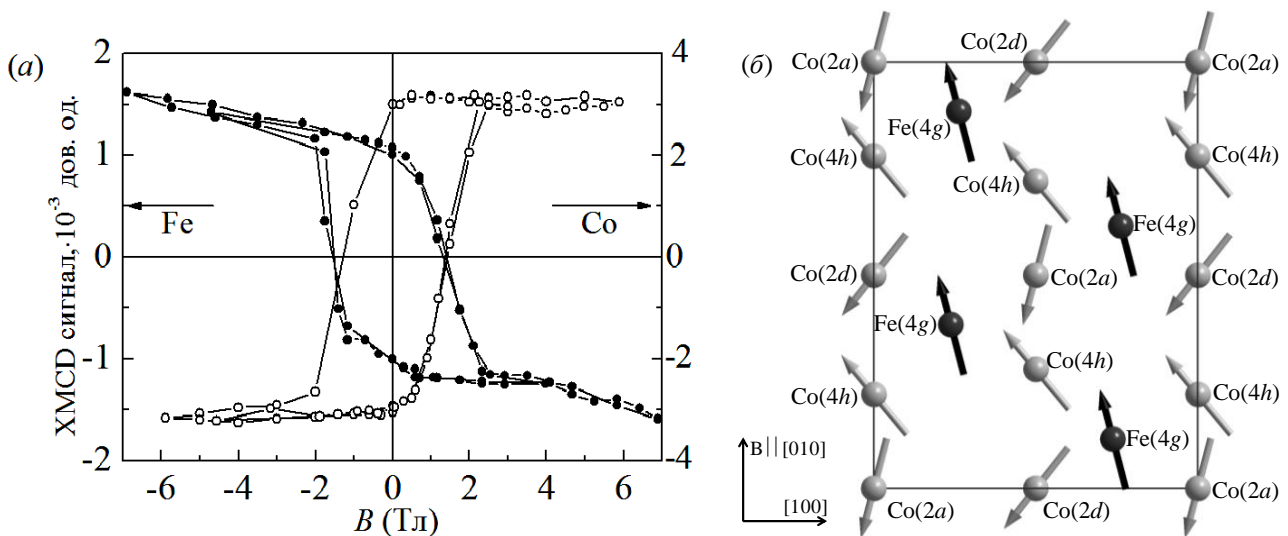


Рис. 2. (а) Елементо-селективні криві намагнічування, отримані на L_3 -краї поглинання Co і Fe при $T = 5$ К. (б) Напрями магнітних моментів іонів Co і Fe в комірії Co_2FeVO_5 .

Останнє питання, розглянуте в першому розділі, це питання про фактичне значення величини ефективного заряду ядра парамагнітного іону в кристалічній матриці. А саме, порівнюючи значення g -факторів, отримані зі спектрів ЕПР, з розрахованими залежностями g -факторів від Z_{eff}^{CF} , можна визначити величину Z_{eff}^{CF} . Застосування цього способу продемонстровано на прикладі монокристалів карбонатів кальцію CaCO_3 й кадмію CdCO_3 , допованих іонами Co^{2+} . З'ясувалося, що узгодження з експериментальними g -факторами, спостерігається в межах 1.5% в точках $Z_{\text{eff}}^{CF} = 6.53$ для $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$ й $Z_{\text{eff}}^{CF} = 6.0$ – для $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$. Тобто Z_{eff}^{CF} суттєво розрізняються в залежності від батьківської матриці. Це обумовлено різницею між довжинами й ступенями ковалентності зв'язків « $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » й « $\text{Cd}^{2+} - \text{O}^{2-}$ ». Значення Z_{eff}^{CF} , отримані для сполуки $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$, відрізняються від \bar{Z}_{eff} на 18.6%, для $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$ – на 25%, що збігається з оцінкою, що була зроблена в роботі С. В. Вонсовського зі співавторами «Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d -оболочкой» в 1969 р.

У другому розділі «Спінкові стани $3d$ -іонів у викривлених координаційних комплексах» запропоновано метод дослідження спінових станів парамагнітних іонів, розташованих в деформованих координаційних комплексах за допомогою діаграм спінових станів (спінових діаграм). Розглянуто найхарактерніші (тобто ті, що найчастіше зустрічаються в кристалічних структурах) викривлення октаедричного, пірамідального й тетраедричного координаційних комплексів та їх вплив на спіновий стан іонів з електронними конфігураціями $3d^4$, $3d^5$ та $3d^6$. Основні результати розділу опубліковано в роботах [2, 3, 11, 14, 17, 20].

Насамперед, це однорідне розтягнення/стиснення координаційної комплексу, тобто, так звані, викривлення *breathing-mode*. Деформації такого типу можуть бути спричинені дією зовнішнього гідростатичного, або внутрішнього, що виникає при заміщенні іонів, хімічного тиску, а також в результаті однорідних термічних флуктуацій. Викривлення типу *breathing-mode* моделюються шляхом одночасного збільшення/зменшення зв'язків « $3d$ -іон – ліганд», тому вони не знижують симетрію комплексу, але змінюють його об'єм, що часто стає причиною змінення спінового стану координаційної системи.

В роботі розглянуто ефект зсуву парамагнітного іона з центру симетрії координаційного комплексу. Вперше це явище було виявлено в твердих розчинах й отримало назву ефекту нецентральної. Поява ефекту нецентральної призводить до ряду температурних аномалій в термоопорі, теплоємності, поглинанні звуку, до появи особливостей у Раманівських та інфрачервоних спектрах, до зміни електричних, діелектричних, магнітних та інших властивостей сполук. Ефект нецентральної відноситься до низькосиметричних викривлень, тому що знищення центру інверсії знижує точкову симетрію іона-комплексоутворювача.

В пп. 2.2 – 2.4 досліджено спінову систему $3d^4$ -, $3d^5$ - та $3d^6$ -іонів в октаедричному (п. 2.2), пірамідальному (п. 2.3) та тетраедричному (п. 2.4) комплексах під дією ромбічних або Ян-Теллерівських викривлень. Особлива увага зверталася на умови виникнення станів, що відповідають проміжному спіну: $S = 1$ для іонів з електронними конфігураціями $3d^4$ - й $3d^6$ та $S = 1/2$ для іону з конфігурацією $3d^5$. На підставі розрахованих спінових діаграм сформульовано умови стабілізації станів з проміжним спіном. По-перше, з'ясовано, що ефект нецентральної не впливає на спіновий стан $3d$ -іона, розташованого в октаедричному та тетраедричному комплексах. Стан з проміжним спіном може реалізуватися в октаедричному комплексі тільки для $3d^4$ -іона та в тетраедричному комплексі з $3d^6$ -іоном. В пірамідальному комплексі будь-яка з розглянутих електронних конфігурацій допускає стан з проміжним спіном, однак, в обмеженому діапазоні параметрів. По-друге, ромбічні викривлення обох типів є фактором, стабілізуючим стан з проміжним спіном для іонів всіх розглянутих конфігурацій та розміщених в комплексах октаедричної й пірамідальної симетрії. В тетраедричних комплексах в стані з проміжним спіном можуть стабільно перебувати тільки $3d^6$ -іони. Спіновий стан $3d^4$ - та $3d^5$ -іонів не залежить від наявності ромбічних викривлень обох типів. По-третє, доведено, що тетраедричні комплекси з $3d$ -іонами під дією будь-яких розглянутих викривлень демонструють тільки два стабільних спінових стани. Остання обставина робить їх найбільш придатними для створення гетероспінових молекулярних магнетиків.

Як приклад застосування методу спінових діаграм досліджено температурну еволюцію спінового стану іону Co^{3+} в кубічних кобальтатах $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$) зі структурою перовскіту, що відносяться до чисельного класу сполук із сильними електронними кореляціями й конкуренцією різних спінових станів. Інтерес до цих сполук обумовлено тісною взаємодією між структурними й спіновими ступенями свободи, яка дозволяє за допомогою температури, тиску, світла й магнітного поля управляти не тільки спіною та магнітною підсистемами, а й змінювати транспортні властивості $R\text{CoO}_3$. Наприклад, незвичайна поведінка температурної залежності магнітної сприйнятливості в LaCoO_3 дозволила припустити, що сполука зазнає два

фазових переходи, один з яких пов'язаний зі зміною спінового стану іона Co^{3+} , а інший – зі зміною властивостей транспортної системи (перехід «метал – діелектрик»). Природа і характер спінового переходу залишаються предметом дискусій дотепер, оскільки електронна конфігурація тривалентного кобальту припускає наявність трьох спінових станів. В роботі, використовуючи техніку спінових діаграм, експериментальні температурні залежності магнітної сприйнятливості та кристалографічні дані для LaCoO_3 й GdCoO_3 , однозначно дано відповіді на питання, чи є спіновий перехід класичним спін-кросовером типу $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$, або має більш складний сценарій, в який залучено стан з проміжним спіном $\text{LS} \leftrightarrow \text{IS} \leftrightarrow \text{HS}$? Якою є природа спінового переходу? Чи є перехід результатом температурного заселення рівнів, що відповідають різним спіновим станам, або під дією температури перебудовується система енергетичних рівнів, так що основний та збуджений спінові стани міняються місцями? Чи можливо, що в момент переходу працюють обидва чинники одночасно?

Зауважимо, що іони Co^{3+} розміщуються в викривлених кисневих октаедрах $[\text{CoO}_6]$, які є основними структурними одиницями сполук $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$). Використовуючи температурні залежності кристалографічних параметрів, для комплексу $[\text{CoO}_6]$ на площині «температура – ефективний заряд ядра іона кобальта» побудовано спінові діаграми (рис. 3). Вочевидь, в досліджуваному діапазоні температур й $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}$ в обох сполуках основний стан може бути тільки низько- або високоспіновим, а області станів, що відповідають спіну $S = 1$, не реалізуються. Порівнюючи результати розрахунків масиву $\chi(T, Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}})$ й експериментальну криву $\chi_{\text{exp}}(T)$ у випадку LaCoO_3 , а також експериментально отриману й розраховану спінову шпарину $\Delta_{\text{HS-LS}}^{\text{Gd}}(T)$ у випадку GdCoO_3 , відновлено температурні залежності $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$, які є траєкторіями змінення стану спінової підсистеми іону Co^{3+} під дією температури (зелені криві на рис. 3).

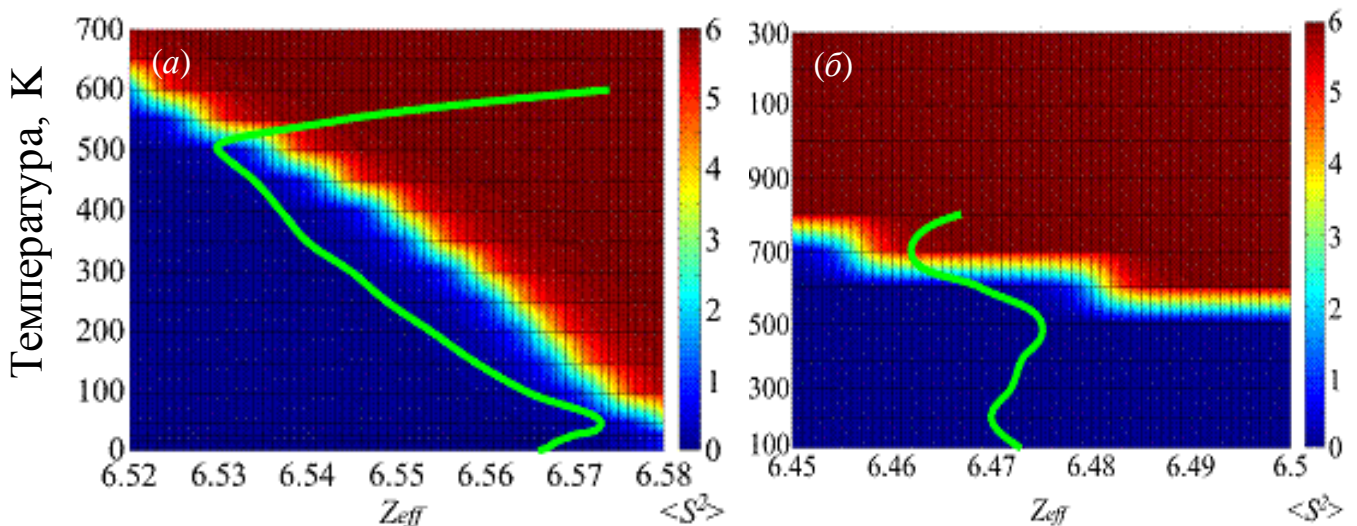


Рис. 3. Спінові діаграми іону Co^{3+} в (а) LaCoO_3 та (б) в GdCoO_3 . Зелена крива є температурною залежністю ефективного заряду ядра $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$.

Зауважимо, що нетривіальна поведінка кривої $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ пояснює незвичайний «тривалий» спіновий перехід, що спостерігається в $LaCoO_3$. Різка зміна напрямку кривої поблизу 50 К, після цього тривалий хід вздовж границі й, нарешті, ще один різкий поворот при 500 К в бік високоспінового стану, призводять до реалізації спінового переходу $LS \leftrightarrow HS$. Таким чином, припущення про те, що перехід в $LaCoO_3$ протікає з залученням станів з проміжним спіном, є невиправданим. В $GdCoO_3$ спіновий перехід реалізується у вузькому температурному діапазоні 650÷700 К, при цьому стани, що відповідають проміжному спіну, як і у випадку $LaCoO_3$, не впливають на характер переходу.

Відзначимо, що ефективний заряд ядра іона Co^{3+} в $LaCoO_3$ знижується приблизно на 20% у порівнянні зі значенням $Z_{eff}^{free}(Co^{3+}) = 8.3$. При цьому в температурному діапазоні від 0 до 1000 К величина $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ варіюється в межах від 6.53 до 6.57, тобто менш ніж 1%. В $GdCoO_3$ в діапазоні температур 100÷800 К варіація $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ не перевищує 0.2%. Таким чином, температурно-індуковане змінення $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$, не дивлячись на малість, призводить до суттєвої перебудови рівнів енергії, яка супроводжується змінням основного спінового стану сполуки.

У **третьому розділі** «Інтерпретація спектрів електронного парамагнітного резонансу за допомогою модифікованої теорії кристалічного поля» запропоновано схему інтерпретації спектрів ЕПР, що отримані для сполук з домішковими іонами. Основні результати розділу опубліковано в роботах [7, 9, 20, 21].

Пропонована схема позбавлена недоліків класичної теорії кристалічного поля й ґрунтується на відомих з експерименту кристалографічних даних батьківської сполуки, які використовуються для розрахунку рівнів енергії домішкового іону в координаційному комплексі з гамільтоніаном у формі (10), й характеристиках спектрів ЕПР (g -факторів, параметрів тонкої структури спектру). На основі отриманих рівнів енергії розраховуються величини ефективних g -факторів в залежності від Z_{eff} й порівнюються з відомими з експерименту значеннями g -факторів. Враховуючи те, що при допущенні кристалографічна система батьківської сполуки зазнає деформації, можна моделювати вплив будь-яких дозволених симетрією викривлень комплексу на величини g -факторів, таким чином відновлюючи зсуви лігандів або домішкового іону. Зазначимо, що завдяки описаній методиці в ряді випадків можна пояснити тонку структуру спектра ЕПР, а по розрахованим значенням g -фактору оцінити константи спінового гамільтоніана домішкового іону.

