НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. А. ГАЛКИНА

БАБКИН Роман Юрьевич

На правах рукописи

УДК 538.915

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3d-ИОНОВ В КОМПЛЕКСАХ РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИИ: ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА ЯДРА

01.04.07 – физика твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель Ламонова Карина Валентиновна канд. физ.-мат. наук, доцент

Киев – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
РАЗДЕЛ 1. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД ЯДРА СВОБОДНОГО ИОНА 14
1.1 История вопроса: физическая природа, методы определения 14
1.2 Гамильтониан свободного многоэлектронного атома 20
1.3 Определение эффективного заряда ядра свободного иона по данным оптических спектров
1.4 Выводы
РАЗДЕЛ 2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД ЯДРА ИОНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ
2.1 Методы расчета уровней энергии многоэлектронных атомов в
кристаллических матрицах 32
2.1.1 Теория кристаллического поля
2.1.2 Теория поля лигандов 38
2.1.3 Современные полуэмпирические методы 41
2.2 Модифицированная теория кристаллического поля 44
2.3 Определение эффективного заряда ядра примесного 3 <i>d</i> -иона в кристаллических структурах по спектрам ЭПР
2.4 Определение температурной зависимости эффективного заряда ядра 3 <i>d</i> -ионов по данным магнитной восприимчивости 55
2.5 Выводы
РАЗДЕЛ 3. СПИНОВЫЕ ДИАГРАММЫ - НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ 3d-ИОНОВ	54
3.1 Спиновые состояния ионов кобальта в редкоземельных кобальтитах 6	54

3.2 Построение и анализ спиновых диаграмм для 3 <i>d</i> -ионов в октаэдрических
комплексах
3.3 Температурная эволюция спинового состояния иона Co ³⁺ в кобальтитах
$RCoO_3$ ($R = La, Gd$) со структурой перовскита
3.3.1 LaCoO ₃
3.3.2 GdCoO ₃
3.4 Сосуществование различных спиновых состояний в связанных
координационных комплексах в слоистых кобальтитов YBaCo ₂ O _{5.5}
3.5 Выводы

РАЗДЕЛ 4. ЗАВИСИМОСТЬ ОРБИТАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ 3 <i>d</i> -ИОНОВ ОТ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА ЯДРА	. 92
4.1 Влияние симметрии координационного комплекса на распределение электронной плотности 3 <i>d</i> -ионов	. 92
4.2 Распределение электронной плотности 3 <i>d</i> -ионов в октаэдрических лигандных комплексах	. 95
4.3 Распределение электронной плотности иона Co ³⁺ в перовскитоподобных (LaCoO ₃ и GdCoO ₃) и слоистом YBaCo ₂ O _{5.5} кобальтитах	. 99
4.4 Нестабильность орбитальных состояний и инверсия T_{2g} и E_g уровней в квазиодномерной спин-цепочечной системе TiPO ₄	103
4.5 Выводы	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

ПРИЛОЖЕНИЯ 124

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AO	атомная орбиталь
MO	молекулярная орбиталь
ЛКАО	линейная комбинация атомных орбиталей
КП	кристаллическое поле
ТКП	теория кристаллического поля
МТКП	модифицированная теория кристаллического поля
MMO	метод молекулярных орбиталей
ТПЛ	теория поля лигандов
ZDO	нулевое дифференциальное перекрывание
SCF	метод самосогласованного поля
MCHF	мультиконфигурационное приближение Хартри-Фока
CO	спин-орбитальное взаимодействие
LS	низкоспиновое состояние
IS	среднеспиновое состояние
HS	высокоспиновое состояние
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
КЭЯТ	кооперативный эффект Яна-Теллера
SP	спин-Пайерлсовский переход
БКШ	теория Бардина-Купера-Шиффера

введение

Актуальность темы исследований. Гигантский прогресс в разработке и конструировании вычислительной техники за последние 50 лет привел к стремительному развитию квантово-химических методов решения многочастичных задач в двух направлениях: первопринципных (*ab initio*) и полуэмпирических методов. Современный уровень квантовой химии и физики в комплексе с увеличением объемов и скоростей расчетов позволяет исследовать сложные многоатомные молекулярные системы и межмолекулярные взаимодействия между ними, дает возможность создавать объекты, имеющие принципиально новые свойства, позволяет прогнозировать свойства новых, в том числе, наноструктурированных материалов.

Однако, большие затраты компьютерных ресурсов при использовании первопринципных методов приводят к необходимости применения упрощенных (полуэмпирических) схем, в которых интегралы, вычисляемые численно, заменяются некоторыми параметрами. Эти параметры могут быть взяты из эксперимента (например, потенциалы ионизации атомов, длины, углы и энергии связей и пр.), или же совсем не иметь физического смысла, но позволяющие достичь хорошего согласия между теоретическими результатами и экспериментальными данными. В последнее время полуэмпирические методы (использующие различные приближенные выражения, включающие эти параметры) приобретают все большую популярность благодаря бурному развитию таких направлений как координационные полимеры, молекулярные магнетики, органические изоляторы, допированные магнитными ионами, фотохромные материалы и т.д.

Одним из таких параметров является «эффективный заряд ядра» (Z_{eff}), впервые введенный Ридбергом в 1914 году [1] и использующийся в теории кристаллического поля, теории поля лигандов, теории молекулярных орбиталей и др. По определению Z_{eff} представляет собой остаточный, экранированный заряд ядра $Z_{eff} = Z - \sigma$ (σ – константа или число экранирования), который «ощущается» данным электроном через слой других электронов. Причем под определением «слой других электронов» подразумевают, прежде всего, полностью заполненные электронные оболочки, а также электроны незаполненной валентной оболочки, которые тоже участвуют в экранировании. При этом эффективный заряд ядра за счет межэлектронного взаимодействия зависит от количества электронов валентной оболочки. Для ионов, помещенных в кристаллическую матрицу, под определением «слой других электронов» подпадают также электронные облака атомов лигандов, приводящих к дополнительному экранированию ядра иона-комплексообразователя. В связи с этим, приближение эффективного заряда ядра является эффективным инструментом для исследования свойств ионов в координационных комплексах.

В настоящее время существует несколько схем определения Z_{eff} для свободного иона или атома как эмпирических, так и теоретических [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Однако ни одна из них не является универсальной. Более того, как заметили авторы монографии [9]: "...поскольку в различных атомных свойствах различные электроны атома играют разную роль, числа экранирования неизбежно будут несколько отличаться в зависимости от способов их определения. Поэтому создать точную систему усредненных эффективных параметров, пригодную для вычисления любых физических характеристик атомов, невозможно...".

Еще более сложной является задача определения эффективного заряда ядра 3d-иона, помещенного в кристаллическое поле $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff} - \sigma^{CF}$ (σ^{CF} – величина дополнительного экранирования, связанного с кристаллическим полем) [10]. Как правило, в квантово-механических расчетах Z_{eff} используется в качестве постоянной величины, что верно только в случае свободных ионов или атомов. Для ионов, помещенных в матрицу, эта величина варьируется в сторону уменьшения из-за дополнительного экранирования ядра. В настоящее время не существует общих методик, позволяющих вычислять теоретически или находить экспериментально Z_{eff}^{CF} . Исходя из этого, разработка схем определения эффективного заряда ядра 3d-иона в кристаллическом поле Z_{eff}^{CF} по экспериментальным данным представляется важной и актуальной задачей в ряду задач, возникающих при работе с расчетными полуэмпирическими методами.

Учет дополнительной экранировки, обусловленной кристаллическим полем, позволяет использовать приближение эффективного заряда ядра для описания спектральных свойств атомов 3*d*-ионов, помещенных в кристаллическое окружение, дает хорошее совпадение эксперимента и теории при расчете величин *g*-факторов при анализе данных ЭПР-спектроскопии, выполнить анализ магнитных характеристик 3*d*-ионов, позволяет качественно описать эволюцию спиновой и орбитальной подсистем 3*d*-ионов под действием температуры или давления, [11, 12, 13, 14].

Две последние проблемы представляют научный и практический интерес, связанный с очевидной возможностью использования комплексных соединений с переходными 3*d*-ионами и испытывающих спиновые переходы, в качестве активных элементов устройств памяти. Открытие эффекта светоиндуцированного захвата спинового состояния (LIST-эффекта) позволило предположить, что соединения, испытывающие спиновый переход, могут быть использованы как оптические переключатели. Изменение объема, связанное со спиновым переходом в системе, делает данные соединения чувствительными к изменению давления и открывает возможность их использования в качестве датчиков давления. В том случае, если спиновые переходы, возникают под действием температуры, то такие соединения перспективны в качестве температурных сенсоров.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена в отделе теории динамических свойств сложных систем Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина НАН Украины в соответствии с ведомственными тематическими программами Национальной академии наук Украины: «Исследование механизмов изменения спинового и электронного состояний магнитных ионов и их влияния на формирование свойств функциональных материалов и структур» (номер государственной регистрации 0107U002079, срок віполнения 2007–2011), «Электронные и магнитные свойства нано- и мезоскопических сложных систем» (номер государственной регистрации 0109U004917, срок выполнения 2009-2014 гг.); Целевая комплексная программа фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (номер государственной регистрации 0110U005704, срок выполнения 2010-2014 гг.); Совместный конкурс НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований «Исследования спиновых переходов в сильно коррелированных электронных системах соединений переходных металлов» (номер государственной регистрации 0112U270212, срок исполнения 2012г.).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является определение влияния изменения параметра «эффективный заряд ядра» на электронную подсистему 3*d*-ионов в комплексах различной симметрии и определение этого параметра по экспериментальным данным.

Для достижения цели, поставленной в диссертационной работе, были решены следующие задачи:

- ✓ Пользуясь спектрами оптического поглощения выполнен расчет величин эффективных зарядов ядер Z_{eff} и одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия ξ^{teor} свободных ионов переходных 3*d*-металлов;
- ✓ исследовано изменение спиновых и орбитальных систем ионов 3*d*-металлов в координационных комплексах в зависимости от величины Z_{eff} и искажений комплекса;
- ✓ проведен расчет эффективных зарядов примесных ионов Co²⁺, помещенных в изоморфные матрицы CaCO₃ и CdCO₃;
- ✓ на примере соединения YBaCo₂O₅.₅ исследована возможность сосуществования состояний с промежуточным и высоким спином для ионов трехвалентного кобальта, помещенных в связанные координационные пирамидальные и октаэдрические комплексы;
- ✓ выполнен расчет температурных зависимостей Z_{eff} ионов Co³⁺ в комплексах LaCoO₃ и GdCoO₃;
- ✓ изучен механизм спин-Пайерлсовского перехода в соединении TiPO₄.

Объект и предмет исследования. *Объектом* исследования диссертационной работы является эволюция спинового и орбитального состояний ионов 3*d*-металлов

под влиянием деформаций координационного комплекса и изменения эффективного заряда ядра. *Предметом* исследования являются ионы 3*d*-металлов, расположенные в искривленных октаэдрических и пирамидальных координационных комплексах.

Методы исследований. Для решения поставленных задач была использована полуэмпирическая модифицированная теория кристаллического поля (МТКП), которая позволяет исследовать электронную структуру произвольно деформированных координационных комплексов с учетом спин-орбитального взаимодействия и внешнего магнитного поля. Данный метод строится на использовании полного ортонормированного набора многоэлектронных функций, описывающего заданную электронную конфигурацию. В рамках метода точно учитывается взаимодействие всей совокупности многоэлектронных состояний, а расчетный спектр зависит от нескольких параметров: зарядов, координат лигандов и эффективного заряда ядра 3*d*-иона. Метод позволяет рассчитывать электронный спектр, спиновое и орбитальное состояния, а также значение *g*-фактора и магнитной восприимчивости 3*d*ионов, расположенных в координационных комплексах.