В на прикладах складних оксидів $ZnAl_2O_4$, $LiGa_5O_8$ та $ZnWO_4$, допованих іонами Cu^{2+} , досліджено вплив низькосиметричних викривлень координаційних комплексів $[CuO_6]$ на формування рельєфу адіабатичного потенціалу двовалентної міді. У всіх випадках для розрахунку рівнів енергії застосовано гамільтоніан (10) з константою спин-орбітальної взаємодії $\xi_{Cu^{2+}}^{exp} = 830 \text{ см}^{-1}$ для вільного іону міді. Зауважимо, що вибір об'єктів дослідження обумовлено тим, що монокристали $ZnAl_2O_4$ та $LiGa_5O_8$ як з теоретичної, так і з експериментальної точок зору, представляють собою зручні модельні об'єкти для дослідження сполук з багатомінімумним кристалічним потенціалом. Багатомінімунність проявляється в тому, що спектр ЕПР перехі-

дного іону у високосиметричному кристалічному полі, має структуру, яка відповідає кристалічному полю з більш низькою симетрією. Це явище можна пояснити, якщо припустити, що локальна симетрія перехідного іона знижується й вздовж певних кристалографічних напрямків виникає декілька еквівалентних мінімумів електростатичного потенціалу, розділених потенційними бар'єрами.

Спектроскопічні дослідження монокристалів нормальної $ZnAl_2O_4$ та зверненої $LiGa_5O_8$ шпінелі, доповані іонами Cu^{2+} з концентрацією 0.05% та 0.1%, відповідно, були виконані в температурному діапазоні 4.2÷290 К на спектрометрі ЕПР три-

сантиметрового діапазону з частотою $f = (9.241 \pm 0.001)$ ГГц. На рис. 4 наведено лінії поглинання, отримані чисельним інтегруванням експериментальних спектрів ЕПР в полі $B \parallel \langle 100 \rangle$ при різних температурах для $ZnAl_2O_4 + 0.05\%$.

Спектри ЕПР на рис. 4 можна представити у вигляді суперпозиції двох складових: низькотемпературної (НТ, рис. 4а) й високотемпературної (ВТ, рис. 4з). За температури $T = 4.2$ К НТ спектр досягає максимальної інтенсивності, тоді як ВТ

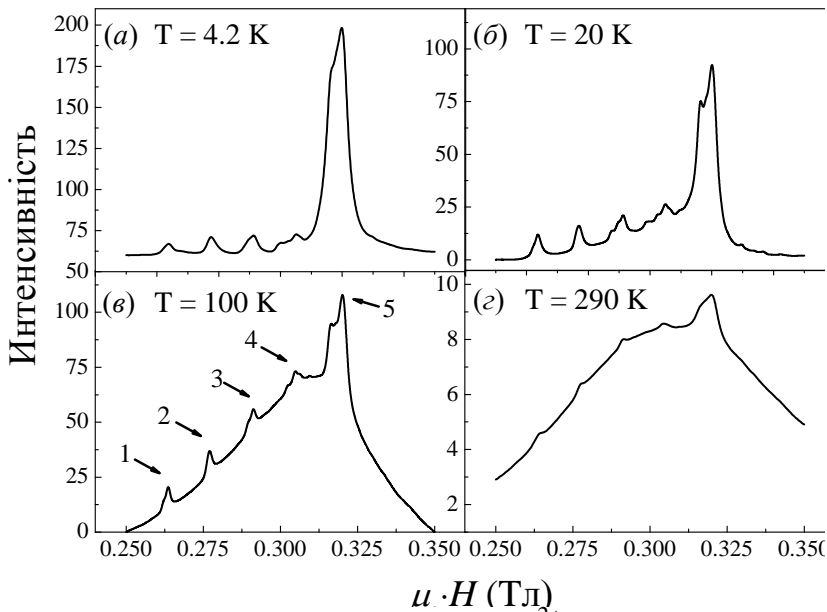


Рис. 4. Спектри ЕПР іону Cu^{2+} в $ZnAl_2O_4$: (а) $T = 4.2$ К; (б) $T = 20$ К; (е) $T = 100$ К; (з) $T = 290$ К.

спектр – мінімальної. Підвищення температури призводить до перерозподілу інтенсивності між НТ і ВТ складовими спектрів: інтенсивність ВТ кривої зростає, а НТ - падає. При цьому інтегральна інтенсивність поглинання є сталою й не залежить від температури. Як правило, подібна температурна еволюція спектру ЕПР характерна для магнітних центрів з фрустрованим (багатомінімумним) потенціалом і є свідченням незвичайної динаміки лігандів, оточуючих парамагнітний іон, або самого іону. Причиною подібної динаміки можуть бути, по-перше, Ян-Теллерівські викривлення, характерні для вироджених станів іона міді в високосиметричному кристалічному полі, по-друге, зсуви самої міді з центру симетрії лігандного оточення, і, по-третє, будь-яка лінійна комбінація цих типів викривлень. Наявність хоча б одного з перерахованих факторів може істотно впливати на властивості кристалів.

Відомо, що кисневі октаедри в нормальних шпінелях є тригонально викривленими. Ступінь викривлень характеризується величиною зсувів іонів кисню $\Delta u = u - u_0$ ($u_0 = 0.25$) щодо ідеального стану. Наприклад, для сполуки $ZnAl_2O_4$ за умов кімнатної температури параметр Δu може приймати значення $0.013 < \Delta u < 0.015$. Зауважимо, що наявність тригональних викривлень визначає аксіальну симетрію кисневого октаедру з віссю $\langle 111 \rangle$. На відміну від нормальної $ZnAl_2O_4$ шпінелі, звернена шпінель $LiGa_5O_8$ має правильну структуру, тому що всі позиції іонів фіксовані, при

цьому точкова група симетрії іонів міді є тетрагональною, а не тригональною, як у нормальних шпінелей. Вплив тригональних викривлень Δu на глибину потенціальної ями іону Cu^{2+} в ZnAl_2O_4 продемонстровано на рис. 5а. Видно, що для $Z_{\text{eff}} = 7.0$ та

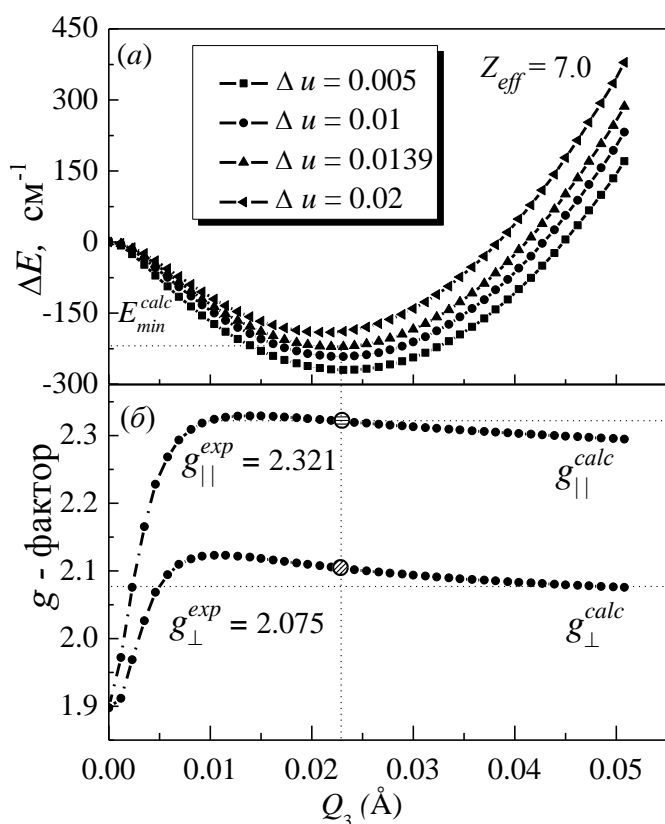


Рис. 5 (а) Залежність основного рівня енергії іона Cu^{2+} від величини ромбічних викривлень Q_3 в комплексах з різними тригональними викривленнями. (б) Залежності $g_{\parallel}^{\text{теор}} = f(Q_3)$ та $g_{\perp}^{\text{теор}} = f(Q_3)$ розраховано при $Z_{\text{eff}} = 7.0$ й $\Delta u = 0.039$.

зводять до утворення двох нееквівалентних мінімумів енергії, глибина яких зменшується зі зростанням Z_{eff} . Зокрема, для $Z_{\text{eff}} = 7.1$ та $Q_3 = \pm 0.023 \text{ \AA}$ (це відповідає зсувам кисню на 0.01 \AA) глибини мінімумів для позитивного і негативного значень Q_3 складають $E_{\text{min}}^+ = 260 \text{ cm}^{-1}$ та $E_{\text{min}}^- = 266 \text{ cm}^{-1}$, відповідно. За цих параметрів розраховані величини g-факторів найкраще збігаються з експериментальними даними.

В п. 3.3 на прикладі твердого розчину $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ простежено за еволюцією адіабатичного потенціалу іону міді під впливом викривлень її кисневого оточення. Розрахунок показав, що найкращий збіг отриманих компонент g-тензора з експериментальними значеннями g-фактору спостерігається при $Z_{\text{eff}} = 7.06$, тобто саме ця величина визначає стан іона Cu^{2+} в ZnWO_4 . На підставі аналізу викривлень комплексу $[\text{CuO}_6]$ було з'ясовано, що у вольфраматі цинку адіабатичний потенціал іону міді має один глобальний мінімум, тобто не є фрустрованим як у випадку LiGa_5O_8 або ZnAl_2O_4 .

$\Delta u = 0.0139$ глибина мінімуму складає $E_{\text{min}}^{\text{calc}} = 220 \text{ cm}^{-1}$, при цьому величини $g_{\perp}^{\text{теор}} = 2.106$, $g_{\parallel}^{\text{теор}} = 2.322$ (рис. 5б) в межах 1% збігаються з експериментальними значеннями $g_{\perp}^{\text{exp}} = 2.075$ й $g_{\parallel}^{\text{exp}} = 2.321$. Величина зсуву лігандів, що відповідають мінімуму $E_{\text{min}}^{\text{calc}} = 220 \text{ cm}^{-1}$, дорівнює $Q_3^{\text{min}} = 0.02 \text{ \AA}$. Оцінка змінення енергії пружної підсистеми під дією зазначених викривлень дає 102 cm^{-1} . Отже, реальна глибина мінімуму адіабатичного потенціалу складає $E_{\text{min}} \approx E_{\text{min}}^{\text{calc}} - \Delta E_{\text{el}} = 118 \text{ cm}^{-1}$, що добре збігається з експериментальною оцінкою $E_{\text{min}}^{\text{exp}} \approx 80 \div 100 \text{ cm}^{-1}$. Таким чином, можна зазначити, що в твердому розчині $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + 0.05\% \text{Cu}^{2+}$ мінімум адіабатичного потенціалу Cu^{2+} формується завдяки ромбічним викривленням, причому глибина мінімуму, визначається ступенем його тригональних викривлень Δu .

Що стосується галлату літію $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + 0.1\% \text{Cu}^{2+}$, то саме викривлення кисневого остову Q_3 -типу при-

Завершуючи тему складних оксидів, допованих іонами міді, зауважимо, що величина ефективного заряду ядра іона Cu^{2+} в твердому розчині $\text{ZnAl}_2\text{O}_4+0.05\%\text{Cu}^{2+}$ дорівнює $Z_{\text{eff}}(\text{Cu}^{2+}) = 7.0$. Це на 14.6% менше, ніж ефективний заряд ядра вільного іона міді $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} = 8.2$ й відповідає довжині зв'язку « $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ » – 2.022 Å. Величина $Z_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}} = 7.1$ визначає стан міді в $\text{LiGa}_5\text{O}_8+0.1\%\text{Cu}^{2+}$. Ця величина на 13.4% менше, ніж $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} = 8.2$ і відповідає зв'язку « $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ » 2.051 Å. Ефективний заряд ядра міді в ZnWO_4 дорівнює $Z_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}} = 7.06$, що на 13.9% менше, ніж $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} = 8.2$. При цьому усереднена довжина зв'язку « $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ » складає 2.11 Å. Отже, в розглянутих сполуках введення двовалентної міді в кристалічну матрицю зменшує її ефективний заряд ядра в межах 15%. Крім того, спостерігається певна кореляція між $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}}$ й довжиною зв'язку « $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ », а саме: зменшення довжини зв'язку призводить до зменшення $Z_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}}$, що пояснюється ефектом додаткового екранування ядра іона міді з боку найближчого оточення. Оскільки довжина зв'язку визначає ступінь ковалентності, то варіювання ефективного заряду ядра неявно враховує ступінь ковалентності зв'язку. Зауважимо, що останнє твердження носить досить загальний характер.

В п. 3.4 розглянуто двох представників сімейства розбавлених магнітних напівпровідників (РМН) типу $A_{\text{II}}B_{\text{VI}} - \text{HgSe}: \text{Cr}$ і $\text{HgSe}: \text{Fe}$. За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено склад зразків. Методами ЕПР й модифікованої теорії кристалічного поля досліджено електронні спектри домішкових іонів Cr та Fe та їх залежність від найближчого кристалічного оточення.

Спектроскопічні дослідження РМН складу $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ виконано в температурному діапазоні 4.2÷300 К на спектрометрі ЕПР трьох сантиметрового діапазону (рис. 6). Виявлено, що спектри ЕПР за умов кімнатної температури для зразків з різними концентраціями хрому представляють собою асиметричні одиночні лінії з практично однаковими значеннями g -фактора. Оскільки температурні залежності спектрів ЕПР практично не змінюються для зразків з різною концентрацією хрому, то детальний аналіз виконувався для твердого розчину складу $\text{Hg}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Se}$.

При зниженні температури одиночна лінія на спектрі ЕПР розширюється й при $T \leq 120$ К розщеплюється на дві різні за шириною лінії. Цей факт може свідчити про збільшення обмінної взаємодії в магнітній підсистемі РМН: аналогічну поведінку демонструє спектр ЕПР шпінелі HgCr_2Se_4 при формуванні феромагнітного порядку. Подальше зниження температури до $T = 70$ К призводить до розщеплення лівої лінії, розширення правої, а потім – до появи тонкої структури, яку можна пояснити взаємодією рівнів іона хрому, що по-різному реагують на магнітне поле. Подібна поведінка спектру ЕПР при зниженні температури може свідчити про посилення локальних магнітних полів, які утворюються спінами сусідніх іонів при переході шпінельної фази HgCr_2Se_4 в феромагнітний стан. Схожість спектрів ЕПР твердого розчину $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ та шпінелі HgCr_2Se_4 не дозволяє точно зазначити, який тип іонів, Cr^{2+} або Cr^{3+} , і в якому кристалічному оточенні (октаедричному, як в HgCr_2Se_4 , або в тетраедричному, як в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$) є джерелом сигналу ЕПР. Для з'ясування цього питання, а також причини появи тонкої структури спектру виконано аналіз електронних рів-

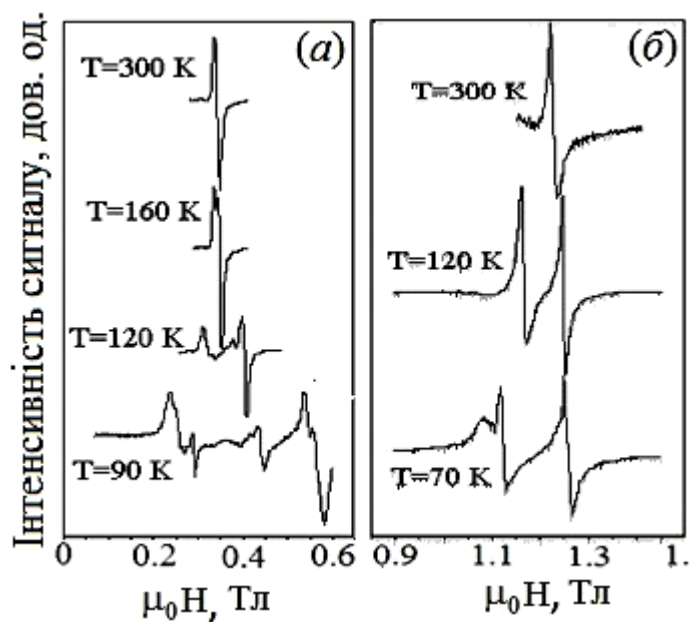


Рис. 6. Температурна еволюція спектрів ЕПР, отриманих для зразків $\text{Hg}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Se}$ на частоті: (а) $f_1 = 9.7173$ ГГц; (б) $f_2 = 16.16339$ ГГц.