Научная новизна полученных результатов. Большинство результатов, приведенных в работе, являются оригинальными и новыми. Основные из них перечислены ниже:

- в рамках квантово-механического описания свободного многоэлектронного атома с учетом спин-орбитального взаимодействия и приближения эффективного заряда ядра на основании экспериментальных спектров оптического поглощения выполнен расчет величин эффективных зарядов ядер и одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия свободных 3*d*-ионов;
- предложены способы определения величины эффективного заряда ядра 3*d*-иона, помещенного в кристаллическую матрицу произвольной симметрии: в случае крамерсовых ионов на основании данных ЭПР, в случае некрамерсовых ионов на основании экспериментальных температурных

зависимостей магнитной восприимчивости;

- показано, что эффективный заряд ядра зависит от длины связи и степени коваленнтности связи «3*d*-ион–лиганд», а однородное температурное расширение координационного комплекса приводит к немонотонному увеличению величины эффективного заряда ядра;
- выяснены сценарии температурного поведения спиновых подсистем ионов Co^{3+} в перовскитопободных кобальтитах $R\text{CoO}_3$ (R = La, Gd). В LaCoO₃ показано, что переход имеет «затяжной» характер, а в GdCoO₃ реализуется резкое изменение основного спинового состояния LS \leftrightarrow HS в узкой температурной области. В обоих случаях вклад состояний, которые соответствуют спину S = 1, является незначительным. Доказано существование металлической фазы в соединении LaCoO₃ при T > 550 K;
- качественный анализ, проведенный на примере соединения YBaCo₂O_{5.5}, показал, что для сосуществования состояний с промежуточным и высоким спином у ионов Co³⁺, помещенных в связанные координационные октаэдрические и пирамидальные комплексы элементарной ячейки кристалла, необходимы дополнительные искажения тетрагонального типа;
- показано, что изменение эффективного заряда ядра 3*d*-иона приводит к перераспределению электронной плотности и изменению орбитального состояния системы, что в отдельных случаях обусловлавливает изменение магнитного упорядочения в соединении;
- впервые показано, что в TiPO₄ существует дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, благодаря которому процесс димеризации обусловлен не только магнитострикцией, но и орбитальной подсистемой, что является причиной повышения температуры перехода.

Практическая значимость полученных результатов. В данной диссертационной работе продемонстрирована эффективность использования модифицированной теории кристаллического поля для расчетов электронных спектров, спиновых и орбитальных состояний ионов 3*d* -металлов, помещённых в кристаллическое поле произвольной симметрии. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для анализа спинового и орбитального состояния 3*d*-ионов, а также для интерпретации или предсказания результатов экспериментов ЭПР и изучения температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

Результаты данной диссертационной работы представляют интерес для создания соединений на основе ионов переходных металлов с наперёд заданными свойствами, которые могут быть использованы в различных областях молекулярной электроники.

Личный вклад соискателя. Дисертант принимал непосредственное участие в разработке методов построения спиновых диаграмм, поверхностей адиабатических потенциалов и трехмерных моделей распределения электронной плотности. Им выполнены теоретические расчеты энергетических и спиновых диаграмм, температурных зависимостей магнитной восприимчивости и распределения электронной плотности. Во всех работах автор провел анализ искажений кристаллических матриц.

Выбор направления исследования, определения способв решения поставленных задач и анализ полученных теоретических результатов происходил в тесном сотрудничестве с научным руководителем к.ф.-м. наук Ламоновой К. В. И другими соавторами. Соискатель принемал непосредственное участие в написании статей и подготовке докладов.

- В часности, в работе [15] автор участвовал в обсуждении и разработке способа определения эффективного заряда ядра свободного 3*d*-иона. В результате автором был проведен расчет величин эффективных зарядов свободных 3*d*ⁿ-ионов (*n* = 2, 3, ...,8) и их констант спин-орбитального взаимодействия.
- В работе [16] диссертант участвовал в обсуждении и разработке способа определения эффективного заряда ядра 3*d*-иона, помещенного в кристаллическую матрицу, используя данные ЭПР. Автором рассчитаны зависимости величины g-фактора от Z_{eff} в соединениях: Ca(Cd)CO₃ : Co²⁺ и построены соответсвующие рисунки и таблицы.

- В работе [17] на основе экспериментальных данных автором были рассчитаны температурная зависимость спиновой щели, спиновая диаграмма и температурная зависимость эффективного заряда ядра иона Co³⁺, проведен анализ искажений координационного комплекса [CoO₆]⁹⁻, оформлены рисунки.
- В работе [18] выполнены все теоретические расчеты, как то: расчсчитаны энерегетические и спиновые диаграммы, температурные зависимости магнитной восприимчивости, проведен анализ искажений кристаллических матриц. На основе полученных результатов оформлены рисунки и таблицы.
- В работе [19] автором был проведен симметрийный анализ координационного комплекса [TiO₆], построены энергетические диаграммы, рассчитаны трехмерные диаграммы распределения электронной плотности иона Ti³⁺ в пространстве комплекса. Результаты оформлены в виде таблиц, рисунков и анимации.
- В работе [20] соискателем проведен анализ искажений структуры соединения YBaCo₂O_{5.5}, построены спиновые и энергетические диаграммы, промоделированы влияния дополнительных искажений структуры координационных комплексов на энергетическое и спиновое состояния четырех позиций ионов кобальта. Результаты оформлены в виде диаграмм и таблиц.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были представлены на международных и украинских конференциях:

- 1. International Conference "Functional Materials", г. Партенит, Крым, Украина, 3-8 октября, 2007 г.;
- 2. International Conference "Functional Materials", г. Партенит, Крым, Украина, 5-10 октября, 2011 г.;
- 3. International Conference "Functional Materials", пгт. Гаспра, Крым, Украина, 29 сентября 5 октября, 2013 г.;
- Международная конференция "Високі тиски. Фундаментальні та прикладні аспекти", г. Судак, Крым, Украина, 16-20 сентября, 2008 г.;
- 5. II International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", г. Харьков, Украина, 6-10 июня, 2011 г.;

- 6. 15-й Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", г. Ростов-на-Дону, Россия, 7-12 сентября, 2012 г.;
- IV Международная конференция "Нанорозмерные системы: строение, свойства, технологии", г. Киев, Украина, 19-22 ноября, 2013 г.;
- V Конференция молодых учених "Проблемы теоретической физики", г. Киев, Украина, 24-27 декабря, 2013 г.

Публикации. Основные результаты диссертации были опубликованы в 15 научных работах: 6 статей в реферируемых отечественных и зарубежных изданиях (*Onmuka и Cnekmpockonus* (2 статьи), *Journal of Physical Chemistry A* (1 статья), *Physical Review B* (2 статьи), *Письма в ЖЭТФ* (1 статья)), 9 тезисов докладов в материалах отечественных и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х разделов, выводов и списка использованных литературных источников, включающего 117 наименований, и приложения. Работа изложена на 125 страницах (в том числе 97 страниц основного текста), содержит 37 рисунков и 9 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД ЯДРА СВОБОДНОГО ИОНА

1.1 История вопроса: физическая природа, методы определения

В 1890 г. Й. Ридберг [21] предложил способ описания спектральных серий атомных спектров:

$$v = R \cdot \left[\frac{1}{(m_1 + c_1)^2} - \frac{1}{(m_2 + c_2)^2} \right]$$
(1.1)

где v – волновое число, R – некоторая постоянная, впоследствии получившая имя Ридберга, m_1 - константа, m_2 – целые числа (0, 1, 2, ...), а c_1 и c_2 – некоторые постоянные числа от 0 до 1.

После создания Н. Бором в 1913 г. модели атома водорода [22], стало очевидно, что целые числа Ридберга m_1 и m_2 соответствуют конкретным электронным орбиталям, находящимся на строго определенных расстояниях от атомного ядра. Поправки c_1 и c_2 в формуле Ридберга (так называемые *«квантовые дефекты»*) указывают на отличие формы конкретной орбитали от сферической водородоподобной. Числа $n_i^* = m_i + c_i$ получили название эффективных квантовых чисел. В 1913 г. Г. Мозли [23] при описании K_{α} -рентгеновских линий показал, что для переходов электронов с 1*s*-орбитали на 2*p*-орбиталь заряд ядра, действующий на электрон, уменьшается на единицу. Этот факт позволил Й. Ридбергу в работе [1] в 1914 г. ввести понятие эффективного заряда ядра, как остаточного, экранированного заряда ядра $Z_{eff} = Z - \sigma$ (σ – константа или число экранирования), который «ощущается» данным электроном через слой других электронов.

В дальнейшем, в ряде экспериментальных и теоретических исследований были уточнены свойства эффективных квантовых чисел и эффективных зарядов ядер. В работе А. Зоммерфельда [24] было указано, что константа экранирования (а с ней и сам эффективный заряд ядра) зависит не только от электронов внутренних

оболочек, но и от внешних электронов (так называемое «внешнее экранирование»). Л. Тарнером в [25] были исследованы величины квантовых дефектов c_i и обнаружено, что они прямо пропорционально зависят от атомного номера элемента. В 1927 г. Л. Полингом [26] был проведен теоретический расчет радиусов многоэлектронных атомов и ионов, а также их диамагнитных восприимчивостей. В основе расчета лежала водородоподобная модель атома и эффективный заряд ядра. Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволило вычислить значения Z_{eff} .

Основываясь на методе К. Зенера [27], с помощью которого последний построил волновые функции для атомов Ве, В, С, N, O, F и Ne в виде простых аналитических выражений с несколькими параметрами, и экспериментальных спектрах, Дж. Слэтер в [2] сформулировал ряд простых правил построения приближенных аналитических функций свободных атомов и ионов. Согласно Дж. Слэтеру, многоэлектронная атомная система заменяется водородоподобной, т. е. состоящей из ядра с неким эффективным зарядом Z_{eff} и одним внешним электроном, а волновая функция атома записывается следующим образом:

$$\psi(n^* lm_l) = R_{n^*l}(r, Z_{eff}) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) = r^{n^* - 1} \exp\left(-\frac{Z_{eff}r}{n^*}\right) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \,. \tag{1.2}$$

Отметим, что в выражении (1.2) радиальная часть $R(r, Z_{eff})$ зависит от эффективного заряда ядра Z_{eff} и эффективного главного квантового числа n^* . Соотношение между главным и слэтеровским эффективными квантовыми числами, определенное Дж. Слэтером, представлено в табл. 1.1.

Правила Дж. Слэтера, основанные на сопоставлении теоретических и экспериментальных данных, определяют порядок вычисления эффективного заряда ядра свободного атома или иона. Согласно этим правилам, константы экранирования представляют собой сумму вкладов от электронов внутренних оболочек, причем электроны различных оболочек имеют разный вес. Вклад каждого электрона одной и той же группы равен 0.35 (за исключением 1*s*-орбитали, у которой вклад – 0.3). Для электронов *s*- и *p*-оболочек каждый электрон с главным квантовым числом меньшим на единицу будет давать вклад 0.85, а при разнице больше единицы – вклад 1. Для электронов *d*- и *f*- оболочек каждый электрон на внутренних оболочках дает вклад 1.

Таблица 1.1

Главные квантовые числа и соответствующие им эффективные квантовые числа, рассчитанные по правилам Слэтера [2]

п	1	2	3	4	5	6
n [*]	1	2	3	3.7	4.0	4.2

В 1932 г. В. Энгус [3] с целью улучшения сходимости экспериментальных и расчетных данных уточнил правила вычисления константы экранирования для каждого типа орбитали, поскольку, согласно Дж. Слэтеру, правила вычисления Z_{eff} для пар (*s*, *p*) и (*d*, *f*) одинаковые. Отметим, что разница между подходами Дж. Слэтера и В. Энгуса исчезает при расчетах величин эффективных зарядов ядер для электронов внешней оболочки.

В свою очередь, К. Кольрауш в работе [4] для поиска Z_{eff} и n^* использовал экспериментальные значения потенциалов ионизации различных атомов. Согласно К. Кольраушу, энергия ионизации внутреннего электрона имеет вид:

$$I = \frac{R \cdot h \cdot c}{\left(n^*\right)^2} \cdot Z_{eff}^2 - \gamma , \qquad (1.3)$$

где *ү* – энергия реорганизации атома.