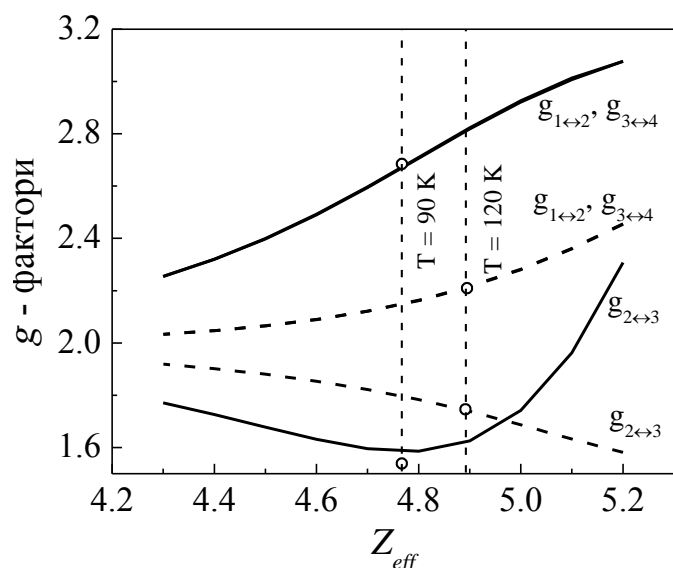


Рис. 7. Залежність g -фактора від Z_{eff} для $H \parallel (001)$. Пунктирна лінія відповідає шпінельній структурі з $u = 0.2505$, суцільна лінія – $u = 0.2510$. Точками позначено експериментальні значення g -фактору, виміряні за температур 120 К та 90 К.

$u = 0.2505$ (рис. 7). В той же час значення g -фактора, отримані при $T = 90$ К, відповідають меншому заряду $Z_{eff} = 4.76$ і більшому викривленню $u = 0.2510$. Отже, результати розрахунку підтверджують припущення про те, що при зниженні температури тригональні викривлення наростають, при цьому величина кристалічного поля збільшується. Отже, сценарій виникнення тонкої структури спектру ЕПР в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ може бути наступним. Якщо припустити, що октаедричний комплекс $[\text{CrSe}_6]^{9-}$ в кла-

нів іонів Cr^{2+} і Cr^{3+} в різному кристалічному оточенні та розраховано величини ефективних g -факторів для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ й HgCr_2Se_4 .

Аналіз електронних властивостей іонів Cr^{2+} і Cr^{3+} в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ й моделювання різних видів викривлення тетраедричних комплексів показало, що іони Cr^{2+} і Cr^{3+} в тетраедричному оточенні не можуть бути причиною сигналу ЕПР в досліджуваному інтервалі температур. Між тим, якщо в батьківській матриці HgSe при допуванні іонами хрому виникає нова фаза зі структурою шпінелі HgCr_2Se_4 , то іони хрому знаходяться в трехвалентному стані і шестикратно координовані $[\text{CrSe}_6]^{9-}$. Нормальна шпінель HgCr_2Se_4 має просторову групу симетрії $Fd\bar{3}m$ з координатами іонів: $\text{Hg}^{2+} - 8a (1/8, 1/8, 1/8)$, $\text{Cr}^{3+} - 16d (1/2, 1/2, 1/2)$, $\text{Se}^{2+} - 32e (u, u, u)$. Оскільки позиції іонів селену не фіксовані, шпінельна структура зазнає викривлення тригонального типу, які характеризуються параметром u (зокрема, для HgCr_2Se_4 при $T = 300$ К – $u = 0.2647$). Тригональні викривлення октаедру $[\text{CrSe}_6]^{9-}$ обумовлюють сильну анізотропію спектру ЕПР, наявністю якої можна пояснити тонку структуру спектру. Розрахунок ефективних g -факторів від Z_{eff} для двох структур з різними тригональними викривленнями показав, що експериментальні значення g -факторів можна досягти в октаедрах з незначними тригональними викривленнями. Причому значення g -фактора, виміряні при температурі $T = 120$ К, відповідають $Z_{eff} = 4.9$ та

стері шпінельної фази HgCr_2Se_4 при $T = 300 \text{ K}$ не є викривленим ($u_0 = 0.25$), то найнижчі рівні енергії рівновіддалені один від одного, що проявляється у вигляді одиночної лінії в спектрі ЕПР з ізотропним g -фактором ($g \approx 1.98$). При зниженні температури виникають і розвиваються тригональні викривлення. Це призводить до розщеплення основного квартету на два дублети й до появи між ними щілини ΔE_{ZFS} , яка зростає з ростом u . При малих значеннях ΔE_{ZFS} переходи стають не еквівалентними й дозволенними як усередині дублетів, так і між ними. У цьому випадку, спектр ЕПР складається з набору ліній з різними величинами інтенсивностей та ширин, і, отже, з різними значеннями g -фактору. Зростання тригональних викривлень веде до зменшення об'єму комплексу і, отже, до збільшення сили кристалічного поля. Останнє призводить до зменшення Z_{eff} .

Вибір заліза як магнітного іона для створення однорідного напівпровідника при високих концентраціях заліза є більш вдалим, враховуючи його високу розчинність в матриці HgSe і, отже, можливе формування решітки заряджених донорів. В роботі досліджено властивості селеніду ртуті допованого залізом з концентраціями $2 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в інтервалі температур $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ методом ЕПР і МТКП. Детальний мікροструктурний аналіз показав, що зразки HgSe: Fe мають однорідну структуру незалежно від концентрації заліза, а відсотковий вміст Hg , Fe і Se у деяких типових областях відповідає складу твердого розчину $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$.

Враховуючи результати мікροструктурного аналізу вважалося, що іони заліза, заміщуючи іони Hg^{2+} , потрапляють в кристалічне поле тетраедричної симетрії, створене іонами Se^{2-} . Тобто ступінь окислення заліза має дорівнювати -2 . Однак внаслідок гібридизації орбітальних станів частина іонів Fe^{2+} віддають один електрон в зону провідності $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$. Делокалізовані електрони тунелюють в об'ємі зразка, частково відновлюючи первинний стан заліза $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Час життя іонів Fe^{3+} становить приблизно $\tau \approx 10^{-10} \text{ с}$, що цілком достатньо для виникнення системи зі змішаною валентністю $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$. Таким чином, в роботі досліджуються електронні спектри іонів заліза, що знаходяться в тетраедричному оточенні в обох валентних станах. Розраховуючи залежності $g = f(Z_{eff})$ в правильному тетраедрі й аналізуючи вплив можливих викривлень, доведено, що в твердому розчині HgSe:Fe іони заліза в двовалентному стані не є джерелом сигналу ЕПР. Отже, необхідно припустити, що сигнал ЕПР обумовлено іонами Fe^{3+} з електронною конфігурацією $3d^5$. У відповідності до правил Хунда основним термом іону Fe^{3+} є високоспіновий терм 6S , а відстань до найближчого збудженого рівня становить близько 25000 см^{-1} . У зовнішньому магнітному полі терм 6S розщеплюється на шість рівновіддалених синглетів, так що спектр ЕПР має вигляд одиночної лінії з $g \approx 2$.

Під час іонізації $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ радіус заліза зменшується і стає практично на 50% менше радіуса ртуті. Це означає, що іон Fe^{3+} має можливість зсуватися з центру тетраедра в чотирьох напрямках $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ та $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. При цьому стан іону Fe^{3+} стає чотирикратно виродженим, внаслідок цього, в магнітному полі, направленому вздовж осі $\langle 111 \rangle$, виникають дві нееквівалентні кристалографічні позиції Fe^{3+} , сигнали від яких, при невеликих концентраціях заліза, повинні відрізнятися за інтенсивністю в співвідношенні 3:1. Крім того, різниця в радіусах допанта та іона, який заміщується, може призвести до викривлень Ян-Теллерівського типу. При деформа-

ції Q_3 -типу можливі три орієнтації викривленого координаційного комплексу з однаковою енергією. Якщо магнітне поле спрямовано вздовж вісі $\langle 111 \rangle$, то всі позиції іона Fe^{3+} є магнітно-еквівалентними. Лінійна комбінація зсувів іона Fe^{3+} до одного з лігандів та Ян-Теллерівських викривлень тетраедру призводить до реалізації трьох нееквівалентних кристалографічних позицій іона заліза із співвідношенням інтенсивностей 1:1:2.

Моделювання впливу викривлень Ян-Теллерівського типу на величини g -факторів показало, що жоден з переходів між рівнями терму 6S не дає експериментально спостережуваних величин g -факторів. Однак спільна дія викривлень Ян-Теллерівського типу та ефекту нецентральності на енергетичні рівні іону Fe^{3+} дозволяє пояснити форму спектра ЕПР, виміряного на зразку з концентрацією $N_{Fe} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Розрахунок показав, що експериментальне значення $g_2 = 2.0522$ може давати іон заліза, що знаходиться у викривленому тетраедрі ($\sqrt{6} \cdot Q_3 / 8 = 0.112 \text{ \AA}$) та зміщений на $\approx 0.06 \text{ \AA}$ в напрямку $\langle \bar{1}11 \rangle$. Більш інтенсивну лінію з $g_1 = 2.1206$ дає іон заліза, розташований в такому ж викривленому комплексі, але зміщений вздовж осі $\langle 111 \rangle$, а також іони, що займають ще дві аналогічні позиції. Зауважимо, що при збільшенні концентрації заліза додаткова лінія в спектрі ЕПР зникає. Можна припустити, що зростаюча кулонівська взаємодія між іонами заліза призводитиме до придушення ефекту нецентральності, тоді як викривлення лігандного оточення Ян-Теллерівського типу, швидше за все, зберігатимуться. Дійсно, відсутність зсувів іону заліза призводить до того, що всі три позиції іонів Fe^{3+} стають магнітно-еквівалентними, в результаті чого в спектрі ЕПР має зникнути одна з ліній, а значення g -фактора другої лінії повинно наближатися до $g \approx 2$. Проте, у зразку з концентрацією $N_{Fe} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – $g_0 = 2.0615$, що свідчить про те, що низькосиметрична компонента кристалічного поля Ян-Теллерівського типу зберігається.

Отже, на підставі моделювання спектрів ЕПР можна констатувати, що основним джерелом сигналу в РМН складу $HgSe: Fe$ є іони Fe^{3+} , які мають малий радіус і тому можуть легко дифундувати в об'ємі батьківської матриці. Внаслідок цього, слід очікувати, що при зниженні температури і досить високій концентрації домішкових іонів екранована кулонівська взаємодія між ними сприятиме утворенню впорядкованого стану. Останнє призведе до придушення ефекту нецентральності, при цьому зберігаючи деформацію Ян-Теллерівського типу.

У **четвертому розділі** «Вплив перебудови орбітальної структури $3d$ -іонів на магнітні властивості кристалів» на прикладі сполук $TiPO_4$ (п. 4.3), Cu_2OSeO_3 (п. 4.4), α - та β - $TeVO_4$ (п. 4.5), а також $Sr_{1-x}Ba_xCu_2(VO_3)_2$ (п. 4.6) розглянуто роль орбітальних станів на формування магнітовпорядкованих структур (п. 4.1) та вплив деформації координаційної комплексу на орбітальний стан $3d$ -іону (п. 4.2). Матеріали розділу опубліковано в роботах [1, 4, 10, 14, 18].

В п. 4.3 досліджено змінення орбітального стану іонів Ti^{3+} в процесі спіно-Пайерлсівського переходу, що спостерігається в антиферомагнітній квазі-одновимірній сполуці $TiPO_4$ за температури $T_{SP} = 74 \text{ K}$. Основною структурною одиницею $TiPO_4$ є координаційні октаедри $[TiO_6]$ з іоном Ti^{3+} в якості іона-комплексотворювача, який має електронну конфігурацію $3d^1$ й спін $s = 1/2$.

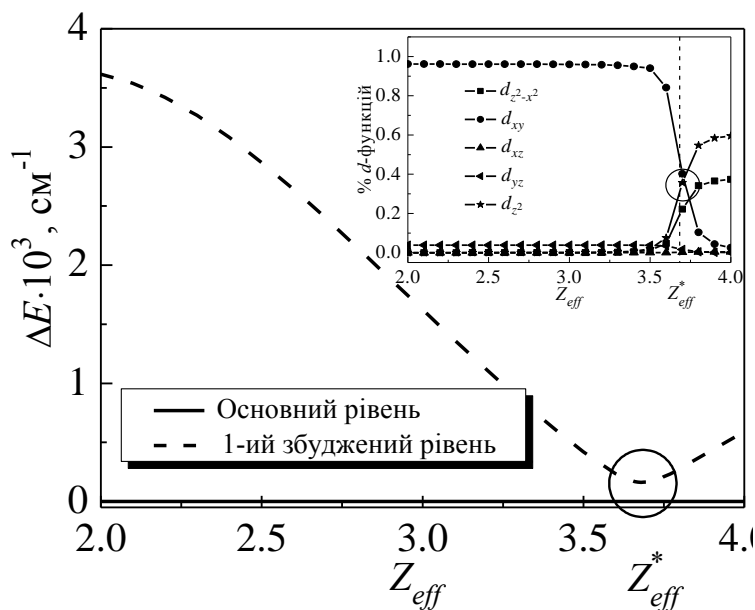


Рис. 8. Енергетична діаграма для основного й першого збудженого рівнів енергії Ti^{3+} . На вставці: склад хвильової функції, що відповідає основному стану Ti^{3+} .

реважно складається з функцій d_{xy} (вставка на рис. 8). При цьому, перший збуджений рівень демонструє прямо протилежну тенденцію, що свідчить про зміну орбітального стану в точці $Z_{eff}^* = 3.68$. В результаті моделювання процесу димеризації за допомогою зсуву Ti^{3+} вздовж ланцюжка димерів, виявлено, що точка випадкового виродження Z_{eff}^* зникає вже при зсуві $\delta_{Ti} = 0.12 \text{ \AA}$. Аналіз орбітальних станів показав, що після димеризації основним станом залишається функція d_{xy} . Враховуючи те, що в кристалічному полі Z_{eff} знижується у порівнянні з його величиною для вільного іона, такий стан може бути реалізовано навіть при мінімальній величині зсуву δ_{Ti} .

Нарешті зазначимо, що випадкове виродження кристалічних рівнів має динамічний аспект. Залежність адіабатичного потенціалу від зсуву іонів Ti^{3+} вздовж ланцюжка димерів, розрахована за умови $Z_{eff} > Z_{eff}^*$, має мінімум, коли іон знаходиться в центрі октаедра. У точці виродження електронних рівнів $Z_{eff} = Z_{eff}^*$ мінімум зникає. У разі якщо $Z_{eff} < Z_{eff}^*$, адіабатичний потенціал стає двояким, а при цьому обом мінімумам відповідає зсув іону Ti^{3+} з центру октаедра в протилежних напрямках. Цей процес супроводжується зняттям виродження електронних рівнів. Іншими словами, випадкове виродження орбітальних станів є причиною Ян-Теллерівської нестійкості, яка, з одного боку, може індукувати колективні синфазні Ян-Теллерівські викривлення з рівномірним розподілом іонів, з іншого боку, привести до протифазних зсувів сусідніх іонів Ti^{3+} з центру октаедра, в наслідок якого магнітна підсистема $TiPO_4$ піддається димеризації. В першому випадку реалізується сценарій стандартного кооперативного ефекту Яна-Теллера, в результаті якого всі іони титану зсуваються в напрямку осі c , зберігаючи еквідистантність. Наявність же магнітопружної взаємодії може ініціювати реалізацію другого сценарію. В цьому випадку зменшення енергії досягається за рахунок того, що магнітна підсистема, діючи проти куло-

Для основного та першого збудженого кристалічних рівнів енергії іону Ti^{3+} в $TiPO_4$ розраховано енергетичну діаграму (рис. 8). Видно, що існує критична точка, $Z_{eff}^* = 3.68$, поблизу якої перший збуджений рівень практично збігається з основним, що може свідчити про змішування орбітальних станів.