Правила Слэтера уточнялись еще рядом авторов (см. например, работы 5, 28, 29). Необходимость внесения поправок в правила Слэтера была связана с большой расходимостью расчетных значений с экспериментальными для атомов и ионов переходных металлов. Как оказалось, Дж. Слэтер переоценил вклад *d*-электронов в

константу экранирования. Учитывая то, что *d*-орбитали имеют сравнительно большую протяженность и специфическую форму, это позволяет им перекрывать следующие *s* и *p* оболочки. Для решения данной проблемы С. С. Бацановым в [5] были введены следующие правила для нахождения констант экранирования с учетом специфики *d*-оболочек:

- Вклад каждого электрона одной и той же группы равен 0.35 (за исключением 1*s*-орбитали 0.3).
- Для s- и p- электронов каждый электрон с главным квантовым числом меньшим на единицу будет давать вклад 0.85, для более глубоких слоев – вклад 1.
- 3. Для электронов *d* и *f*-оболочек каждый электрон *s* и *p* оболочек того же слоя дает вклад 0.7, а более глубокие слои 1.
- 4. Для электронов *s* и *p* оболочек каждый *d* и *f*-электрон предыдущего слоя дает вклад 0.7. Если *d* и *f* группа предыдущего слоя не заполнена, то константа экранирования *s* и *p*-электронов того же слоя равна 0.85, а вклад *d*- и *f*электронов более глубокого слоя – 0.95. Если *d* и *f* группа предыдущего слоя полностью заполнена, то константы экранирования *s* и *p*-электронов того же и боле глубоких слоев равны 1.

С возникновением и стремительным развитием вычислительной техники в середине прошлого века появилась возможность проводить объемные расчеты за сравнительно короткое время. Е. Клементи и Д. Раймонди [6, 30] в начале 1960-х представили свой способ определения эффективных зарядов ядер. В основе их расчетов лежит использование метода самосогласованного поля (SCF) и больших вычислительных мощностей. Еще один расчетный способ определения эффективных зарядов был представлен в конце прошлого века Ш. Фрез-Фишер [7]. Он основывается на прямом расчете Z_{eff} методом мультиконфигурационного приближения Хартри-Фока (MCHF).

Одной из последних работ, посвященных проблеме определения эффективного заряда ядра свободного иона была статья А. Стокуосы [8], в которой

с помощью анализа зависимости $\sqrt{E_{\Im U}/R}$ ($E_{\Im U}$ – энергия ионизации) и величины, обратной ионному радиусу 1/r, от величины заряда ядра иона Z было показано, что для ионов одной и той же электронной конфигурации вышеуказанные отношения могут быть описаны с помощью следующих линейных уравнений:

$$Z_{eff} = a_{\Im H} \sqrt{\frac{E_{\Im H}}{R}} + \sigma_{\Im H}, \qquad (1.4)$$

$$Z_{eff} = \frac{a_r}{r/a_0} + \sigma_r, \qquad (1.5)$$

где $a_{_{\rm 3H}}$ и a_r – некоторые подгоночные константы, a_0 – Боровский радиус, $\sigma_{_{\rm 3H}}$ и σ_r – константы экранирования.

В сравнительной табл. 1.2 представлены значения эффективных зарядов ядер свободных атомов переходных металлов, рассчитанных по схемам Дж. Слэтера, К. Кольрауша, С. С. Бацанова, Е. Клементи и Ш. Фрез-Фишер.

Таблица 1.2

Эффективные заряды ядер атомов свободных 3*d*-металлов Z_{eff} , рассчитанные по схемам Дж. Слэтера (а), К. Кольрауша (б), С. С. Бацанова (в), Е. Клементи (г) и Ш. Фрез-Фишер (д), по сравнению с зарядом ядра *Z*.

Атом (<i>Z</i>)	$Z_{e\!f\!f}^{(\mathrm{a})}$	$Z_{e\!f\!f}^{(6)}$	$Z_{e\!f\!f}^{\scriptscriptstyle (B)}$	$Z_{e\!f\!f}^{\scriptscriptstyle(\Gamma)}$	$Z_{e\!f\!f}^{\scriptscriptstyle({ m I})}$
Sc (21)	3.00	2.39	3.15	4.63	6.06
Ti (22)	3.15	2.45	3.45	4.82	6.37
V (23)	3.30	2.51	3.75	4.98	6.65
Cr (24)	3.45	2.46	4.05	5.13	6.92
Mn (25)	3.60	2.53	4.35	5.28	7.17
Fe (26)	3.75	2.60	4.65	5.43	7.40
Co (27)	3.90	2.66	4.95	5.58	7.63
Ni (28)	4.05	2.72	5.25	5.71	7.86
Cu (29)	4.20	2.78	5.55	5.84	8.07
Zn (30)	4.35	2.85	5.85	5.97	8.28

По данным табл. 1.2 построены зависимости эффективных зарядов ядер свободных атомов переходных металлов от величины полного заряда ядра $Z_{eff}(Z)$ (рис. 1.1). Видно, что не зависимо от схемы расчета функции $Z_{eff}(Z)$ имеют линейный характер и значения Z_{eff} возрастают с ростом величины заряда ядра Z.



Рис. 1.1. Зависимость эффективных зарядов ядер атомов свободных 3*d*металлов Z_{eff} , рассчитанных по Дж. Слэтеру (а), К. Кольраушу (б), С. С. Бацанову (в), Е. Клементи (г) и Ш. Фрез-Фишер (д) от полного заряда ядра *Z*.

Несомненно, каждая из схем расчета эффективных зарядов ядер свободных ионов построена для решения определенного круга задач и обладает своими достоинствами и недостатками. В данной работе сделана попытка разработать свою схему расчета Z_{eff} на основе квантово-механического описания свободного многоэлектронного атома, используя оптические спектры поглощения 3d-ионов. Рассчеты, выполненные в последующих разделах, показали, что полученные значения эффективных зарядов ядер свободных 3d-ионов являются хорошими стартовыми значениями для описания поведения спиновой и орбитальной подсистем 3d-ионов, помещенных в координационные комплексы произвольной симметрии.

1.2 Гамильтониан свободного многоэлектронного атома

Пусть число электронов внутренних заполненных оболочек свободного иона равно *n*, а число электронов внешней незаполненной оболочки – *n'*. Тогда гамильтониан свободного атома (иона) может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_{1} + \hat{H}_{2} + \hat{H}_{12} = \\ = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m_{e}} - \frac{Ze^{2}}{\left|\vec{r}_{i}\right|} + \sum_{i\neq k} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{ik}\right|} \right) + \sum_{j=1}^{n'} \left(\frac{\hat{p}_{j}^{2}}{2m_{e}} - \frac{Ze^{2}}{\left|\vec{r}_{j}\right|} + \sum_{j\neq l} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{jl}\right|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n'} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{ij}\right|}.$$

$$(1.6)$$

В (1.6) \hat{H}_1 - представляет собой оператор кинетической и потенциальной энергии внутренних электронов в поле ядра с зарядом Z, \hat{H}_2 - оператор кинетической и потенциальной энергии внешних валентных электронов в поле ядра, \hat{H}_{12} - оператор взаимодействия внешних и внутренних электронов. Величина $|\vec{r}_i|$ – расстояние от *i*-го электрона до ядра иона, $|\vec{r}_{ij}|$ – расстояние между взаимодействующими электронами.

Задача вычисления собственных чисел многоэлектронного гамильтониана (1.6), содержащего координаты электронов как внутренних заполненных, так и внешней незаполненной оболочек иона с учетом взаимодействия между ними, не может быть решена без ряда дополнительных упрощений, которые позволили бы разделить переменные.

Прежде всего, мы воспользуемся тем, что и орбитальный, и спиновый моменты заполненных оболочек равны нулю и, следовательно, состояние такой системы описываются одной собственной функцией и имеет одно собственное значение. Это обстоятельство позволяет представить электронную энергию заполненных оболочек как аддитивное слагаемое, входящее в энергию всех состояний системы и принять ее за начало отсчета энергии. Во-вторых, будем рассматривать только те электронные конфигурации, которые составлены из n' эквивалентных электронов, т.е. незаполненные оболочки $nl^{n'}$, электроны которых

характеризуются одними и теми же квантовыми числами *n* и *l*. В-третьих, полная волновая функция Ψ гамильтониана (1.6) может быть представлена в виде произведения собственной функции $\Psi^{(1)}$ оператора \hat{H}_1 на волновую функцию электронов незаполненной оболочки $\Psi^{(2)}$: $\Psi = \Psi^{(1)} \cdot \Psi^{(2)}$. В этом случае полная энергия системы имеет следующий вид:

$$\left< \Psi \right| \hat{H} \left| \Psi \right> = \left< \Psi^{(1)} \left| \hat{H}_{1} \right| \Psi^{(1)} \right> + \left< \Psi^{(2)} \left| \left< \Psi^{(1)} \right| \hat{H}_{12} \right| \Psi^{(1)} \right> + \hat{H}_{2} \left| \Psi^{(2)} \right>$$
(1.7)

Здесь первое слагаемое представляет собой энергию заполненных электронных оболочек, второе слагаемое – сумму энергий электронов внешней оболочки, а также энергии взаимодействия электронов внутренних и внешних оболочек между собой.

Электростатическое поле, создаваемое электронами заполненных оболочек и зарядом ядра в некотором приближении можно считать кулоновским с точечным зарядом, равным не полному заряду ядра, но экранированному эффективному Z_{eff} :

$$\left\langle \Psi^{(1)} \left| \hat{H}_{12} \right| \Psi^{(1)} \right\rangle - \sum_{i=1}^{n} \frac{Ze^2}{\left| \vec{r}_i \right|} \approx -\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_{eff}e^2}{\left| \vec{r}_i \right|}$$
(1.8)

Собственно, последнее соотношение и позволяет исключить из рассмотрения собственную функцию $\Psi^{(1)}$ и решить уравнение относительно собственной многочастичной волновой функции $\Psi^{(2)}$ гамильтониана:

$$\hat{H}' = \sum_{j=1}^{n'} \left(\frac{\hat{p}_j^2}{2m_e} - \frac{Z_{eff}e^2}{\left|\vec{r}_j\right|} \right) + \sum_{j=1}^{n'} \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_{jl}\right|}$$
(1.9)

В (1.9) первый член представляет собой оператор энергии электронов внешней оболочки без учета их взаимодействия (\hat{H}_0), а второй есть оператор электронэлектронного взаимодействия (\hat{V}_{ee}).

Волновая функция $\Psi^{(2)}$ представляется в виде разложения в ряд $\Psi^{(2)} = \sum_{k} c_k \Phi_k$

по собственным функциям Φ_k оператора \hat{H}_0 . Приближение (1.8) накладывает ограничения как на выбор многодетерминантных функций Φ_k , так и на их количество. Волновую функцию Φ_k для *n* электронов, движущихся в среднем поле, можно записать в виде линейной комбинации определителей, составленных из одноэлектронных волновых функций ψ :

$$\Phi_{k} = \sqrt{\frac{1}{n!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_{k1}(1) & \psi_{k1}(2) & \dots & \psi_{k1}(n) \\ \psi_{k2}(1) & \psi_{k2}(2) & \dots & \psi_{k2}(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{kn}(1) & \psi_{kn}(2) & \dots & \psi_{kn}(n) \end{vmatrix}$$
(1.10)

Волновые функции (1.10) также называются детерминантами Слэтера. Перестановка двух электронов означает перестановку двух столбцов определителя и приводит к изменению знака функции Φ_k . Кроме того, если любые две одноэлектронные волновые функции равны, то определитель также равен нулю. Следовательно, волновая функция (1.10) удовлетворяет принципу Паули.

В качестве одноэлектронных функций можно использовать как слэтеровские, так и водородоподобные волновые функции $\psi(nlm_lm_s)$:

$$\psi(n^* lm_l) = R_{n^* l}(r, Z_{eff}) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi).$$
(1.11)

Радиальная часть функций $\psi(n^* lm_l)$ зависит от величины эффективного заряда ядра Z_{eff} , эффективного главного квантового числа n^* [31] и записывается в виде:

$$R_{n^*}(r, Z_{eff}) = N \cdot r^{n^* - 1} \cdot \exp\left(\frac{Z_{eff}r}{n^* a_0}\right)$$
(1.12)

где *N* – нормировочная константа, *a*₀ - Боровский радиус.