Аналіз структури відповідних хвильових функцій показав, що в інтервалі $Z_{eff} > Z_{eff}^*$, орбітальний стан основного рівня представляє собою лінійну комбінацію функцій $d_{z^2-x^2}$ та d_{z^2} . Навпаки, в інтервалі $Z_{eff} < Z_{eff}^*$ основний орбітальний стан переважно складається з функцій d_{xy}

нівського відштовхування, порушує еквідистантність, утворюючи з іонів титану немагнітні димери. Таким чином, взаємодія орбітальної та магнітної підсистем, а також орбітальна нестабільність, підсилюють імовірність виникнення спін-Паєрлсівського переходу, значно підвищуючи його температуру порівняно з чисто магнітопружним механізмом.

В п. 4.4 досліджено природу магнітоелектричного ефекту в складному оксиді міді Cu_2OSeO_3 . Сполука є цікавою тим, що при температурі $T_C = 60$ К реалізується феримагнітне впорядкування й спостерігається лінійний магнітоелектричний (МЕ) ефект, який не супроводжується спонтанною деформацією кристалічної структури нижче T_C . Остання обставина викликає безліч питань, оскільки вважається, що магнітоелектричний ефект проявляється в зміні діелектричної сталої за температури магнітного впорядкування або в магнітному полі й супроводжується структурним і магнітним фазовими переходами. Альтернативним механізмом, відповідальним за виникнення магнітоелектричності, прийнято вважати «електронний механізм», який зрідка реалізується в природі й є пов'язаним з перебудовою електронної підсистеми кристала під дією температури. Для з'ясування природи магнітоелектричного ефекту в Cu_2OSeO_3 в роботі виконано симетрійний аналіз можливих магнітовпорядкованих структур, а також досліджена локальна анізотропія й орбітальні стани іонів міді.

Аналіз структури Cu_2OSeO_3 показує, що шістнадцять іонів Cu^{2+} розташовано в позиціях двох типів: іони Cu(I) з позиційною симетрією C_3 – в позиціях $4a$ та іони Cu(II) – в позиціях загального типу $12b$. Іони міді утворюють тривимірну мережу, яка складається з деформованих тетраедрів. Топологія магнітних зв'язків складається з майже правильних тригональних біпірамід $[\text{Cu(I)O}_5]$ й сильно викривлених квадратних пірамід $[\text{Cu(II)O}_5]$. Структура Cu_2OSeO_3 характеризується тим, що практично всі кути зв'язків Cu-O-Cu близькі до 90° , що, у відповідності до правил Гуденафа-Канаморі-Андерсена, призводить до появи феромагнітної обмінної взаємодії. Крім того, пари зв'язків Cu-O-Cu є сильно асиметричними, або відокремленими, що забезпечує наявність сильної взаємодії Дзялошинського-Морія. Не дивлячись на існування 16 підґраток, обмінну взаємодію в Cu_2OSeO_3 (в наближенні найближчих сусідів) можна описати за допомогою чотирьох обмінних інтегралів: двох – між іонами Cu(I)-Cu(II) і двох – між іонами Cu(II)-Cu(II) . Обмінна взаємодія між найближчими іонами Cu(I)-Cu(I) відсутня.

Обмінна частина магнітного гамільтоніану в наближенні найближчих сусідів має вигляд:

$$\begin{aligned}
 H = & 4 \cdot \left\{ \left(J_F^{(I,II)} + J_{AF}^{(I,II)} \right) \left[\vec{F}_{(I)} \cdot \vec{F}_{(II)} + L_3 \cdot L_3^{(2)} + L_2 \cdot L_2^{(3)} + L_1 \cdot L_1^{(1)} \right] + \right. \\
 & + \left(J_F^{(I,II)} - J_{AF}^{(I,II)} \right) \left[L_3 \cdot \left(L_3^{(1)} + L_3^{(3)} \right) + L_2 \cdot \left(L_2^{(2)} + L_2^{(1)} \right) + L_1 \cdot \left(L_1^{(3)} + L_1^{(2)} \right) \right] + \\
 & + \left(J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)} \right) \left[\left(F^{(1)} \cdot F^{(3)} + F^{(2)} \cdot F^{(3)} + F^{(1)} \cdot F^{(2)} \right) + L_3^{(1)} \cdot L_3^{(3)} + L_2^{(2)} \cdot L_2^{(1)} + L_1^{(3)} \cdot L_1^{(2)} \right] + \\
 & \left. + \left(-J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)} \right) \left[L_3^{(2)} \cdot \left(L_3^{(1)} + L_3^{(3)} \right) + L_2^{(3)} \cdot \left(L_2^{(2)} + L_2^{(1)} \right) + L_1^{(1)} \cdot \left(L_1^{(3)} + L_1^{(2)} \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{13}$$

З гамільтоніану (13) випливає, що феримагнітне впорядкування в сполуці Cu_2OSeO_3 виникає за умови:

$$J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)} - J_F^{(I,II)} - J_{AF}^{(I,II)} < 0 \quad (14)$$

Топологія магнітних зв'язків визначає деякі особливості головного обмінного внеску в діелектричну константу. У разі якщо феримагнітний стан є основним, він має містити дві конкуруючі частини, що виникають завдяки інваріантам $\vec{F}_{(I)} \cdot \vec{F}_{(II)}$ й $\vec{F}_{(II)}^2$. Ймовірно, що саме цією конкуренцією можна пояснити незвичайну температурну залежність діелектричної сприйнятливості Cu_2OSeO_3 нижче T_C .

У Cu_2OSeO_3 кисневе оточення кожного $\text{Cu}-\text{Cu}$ магнітного зв'язку допускає взаємодію Дзялошинського-Морія. Оцінка ДМ взаємодії ($D \square (\Delta g/g)J$, де $\Delta g = g - g_0$, $g_0 = 2$, J – обмінна константа) показала, що найсильніше відхилення g -фактору виникає в деформованих квадратних пірамідах $[\text{Cu(II)O}_5]$. В ФМ фазі з векторами феромагнетизму $\vec{F}_{(I)}$ й $\vec{F}_{(II)}$, спрямованими вздовж вісі $\langle 111 \rangle$, майже всі компоненти всіх типів векторів антиферомагнетизму \vec{L}_1 , \vec{L}_2 та \vec{L}_3 виникають завдяки ДМ взаємодії. Завдяки підгинанням спінів за рахунок взаємодії Дзялошинського-Морія в Cu_2OSeO_3 чистий феримагнітний момент пригнічується, що підтверджується експериментально.

Для перевірки висновків симетрійного аналізу методом МТКП досліджено локальну магнітну анізотропію для чотирикратної Cu(I) та дванадцятикратної Cu(II) позицій іонів міді. Використовуючи кристалографічні дані сполуки Cu_2OSeO_3 , розраховано компоненти \hat{g} -тензору, а також компоненти векторів, що визначають напрямки головних осей. Розрахунки виконано для $Z_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}} = 7.0$. У відповідності до результатів аналізу структури, діагональні компоненти $\hat{g}^{(I)}$ -тензору є однаковими, тобто $g_{\mu\mu}^{(I)} = 2.1352$, а наявність недіагональних складових ($|g_{\mu\nu}^{(I)}| = 0.0694$, де $\mu, \nu = x, y, z$) визначає анізотропію магнітного моменту Cu(I) . Компоненти діагоналізованого \hat{g} -тензору для всіх чотирьох іонів Cu(I) дорівнюють $\tilde{g}_{xx}^{(I)} = 1.9963$ й $\tilde{g}_{yy}^{(I)} = \tilde{g}_{zz}^{(I)} = 2.2046$. Оскільки дві останні компоненти є рівними, то визначити напрям (в даному випадку, директор) вектора намагніченості неможливо без додаткового дослідження константи анізотропії 4-го порядку.

Комплекс $[\text{Cu(II)O}_5]$ має більш низьку симетрію, ніж $[\text{Cu(I)O}_5]$, тому всі діагональні значення $\hat{g}^{(II)}$ -тензору є різними: $g_{xx}^{(II)} = 2.1414$, $g_{yy}^{(II)} = 2.2220$, $g_{zz}^{(II)} = 2.0352$. Що стосується недіагональних компонент, то між ними виконуються такі співвідношення: $|g_{xy}^{(II)}| = |g_{yx}^{(II)}| = 0.1416$, $|g_{xz}^{(II)}| = |g_{zx}^{(II)}| = 0.0116$, $|g_{yz}^{(II)}| = |g_{zy}^{(II)}| = 0.0308$. Компоненти діагоналізованого \hat{g} -тензору дорівнюють: $\tilde{g}_{xx}^{(II)} = 2.3323$, $\tilde{g}_{yy}^{(II)} = 2.0238$, $\tilde{g}_{zz}^{(II)} = 2.0425$. Зауважимо, що неординарним результатом є виявлення досить великої величини недіагональних компонент $g_{xy}^{(II)}$. Як відомо, при збудженні обмінних мод магнітного резонансу багатопідградкових магнетиків, з максимальною амплітудою коливаються неосновні вектори структури. У разі феримагнітного стану основним є вектор \vec{F} , а неосновними – вектори антиферомагнетизму \vec{L} . Вектори \vec{L} -типу визначають магнітний момент тільки при наявності недіагональних компонент \hat{g} -тензора. Тому вели-

чина цих компонент визначає інтенсивність поглинання магнітного резонансу на обмінних модах. Недавнє виявлення такого резонансу в Cu_2OSeO_3 свідчить про правильність отриманої відповіді.

В п. 4.5 досліджено вплив локальної геометрії іонів V^{4+} в α - та β - TeVO_4 на їх магнітну структуру. Зауважимо, що сполука TeVO_4 надає унікальну можливість для вивчення магнітних властивостей одновимірних спінових ланцюжків, оскільки має дві моноклінні модифікації, α - й β - TeVO_4 , з просторовою групою симетрії $\text{P}2_1/\text{c}$, але з різною геометрією спінових обмінів. Структура α - TeVO_4 складається з зигзагоподібних ланцюжків $[\text{VO}_4]_n^{4n-}$, витягнутих уздовж осі b й сформованих з викривлених октаедричних комплексів $[\text{VO}_6]$, поєднаних ребрами. Кристалічна структура β - TeVO_4 також складається з витягнутих уздовж осі c зигзагоподібних ланцюжків, які сформовані з слабо викривлених квадратних пірамідальних комплексів $[\text{VO}_5]$, з'єднаних вершинами. В обох структурах пари катіонів Te^{4+} розміщуються між ланцюжками й сприяють їх розділенню в магнітному відношенні.

Аналіз довжин та кутів хімічних зв'язків в α - TeVO_4 показує, що обмінна взаємодія між найближчими сусідами має різні значення (і, можливо, знаки) завдяки не еквідистантному розташуванню іонів ванадію уздовж ланцюжка, а також різним кутам зв'язків $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. Крім того, суперобмінна взаємодія в ланцюжку $\text{V}-\text{O}-\text{O}-\text{V}$ може відігравати важливу роль при формуванні магнітних властивостей сполуки α - TeVO_4 . В той же час, кут між іонами $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ в β - TeVO_4 становить 133.7° , що є далеким від критичної величини 104° , при якій обмінна взаємодія змінює знак. Отже, можна очікувати, що взаємодія між іонами ванадію є АФМ. До того ж, зауважимо, що два внутрішньоланцюгових фрагменти кристалічної структури ($\text{V}_n-\text{O}-\text{V}_{n+1}$ та $\text{V}_{n-1}-\text{O}-\text{V}_n$), стоячи поруч, розташовані в різних площинах і це створює необхідні передумови для виникнення взаємодії Дзялошинського-Морія (ДМ).

Фазовий перехід $\text{FM} \leftrightarrow \text{AFM}$, який виникає поблизу температури $T_{\alpha-\text{TeVO}_4}^* = 85 \text{ K}$ та $T_{\beta-\text{TeVO}_4}^* = 150 \text{ K}$ є найбільш інтригуючою особливістю сполук α - та β - TeVO_4 . В α - TeVO_4 фазовий перехід пояснюється температурно-залежною конкуренцією між ФМ та АФМ обмінними взаємодіями, які виникають вздовж ланцюжка й реалізуються завдяки двом (короткому й довгому) типам магнітних зв'язків між найближчими сусідами. Таке пояснення не годиться для β - TeVO_4 , в якому реалізується тільки один обмінний шлях. Проте, у відповідності до правил Гуденафа-Канаморі-Андерсена, фазовий перехід типу $\text{FM} \leftrightarrow \text{AFM}$ може бути ініційовано орбітальною перебудовою в системі магнітних іонів. У зв'язку з цим, можна очікувати, що джерелом орбітальної нестабільності в β - TeVO_4 може бути видовження аномально короткої довжини зв'язку між іоном ванадію і апексним киснем $\text{V}-\text{O}_{\text{ap}}$ в пірамідальному комплексі $[\text{VO}_5]$.

Дійсно, використовуючи МТКП й кристалографічні дані для β - TeVO_4 , виявлено, що будь-який зсув іона ванадію δ_{V} , обумовлений зниженням температури, призводить до видовження зв'язку $\text{V}-\text{O}_{\text{ap}}$, змінінню кута $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, а також принципово змінює його орбітальний стан. В роботі розглянуто три варіанти зсувів: (I) зсув іонів V^{4+} вздовж вісі a від апексного кисню до базової площини піраміди; (II) зсув іонів V^{4+} один до одного в площині bc ; (III) лінійна комбінація обох типів зсувів.

Аналіз власної функції основного стану іону V^{4+} у випадку (I) представлено на рис. 9. Добре видно, що поступове зміщення іону ванадію до базової площини піраміди призводить до переорієнтації орбітальної хмари з площини bc до площини ab . Зауважимо, що величина $Z_{eff}^{V^{4+}}$ впливає на орбітальний стан тільки для малих зсувів ($\delta_V < 0.025 \text{ \AA}$). Протифазний зсув іонів ванадію (випадок II) моделює можливий процес димеризації. В цьому випадку орбітальна система іонів ванадію у порівнянні зі станом $\Psi(\delta = 0)$ перетворюється так, що початковий стан d_{z^2} трансформується в d_{yz} та d_{xz} для пари іонів V^{4+} :

$$\Psi_{V(1)} = 0.33 \cdot d_{yz} + 0.29 \cdot d_{x^2-y^2} + 0.27 \cdot d_{z^2} + \dots,$$

$$\Psi_{V(2)} = 0.43 \cdot d_{xz} + 0.28 \cdot d_{x^2-y^2} + 0.17 \cdot d_{yz} + 0.12 \cdot d_{z^2} + \dots$$

Стосовно випадку III, зазначимо, що лінійна комбінація зсувів, не змінює відповіді принципово, дещо ускладнюючи орбітальні функції.