Учет релятивистского спин-орбитального взаимодействия позволяет более точно рассчитать уровни энергии иона и выглядит следующим образом:

$$\hat{V}_{SO} = \sum_{j=1}^{n'} a(r_j) (\vec{l}_j, \vec{s}_j)$$
(1.13)

23

Коэффициент в (1.13) представляет собой одноэлектронную константу спинорбитального взаимодействия, которая в центрально-симметричном электрическом поле, создаваемом ядром и заполненными оболочками атома, имеет вид:

$$a(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i}.$$
(1.14)

Для упрощения расчетов используется константа, характеризующая расщепление уровней атома, связанное со спин орбитальным взаимодействием, вида

$$\xi_{n,l_i} = \int a(r) R_{n,l_i}^2(r) r^2 dr.$$
(1.15)

Для вычисления $\xi_{n_i l_i}$ необходимо найти явный вид центрально-симметричного поля U(r), что, вообще говоря, представляет собой довольно сложную задачу. Поэтому, как правило, форму потенциала аппроксимируют простой полуэмпирической формулой, основанной на наглядных представлениях. Например, потенциал U(r) может быть аппроксимирован кулоновским полем в обоих предельных случаях – малых ($r < a_0$) и больших ($r >> a_0$) расстояний. В первом случае, потенциал U(r) пропорционален заряду ядра и, следовательно, константа спин-орбитального взаимодействия равна $\xi \Box Z^4$. Во втором случае, электрон, находящийся на внешней оболочке, "чувствует" остаточный заряд $Z_{e\!f\!f}$ в связи с экранированием заряда ядра иона Z электронами внутренних заполненных оболочек. При этом $Z \rightarrow Z_{eff}$ и константа спин-орбитального взаимодействия становится порядка Z⁴_{eff}. Если предположить, что электрон описывается волновой функцией водородоподобного типа и находится в кулоновском потенциале $U(r) \sim Z_{eff}/r$, то $\xi_{nl} \sim Z^3 \cdot Z_{eff}$. Либо, наоборот, электрон, описываемый волновой

функцией Слэтеровского типа, движется в поле ядра с зарядом Z. В этом случае - $\xi_{nl} \sim Z \cdot Z_{eff}^3$. К примеру, в [32] для константы спин-орбитального взаимодействия используют форму $\xi \square Z_{eff}^2 Z^2$. Общий вид константы спин-орбитального взаимодействия можно представить следующим образом:

$$\xi_{n;l_i} = \frac{e^4}{2\hbar^2 c^2} \frac{Z^{4-\delta} Z_{eff}^{\delta}}{(n^*)^3 l(l+1)(l+1/2)}, \ (\delta = 0,...,4)$$
(1.16)

В формуле (1.16) параметр δ является подгоночным и подбирается в каждом конкретном случае таким образом, чтобы вычисленная константа спин орбитального расщепления совпадала с величиной $\xi_{n_i l_i}$, полученной из экспериментальных данных. Подбор формы потенциала U(r), которая наиболее точно описывает спектр иона, позволяет также неявно учесть и другие релятивистские эффекты, несмотря на то, что они не берутся в расчет при вычислении спектра.

В результате введенных ограничений задача определения электронного спектра иона (1.6) сводится к решению задачи на собственные значения с гамильтонианом:

$$\hat{H}_{1} = \hat{H}_{0} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{SO} \tag{1.17}$$

1.3 Определение эффективного заряда ядра свободного иона по данным оптических спектров

Ниже представлена полуэмпирическая методика расчета эффективных зарядов ядер (\overline{Z}_{eff}) свободных ионов переходных металлов и значения одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия ξ_{3d}^{teor} , рассчитанных на основании спектров оптического поглощения. При решении задачи использовалась методика, описанная в п. 1.2. Предложенный способ предполагает использование полной ортонормированной системы многоэлектронных функций, описывающей заданную

электронную конфигурацию. В рамках данного способа точно учитывается взаимодействие всей совокупности многоэлектронных состояний, при этом расчетный спектр зависит только от одного варьируемого параметра – эффективного заряда ядра Z_{eff} . Применение данной схемы для расчетов эффективных зарядов свободных ионов переходных металлов показало его эффективность с точки зрения удачного сочетания времени расчетов и точности получаемых значений. Величина \overline{Z}_{eff} определялась путем сравнения теоретических спектров с экспериментально наблюдаемыми спектрами ионов [33].

Рассмотрим случай, когда величина спин-орбитального взаимодействия много меньше электрон-электронного взаимодействия ($\hat{V}_{ee} >> \hat{V}_{SO}$), т. е. в гамильтониане (1.16) слагаемым \hat{V}_{so} можно пренебречь. Для численного расчета оператора \hat{V}_{ee} выберем полную ортонормированную систему многоэлектронных функций типа $\Psi(\gamma SLJM_J)$, соответствующую рассматриваемой $3d^{n'}$ - электронной конфигурации. В этом случае матричные элементы оператора \hat{V}_{ee} имеют следующий вид:

$$V_{\alpha\beta} = \left\langle \Psi_{\alpha} \left(\gamma SLJM_{J} \right) \middle| \hat{V}_{ee} \middle| \Psi_{\beta} \left(\gamma SLJM_{J}' \right) \right\rangle.$$
(1.18)

Составляя характеристическую матрицу с матричными элементами (1.18) и решая соответствующее секулярное уравнение

$$\|V_{\alpha\beta} - \varepsilon \delta_{\alpha\beta}\| = 0, \quad \alpha, \beta = 1, ..., C^{n'}_{(2l+1)(2s+1)}$$
 (1.19)

получаем набор собственных значений оператора \hat{V}_{ee} , который в итоге зависит только от эффективного заряда ядра Z_{eff} в качестве свободного параметра.

В результате варьирования величины Z_{eff} в уравнении Шредингера с гамильтонианом, включающим в себя только электрон-электронное взаимодействие, рассчитывается энергетический спектр иона, совпадающий в пределах некоторой погрешности с экспериментально измеренным спектром поглощения [33]. Так как в данном приближении не учитывается спин-орбитальное

взаимодействие, то совпадением расчетных и экспериментальных спектров будет считаться совпадение вырожденных теоретических термов с центрами масс расщепленных спин-орбитальным взаимодействием соответствующих им экспериментальных.

Расчеты показали [15], что единственным значением эффективного заряда ядра невозможно добиться полного совпадения расчетного и экспериментального спектров. Таким образом, в случае четных электронных конфигураций для каждого нерасщепленного терма (с одинаковыми *L* или *S*) экспериментального спектра проводится поиск своего собственного Z_{eff} . В случае нечетных электронных конфигураций поиск значений Z_{eff} проводился для уровней основного терма (т.е. терма, отвечающего правилам Хунда).

Из полученный набора эффективных зарядов методом наименьших квадратов выбирается такое \overline{Z}_{eff} , для которого среднеквадратичные отклонения термов расчетного спектра от экспериментальных минимальны (4-й столбец табл. 1.3):

$$\sum_{i=1}^{n} \left(\varepsilon_{i}^{pacy}(Z_{eff}) - \frac{1}{m_{i}} \sum_{j=1}^{m_{i}} \varepsilon_{ij}^{\varkappa cn} \right)^{2} \to \min_{Z_{eff}}, \qquad (1.20)$$

где *m_i* соответствует количеству уровней, на которые расщепляется *i*-й терм под действием спин-орбитального вырождения.

Величина \overline{Z}_{eff} принята за величину эффективного заряда ядра, соответствующую заданной электронной конфигурации. Сравнение полученных \overline{Z}_{eff} и Z^*_{eff} , определенных по схеме Дж. Слэтера [2] (2-й столбец табл. 1.3), показывает, что зависимость между \overline{Z}_{eff} и Z^*_{eff} в первом приближении является линейной и что значения \overline{Z}_{eff} больше соответствующих слэтеровских в среднем на 15 %.

Следующим шагом является учет оператора \hat{V}_{so} в гамильтониане (1.17). Спинорбитальное взаимодействие создает дополнительные расщепления ранее вырожденных кристаллических термов. В п. 1.2 упоминалось, что выбор формы

спин-орбитального взаимодействия ξ_{3d} определяется степенью константы совпадения расчетных констант константами, полученными с ИЗ экспериментальных данных. Сравнение теоретически и экспериментально полученных констант спин орбитального взаимодействия ξ_{3d} для ряда переходных металлов [34, 35, 36, 37] показало, что использование уравнения (1.16) в виде $\xi_{3d} \sim Z^4(\delta = 4)$ как, собственно, и $\xi_{3d} \sim Z^3 Z_{eff}(\delta = 3)$, дает завышенные значения, тогда как приближения $\xi_{3d} \sim Z_{eff}^4 (\delta = 0)$ и $\xi_{3d} \sim Z \cdot Z_{eff}^3 (\delta = 1)$ – заниженные. Величины $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot Z_{eff}^2$ лишь отчасти согласуются с экспериментальными значениями спин-орбитальных констант (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Константы спин-орбитального взаимодействия (в см ⁻¹) для двух- и	
трехвалентных ионов переходных металлов	

Ион (Z)	$Z^{*}_{e\!f\!f}$	$\xi_{3d} \sim Z^2 Z_{eff}^{*2}$	$ar{Z}_{\scriptscriptstyle e\!f\!f}$	$\xi_{3d} \sim Z^2 \overline{Z}_{e\!f\!f}^2$	$\xi_{3d}^{teor} \sim Z^{2-\beta} \overline{Z}_{e\!f\!f}^2; \beta$	$\xi_{3d}^{(\exp)}$
Ti ²⁺ (22)	3.65	93	5.25	192	121; 0.15	120 [34] 159 [36] 131 [37]
V ³⁺ (23)	4.65	164	7.95	336	210; 0.15	210 [34] 219 [36] 220 [37]
V ²⁺ (23)	4.3	141	5.89	263	175; 0.13	170 [34] 187 [37]
Cr ³⁺ (24)	5.3	232	7.25	435	288; 0.13	275 [34] 292 [36] 296 [37]
Cr ²⁺ (24)	4.95	203	6.22	320	240; 0.09	230 [34] 256 [37]
Mn ³⁺ (25)	5.95	318	7.55	512	383; 0.09	355 [34] 380 [36] 388 [37]
Mn ²⁺ (25)	5.6	281	6.8	419	342; 0.06	300 [34] 343 [37]
Fe ³⁺ (26)	6.6	423	7.8	519	485; 0.06	460 [34] 486 [36] 499 [37]
Fe ²⁺ (26)	6.25	379	7.2	503	400; 0.07	400 [34] 441 [37]

Co ³⁺ (27)	7.25	550	8.3	721	572; 0.07	580 [34] 625 [37]
$Co^{2+}(27)$	6.9	499	8	670	568: 0.05	515 [34]
						563 [37] 715 [34]
$Ni^{3+}(28)$	7.9	703	9.05	922	780; 0.05	777 [37]
Ni ²⁺ (28)	7.55	642	8.25	766	671; 0.04	630 [34] 703 [37]

Расчет констант спин орбитального взаимодействия с учетом полученных значений \overline{Z}_{eff} в форме $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot \overline{Z}_{eff}^2$ дает несколько завышенные значения по сравнению с приближением $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot Z_{eff}^{*2}$ (3-й столбец табл. 1.3) и экспериментальными данными (7-й столбец табл. 1.3). В связи с этим в уравнение (1.15) с $\delta = 2$ и новым значением эффективного заряда ядра иона \overline{Z}_{eff} была введена поправка вида $Z^{-\beta}$, варьирование которой позволяет приблизить к экспериментальным значением как константу ξ_{3d}^{teor} (6-й столбец табл. 1.3), так и уровни спектра иона:

$$\xi_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^{2-\beta} \cdot \bar{Z}_{eff}^2}{n_*^3 \cdot l \cdot (l+1) \cdot (l+1/2)}.$$
(1.21)

Вычисления одноэлектронных спин-орбитальных констант требуют введения релятивистских поправок вида $Z^{-\beta}$ или же точного учета других типов релятивистских взаимодействий. Второй путь является громоздким и требующим большого количества вычислений. Введение поправки $Z^{-\beta}$ позволяет существенно уменьшить объем вычислений при удовлетворительном совпадении экспериментальных и рассчитанных значений энергий.