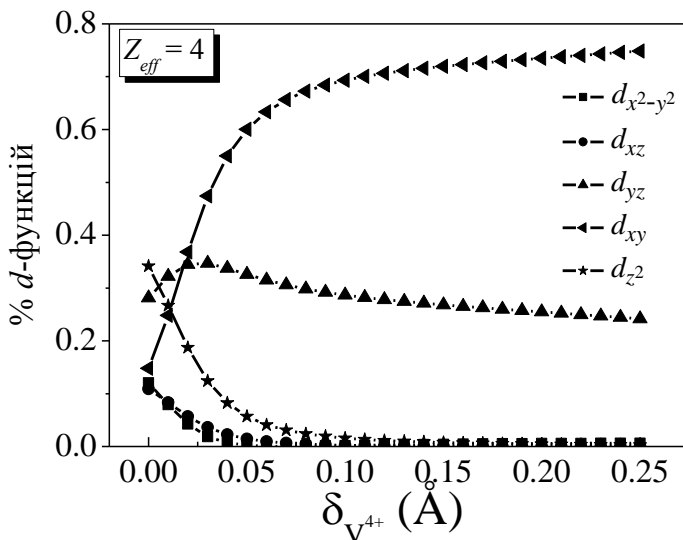


Рис. 9. Склад власної функції основного стану іону V^{4+} при зсуві ванадію δ_V .

орбітальну систему. Враховуючи те, що функції з симетрією t_{2g} мають значно більше перекривання з p -орбіталями кисневих іонів, встановлюється АФМ впорядкування або розпочинається процес димеризації.

Симетрійний аналіз можливих типів далекодіючого магнітного впорядкування в сполуці α - TeVO_4 показав, що в сусідських ланцюжках слабкий феромагнетизм не є сумісним з АФМ впорядкуванням. Більш того, взаємодія Дзялошинського-Морія всередині ланцюжка відсутня. В АФМ стані слабкий феромагнетизм може з'явитися тільки завдяки міжланцюжковій взаємодії. Зигзагоподібна геометрія в α - TeVO_4 обумовлює сильну асиметрію й фрустрованість міжланцюжкової взаємодії вздовж осі c . Навпаки, в β - TeVO_4 міжланцюжкова обмінна взаємодія за низьких температур є однозначно антиферомагнітною з вектором АФМ \vec{L}_2 -типу. Іншою відмінною рисою є присутність взаємодії Дзялошинського-Морія з ДМ вектором, розташованим в площині ac . Цей тип АФМ впорядкування припускає наявність ФМ міжланцюжкової

Таким чином, розрахунок підтверджує припущення про орбітальну перебудову, що супроводжує фазовий перехід ФМ \leftrightarrow АФМ в β - TeVO_4 . Дійсно, за умов високих (кімнатних) температур ($\Psi_{\delta=0}$), переважний орбітальний стан d_{z^2} , будучи перпендикулярним до напрямку розповсюдження ланцюжки, має незначне перекривання з p -орбіталями кисневого іону в ланцюжку $V-O-V$. Остання обставина забезпечує слабку феромагнітну внутрішньоланцюжкову взаємодію. Зниження температури обумовлює зсуви іонів V^{4+} та перебудовує їх

взаємодії, існування якої підтверджується експериментально. Додамо, що анізотропія g -фактору ($g_b > g_a, g_c$), а також анізотропія магнітної сприйнятливості підтверджують, що АФМ параметром порядку є компонента L_{2y} . Цей тип впорядкування супроводжується слабкими АФМ компонентами L_{1x} й L_{1z} .

В п. 4.6 досліджено магнітну анізотропію в антиферромагнітній квазидвовимірній квантовій системі $\text{SrBaCu}_2(\text{VO}_3)_2$, до якої можна застосувати модель Шастрі-Сазерленда з гамільтоніаном $H = J \sum_{NN} S_i S_j + J' \sum_{NNN} S_i S_j$, де підсумовування ведеться по найближчих (NN) й наступними за найближчими (NNN) сусідам. Основний стан в двовимірній моделі Шастрі-Сазерленда є прямим добутком синглетних станів двох сусідніх димерів, причому відношення обмінної взаємодії між димерами до внутрішньодимерної є приблизно 0.7. Експериментально виявлено, що в $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ основний стан ортогонально розташованих і взаємодіючих між собою спінових димерів є синглетним й відокремленим від збудженого бездисперсійного триплетного стану спіною щілиною $\Delta = 30$ К. Попри успішність моделі Шастрі-Сазерленда при описі основного димеризованого стану і спінової щілини в $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$, є ряд відхилень, що не укладаються в рамки моделі. Зокрема, експерименти з електронного спінового резонансу показують, що існують багаточастинкові триплетні зв'язані стани, а також розщеплення в нульовому магнітному полі, які неможливо пояснити в рамках моделі Шастрі-Сазерленда. Між тим, розщеплення триплетів можна пояснити, якщо взяти до уваги наявність взаємодії Дзялошинського-Морія.

Сполука $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ кристалізується в тетрагональній сингонії. При охолодженні поблизу $T_s = 395$ К відбувається структурний фазовий перехід, що супроводжується зниженням просторової симетрії. Іони міді, чотирикратно координовані іонами кисню, розміщені в площинах ab , розділених шарами стронцію, що обумовлює квазидвовимірну структуру сполуки. При зниженні температури пари іонів міді, розташовані в сусідніх площинах, зсуваються протифазно, утворюючи магнітний тетрамер $\text{Cu}(1)\text{--Cu}(2)\text{--Cu}(3)\text{--Cu}(4)$. Співвідношення між обмінними константами також змінюється із зниженням температури. Враховуючи симетрію комплексів $[\text{CuO}_4]$, суперобмін між найближчими (NN) іонами міді здійснюється через іони кисню $\text{Cu}\text{--O}\text{--Cu}$ двома шляхами. У ВТ фазі обидва шляхи еквівалентні і визначаються довжиною зв'язку $\text{Cu}\text{--O}$ (1,92 Å), і кутом $\text{Cu}\text{--O}\text{--Cu}$ (98.4°). У НТ фазі виникають викривлення площини координаційної комплексу, що порушує еквівалентність обмінних шляхів і створює передумови для виникнення взаємодії Дзялошинського-Морія.

Аналіз симетрії $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$, виконаний на основі кристалографічних даних в НТ фазі, показав, що тензори обмінних внутрішньодимерного (між іонами $\text{Cu}(1)$ і $\text{Cu}(3)$) й міждимерного (між іонами $\text{Cu}(1)$ і $\text{Cu}(2)$) взаємодій мають вигляд:

$$J_{13}^{ij} = \begin{pmatrix} J_{13}^{xx} & d_{13}^z & D_{13}^y \\ d_{13}^z & J_{13}^{yy} & -D_{13}^x \\ -D_{13}^y & -D_{13}^x & J_{13}^{zz} \end{pmatrix}, \quad J_{12}^{ij} = \begin{pmatrix} J_{12}^{xx} & D_{12}^z & D_{12}^y \\ -D_{12}^z & J_{12}^{yy} & d_{12}^x \\ -D_{12}^y & d_{12}^x & J_{12}^{zz} \end{pmatrix},$$

де d_{ij} та D_{ij} – компоненти симетричної й антисиметричної анізотропної (ДМ) взаємодії, відповідно.

У ВТ фазі компоненти d_{13}^z і D_{12}^z відмінні від нуля й оцінені наступним чином: $d_{13}^z = (\Delta g/g)^2 \cdot J_{13} = 1.3 \text{ К}$. Поява компонент D_{13}^x та D_{13}^y в НТ фазі обумовлена викривленням площини ab , в якій розташовано комплекси $[\text{CuO}_4]$. Враховуючи кут $\varphi = 3.5^\circ$ між площиною ab й обмінним шляхом $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, що утворюється при 100 К, D_{13}^x й D_{13}^y можна оцінити як $D_{13}^{x,y} = \sin \varphi \cdot (\Delta g/g) \cdot J_{13} = 0.63 \text{ К}$. Оцінка компонент d_{12}^x та D_{12}^y в НТ фазі не виконувалася через складну топологію обмінних шляхів між димерами.

Для визначення напрямку магнітного моменту Cu^{2+} в координаційному комплексі $[\text{CuO}_4]$, методом МТКП виконано розрахунок величин g -факторів й відновлено компоненти g -тензора. Розрахунки показали, що у ВТ фазі недіагональні компоненти $g_{xz} = g_{zx}$ й $g_{yz} = g_{zy}$ відсутні, діагональні дорівнюють $g_{xx}^{\text{BT}} = g_{yy}^{\text{BT}} = 2.0210$ та $g_{zz}^{\text{BT}} = 2.2886$. Максимальній компоненті діагоналізованого тензора g_{diag} відповідає вектор $\nu = (0 \ 0 \ 1)$, тобто локальна анізотропія орієнтує магнітний момент іона Cu^{2+} строго в напрямку вісі c . В НТ фазі, на відміну від ВТ, всі недіагональні компоненти є ненульовими, діагональні дещо змінюються $g_{xx}^{\text{BT}} = g_{yy}^{\text{BT}} = 2.0225$ та $g_{zz}^{\text{BT}} = 2.2948$. Магнітний момент спрямовано вздовж напрямку $\nu = (-0.07 \ -0.07 \ 0.99)$, тобто він дещо відхиляється від осі c в площину ab .

Хвильова функція основного стану не змінюється при зниженні температури, тобто структурний перехід не призводить до орбітальної переорієнтації.

$$\Psi_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{BT}} = 0.74 \cdot d_{z^2} + 0.25 \cdot d_{x^2-y^2} + \dots, \quad \Psi_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{HT}} = 0.73 \cdot d_{z^2} + 0.24 \cdot d_{x^2-y^2} + \dots$$

Нарешті, відзначимо, що всі розрахунки виконано при $Z_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}} = 6.8$. Ця величина визначалась шляхом порівняння розрахункових й експериментальних величин g -факторів, отриманих з магніто-резонансних досліджень: $g_a = 2.050$, $g_c = 2.285$.

У **п'ятому розділі** «Особливості магнітного впорядкування в залізовмісних оксипніктідах $R\text{FeAsO}$ » надано результати симетрійного аналізу магнітного впорядкування в залізовмісній (ЗВ) та рідкісноземельній (РЗ) підсистемах $R\text{FeAsO}$ (R – рідкісноземельні елементи), а також магнітної взаємодії між ними. На прикладі CeFeAsO методом МТКП проаналізовано локальну («одноіонну») анізотропію іона Ce^{3+} , що обумовлена кристалічним оточенням, а також враховано вплив залізовмісної магнітної підсистеми на магнітні властивості іонів Ce^{3+} . Основні результати розділу опубліковано в роботах [8, 17].

Зазначимо, що сполуки $R\text{FeAsO}$ мають квазі-двовимірну кристалічну структуру, утворену шарами RO й FeAs , що чергуються між собою. Останнє спричиняє значну анізотропію надпровідних і магнітних властивостей зразків. Зниження температури або збільшення зовнішнього тиску індукують серію структурних і магнітних фазових переходів. Магнітні характеристики сполук $R\text{FeAsO}$ багато в чому визначаються особливостями локальної магнітної анізотропії рідкісноземельного елемента, а також характером взаємодії двох магнітних систем різної природи: рідкіснозе-

мельної підсистеми, утвореної локалізованими $4f$ -електронами, й залізовмісної підсистеми з зонними $3d$ -електронами.

Впорядкування залізовмісної магнітної підсистеми в $RFeAsO$ виникає приблизно на $10\div 20$ К нижче точки структурного переходу від тетрагональної фази до орторомбічної з просторовою групою симетрії $Cmca$. При цьому іони заліза й РЗ елементів займають $4b$ й $4g$ позиції, відповідно. Нейтронні дослідження сполук $RFeAsO$ виявили багато чисельні Брегівські піки, які можна класифікувати за трьома типами магнітних хвильових векторів:

$$\mathbf{K}_I = (1, 0, 1/2), \mathbf{K}_{II} = (1, 0, 0), \mathbf{K}_{III} = (0, 0, 1/2) \quad (15)$$

Для дослідження магнітної взаємодії в різних магнітних структурах, утворених векторами \mathbf{K}_γ ($\gamma \in 0, I, II, III$), введено магнітні моди \mathbf{F} й \mathbf{L}_i ($i = 1, 2, 3$) як лінійні комбінації магнітних моментів іонів заліза й рідкісноземельних елементів \mathbf{m}_α (α - номер атому в магнітній комірі).

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4)/4; \mathbf{L}_1 = (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4)/4; \\ \mathbf{L}_2 &= (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4)/4; \mathbf{L}_3 = (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4)/4 \end{aligned} \quad (16)$$

Компоненти магнітних мод \mathbf{F} та \mathbf{L}_i представляють собою базисні функції восьми одновимірних НП τ_ν ($1 \leq \nu \leq 8$) групи G_0 .

Для дослідження симетрії магнітної взаємодії між ЗВ та РЗ підсистемами проаналізовано перестановочні моди (обмінні мультиплети) для обох підсистем. Результати свідчать про те, що для Fe- й R-підсистем однакові перестановочні моди, що належать однаковим НП у випадку, коли трансляційна симетрія Fe-підсистеми відповідає векторам \mathbf{K}_I й \mathbf{K}_{II} , є відсутніми. Це означає, що обмінна взаємодія між цими системами не є гейзенбергівською й існує тільки для магнітних структур з векторами трансляцій \mathbf{K}_0 та \mathbf{K}_{III} . Відповідний магнітний гамільтоніан має вигляд:

$$H_{ex}^{Fe-R} = \dots + J_0^{Fe-R}(\mathbf{K}_0) \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^R) + J_1^{Fe-R}(\mathbf{K}_{III}) \cdot (\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_1^R). \quad (17)$$

У магнітних системах, що відповідають трансляційним векторам \mathbf{K}_I та \mathbf{K}_{II} , залізна й рідкісноземельна підсистеми можуть взаємодіяти завдяки негейзенбергівському обміну. Частина цих анізотропних взаємодій можна описати наступним чином:

$$\begin{aligned} H_{an-ex}^{Fe-R} &= \dots + I_{3xz}^{Fe-R}(\mathbf{K}_I) L_{3x}(\mathbf{K}_I) L_{3z}^R(\mathbf{K}_I) + I_{3zx}^{Fe-R}(\mathbf{K}_I) L_{3z}(\mathbf{K}_I) L_{3x}^R(\mathbf{K}_I) + \\ &+ I_{3xz}^{Fe-R}(\mathbf{K}_{II}) L_{3x}(\mathbf{K}_{II}) L_{3z}^R(\mathbf{K}_{II}) + I_{3zx}^{Fe-R}(\mathbf{K}_{II}) L_{3z}(\mathbf{K}_{II}) L_{3x}^R(\mathbf{K}_{II}) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Отже, виникнення в залізовмісній підсистемі магнітного впорядкування з параметром порядку $L_{3x}(\mathbf{K}_{III})$ утворює ефективне знаковміне магнітне поле в місцях розташування РЗ іонів й спрямоване вздовж осі z . Величина поля пропорційна сталій I_{3xz}^{Fe-R} й перевищує, принаймні, на порядок поля, що утворюються РЗ елементами. Взаємна орієнтація векторів L_{3x} та L_{3z}^R залежить від знака I_{3xz}^{Fe-R} . Величина магнітного моменту РЗ іонів $m_{\alpha z}^R$ ($\alpha = 1, \dots, 4$) обумовлена обмінним полем заліза, а також структурою й симетрією кристалічного поля в поблизу РЗ елементів. Знаки сталих

$I_{3xz}^{\text{Fe-Ce}}$ та $I_{3xz}^{\text{Fe-Pr}}$ є протилежними, що призводить до протилежної орієнтації магнітних моментів в CeFeAsO та PrFeAsO .