Для иллюстрации расчетов на рис. 1.2 показаны сравнительные зависимости эффективных зарядов ядер Z_{eff} , рассчитанных в работе (\overline{Z}_{eff} , черная линия) и по схемам Дж. Слэтера и А. Стокуосы (Z_{eff}^* , красная и синяя линии), от заряда ядра Z для ряда ионов переходных металлов. Видно, что значения \overline{Z}_{eff} выше, чем Z_{eff}^* , рассчитанные по схеме Дж. Слэтера и А. Стокуосы. С увеличением порядкового номера элемента разница между полученными результатами и значениями, рассчитанными по схеме Дж. Слэтера, сокращается, тогда как в случае схемы А. Стокуосы - возрастает. Тем не менее общая тенденция изменения эффективного заряда ядра в зависимости от Z для всех расчетных схем одинакова: величина Z_{eff} ионов растет линейно в пределах одной $3d^n$ -группы, тогда как изменение числа валентных электронов приводит к скачку.



Рис. 1.2. Зависимости $Z_{eff} = f(Z)$: рассчитанная в данной работе (черная ломаная линия), по схемам Дж. Слэтера [2] (красная ломаная) и А. Стокуосы [10] (синяя ломаная). Числа на кривых соответствуют ионам: 1 - Ti²⁺, 2 - V³⁺, 3 - Cr⁴⁺, 4 - V²⁺, 5 - Cr³⁺, 6 - Mn⁴⁺, 7 - Cr²⁺, 8 - Mn³⁺, 9 - Fe⁴⁺, 10 - Mn²⁺, 11 - Fe³⁺, 12 - Co⁴⁺, 13 - Fe²⁺, 14 - Co³⁺, 15 - Ni⁴⁺, 16 - Co²⁺, 17 - Ni³⁺.

Применив формулу (1.21) с учетом новых значений \overline{Z}_{eff} и β , для ионов переходных металлов можно получить набор энергетических уровней. В качестве примера в табл. 1.4 представлены первые семь термов для иона Co²⁺ и пять – для Co³⁺. Из табл. 1.4 следует, что отклонения расчетных значений уровней ионов Co²⁺ и Co³⁺ варьируются в пределах 5%, что составляет порядка ~40-50 см⁻¹ для основных термов и доходит в некоторых случаях до ~ 1500 см⁻¹ для уровней с более высокими энергиями. Такое расхождение с экспериментом можно объяснить несколькими факторами. Прежде всего, т.к. перекрывание волновых функций рассчитываемых термов и внутренних электронов непосредственно определяет величину Z_{eff} (что вследствие изменения пространственного распределения

электронной плотности и обусловливает зависимость Z_{eff} от энергии уровня), то величины Z_{eff} нужно определять для каждого терма отдельно, так как усреднение вносит дополнительную ошибку. Кроме того, необходимо учесть, что кроме спинорбитального взаимодействия существуют и другие релятивистские эффекты, например, спин-спиновое взаимодействие, взаимодействие «свой спин – чужая орбита» и др. Упомянутые взаимодействия могут быть учтены в рамках уравнения Брейта [38]. Наконец, одноконфигурационное приближение хорошо работает для низколежащих термов. При расчете высокоэнергетических термов требуется учет следующих конфигураций [39].

Таблица 1.4

		$Co^{2+}(3d^7)$		$Co^{3+}(3d^6)$			
Терм	J	Эксперимент	Расчет	Терм	J	Эксперимент	Расчет
	9/2	0.0	0.0		4	0.0	0.0
$4\mathbf{E}$	7/2	841.2	789.3	-	3	639.1	663.1
Г	5/2	1451.3	1370.0	⁵ D	2	1077.7	1122.7
	3/2	1866.8	1768.7	-	1	1357.3	1417.6
	5/2	15201.9	15813.6		0	1493.6	1561.4
${}^{4}\mathbf{P}$	3/2	15428.2	16092.2		2	22883.3	22525.7
	1/2	15811.4	16452.8	³ P	1	24729.2	22849.4
² C	9/2	16977.6	16661.7		0	25448.7	23080.2
U	7/2	17766.2	17424.5		6	23679.5	24691.7
² D	3/2	20194.9	21760.1	³ H	5	24031.8	25742.5
Г	1/2	20918.5	21889.7	-	4	24272.0	26119.3
211	11/2	22720.3	22549.6		4	25396.0	26416.4
п	9/2	23434.3	22566.8	³ F	3	25735.9	26638.9
² D	5/2	23058.8	23895.8		2	25969.0	27400.1
D	3/2	24236.8	25038.6		5	29021.8	28202.1
² E	5/2	37021.0	37246.8	³ G	4	29592.2	28865.8
Г	7/2	37316.5	37580.2	1	3	29867.5	29108.6

Сравнение расчетных и экспериментальных [34] уровней энергии (в см⁻¹)

Все вышеописанные методы применимы для расчета эффективного заряда ядер свободных атомов. Проблема определения величины эффективного заряда

ядра иона, помещенного в кристаллическое окружение $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff} - \sigma^{CF}$ (σ^{CF} – величина дополнительного экранирования, связанного с кристаллическим полем) представляется значительно более сложной и будет подробно обсуждена во второй главе. В настоящее время не существует общих методик, позволяющих определять Z_{eff}^{CF} , поэтому этот параметр до сих пор остается неопределенным и/или варьируемым [10, 11, 12, 13, 14].

1.4 Выводы

- 1. В рамках квантово-механического описания свободного многоэлектронного атома, учитывающего спин-орбитальное взаимодействие, на основе экспериментальных спектров оптического поглощения выполнен расчет величин эффективных зарядов ядер \overline{Z}_{eff} свободных ионов переходных 3*d*-металлов.
- Выполнен расчет одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия свободных ионов переходных 3*d*-металлов *ξ*^{teor}_{3d}, с помощью которых расщепление атомных термов описывается наиболее точно.
- 3. Показано, что значения эффективных зарядов ядер 3*d*-ионов Z_{eff}, вычисленные предложенным в работе способом, превышают значения Z^{*}_{eff}, вычисленные по схеме Слэтера, на ~45% и разница между ними уменьшается с увеличением числа валентных электронов.

Основные научные результаты, представленные в разделе 1, опубликованы в работе [15].

РАЗДЕЛ 2

ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД ЯДРА ИОНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ

2.1 Методы расчета уровней энергии многоэлектронных атомов в кристаллических матрицах

Революция в производстве вычислительной техники за последние 50 лет дала мощный толчок к развитию квантово-химических методов решения многочастичных задач в современных квантовой химии и физике. Возможности современных теоретических методов в комплексе с увеличением объемов и скоростей расчетов позволяют рассчитывать молекулярные комплексы, состоящие из большого количества атомов, изучать природу химической связи, рассматривать межмолекулярные взаимодействия, что, в конечном итоге, позволяет глубже понять физико-химические свойств комплексных и молекулярных соединений.

Поиск оптимальных путей решения уравнения Шрёдингера в рамках схемы самосогласованного поля изначально шел по двум основным направлениям. Первое из них включает неэмпирические методы (или методы *ab initio*), которые даже в настоящее время редко применяются для расчета молекул и молекулярных фрагментов, содержащих более 10 атомов. *Ab initio* методы, такие как метод Хартри-Фока или метод самосогласованного поля [40, 41] и его разновидности [42, 43], метод Меллера-Плессе [44], теория функционала плотности [45, 46] и др., оставаясь наиболее точными и последовательными расчетными методами, тем не менее, обладают принципиальными недостатками, основным из которых является их ресурсо- и наукоемкость. При использовании неэмпирических расчетов основные затраты времени направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов возрастает как минимум пропорционально N^4 (N – количество базисных орбиталей). Пропорционально растет и время расчетов.

Большие затраты компьютерных ресурсов приводят к необходимости использования упрощенных схем, в которых значения интегралов, определяемые численно, заменяются некоторыми параметрами. Это могут быть величины, взятые из эксперимента (например, потенциалы ионизации атомов из различных валентных состояний), либо параметры, не имеющие физического смысла, но подобранные таким образом, чтобы расчеты хорошо согласовывались с экспериментальными данными. Кроме того, используются различные приближенные выражения, включающие эти параметры, для оценки интегралов взаимодействия. Основанные на данном подходе методы называются полуэмпирическими. В последнее время полуэмпирические методы приобретают все большую популярность благодаря бурному развитию таких направлений как координационные полимеры, молекулярные магнетики, органические изоляторы, допированные магнитными ионами, фотохромные материалы и т. д.

С точки зрения подхода к решению уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы принципиально не различаются. Разница состоит в том, что в полуэмпирических схемах каждая стадия расчета существенно упрощается в сравнении с *ab initio* за счет используемой экспериментальной базы данных.

Полуэмпирические методы являются попыткой решить указанные выше проблемы неэмперических методов и обладают следующими важными отличиями от методов *ab initio*:

- вводятся приближения, при помощи которых сокращается общее количество двухэлектронных интегралов;

- некоторые двухэлектронные интегралы, а также одноэлектронные интегралы $\hat{H}\varphi_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \hat{H} | \varphi_{\nu} \rangle$ и интегралы перекрытия не рассчитываются, а оцениваются, опираясь на экспериментальные данные.

Несмотря на видимые преимущества полуэмпирических методов (как увеличение скорости расчета на несколько порядков, увеличение точности расчетов для некоторых классов химических соединений и пр.) существуют и ограничения:

- как правило, точность расчета полуэмпирическими методами ниже, чем методами *ab initio* в расширенном базисе;

- круг объектов, а также набор их физических характеристик, которые могут

быть изучены полуэмпирическим методом с удовлетворительной точностью, ограничен особенностями использованной в этом методе схемы параметризации;

- в рамках многих полуэмпирических приближений затруднительно, а часто невозможно, предсказать и объяснить существование аномалий в свойствах, а также появление новых свойств.

Например, наиболее приближением центральным И принципиальным большинства полуэмпирических приближение методов является нулевого дифференциального перекрывания (Zero Differential Overlap, ZDO), в котором интегралы перекрывания принимаются равными нулю. Именно благодаря этому приближению скорость расчета в полуэмпирических методах гораздо выше, чем в Действительно, методах *ab initio*. в соответствии с НИМ все трех-И четырехцентровые двухэлектронные интегралы, на расчет которых тратится основная доля машинного времени в неэмпирических методах, равны нулю, а двухцентровых интегралов ненулевыми среди ОДНО-И являются только кулоновские интегралы. Хотя приближение ZDO является достаточно грубым, правомерность использования этого приближения подтверждается не плохим совпадением результатов расчетов с экспериментами.

В разделе 2 представлены две новые методики для определения эффективных зарядов ядер ионов переходных металлов, помещенных в кристаллическое поле произвольной симметрии. В обоих случаях в качестве расчетного метода использована модифицированная теория кристаллического поля (МТКП), изложенная в п. 2.2. Математической базой для МТКП послужили теория кристаллического поля и теория поля лигандов, основные положения которых представлены в п. 2.1.

В п. 2.3 для определения Z_{eff} в кристаллической матрице используются значения *g*-факторов, полученные в эксперименте по ЭПР и предоставленные профессором Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики д. ф.-м. н., В. Ф. Мещеряковым.

В п. 2.4 использованы температурные зависимости кристаллографических параметров и магнитных восприимчивостей соединений LaCoO₃ и GdCoO₃, полученные группой проф. С. Г. Овчинникова (институт физики им. Киренского Сибирского Отделения Российской Академии Наук).

2.1.1 Теория кристаллического поля

Одной из первых успешных попыток решить уравнение Шредингера для комплексных соединений стала *теория кристаллического поля* (ТКП), разработанная Х. Бете [47] в 1929 г. Методика давала возможность описания низших состояний катионов переходных металлов, окруженных лигандами – как анионами, так и нейтральными молекулами. В дальнейшем большой вклад в развитие ТКП внесли работы Дж. Ван-Флека [48], М. А. Ельяшевича [49], И. Танабе и С. Сугано [50], Л. Оргела [51], К. Бальхаузена [52], Дж. Гриффитса [53].

Как и в других полуэмпирических методах, ТКП использует валентное приближение, т. е. при построении атомной орбитали в расчет берутся только валентные либо часть валентных электронов. В рамках ТКП обычно рассматриваются атомы переходных металлов с незаполненными *d*-и *f*-оболочками. Электронное состояние переходных металлов описывается как состояние иона/атома, находящегося в электростатическом поле, создаваемым окружающими ионами, атомами или молекулами, заряды которых предполагаются точечными q_i [54]. В присутствии лигандов, создающих электрическое поле, гамильтониан атома имеет вид [55]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 - \sum_i \frac{Z_{eff} e^2}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\vec{r}_{ii}} + \sum_i \xi_i (\vec{l}_i \vec{s}_i) + \hat{V}_{CF}.$$
(2.1)

Первое слагаемое в гамильтониане (2.1) представляет собой оператор кинетической энергии *i*-го электрона, второе слагаемое есть оператор взаимодействия *i*-го электрона с ядром, третий оператор отвечает за взаимодействие между валентными электронами, четвертый учитывает спинорбитальное взаимодействие. Наконец, последнее слагаемое представляет собой потенциал кристаллического поля, включающий в себя парное взаимодействие

электронов *d*-оболочки с окружающими лигандами.

Поскольку первое и второе слагаемые (2.1), будучи собственными функциями гамильтониана свободного иона, являются решениями задачи при условии полной сферической симметрии, целесообразно разложить \hat{V}_{CF} в ряд по нормированным сферическим гармоникам:

$$\hat{V}_{CF} = \sum_{i} \sum_{l} \sum_{m} Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) R_{nl}(\vec{r}_i), \qquad (2.2)$$

где наиболее важным в разложении \hat{V}_{CF} является сферически симметричный член с l = 0:

$$\hat{V}_{CF} = \sum_{i} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_0(\vec{r}_i).$$
(2.3)

Остальными членами разложения в ТКП обычно пренебрегают ввиду их малости.

В зависимости от структуры комплекса и свойств центрального иона различают несколько схем учета кристаллического поля: слабое, среднее и сильное поля. Если поле лигандов гораздо слабее взаимодействия электронов на внешней оболочке между собой ($\hat{V}_{CF} < \xi \cdot (\vec{l} \cdot \vec{s})$), то влияние лигандов можно рассматривать как возмущающее. К примеру, под влиянием слабого поля *LS*-связь между *d*-электронами не нарушается и терм с максимальным спином (HS) остается основным. Обычно это встречается в комплексах редкоземельных элементов. В случае, когда поля лигандов гораздо сильнее электростатического взаимодействия между валентными электронами ($\hat{V}_{CF} > e^2 / \vec{r}_{ij}$), каждый из электронов внешней оболочки ориентируется в пространстве под влиянием только поля лигандов. В этом случае, малым возмущением можно считать межэлектронное взаимодействие. Под влиянием сильного поля лигандов происходит распределение *d*-электронов по e_g - и t_{2g} -орбиталям, каждая из которых, в свою очередь, под влиянием межэлектронного взаимодействия расцепляется на энергетические термы. В сильном поле все валентные электроны стремятся полностью занять состояния с
минимальной энергией, что приводит к уменьшению спина системы и комплекс становится низкоспиновым (LS). В комплексах элементов первого переходного периода чаще всего реализуются средние поля лигандов, для которых критерии сильного и слабого полей не выполняются ($e^2 / \vec{r}_{ij} > \hat{V}_{CF} > \xi(r)(\vec{ls})$). В таком случае необходимо одновременно учитывать как влияние поля лигандов, так и межэлектронное взаимодействие.

Основным параметром теории кристаллического поля при расщеплении *d*термов кристаллическим полем кубической симметрии является параметр Δ_{CF} , который представляет собой разницу между энергиями термов e_g и t_{2g} . Параметр Δ_{CF} есть величина интегральная, так как зависит от свойств центрального иона, координат и зарядов лигандов и определяется экспериментально из оптических спектров поглощения:

$$\Delta_{CF} = \varepsilon(E_g) - \varepsilon(T_{2g}) = \frac{5}{3} eq F_4(R_0), \qquad (2.4)$$

где *q* и *R*₀ – характеристики лигандов, а *F*₄ – один из параметров Слэтера-Кондона (мера кулоновского межэлектронного отталкивания *d*-электронов) [54]:

$$F_{4}(R) = \alpha \left[\frac{315}{(\alpha R)^{5}} - e^{-2\alpha R} \left(\frac{315}{(\alpha R)^{5}} + \frac{630}{(\alpha R)^{4}} + \frac{630}{(\alpha R)^{3}} + \frac{420}{(\alpha R)^{2}} + \frac{210}{\alpha R} + 84 + 28\alpha R + 8(\alpha R)^{2} + 2(\alpha R)^{3} + \frac{2}{5}(\alpha R)^{4} \right) \right],$$
(2.5)

где $\alpha = \frac{Z_{eff}}{3a_0}$ для *d*-электронов и $\alpha = \frac{Z_{eff}}{3.7a_0}$ для *f*-электронов. В простейшем случае параметр *F*₄ рассматривается как эмпирический. Заметим, что, как и заряд центрального иона, заряды лигандов можно рассматривать как эффективные *q*_{eff}.

Теория кристаллического поля предоставляет широкие возможности для описания электронных уровней примесных 3*d*-ионов, расположенных в кристаллической матрице, позволяет проводить анализ расщепления и симметрии

электронных энергетических состояний, предсказать переходы между электронными состояниями. ТКП можно использовать для прогнозирования химических, термодинамических, магнитных и спектральных свойств 3*d*-ионов, предсказания или интерпретации оптических спектров поглощения и спектров электронного парамагнитного резонанса кристаллов и комплексных соединений.

Между тем, теория кристаллического поля имеет и свои недостатки, вытекающие из ограничений и приближений, использованных при ее построении. Круг соединений, к которым применима ТКП, ограничен, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи между центральным атомом и лигандами. Это связано с моделью точечных зарядов, которая не позволяет учитывать внутреннюю структуру лигандов. В связи с этим соединения с ковалентной связью выпадают из области применения теории.

2.1.2 Теория поля лигандов

Наиболее строгое рассмотрение вопроса о природе химической связи в комплексных соединениях достигается при использовании положений *метода молекулярных орбиталей* (МО) [56].

В 1927 Р. Малликен [57] предположил, что атомы соединяются в молекулы в процессе образования химических связей таким образом, что их внешние электроны ассоциируются с молекулой в целом. Следовательно, внешние электроны молекулы, которые определяют многие из ее важных свойств, находятся на молекулярных орбиталях (МО). Р. Малликен и Ф. Хунд доказали, что молекулярные орбитали могут быть описаны с помощью точных математических формул, благодаря чему можно предсказать физические и химические свойства вещества. Так возник метод описания связи в молекулах – *метод молекулярных орбиталей* (ММО).

В рамках метода молекулярных орбиталей полная волновая функция молекулы строится из волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Молекулярная орбиталь представляет собой одноэлектронную функцию и

характеризуется энергией, определяющей последовательность заполнения МО в молекуле. Полная волновая функция молекулы, содержащей 2*n* электронов на *n* МО, записывается в виде детерминанта Слэтера, учитывающим требование антисимметричности волновой функции по отношению к перестановке любой пары электронов:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} c_1(1) \cdot \varphi_1(1) & c_1(2) \cdot \varphi_1(2) & \dots & c_1(2n) \cdot \varphi_1(2n) \\ c_2(1) \cdot \varphi_1(1) & c_2(2) \cdot \varphi_1(2) & \dots & c_2(2n) \cdot \varphi_1(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_n(1) \cdot \varphi_n(1) & c_n(2) \cdot \varphi_n(2) & \dots & c_n(2n) \cdot \varphi_n(2n) \end{vmatrix}.$$
(2.6)

Теория МО рассматривает взаимодействие между атомными ядрами и электронами в составе молекулы в терминах квантовой механики. Р. Малликен показал, что сочетание расчетов МО с экспериментальными (спектроскопическими) данными служит мощным инструментом описания связи в сложных молекулах.

Важнейшим приближением МО является МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей) [58]. В основе метода МО ЛКАО лежит предположение о том, что когда электрон находится вблизи ядра одного из атомов в молекуле, его волновая функция близка к атомной орбитали (АО) этого атома. Предполагается, что можно получить хорошее приближение МО наложением (аналогичным интерференции волн) АО каждого атома. Волновая функция одноэлектронного молекулярного состояния Ψ_i (молекулярная орбиталь) представляет собой линейную комбинацию атомных орбиталей ψ_i :

$$\Psi_i = \sum_i c_{ji} \psi_j . \tag{2.7}$$

Коэффициенты c_{ji} находятся из условия минимума энергии системы, вычисленной при помощи волновых функций Ψ_i для всех заполненных МО.

Подобно теории кристаллического поля, в качестве АО можно выбрать водородоподобные волновые функции (1.11), в которых также будет фигурировать параметр Z_{eff} (1.12). Однако в этом случае возникает необходимость вводить эффективные заряды для разных групп электронов, что существенно увеличивает количество варьируемых параметров.

Основным недостатком теории МО является одноэлектронное приближение, что существенно ограничивает область ее применения. В настоящее время метод МО ЛКАО позволяет достаточно точно рассчитывать энергетические спектры, однако достигаемая точность расчета значительно меньше точности эксперимента. В связи с этим значительно чаще используются модифицированные полуэмпирические методы, основанные на МО ЛКАО, один из которых - *meopuя поля лигандов* (ТПЛ) [59, 60], который использует основные положения теории ММО и ТКП и отличается от метода МО ЛКАО использованием экспериментальных данных для градуировки расчетных параметров.

Основные положения теории поля лигандов:

1. В ТПЛ считается, что образование комплексного соединения происходит не только за счет электростатического взаимодействия лигандов с ионами, но и за счет их ковалентного взаимодействия.

2. Взаимодействие двух атомных орбиталей – центрального атома и лиганда приводит к образованию двух молекулярных орбиталей (т. н. *связывающих* и *разрыхляющих* АО).

3. Взаимодействуют только атомные орбитали, близкие по энергии и одинаковые по симметрии. Если атомные орбитали центрального атома не перекрываются с соответствующими орбиталями атомов лигандов, то они являются *несвязывающими*.

4. Заполнение МО происходит согласно правилам Паули и Хунда.

В теории поля лигандов, так же, как и в ТКП, в качестве интегрального и измеряемого параметра используется величина Δ_{CF} , которая определяется степенью перекрывания атомных орбиталей центрального атома и лигандов. Если лиганды создают слабое кристаллическое поле, то расщепление Δ_{CF} невелико, и электроны могут занимать вышележащие разрыхляющие орбитали. В этом случае электроны остаются неспаренными, а комплекс обладает парамагнитными свойствами. В случае сильного кристаллического поля, величина расщепления Δ_{CF} велика и электронам выгоднее занять связывающие, реже несвязывающие, орбитали так что комплекс становится диамагнитным.

2.1.3 Современные полуэмпирические методы

Большинство современных полуэмпирических методов базируются на подходе, ZDO. Это позволяет значительно упростить секулярное уравнение Хартри-Фока, тем самым в разы увеличив скорость вычислений. Конкретные полуэмпирические методы отличаются друг от друга дополнительными приближениями для вычисления одно- и двухэлектронных интегралов и разными подходами к параметризации.

В настоящее время основными и наиболее распространенными полуэмпирическими расчетными методами являются методы CNDO [61], INDO [62], MINDO [63], MNDO [64], AM1 [65] и PM3 [66], которые, в свою очередь, основываются на той или иной интерпретации МО ЛКАО.

Метод CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием*), разработанный в 1965 г. группой Дж. Попла, предполагает, что кулоновское взаимодействие электронов, находящихся на орбиталях одного атома не зависит от типа орбиталей, а только от природы этого атома. Таким образом, двухцентровые кулоновские интегралы между электронами становятся равны интегралам отталкивания между слэтеровскими *s*-орбиталями.

Все более поздние методы, в которых точность расчетов повышалась за счет улучшения схемы параметризации и частичного отказа от некоторых приближений, сохраняют идейную основу этого метода и являются его потомками, хотя сам метод CNDO настоящее время на практике используется очень редко.

Метод INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) – еще один метод, разработанный Дж. Поплом. INDO появился как попытка преодолеть один из существенных недостатков метода CNDO – неудовлетворительный расчет всех характеристик молекул, связанных с наличием у них ненулевого спинового момента. В вычислительной схеме метода INDO учитываются интегралы, включающие дифференциальное перекрывание между двумя орбиталями и относящиеся к одному атому.