Зауважимо, що при зниженні температури РЗ підсистема також впорядковується антиферомагнітно й, в свою чергу, може впливати на магнітну підсистему іонів заліза. Цей вплив стає виключно важливим при реалізації легко площинної анізотропії в РЗ підсистемі, тому що параметри порядку РЗ й ЗВ підсистем матимуть відмінну симетрію. Формування в площині xy магнітного порядку, який описується векторами L_{3x}^R та L_{1y}^R , індукує відхилення магнітних моментів іонів заліза в напрямку вісі z й описується гамільтоніаном виду:

$$H_{an-ex}^{\text{Fe-R}} = \dots + I_{3xz}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3x}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3z}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + I_{3zx}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3z}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3x}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + \\ + I_{1zy}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1z}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1y}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + I_{1yz}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1y}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1z}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + \dots \quad (19)$$

Отже, с одного боку, неколінеарна магнітна структура в РЗ підсистемі (з параметрами порядку L_{3x}^R та L_{1y}^R) індукує неколінеарність в ЗВ підсистемі (з параметрами порядку L_{3x} та L_{1z}). З іншого боку, колінеарна й нахилена магнітна структура в РЗ підсистемі (з параметрами порядку L_{3x}^R и L_{3z}^R) індукує колінеарну магнітну структуру в ЗВ підсистемі, але магнітні моменти іонів заліза відхиляються від вісі x .

В п. 5.3 представлено детальне дослідження локальної анізотропії іону Ce^{3+} (електронна конфігурація $4f^1$, основний терм 2F) в CeFeAs . Методом МТКП розраховано рівні енергії для іонів Ce^{3+} в координаційних комплексах, які є викривленими квадратними антипризмами $[\text{Ce}(\text{OAs})_4]^{17-}$, ефективні значення g -факторів іону Ce^{3+} в різних кристалографічних фазах, відновлено й діагоналізовано компоненти \hat{g} -тензорів, а також відтворено температурну еволюцію таких інтегральних магнітних характеристик сполуки як сприйнятливість $\chi = \chi(T)$ і константа магнітної анізотропії $K_4 = K_4(T)$. Нагадаємо, що терм 2F іону церію розщеплюється на два мультиплета, рознесених відносно один від одного на 2253 см^{-1} . Відстані між мультиплетами визначаються спин-орбітальною взаємодією (4) з одноелектронною константою $\xi_{\text{calc}}^{\text{Ce}^{3+}} = 643 \text{ см}^{-1}$ (6) з параметрами $Z_{\text{eff}}^{\text{Ce}^{3+}} = 11.85$ та $\beta^{\text{Ce}^{3+}} = 0.114$. Зауважимо, що на відміну від $3d$ -іонів, Z_{eff} рідкісноземельного іону в слабкому, екранованому заповненими $5s^2 5p^6$ оболонками, кристалічному полі в подальших розрахунках є сталою величиною. Змінними параметрами виступають заряди лігандів: для тетрагональної фази – $q_{\text{eff}}^{\text{O}^{2-}} = -0.196$ та $q_{\text{eff}}^{\text{As}^{3-}} = -0.294$, для орторомбічної фази – $q_{\text{eff}}^{\text{O}^{2-}} = -0.198$ та $q_{\text{eff}}^{\text{As}^{3-}} = -0.297$.

Розрахунок \hat{g} -тензорів для всіх магнітних дублетів іону Ce^{3+} в тетрагональній фазі показав, що магнітний момент Ce^{3+} лежить в площині (xy) , яка, в даному випадку, є «легкою». Цей висновок добре узгоджується з розрахунком g -факторів за допомогою традиційної ТКП. Результати розрахунку \hat{g} -тензорів в орторомбічній фазі методом МТКП призводять до висновку, що легким напрямком для магнітних моментів іона Ce^{3+} є вісь x . На жаль, в даному випадку провести порівняння отриманих результатів з тим, що дає ТКП, неможливо, оскільки не можна однозначно визначи-

ти параметри кристалічного поля симетрії C_{4v} , а, отже, й власні функції кристалічного потенціалу.

Розрахунок температурних залежностей компонент тензорів показав, що в фазі $P4/nmm$ існують дві різні компоненти $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$ та $\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$, між якими виконується співвідношення $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Останнє означає, що в тетрафазі «легкою» площиною є (xy) . В ортофазі всі три діагональні компоненти сприйнятливості є різними, причому $\chi_{xx} > \chi_{yy} > \chi_{zz}$. Отже, в ортофазі одноосьова магнітна анізотропія вишикує магнітні моменти в напрямку вісі x . Крім того, константа анізотропії 4-го порядку в фазі з симетрією $P4/nmm$ у всьому температурному діапазоні $K_4(T) < 0$, тобто легка вісь співпадає з напрямком $[110]$.

В $CeFeAsO$ розглянуто взаємодію між 3В та РЗ підсистемами. 3В підсистема стає антиферромагнітною нижче $T_N^{Fe} = 140$ К, створюючи потужне внутрішнє магнітне поле $|H_{int}(0)| = 26.85$ Тл, яке є функцією температури й спрямоване вздовж осі z . Поле H_{int} розщеплює дублети іону Ce^{3+} на магнітні синглети й протилежно орієнтоване на двох сусідських іонах церію (див. вставки на рис. 10).

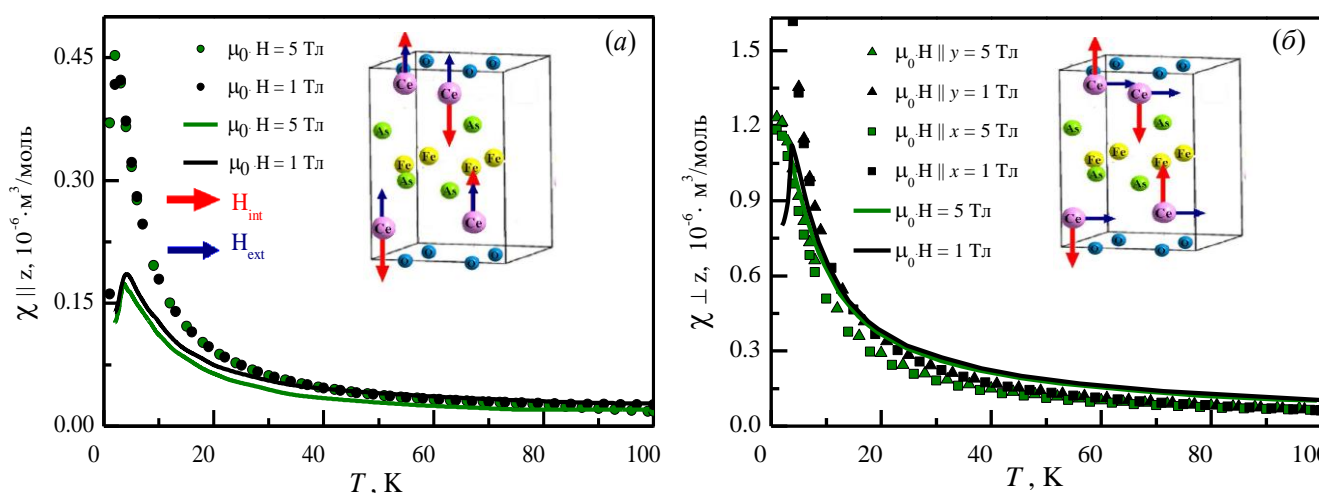


Рис. 10. Розрахункові й експериментальні залежності компонент магнітної сприйнятливості. Компоненти χ_x , χ_y та χ_z відмічено символами: (а) ●, ● — χ_z ; (б) ■, ■ — χ_x ; ▲, ▲ — χ_y . Зелени символи відповідають зовнішньому магнітному полю $\mu_0 \cdot H_{ex} = 5$ Тл, черні — $\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл. Експериментальні криві $\chi_{\parallel}(T)$ та $\chi_{\perp}(T)$ відмічено чорною ($\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл) й зеленою ($\mu_0 \cdot H_{ex} = 5$ Тл) лініями.

На рис. 10 представлено розрахункові й експериментальні температурні залежності магнітної сприйнятливості, що отримані для двох значень зовнішнього магнітного поля: $\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл та $\mu_0 \cdot H_{ex} = 5$ Тл. Видно, що розрахункові криві дають якісно правильну картину на всьому температурному інтервалі, а вже при $T > 30$ К досягається непоганий кількісний збіг з експериментальними кривими. Збільшення магнітного поля призводить до більш суттєвого зниження χ_x - й χ_y - компонент магнітної сприйнятливості у порівнянні з експериментальними залежностями. Останнє можна пояснити суттєвою роллю взаємодією між іонами церію в низькотемпературній області, яка не береться до уваги при розрахунках.

Шостий розділ «Фазова сепарація й впорядкування спінових станів в рідкісноземельних шаруватих кобальтитах» містить результати досліджень спінової, орбітальної та магнітної підсистем в сполуках $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, ($0 \leq \delta \leq 1$). Основні результати розділу опубліковано в роботах [3, 5, 11].

Шаруваті кобальтити представляють собою яскравий приклад сильнокорельованих систем, в яких впорядковані електронні структури та незвичайні транспортні властивості існують незалежно від зовнішнього допування. Різноманітність властивостей такого роду сполук, головним чином, обумовлена квазідвовимірною кристалічною структурою й різними спіновими станами іонів кобальту. Особливий інтерес представляють кобальтити $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В цьому випадку всі іони кобальту знаходяться в тривалентному стані й займають як октаедричні, так і в пірамідальні позиції, що чергуються між собою. Зауважимо, що у $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ кристалографічна структура октаедрів і пірамід забезпечує порівняно рівні величини внутрішньоатомної (хундовської) взаємодії та кристалічного поля, тобто існує можливість для реалізації спінових станів з трьома значеннями спінів: $S = 0, 1, 2$. Пірамідальні $[\text{CoO}_5]$ й октаедричні $[\text{CoO}_6]$ комплекси в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ є сильно викривленими, що впливає на спіновий та орбітальний стани іонів Co^{3+} . В наслідок цього в сполуках виникає неоднорідне впорядкування спінових станів (SSO). В п. 6.2 на основі даних експерименту з мюонної спінової релаксації (μSR) запропоновано моделі магнітних структур та впорядкованих спінових станів, які реалізуються в чотирьох порошкових зразках $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$).

Залежно від типу РЗ елемента було отримано два типи SSO (A1 і A2) в АФМ1 фазі і чотири типи SSO (A1 – A4) в фазі АФМ2. Магнітні структури для всіх фаз

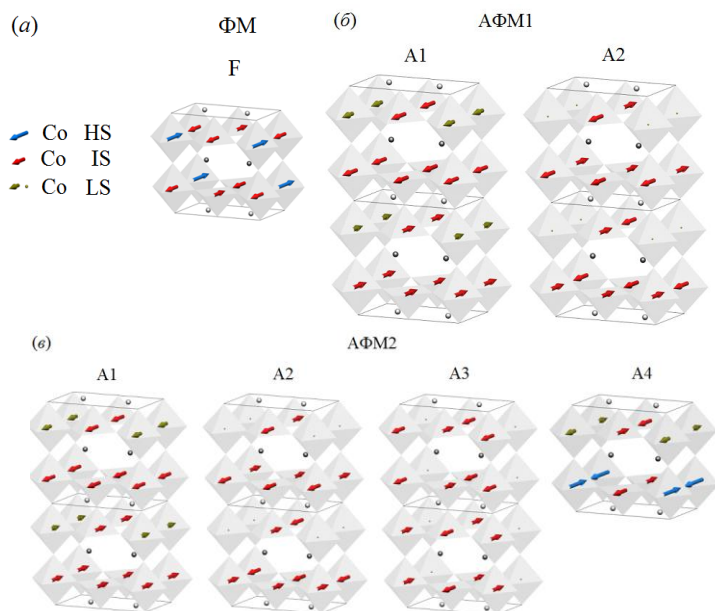


Рис. 11. Варіанти впорядкованих спінових станів (F, A1, A2, A3, A4) в різних магніто-впорядкованих фазах: (а) феррімагнітна фаза (ФМ); (б) АФМ1; (в) АФМ2.

сполуки складу $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ представлено на рис. 11. Зауважимо, що структури A1–A3 розрізняються тільки топологією розподілу пар IS/HS по сусідніх октаедричних позиціях і мають дуже близькі енергії. Найімовірніше, це і є причиною фазової сепарації при фазовому переході ФМ $\xrightarrow{T_{N1}}$ АФМ1 (Для Y^{3+} температура Нееля дорівнює $T_{N1} = 267 \text{ K}$). Зауважимо, що фазову сепарацію можна ідентифікувати методами мюонної спінової релаксації або ядерного магнітного резонансу (ЯМР), оскільки в них використовуються магнітні зонди (мюони та магнітні ізотопи), які відчувають локальне магнітне поле. АФМ SSO сепарація з IS станами пірамідальних позиціях, що спостерігається в μSR -

сполуки складу $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ представлено на рис. 11. Зауважимо, що структури A1–A3 розрізняються тільки топологією розподілу пар IS/HS по сусідніх октаедричних позиціях і мають дуже близькі енергії. Найімовірніше, це і є причиною фазової сепарації при фазовому переході ФМ $\xrightarrow{T_{N1}}$ АФМ1 (Для Y^{3+} температура Нееля дорівнює $T_{N1} = 267 \text{ K}$). Зауважимо, що фазову сепарацію можна ідентифікувати методами мюонної спінової релаксації або ядерного магнітного резонансу (ЯМР), оскільки в них використовуються магнітні зонди (мюони та магнітні ізотопи), які відчувають локальне магнітне поле. АФМ SSO сепарація з IS станами пірамідальних позиціях, що спостерігається в μSR -

експерименті за низьких температур, а також з IS та LS станами (A1–A3) й HS станом (A4) в октаедричних позиціях добре узгоджується з низькотемпературними дослідженнями ЯМР, що виконувалися для зразків $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

У п. 6.3 досліджено умови реалізації спінових станів іонів тривалентного кобальту в октаедричних і пірамідальних координаційних комплексах, які є основними

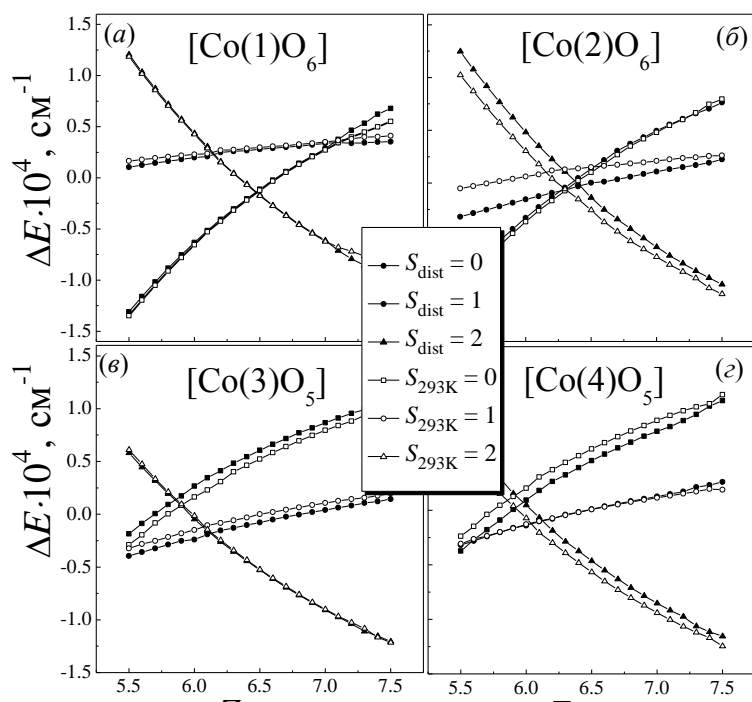


Рис. 12. Енергетичні діаграми іонів Co^{3+} в октаедричних (а, б) та пірамідальних (в, г) комплексах. Лінії, що помічено білими символами розраховано, використовуючи дані, отримані при $T = 293$ К, чорними – з урахуванням додаткових викривлень $Q_2^{окт} = \pm 0.12$ Å та $Q_4^{пир} = \pm 0.12$ Å.