Методы MINDO (*Modified INDO – модифицированный метод INDO*) – класс полуэмпирических методов (MINDO/1 (1969 г.), MINDO/2 (1970 г.) и MINDO/3 (1975 г.)), представляющих собой некоторую модификацию метода INDO. В основе метода лежат два приближения:

1. Кулоновские интегралы не вычисляют непосредственно, а оценивают по формуле Оно-Клопмана:

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0.25 \left(\frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}}\right)^2}}.$$
(2.8)

где R_{MN}^2 - квадрат межатомного расстояния, а γ_{MM} и γ_{NN} - параметры.

2. Энергия отталкивания атомных остовов имеет более сложный вид в сравнении с обычным законом Кулона, применяемым в CNDO и INDO.

Считается, что схема параметризации метода MINDO является самой сложной из всех полуэмпирических методов. Она содержит 102 различных параметра для элементов 1-го и 2-го периодов. Несмотря на ряд недостатков, методы MINDO были первыми полуэмпирическими методами, которые позволяли получать не оценочные значения молекулярных характеристик, а достичь точности, сравнимой с точностью их экспериментального определения. Наиболее удачная схема параметризации MINDO/3 используется в расчетах до сих пор.

Метод MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием), созданный в 1977 г., является следующим шагом на пути постепенного сближения полуэмпирических и неэмпирических методов.

Как было сказано, ключевое приближение ZDO является основным источником как преимуществ, так и недостатков полуэмпирических методов.

Полный отказ от ZDO фактически означает возвращение к методам ab initio в валентном приближении, так как все двухэлектронные интегралы должны рассчитываться, а параметризация одноэлектронных интегралов вызвана не требованиями экономии машинного времени, а необходимостью компенсировать ошибки, вносимые приближением ZDO. Частичный отказ означает расчет не всех интегралов, а только их части, включая некоторые из тех, которые в соответствии co строгим приближением ZDO должны быть равны Любой нулю. полуэмпирический метод (в том числе и самый простой – CNDO) вынужден идти по этому пути. Несмотря на отход от приближения ZDO для части одноцентровых двухэлектронных интегралов в методах INDO и MINDO, пренебрежение остальными одноцентровыми интегралами приводит к тому, что в этих методах неудовлетворительно описываются особенности молекул, связанные с наличием в них неподеленных электронных пар. В методе MNDO делается еще один шаг в направлении постепенного отказа от приближения ZDO – оно заменяется на приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (NDDO).

Метод MNDO имеет ряд принципиальных отличий, основное из которых заключается в том, что орбитали разных атомов не перекрываются, тогда как перекрывание AO одного и того же атома строго учитывается при расчетах. Кроме того, кулоновские интегралы рассчитываются в зависимости от типа орбиталей. Это позволяет уменьшить количество используемых параметров для атомов 1-го и 2-го периодов до 41 в сравнении с 102 параметрами в методе MINDO/3.

Методы AM1 (Austin Model 1 – остиновская модель № 1 (Метод назван в честь города Остин, штат Техас, США)) и PM3 (Parameter Model 3 – параметрическая модель № 3) на данный момент являются наиболее популярными методами полуэмпирических квантово-химических расчетов. По сравнению с методом MNDO в этих методах устранена некоторая переоценка дальнего взаимодействия между атомами, приводящая, в частности, к переоценке барьеров внутреннего вращения в молекулах, что привело к возможности корректного расчета водородных связей, который раньше проводился только в рамках специальных модификаций рассмотренных выше методов. Метод PM3 является лишь

некоторым усовершенствованием (не во всех отношениях удачным) набора параметров метода AM1 и в целом обладает теми же достоинствами и недостатками.

2.2 Модифицированная теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля, усовершенствованная для расчетов энергетических спектров координационных комплексов с произвольной симметрией и произвольным набором лигандов и получившая название модифицированной теории кристаллического поля (МТКП), разработана теоретической группой под руководством проф. Ю. Г. Пашкевича в Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина НАН Украины. Основные положения теории подробно изложены в работах [11, 12, 13]. В рамках МТКП учитывается воздействие кулоновского поля лигандов первой координационной сферы как заряженных точечных частиц (без учеструктур) та ИХ электронных на все валентные электроны ионакомплексообразователя. В основе методики лежат следующие предположения:

1. Аналогично классической ТКП кристаллический потенциал создается зарядами электронов и ядер, окружающих парамагнитный ион-комплексообразователь и образующих координационный комплекс.

2. Все расчеты проводятся в рамках «одноконфигурационного» приближения. Другими словами, считается что, расщепление энергетических уровней, вызванное совместным влиянием электрон-электронного и спин-орбитального взаимодействий, а также более слабым взаимодействием рассматриваемого иона с внешним магнитным полем, внутри заданной электронной конфигурации значительно меньше, чем энергетические интервалы между соседними конфигурациями. Поэтому в дальнейшем будут рассматриваться только эквивалентные электронные конфигурации типа $3d^n$, считая, что взаимодействие между конфигурациями пренебрежимо мало.

3. Базисный набор собственных волновых функций, отвечающих конкретной электронной конфигурации, включает в себя конечное число многоэлектронных

ортогональных антисимметричных волновых функций, состоящих из одноэлектронных водородоподобных функций с эффективным зарядом ядра Z_{eff} в качестве варьируемого параметра.

4. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера собственные функции зависят от координат и зарядов лигандов параметрически.

5. Спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с внешним магнитным полем учитываются точно, т. е. матричные элементы соответствующего секулярного уравнения рассчитываются одновременно на всем возмущающем потенциале, который представляет собой сумму взаимодействий: электрон-электронного, спинорбитального, взаимодействия с кристаллическим и внешним магнитным полями.

Заметим, что параметр «эффективный заряд ядра» использовался и в других полуэмпирических методах в качестве постоянной величины, которая рассчитывается для свободного иона раз и навсегда. Принципиальным отличием модифицированной теории кристаллического поля является тот факт, что в кристаллической матрице параметр Z_{eff} является величиной переменной и определяется как разница между эффективным зарядом ядра свободного иона и величиной экранирования, связанной с влиянием кристаллического поля. Поскольку кристаллическое поле характеризуется количеством и природой лигандов, электронной конфигурацией парамагнитного иона, а также симметрией координационного комплекса, то параметр Z_{eff} , вообще говоря, неизвестен и должен быть определен с помощью независимых расчетов или дополнительных экспериментальных данных.

Условие $Z_{eff} = const$ приводит к тому, что круг соединений, к которым применима традиционная ТКП, ограничен соединениями с ионной связью. Напротив, условие $Z_{eff} = var$ позволяет применять МТКП к соединениям с полярной ковалентной связью, поскольку в физическом плане такое варьирование можно интерпретировать как неявный учет степени ковалентности химической связи.

Гамильтониан свободного многоэлектронного атома (см. п. 1.2) описывается выражением (1.17): оператор энергии электронов внешней оболочки без учета их

взаимодействия между собой \hat{H}_0 , оператор взаимодействия электронов внешней оболочки друг с другом \hat{V}_{ee} и оператор спин-орбитального взаимодействия валентных электронов (\hat{V}_{so}):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{SO}.$$
(2.9)

Взаимодействие между валентными электронами свободного ионакомплексообразователя с кристаллической матрицей имеет электростатическую природу и описывается оператором \hat{V}_{CF} :

$$\hat{V}_{CF} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n} \frac{eq_i}{|r_j - R_i|}.$$
(2.10)

Влияние внешнего магнитного поля учитывается оператором \hat{V}_{H} в зеемановской форме:

$$\hat{V}_{H} = \mu_{B} \sum_{i=1}^{n} \left(\vec{l}_{i} + 2\vec{s}_{i}, \vec{H} \right),$$
(2.11)

где μ_B - магнетон Бора, \vec{H} – внешнее магнитное поле, \vec{l} и \vec{s} - операторы орбитального и спинового моментов *i*-го электрона. В (2.11) суммирование ведется по всем валентным электронам 3*d*-иона.

Таким образом, возмущающий оператор \hat{V} из (2.9) принимает вид:

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^{n} \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_{jl}\right|} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n} \frac{eq_i}{\left|\vec{r}_j - \vec{R}_i\right|} + \sum_{j=1}^{n} \xi(\vec{r}_j)(\vec{l}_j \vec{s}_j) + \mu_B \sum_{i=1}^{n} \left(\vec{l}_i + 2\vec{s}_i, \vec{H}\right),$$
(2.12)

причем константа спин-орбитального взаимодействия для 3*d*-ионов ξ_{3d} в (2.12) используется в форме (1.21).

Для расчета собственных значений оператора \hat{V} выбирается полная ортонормированная система многоэлектронных функций $\Psi(SLJM_J)$, которые являются собственными функциями гамильтониана свободного иона. Функции $\Psi(SLJM_j)$, в свою очередь, являются линейными комбинациями многоэлектронных слэтеровских детерминантных функций $\Phi_k(1, 2, ..., n)$ (1.10):

$$\Psi = \sum_{k} c_k \Phi_k$$
, причем $\sum_{k} c_k^2 = 1$.

В таком базисе матричные элементы оператора возбуждения \hat{V} имеют вид:

$$V_{\mu\nu} = \left\langle \Psi_{\mu} (\gamma SLJM_{S}M_{L}) \middle| \hat{V} \middle| \Psi_{\nu} (\gamma' SL'JM_{S}M_{L}') \right\rangle$$
(2.13)

где индексы μ и *v* пробегают значения, соответствующие размерностям рассчитываемых многодетерминантных функций.

Так как в качестве одноэлектронных волновых функций, входящих в состав $\Phi_{\nu}(1,2,...,n)$ используются одноэлектронные водородоподобные волновые функции (1.11), радиальные части которых (1.12) зависят от эффективного заряда ядра Z_{eff}, а в (2.10) явно входят заряды и координаты лигандов, то и матричные элементы (2.13) так же будут зависеть от Z_{eff} , q_i и \vec{R}_i . Заметим, что, как правило, параметры q_i и \vec{R}_i известны из кристаллографических данных исследуемого соединения, а величина Z_{eff} - нет. Для определения Z_{eff} нужны независимые экспериментальные данные. В качестве таких данных могут выступать, например, *g*-факторов из эксперимента по электронному парамагнитному величины резонансу (ЭПР) (см. п. 2.3), либо измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости (см. п. 2.4). Кроме того, иногда можно использовать данные эксперимента по Рамановскому рассеянию света (см. раздел 4, п. 4.) или данные оптической спектроскопии.

Если же кристаллографические данные исследуемого координационного комплекса неизвестны, то координаты лигандов \vec{R}_i можно рассматривать как изменяемые параметры, однако это значительно увеличивает время расчетов и снижает степень достоверности результата.

В заключение отметим, что сравнение МТКП с классической ТКП выявляет

ряд основных отличий:

- 1. МТКП позволяет описать свойства координационных комплексов с произвольной симметрией и произвольным набором лигандов.
- В отличие от ТКП, оперирующей целым набором параметров, единственным параметром МТКП является эффективный заряд ядра Z_{eff}.
- МТКП позволяет исследовать электронную структуру произвольно деформированных координационных комплексов с учетом спин-орбитального взаимодействия, а также внешнего магнитного поля.

2.3 Определение эффективного заряда ядра примесного 3*d*-иона в кристаллических структурах по спектрам ЭПР

Использование одного варьируемого параметра (Z_{eff}) в МТКП предполагает необходимость его экспериментального определения. В данном пункте изложена схема определения эффективного заряда ядра парамагнитного иона Z_{eff}^{CF} , помещенного в кристаллическую матрицу на основе спектроскопических данных ЭПР [16]. Алгоритм расчета заключается в том, что зная экспериментальные значения *g*факторов 3*d*-иона, полученные из спектров ЭПР, а также, используя расчетные зависимости *g*-факторов от Z_{eff} , можно определить величину эффективного заряда ядра 3*d*-иона, помещенного в кристаллическое поле Z_{eff}^{CF} . В качестве примера определим Z_{eff}^{CF} иона кобальта Co²⁺, помещенного в изоморфные матрицы карбоната кальция CaCO₃ [67] и карбоната кадмия CdCO₃ [68] (рис. 2.1).