залежності від величини Z_{eff} . Переходи типу $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ виникають в точках $Z_{eff}^{\text{Co}(1)} = 6.49$ та $Z_{eff}^{\text{Co}(2)} = 6.30$. Спінові підсистеми іонів Co(3) й Co(4) можуть перебувати у будь-якому з трьох можливих станів – HS, IS й LS. При цьому переходи $\text{HS} \leftrightarrow \text{IS}$ реалізуються в точках $Z_{eff}^{\text{Co}(3)} = 6.02$ та $Z_{eff}^{\text{Co}(4)} = 6.07$, а переходи $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ ймовірно за все не виникають, тому що знаходяться в фізично не достовірній області значень Z_{eff} .

Зазначимо, що відповідності до експериментів по непружному розсіянню нейтронів, магнітна структура в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (рис. 11а) впорядковується феримагнітно. У октаедричних позиціях HS і IS стани чергуються антиферромагнітно, а в пірамідальних також антиферромагнітно впорядковані виключно IS стани. Таким чином, в наших розрахунках спінові стани іонів Co(1), Co(3) та Co(4) відповідають даній моделі, а спіновий стан іону Co(2) їй суперечить. Враховуючи те, що IS стан індукується

структурними одиницями сполуки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Для цього, проаналізовано викривлення всіх координаційних комплексів за температури $T = 293$ К, а потім, варіюючи величини викривлень в фізично обґрунтованих діапазонах, знайдено ті, що відповідають за стан з проміжним (або будь-яким можливим) спіном. Зауважимо, що діапазон варіацій має обмежуватися розмірами елементарної комірки кристалу. В цілому, зазначимо, що октаедричний $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ та пірамідальний – $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$ комплекси викривлено сильніше ніж $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$ й $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$, отже, їх спінові системи є більш чуттєвими до зовнішніх впливів.

Для чотирьох позицій іонів кобальту розраховано енергетичні діаграми (рис. 12). Видно, що іони Co(1) й Co(2) потенційно мають можливість знаходитися як у високоспіновому ($S = 2$), так і у низькоспіновому ($S = 0$) станах в

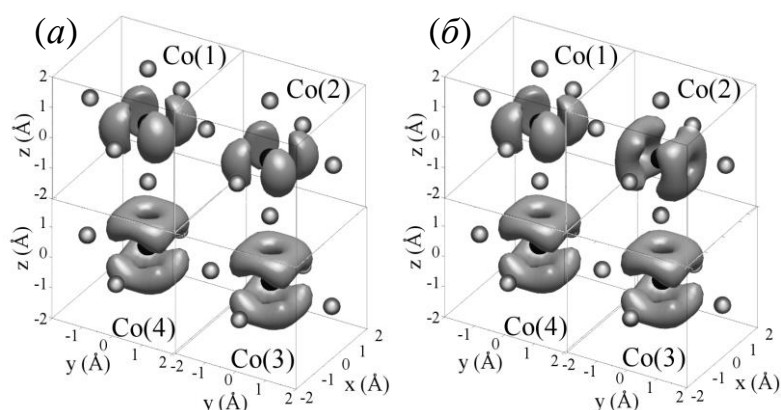


Рис. 13. Розподіл електронної густини іонів Co^{3+} в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: (а) у відсутності додаткових викривлень; (б) з додатковими викривленнями.

не змінюються. Отже, в ФМ фазі магнітна структура складається з HS і IS станів в октаедричних і IS станів в пірамідальних комплексах, що повністю відповідає результатам експерименту.

Відмітимо, що під дією додаткових викривлень змінення спінового стану іону $\text{Co}(2)$ супроводжується й зміненням його орбітального стану (рис. 13). На рис. 13а добре видно, що розподіли електронної густини октаедрах та пірамідах принципово відрізняються. Після додаткової деформації форма електронної густини іону $\text{Co}(2)$ стала подібною до форми електронної густини іонів $\text{Co}(3)$ й $\text{Co}(4)$, але інакше орієнтована відносно осей кристалу. При цьому спіновий стан системи $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ змінився й став рівним $S = 1$.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий напівемпіричний метод розрахунку електронних рівнів енергії парамагнітного іону в координаційному комплексі довільної симетрії, – модифікована теорія кристалічного поля (МТКП), що в якості параметра використовує ефективний заряд ядра парамагнітного іону Z_{eff} .

2. Вперше запропоновано методику спінових діаграм для дослідження еволюції спінових станів парамагнітних іонів в координаційних комплексах довільної симетрії. Для іонів з електронними конфігураціями $3d^2 \div 3d^8$ вперше виявлено області співіснування різних спінових станів – «потрійні точки».

3. На підставі аналізу спінових діаграм, розрахованих для $3d^4$ -, $3d^5$ - і $3d^6$ -іонів в октаедричному, пірамідальному й тетраедричному комплексах, сформульовані умови стабілізації спінових станів. Показано, що спінова підсистема іону Co^{3+} в LaCoO_3 та GdCoO_3 зазнає перехід типу «високий спін ($S = 2$) - низький спін ($S = 0$)» без участі станів з проміжним спіном ($S = 1$).

4. Показано, що модифікована теорія кристалічного поля при інтерпретації спектрів ЕПР дозволяє досліджувати рельєф адіабатичного потенціалу домішкового іону та відновлювати викривлення координаційного комплексу. В складних металооксидах ZnAl_2O_4 , LiGa_5O_8 і ZnWO_4 встановлено механізми формування рельєфу адіабатичного потенціалу домішкового іону Cu^{2+} та вплив цих механізмів на температуру еволюцію спектрів ЕПР.

викривленнями Ян-Теллерівського типу, було промодельовано ситуацію, коли координаційні комплекси піддаються додатковим викривленням $Q_2^{\text{окт}}$ та $Q_4^{\text{пир}}$ за умови сталості розмірів елементарної комірки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. На рис. 12 видно, що зсуви лігандів мають вирішальний вплив на спіновий стан $\text{Co}(2)$ (виникає область зі спіном $S = 1$), тоді як спінові стани інших іонів принципово

5. Показано, що в розбавленому магнітному напівпровіднику HgSe:Cr при мінімальних концентраціях іонів хрому реалізується сценарій фазової сепарації, спричинений утворенням магнітної шпінельної фази HgCr_2Se_4 , а в HgSe:Fe формується однорідний розподіл магнітних іонів.

6. Показано, що модифікована теорія кристалічного поля дозволяє розраховувати тензори g -факторів й відновлювати локальну анізотропію парамагнітних іонів, що обумовлена кристалічним полем.

7. Показано, що в $\beta\text{-TeVO}_4$ та TiPO_4 іони V^{4+} та Ti^{3+} знаходяться в стані орбітальної нестійкості, в наслідок якої їх незначні зсуви спричиняють орбітальну переорієнтацію. Вперше показано, що в TiPO_4 існує новий додатковий механізм спін-Пайерлсовського переходу, пов'язаний з переорієнтацією орбітальної підсистеми.

8. Показано, що в залізовмісних оксидних RFeAsO між залізною й рідкісноземельною підгратками відсутня обмінна взаємодія, але при цьому має місце анізотропна взаємодія недіагонального типу. Встановлено, що магнітні параметри порядку залізної та рідкісноземельної підсистем мають різну симетрію, що може призводити до спінової переорієнтації залізної підсистеми при магнітному впорядкуванні рідкісноземельної підсистеми.

9. Модифіковану теорію кристалічного поля адаптовано для розрахунку рівнів енергії рідкісноземельних елементів в координаційних комплексах довільної симетрії. Показано, що в CeFeAsO магнітна анізотропія рідкісноземельної підсистеми є анізотропією типу «легка площина».

10. У $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$) виявлено нове фізичне явище – фазова сепарація неоднорідних розподілів спінових станів. У $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ продемонстрована можливість співіснування різних спінових і орбітальних станів іонів Co^{3+} , розташованих в пов'язаних октаедричних і пірамідальних координаційних комплексах. Запропоновано механізм формування феррімагнітного стану в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

1. Strong anharmonicity and spin-phonon coupling in the quasi-two-dimensional quantum spin system $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$, / K. Y. Choi, Yu. G. Pashkevich, **K. V. Lamonova**, H. Kageyama, Y. Ueda, and P. Lemmens // *Phys. Rev. B* – 2003. – V. 68(104418). – P. 1 – 9.

2. Эволюция спинового состояния $3d$ иона в пирамидальном комплексе / Е. С. Житлухина, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур* – 2005. – Т. 31, № 11. – С. 1266–1276.

3. Spin state transformations of a $3d$ ion in the pyramidal environment and under lattice distortions / E. S. Zhitlukhina, **K. V. Lamonova**, S. M. Orel, P. Lemmens, and Yu. G. Pashkevich // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19(156216). – P. 1 – 15.

4. Magnetic crossover and complex excitation spectrum of the ferromagnetic/antiferromagnetic spin-1/2 chain system $\alpha\text{-TeVO}_4$ / V. P. Gnezdilov, P. Lemmens, A. A. Zvyagin, V. O. Cheranovskii, **K. V. Lamonova**, Yu. G. Pashkevich, R. K. Kremer, and H. Berger // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78(184407). – P. 1 – 10.

5. Microscopic evidence of spin state order and spin state phase separation in layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ with $R = \text{Y, Tb, Dy, and Ho}$ / H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu.G. Pashkevich, K. Con-

der, E. Pomjakushina, A. A. Gusev, **K. V. Lamonova**, P. Lemmens, and H.-H. Klauss // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101 – (017601). – P. 1 – 4.

6. 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.

7. Spectroscopic evidence of spinel phase clustering in solid solutions $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0.03 \leq x \leq 0.1$) / **K. Lamonova**, I. Ivanchenko, S. Orel, S. Paranchich, V. Tkach, E. Zhitlukhina, N. Popenko and Yu. Pashkevich // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – (045603). – P. 1 – 9.

8. Interplay of rare earth and iron magnetism in $R\text{FeAsO}$ ($R=\text{La, Ce, Pr, and Sm}$): muon-spin relaxation study and symmetry analysis / H. Maeter, H. Luetkens, Yu. G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A. A. Gusev, **K. V. Lamonova**, D. A. Chervinskii, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, B. Büchner, and H.-H. Klauss // *Phys. Rev. B* – 2009. – V. 80. – (094524). – P. 1 – 19.

9. Multi-minimum adiabatic potential in the single crystal normal spinel ZnAl_2O_4 , doped by Cu^{2+} ions / V. A. Shapovalov, E. S. Zhitlukhina, **K. V. Lamonova**, V. V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. A. Schwarz, R. Jahoda, V. J. Reidy, S. M. Orel, Yu. G. Pashkevich // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – (245504). – P. 1 – 7.

10. Magnetoelectricity in the ferrimagnetic Cu_2OSeO_3 : symmetry analysis and Raman scattering study V. P. Gnezdilov, **K. V. Lamonova**, Yu. G. Pashkevich, P. Lemmens, H. Berger, F. Bussy, and S.L. Gnatchenko – 2010. – V. 36, № 6. – С. 688 – 697.

11. Intermediate-spin state of a $3d$ ion in the octahedral environment and generalization of the Tanabe-Sugano diagrams / **K. V. Lamonova**, E. S. Zhitlukhina, R. Yu. Babkin, S. M. Orel, S. G. Ovchinnikov, Yu. G. Pashkevich // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13596 – 13604.

12. Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле Co_2FeVO_5 посредством ХМCD-спектроскопии / М. С. Платунов, С. Г. Овчинников, Н. В. Казак, Н. Б. Иванова, В. Н. Заблуда, И. Весчке, И. Счайле, **К. В. Ламонова** // *Письма в ЖЭТФ* – 2012. – Т. 96, № 10 – С. 723 – 727.

13. Флуктуации спинового состояния $3d$ -ионов вблизи «тройных точек» / Е. С. Житлухина, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур* – 2012. Т. 38, № 10. – С. 1175 – 1183.

14. Low-dimensional magnetism of spin- $1/2$ chain systems α - and β - TeVO_4 : a comparative study / V. Gnezdilov, P. Lemmens, D. Wulferding, Yu. Pashkevich, **K. Lamonova**, K.-Y. Choi, O. Afanasiev, S. Gnatchenko, and H. Berger // *Физика низких температур* – 2012 – V. 38, No. 7. – P. 715 – 727.

15. 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.

16. Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in 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, and S. G. Ovchinnikov // *Phys. Rev. B* – 2013. – V. 88. – (235105). – P. 1 – 14.

17. Магнитные свойства иона Ce^{3+} в железосодержащем оксипниктиде CeFeAsO / О. В. Горностаева, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур* – 2013. – Т. 39, № 4. – С. 442 – 451.

18. Lattice and orbital fluctuations in TiPO_4 / D. Wulferding, A. Möller, K.-Yo. Choi, Yu. G. Pashkevich, R. Yu. Babkin, **K. V. Lamonova**, P. Lemmens, J. M. Law, R. K. Kremer, and R. Glaum // *Phys. Rev. B*. – 2013. – V. 88. – (205136). – P. 1 – 10.

19. Температурная эволюция спинового состояния иона Co^{3+} в кобальтатах $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La, Gd}$) / 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.

20. Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди / В. А. Шаповалов, Е. С. Житлухина, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел, С. Н. Барило, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур* – 2014. – Т. 40, № 5, – P. 595 – 603.

21. Особенности температурного поведения ЭПР спектров селенида ртути легированного железом / **К. Ламонова**, Б. Бекиров, И. Иванченко, Н. Попенко, Е. Житлухина, В. Бурховецкий, С. Орел, Ю. Пашкевич // *Физика низких температур* – 2014. – Т. 40, № 7. – С. 842 – 850.

22. Raman studies of single and polycrystalline cobaltites $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ with d close to 0.5 / Yu. G. Pashkevich, V. P. Gnezdilov, P. Lemmens, K. Y. Choi, **K. V. Lamonova**, A. A. Gusev, G. Güntherodt, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev and G. L. Bychkov // *Spectroscopy of Emerging Materials. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publisher* – 2005.–V. 165. – P. 195 – 204.

23. Spin state evolution of transition 3d-metal ions in the pyramidal oxygen complexes under lower symmetry distortions / E. Zhitlukhina, S. Orel, **K. V. Lamonova**, Yu. Pashkevich // *Moscow International Symposium on Magnetism, 25 – 30 June 2005: book of abstracts.* – Moscow, Russia 2005. – P. 348.

24. Spin state blockade at metal-insulator phase transition in layered cobaltites $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ Raman studies // Yu. G. Pashkevich, V. P. Gnezdilov, P. Lemmens, **K. V. Lamonova**, C. Ambrosch-Draxl, A. A. Gusev, K.-Y. Choi, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov // *Europhysics Conference V.30 A, 27 – 31 March 2006: book of abstracts.* – Dresden, Germany 2006. – P. 389.

25. Spin state transformations of a 3d ion in the pyramidal environment under lattice distortions / **K. V. Lamonova**, E. S. Zhitlukhina, S. M. Orel, and Yu. G. Pashkevich // *Europhysics Conference Abstracts V.30 A, 27 – 31 March 2006: book of abstracts.* – Dresden, Germany 2006. – P. 346.

26. Spin state ordering – novel mechanism of metal-insulator phase transition in the layered cobaltites $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / Yu. G. Pashkevich, V. P. Gnezdilov, P. Lemmens, C. Ambrosch-Draxl, H. Luetkens, **K. Lamonova**, A. Gusev, S. Barilo, S. Shiryayev and G. Bychkov // *Condensed Matter: Theory & Applications, 12 – 15 Sept. 2006: book of abstracts.* – Kharkiv, Ukraine 2006. – P. 61.

27. The influence of the covalence degree and lattice distortions on the spin state transformations of a 3d ion in the pyramidal and octahedral environment / **K. Lamonova**, E. Zhitlukhina, S. Orel, P. Lemmens, Yu. Pashkevich // *Condensed Matter: Theory & Applications, 12 – 15 Sept. 2006: book of abstracts.* – Kharkiv, Ukraine 2006. – P. 147.

28. Влияние внешних условий на спиновое состояние ионов железа Fe(II) в комплексе гема / Житлухина Е. С., **Ламонова К. В.**, Орел С. М., Пашкевич Ю. Г. // *IV з'їзд Українського біофізичного товариства, 19 – 21 грудня 2006: тези доповідей.* – Донецьк, Україна 2006. – С. 292.

29. Intermediate spin state stability in iron (II, III) porphyrin complexes under effects of a pressure, a temperature and a magnetic field / E. S. Zhitlukhina, **K. V. Lamonova**, S. M. Orel

and Yu. G. Pashkevich // International Conference «Functional Materials», 1 – 6 October 2007: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2007. – P. 265.

30. 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», 1 – 6 October 2007: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2007. – P. 517.

31. ESR spectra for solid solution semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0.03 < x < 0.1$) / A. Bondarev, I. Ivanchenko, **K. Lamonova**, S. Orel, Yu. Pashkevich, N. Popenko, E. Zhitlukhina // International Conference «Functional Materials», 1 – 6 October 2007: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2007. – P. 521.

32. Исследование условий переключения спиновых состояний в молекулярных комплексах / Житлухина Е. С., **Ламонова К. В.**, Орел С. М., Пашкевич Ю. Г. // Нанорозмірні системи. Будова-Властивості-технології, 21 – 23 листопада 2007: тези доповідей. – Київ, Україна 2007. – С. 457.

33. Spin state phase separation in layered cobaltites $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / Yu. Pashkevich, H. Luetkens, V. Gnezdilov, P. Lemmens, C. Ambrosch-Draxl, **K. Lamonova**, A. Gusev, M. Stingaciu, E. Pomyjakushina, K. Conder // Нанорозмірні системи. Будова-Властивості-технології, 21 – 23 листопада 2007: тези доповідей. – Київ, Україна 2007. – С. 292.

34. Spin state order and spin state phase separation in layered cobaltites $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}$, Tb, Dy, and Ho) / Yu. Pashkevich, H. Luetkens, V. Gnezdilov, P. Lemmens, C. Ambrosch-Draxl, **K. Lamonova**, A. Gusev, M. Stingaciu, E. Pomyjakushina, K. Conder, H. H. Klauss and S. Barilo // Moscow International Symposium on Magnetism, 20 – 25 June 2008: book of abstracts. – Moscow, Russia 2008. – P. 739.

35. Spin-orbital entanglement in layered cobaltites $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ with $R=\text{Y}$, Tb, Dy, and Ho / Yu. Pashkevich, H. Luetkens, V. Gnezdilov, P. Lemmens, C. Ambrosch-Draxl, **K. Lamonova**, A. Gusev, M. Stingaciu, E. Pomyjakushina, K. Conder, and H. H. Klauss // Entanglement in Spin&Orbital Systems, 18 – 20 June 2008: book of abstracts. – Cracow, Poland 2008. – P. 45.

36. Моделирование влияния гидростатического и одноосного сжатия на спектры ионов железа в порфиринах / Житлухина Е. С., **Ламонова К. В.**, Орел С.М., Пашкевич Ю. Г. // X Міжнародна конференція «Високий тиск – 2008. Фундаментальні та прикладні аспекти», 16 – 20 вересня 2008: тези доповідей.– Судак, Крим, Україна 2008. – С. 161.

37. Влияние давления на изменение g -фактора в молекулярных магнитных комплексах. Численный эксперимент / Бабкин Р., **Ламонова К. В.**, Орел С. М., Пашкевич Ю. Г. // X Міжнародна конференція «Високий тиск – 2008. Фундаментальні та прикладні аспекти», 16 – 20 вересня 2008: тези доповідей.– Судак, Крим, Україна 2008. – С. 162.

38. Идентификация спиновых состояний иона железа(III) в порфириновых комплексах $[\text{Fe}(\text{OMTArP})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ и $[\text{Fe}(\text{OETPP})\text{Pu}_2]\text{ClO}_4$ / Е. С. Житлухина, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел и Ю. Г. Пашкевич // Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», 12 – 14 листопада 2008: тези доповідей.– Київ, Україна, 2008. – С. 112.

39. Interplay of rare earth and iron magnetic order in $R\text{FeAsO}$ / Pashkevich Yu., Luetkens H., Maeter H., Kwadrin A., Khasanov R., Amato A., Gusev A., **Lamonova K.**, Chervinskii D., Klingeler R., Hess C., Behr G., Buchner B., Klauss H.-H. // International Conference «Functional Materials», 5 – 10 October 2009: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine, P. 19.

40. ESR studies of solid solutions $\text{Hg}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) / Bekirov B., Ivanchenko I., Popenko N., Okulov V., Tkach V., Zhitluchina E. S., **Lamonova K. V.**, Orel S. M., Pashkevich Yu. G. // International Conference «Functional Materials», 5 – 10 October 2009: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2009. – P. 162.

41. Multi-minimum potential of a crystal field in the mono-crystal normal spinel ZnAl_2O_4 , doped by Cu^{2+} ions and Fe^{3+} / Shapovalov V. A., Shapovalov V. V., Zhitluchina E. S., **Lamonova K. V.**, Orel S. M., Pashkevich Yu. G. // International Conference «Functional Materials», 5 – 10 October 2009: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2009. – P. 60.

42. “Spin state switching” in Fe^{2+} -based coordination polymers / R. Yu. Babkin, **K. V. Lamonova**, S. M. Orel, Yu. G. Pashkevich // International Conference «Functional Materials», 5 – 10 October 2009: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2009. – P. 19.

43. Interplay of rare earth and iron magnetism in $R\text{FeAsO}$ ($R = \text{Cr}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}$ and Gd): muon-spin relaxation study / Yu. Pashkevich, H. Luetkens, H. Maeter, G. Pascua, R. Khasanov, A. Amato, A. Gusev, **K. Lamonova**, D. Chervinskii, R. Klingerer, C. Hess, G. Behr, B. Büchner, H.-H. Klaus // International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», 6 – 10 June 2011: book of abstracts. – Kharkiv, Ukraine 2011. – P. 22.

44. The effective nuclear charge determining by the ESR data using a semiempirical modified crystal field theory/ R. Babkin, **K. Lamoniova**, S. Orel, Yu. Pashkevich, V. Meshcheryakov // II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», 6-10 June 2011: book of abstracts. – Kharkiv, Ukraine 2011. – P. 60.

45. Anomalous behaviour of the g -factor in diluted magnetic semiconductors HgSe: Fe / B. Bekirov, L. Ivanchenko, N. Popenko, E. Zhitluchina, **K. Lamonova**, S. Orel, Yu. Pashkevich, L. Paranchich // International Conference «Functional Materials», 3 – 8 Oct. 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2011. – P. 72.

46. Rare earth g -factor calculations in $R\text{FeAsO}$ ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) – modified crystal field approach / O. Gornostaeva, **K. Lamonova**, S. Orel, Yu. Pashkevich. // International Conference «Functional Materials», 3 – 8 Oct. 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2011. – P. 74.

47. 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», 3 – 8 Oct. 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2011. – P. 76.

48. Coexistence of different spin states in rare-earth layered cobaltite $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / R. Yu. Babkin, **K. V. Lamonova**, R. S. M. Orel, Yu. G. Pashkevich, H. Luetkens // International Conference «Functional Materials», 3 – 8 Oct. 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2011. – P. 73.

49. Spin-phonon interactions and lattice dynamics anomalies in superconductive iron chalcogenides / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, A. Gusev, T. Shevtsova, **K. Lamonova**, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Tsurkan // International Conference «Functional Materials», 3–8 Oct. 2011: book of abstracts. – Partenit, Crimea, Ukraine 2011. – P. 18.

50. 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 // XV міжнародний, міждисциплінарний симпозіум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 13 – 18 вересня 2012: тези доповідей. – Ростов-на-Дону, Росія 2012. – С. 211 – 215.

51. Влияние спинового состояния железа на динамику решетки, переход металл-изолятор и фазовую сепарацию в сверхпроводящих халькогенидах железа (FeTe , $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$) / Ю. Г. Пашкевич, В. П. Гнездилов, Т. Н. Шевцова, А. А. Гусев, **К. В. Ламонова**, Р. Lemmens, D. Wulferding, С. Л. Гнатченко, Е. Р. Pomjakushina, К. Conder, V. Tsurkan // XV міжнародний, міждисциплінарний симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 13 – 18 вересня 2012: тези доповідей. – Ростов-на-Дону, Росія 2012. – С. 307-310.52. Особенности одноионной магнитной анизотропии иона Ce^{3+} в железосодержащем оксипниктиде CeFeAsO / О. В. Горностаева, **К. В. Ламонова**, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич XV міжнародний, міждисциплінарний симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», 10 – 15 вересня 2012: тези доповідей. – Ростов-на-Дону, Росія 2012. – С. 156-159.

53. Исследование магнитной подсистемы людовигита $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ / 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», 19 – 22 ноября 2013: тезисы докладов. – Киев, Украина 2013. – С. 107.

АНОТАЦІЯ

Ламонова К. В. Спинові та орбітальні стани парамагнітних іонів в деформованих координаційних комплексах: модифікована теорія кристалічного поля. – Рукопис.

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

В дисертаційній роботі для розв'язання задачі про структуру електронних рівнів іонів перехідних й рідкісноземельних металів, розташованих в комплексах різної хімічної природи та симетрії, запропоновано нову розрахункову методику, що отримала назву модифікованої теорії кристалічного поля (МТКП). Методика базується на традиційній теорії кристалічного поля й новій параметризації задачі за допомогою Z_{eff} – ефективного заряду ядра.

Всі розрахунки виконуються в рамках одноконфігураційного наближення, а набір базисних функцій для даної електронної конфігурації, включає відповідне число ортонормованих антисиметричних багатоелектронних функцій, які залежать від координат й зарядів лігандів параметрично. В роботі запропоновано декілька способів отримання Z_{eff} в кристалічному полі за даними ЕПР й температурними залежностями магнітної сприйнятливості. В МТКП враховується спін-орбітальна взаємодія, яка також залежить від Z_{eff} , що дозволяє параметризувати задачу за допомогою тільки одного варіаційного параметру Z_{eff} . Урахування спін-орбітальних ефектів дає можливість вивчати умови реалізації спінових станів й переходи між ними в парамагнітних іонах. Для зручної візуалізації спінових перетворень в роботі запропоновано метод побудови спінових діаграм, яка спільно з можливістю варіювання параметрів координаційного комплексу дозволяє досліджувати флуктуації спінового стану парамагнітного іона, індуковані температурою або тиском. В рамках МТКП існує можливість враховувати взаємодію парамагнітних іонів із зовнішнім магнітним полем, що дозволяє успішно інтерпретувати спектри ЕПР.

Ключові слова: модифікована теорія кристалічного поля, парамагнітні іони, ефективний заряд ядра, спин-орбітальна взаємодія, діаграма спінових станів.

ABSTRACT

Lamonova K. V. Spin and orbital states of paramagnetic ions in deformed coordination complexes: modified crystal field theory. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of a doctor in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O. O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2015.

In the thesis a new calculation method, called modified crystal field theory (MCFT), to find electronic levels of transition and rare-earth ions placed in coordination complexes with different chemical nature and symmetry has been proposed. It is based on the traditional crystal-field theory and a new parameterization which uses the effective nuclear charge of a paramagnetic ion Z_{eff} .

In the framework of the proposed method, all calculations have been performed within a single-configuration approach and a set of basic functions for given electronic configuration includes a certain number of orthonormal antisymmetric many-electron functions. Eigen-functions depend parametrically on the ligand coordinates and charges. It provides the opportunity to vary freely their location and magnitude. Several ways for the determination of Z_{eff} in the crystal field which are based on ESR data and the temperature dependence of magnetic susceptibility have been proposed in the work. The MCFT takes into account the spin-orbit interaction that also depends on the Z_{eff} . It allows to parameterize the problem with the only variational parameter Z_{eff} . Account of spin-orbital effects makes it possible to study conditions for realization of different spin states and transitions between them in paramagnetic ions. For easier visualization of spin-state changes a method of spin-state diagram calculations has been proposed. This method and possibility to vary coordination-complex parameters allows to study spin-state fluctuations in a paramagnetic ion induced by temperature or pressure. In the framework of the MCFT, it is possible to take into account the interaction of paramagnetic ions with an external magnetic field. Due to this option it was possible to interpret successfully EPR spectra.

Key words: modified crystal field theory, paramagnetic ions, effective nuclear charge, spin-orbit interaction, spin-state diagram.

АННОТАЦИЯ

Ламонова К. В. Спиновые и орбитальные состояния парамагнитных ионов в деформированных координационных комплексах: модифицированная теория кристаллического поля. – Рукопись.

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

В диссертационной работе для решения задачи о структуре электронных уровней ионов переходных и редкоземельных металлов, расположенных в комплексах

различной химической природы и симметрии, предложена новая расчетная методика, получившая название модифицированной теории кристаллического поля (МТКП). Методика базируется на традиционной теории кристаллического поля и новой параметризации задачи с помощью Z_{eff} – эффективного заряда ядра.

В рамках предложенной методики все расчеты производятся в одноконфигурационном приближении, а набор базисных функций для данной электронной конфигурации включает определенное число ортонормированных антисимметричных многоэлектронных функций. Собственные многоэлектронные функции, на которых строится решение, зависят от координат и зарядов лигандов параметрически, что позволяет свободно варьировать их расположение и величину. Последнее обстоятельство принципиально отличает МТКП от традиционной теории кристаллического поля, в рамках которой параметр Z_{eff} является постоянной величиной, определенной для свободного иона. В работе предложено несколько способов получения Z_{eff} в кристаллическом поле по данным ЭПР и температурными зависимостями магнитной восприимчивости соединения. В МТКП учитывается спин-орбитальное взаимодействие, которое также зависит от Z_{eff} , что позволяет параметризовать задачу с помощью только одного вариационного параметра Z_{eff} . Учет спин-орбитальных эффектов дает возможность изучать условия реализации спиновых состояний и переходы между ними в парамагнитных ионах. Для удобной визуализации спиновых преобразований в работе предложен метод построения спиновых диаграмм, который совместно с возможностью варьирования параметров координационного комплекса позволяет исследовать флуктуации спинового состояния парамагнитного иона, индуцированные температурой или давлением.

В рамках МТКП существует возможность учитывать взаимодействие парамагнитных ионов с внешним магнитным полем, что позволяет успешно интерпретировать спектры ЭПР даже для сложных соединений. В МТКП имеется возможность анализировать состав многоэлектронных функций, которые определяют собственные значения энергии, что позволяет изучать орбитальные состояния любого энергетического уровня парамагнитного иона и прогнозировать характер магнитного упорядочения в соединении.

Информация о спиновом и орбитальном состоянии системы и ее эволюции под действием того или иного внешнего воздействия может представлять интерес для широкого круга специалистов в области спиновой физики и химии, прикладной металлоорганической и координационной химии. Результаты исследований могут быть полезны при разработке методов направленного конструирования новых магнитно-активных веществ, при создании гетероспиновых молекулярных магнетиков, оптических изоляторов, допированных магнитными ионами, спинтронных устройств и др. Возможности, предоставляемые модифицированной теорией кристаллического поля, могут быть востребованы специалистами в области материаловедения, координационной химии, оптической, люминесцентной, ЭПР-спектроскопии и др.

Ключевые слова: модифицированная теория кристаллического поля, парамагнитные ионы, эффективный заряд ядра, спин-орбитальное взаимодействие, диаграмма спиновых состояний.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,9. Тир. 100 прим. Заказ № 54
Підписано до друку 17.09.2015 р. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у друкарні
ТОВ «Цифра принт» на цифровому лазерному комплексі Xerox WC 4112.
Свідоцтво про державну реєстрацію А01 № 432705 від 3.08.2009 р.
Адреса: м. Харків, вул. Данилевського, 30. Телефон : (057) 7861860.