Прежде всего, отметим, что соединения CaCO₃ и CdCO₃ являются членами кристаллохимической группы тригональных карбонатов ($R\overline{3}c$). Они имеют кальцитоподобную структуру, в которой октаэдрические позиции заняты ионами кальция и кадмия, а координационные комплексы [(Ca,Cd)O₆]¹⁰⁻ испытывают тригональные искажения вдоль направления октаэдра [111] [67, 68]. Координаты ионов соединений CaCO₃ и CdCO₃ представлены в табл. 2.1. Двухвалентный ион

 Co^{2+} , введенный в кристаллы $CaCO_3$ и $CdCO_3$, замещает ионы Ca^{2+} и Cd^{2+} .



Рис. 2.1. Элементарная ячейка *M*CO3 (*M* = Ca, Cd) ($R\overline{3}c$) с примесным ионом Co²⁺ в октаэдрическом комплексе [CoO₆]¹⁰⁻.

Расчеты на основе МТКП производились для октаэдрических координационных комплексов $[CoO_6]^{10}$. Для двухвалентного иона кобальта Co^{2+} константа спин-орбитального взаимодействия ξ_{3d} (табл. 1.3) имеет значение $\xi_{3d}^{(Co^{2+})} \approx 568 \text{ см}^{-1}$ при $\overline{Z}_{eff} = 8$ и $\beta = 0.05$.

Таблица 2.1

Координаты ионов в структурах CaCO₃ [67] и CdCO₃ [68]. Здесь Δu_{Ca} =0.0093, Δu_{Cd} =0.0094. Постоянные решетки: a = b = 4.99 (4.921) Å и c = 17.002 (16.297) Å в структурах CaCO₃ и CdCO₃, соответственно.

Атом	Валентность	Wyck.	x	У	Z.
Ca(Cd)	+2	6 <i>b</i>	0	0	0
С	+4	6 <i>a</i>	0	0	1/4
0	-2	18 <i>e</i>	$1/4 + \Delta u$	0	1/4

Схема расщепления уровней $3d^7$ иона Co²⁺ при последовательном учете воздействия кристаллического поля, спин-орбитального И зеемановского взаимодействий представлена на рис. 2.2. В соответствии с правилами Хунда основным термом является высокоспиновый терм ${}^{4}F$ во всем интервале изменения эффективного Под высокосимметричного заряда ядра. действием кристаллического поля O_h терм 4F расщепляется на два орбитальных триплета и орбитальный синглет (${}^{4}F \rightarrow {}^{4}T_{1u} + {}^{4}T_{2u} + {}^{4}A_{2u}$), причем кристаллический терм ${}^{4}T_{1u}$ является базисным. Низкосимметричные тригональные искажения приводят к расщеплению терма ${}^{4}T_{1\mu}$ на орбитальные синглет и дублет так, что основным является четырехкратно вырожденный по спину орбитальный синглет. Спин орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение по спину, но оставляет вырожденными два крамерсовых дублета, расстояние между которыми ΔE_{ZFS} (так называемое расщепление в нулевом поле (zero field splitting)) уменьшается при уменьшении эффективного заряда ядра (рис. 2.3).



Рис 2.2. Структура уровней в соединении CaCO₃:Co²⁺ при $Z_{eff} = 6.6$.

Зеемановское взаимодействие (2.11) окончательно снимает вырождение двух крамерсовых дублетов, причем, в слабом магнитном поле величина зеемановского расщепления линейно зависит от величины поля

$$\Delta E_H = g \,\mu_B H. \tag{2.14}$$

Так как структура расщепления энергетических уровней в целом и расщепление в магнитном поле в частности в МТКП зависят от эффективного заряда, то расчетные значения *g*-фактора системы также будет однозначно зависеть от Z_{eff} (рис. 2.3). При совпадении экспериментальных и расчетных значений *g*-фактора для различных направлений внешних полей можно говорить о том, что для данного 3*d*-иона в данном конкретном соединении Z_{eff} был определен.

Расчет величины *g*-фактора проводился для разрешенного перехода $1\leftrightarrow 2$ между двумя нижними уровнями, расщепленными во внешнем магнитном поле *H*. При низких температурах можно считать, что именно этот переход фиксируется в ЭПР эксперименте, так как расстояния до следующего возбужденного уровня изменяются в пределах 180–230 см⁻¹ и 50–400 см⁻¹ для соединений на основе Са и Cd, соответственно (рис. 2.3). В случае комнатной температуры, это не так очевидно.



Рис. 2.3. Величина расщепления ΔE_{ZFS} электронных уровней иона Co²⁺ в нулевом магнитном поле в зависимости от Z_{eff} : сплошная линия соответствует CdCO₃:Co²⁺, штриховая CaCO₃:Co²⁺.

На рис. 2.4 показаны зависимости величин g-фактора ($g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}, g_{zz} = g_{\square}$)

от эффективного заряда ядра $Z_{e\!f\!f}$. Вертикальными штриховыми линиями отмечены: значения эффективного заряда ядра $Z_{e\!f\!f}^{CF}$, при которых расчетные значения величин g-фактора совпадают с экспериментальными, т. е. $Z_{eff}^{CF} = 6.53$ для соединения $CaCO_3:Co^{2+}$ и $Z_{eff}^{CF} = 6.0$ для $CdCO_3:Co^{2+}$, значение эффективного заряда ядра свободного иона кобальта $Z_{eff}^* = 6.9$, рассчитанное по схеме Дж. Слэтера [2], и эффективного заряда ядра свободного иона кобальта $\bar{Z}_{eff}=8$, значение рассчитанное по схеме, представленной в п. 1.3 данной работы [15]. Видно, что совпадение теоретических значений С экспериментальными данными, полученными методом ЭПР в работах [69, 70], достигается одновременно для g_{\perp} и g_{\parallel} в пределах 1.5% в точках Z_{eff}^{CF} .



Рис. 2.4. Зависимость *g*-фактора от Z_{eff} в соединениях: (a) CaCO₃ и (б) CdCO₃. Горизонтальными штриховыми линиями обозначены экспериментальные значения *g*-факторов [69, 70, 71] $g_{\square}^{_{3}KC\Pi} = 3.406$ (3.07) и $g_{\bot}^{_{3}KC\Pi} = 4.817$ (4.95), вертикальными: (1) $Z_{eff}^{CF} = 6.53$ (6.0) (значения Z_{eff} иона кобальта в матрицах CaCO₃(CdCO₃)), (2) $Z_{eff}^{*} = 6.9$ [2] и (3) $\overline{Z}_{eff} = 8$ [15].

Из табл. 2.3 видно, что $Z_{e\!f\!f}^{CF}$, полученные для CaCO₃:Co²⁺ отличаются от $Z_{e\!f\!f}^*$ на

5.6%, а от \bar{Z}_{eff} – на 18.6%. Тогда как Z_{eff}^{CF} , полученные для CdCO₃:Co²⁺ отличаются от Z_{eff}^* на 13%, а от \bar{Z}_{eff} почти на 25%. Результаты вычислений по порядку величины согласуются с оценкой изменения \bar{Z}_{eff} при внедрении иона переходного металла в кристаллическую матрицу, которая была сделана в монографии [72]. Авторы утверждают, что величина Z_{eff}^{CF} уменьшается по отношению к Z_{eff} свободного иона на 10–15% – для двухвалентных и 15–20% – для трехвалентных ионов. Поскольку на величину дополнительного экранирования σ^{CF} , связанного с наличием кристаллического поля, оказывает влияние не только валентность иона комплексообразователя, но также симметрия координационного комплекса, количество, тип и структура лигандов, данная оценка является весьма грубой, но, в целом, верной.

Таблица 2.3

Расчетные и экспериментальные значения g-факторов в соединениях CaCO₃:Co²⁺ и CdCO₃:Co²⁺.

Соединения	Расчет		Эксперимент		7 ^{CF}
	$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$	$g_{zz} = g_{\Box}$	g_{\perp}	g_{\square}	∠ _{eff}
CaCO ₃ :Co ²⁺	4.89	3.408	4.817	3.406	6.53
CdCO ₃ :Co ²⁺	4.90	3.05	4.95	3.07	6.0

Расчеты показали, что величины Z_{eff}^{CF} для одного и того же двухвалентного иона кобальта различаются в зависимости от структуры родительской матрицы (см. табл. 2.2). В данном случае различие связано с разницей в длинах связи между ионами Ca (Cd) и кислорода, а также с различной степенью ковалентности связей в исходных матрицах. Для CaCO₃ длины связей Ca–O в тригонально искаженном октаэдре составляют 2.353 Å, а степень ковалентности связи – 21% (оценка выполнена по формуле Л. Полинга [26]), тогда как для CdCO₃ – 2.294 Å и 37%

соответственно. Видно, что между величиной Z_{eff}^{CF} и степенью ковалентности связей в исходной матрице наблюдается определенная корреляция, а именно с ростом степени ковалентности связи величина Z_{eff}^{CF} уменьшается. В нашем случае уменьшение Z_{eff}^{CF} для иона Co²⁺ в матрице CdCO₃ почти на 8% по сравнению с матрицей CaCO₃ отражает рост степени ковалентности связи Cd–O почти в 2 раза.

В заключение отметим, что данная схема применима лишь для крамерсовых ионов. В случае некрамерсовых ионов возникают как экспериментальные, так и теоретические трудности, связанные с неоднозначностью при определении величины *g*-фактора методом МТКП. Тем не менее, данная проблема может быть решена путем использования температурных зависимостей восприимчивости некрамерсовых ионов в сочетании с расчетами методом МТКП.

2.4 Определение температурной зависимости эффективного заряда ядра 3*d*-ионов по данным магнитной восприимчивости

Магнитная восприимчивость χ большинства веществ является функцией температуры. В частности, у парамагнетиков магнитная восприимчивость уменьшается с температурой, подчиняясь закону Кюри-Вейса, а у антиферромагнетиков, χ увеличивается с ростом температуры до точки Нееля, а затем падает по закону Кюри-Вейса. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости позволяет получить сведения о величине магнитных моментов отдельных парамагнитных ионов μ , а также судить о магнитных свойствах соединения в целом.

В общем случае магнитная восприимчивость χ отражает связь между намагниченностью вещества $\vec{M}(T)$ и внешним магнитным полем \vec{B} :

$$\chi_{\sigma\rho} = \mu_{\rm B} \frac{\partial M_{\sigma}}{\partial B_{\rho}}.$$
(2.15)

Учитывая то, что свободную энергию F можно представить в виде

$$F = -kT \cdot \sum_{i=1}^{N} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$
(2.16)

температурная зависимость восприимчивости будет иметь следующий вид:

$$\chi_{\sigma\rho}(T) = \mu_{\rm B} \frac{\partial M_{\sigma}(T)}{\partial B_{\rho}} = -\mu_{\rm B} \frac{\partial^2 F(T)}{\partial B_{\sigma} \partial B_{\rho}} = \frac{\mu_{\rm B}}{kT} \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial B_{\sigma}} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial B_{\rho}} e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^{N} e^{-\varepsilon_i/kT}},$$
(2.17)

где ε_i - энергия *i*-го электронного уровня, а суммирование ведется по всему набору энергетических уровней *N*, *k* – постоянная Больцмана.

Принимая во внимание, что энергетический спектр иона в МТКП зависит от его эффективного заряда ядра ($\varepsilon_i = \varepsilon_i \left(Z_{eff}^{CF} \right)$), то и магнитная восприимчивость также будет зависеть от Z_{eff}^{CF} . Таким образом, сопоставляя экспериментальную

 $\chi^{_{pac4}}(T)$ и расчетную $\chi^{_{pac4}}(T, Z_{eff}^{CF})$ температурные зависимости восприимчивости, можно определить зависимость $Z_{eff}^{CF}(T)$.

В качестве примера рассмотрены соединения LaCoO₃ и GdCoO₃, принадлежащие к большому семейству кобальтитов RCoO₃ со структурой перовскита. Данный класс соединений характеризуется сильными электронными корреляциями и конкуренцией различных спиновых состояний [73]. Тесная взаимосвязь структурных и спиновых степеней свободы позволяет с помощью температуры, давления, света и магнитного поля управлять не только спиновой и магнитной подсистемами, но и транспортными свойствами *R*CoO₃. Например, необычное поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости в [74, 75] позволило предположить, что *R*CoO₃ претерпевает два фазовых перехода, один из которых связан с изменением спинового состояния иона Co³⁺, а второй - с изменением свойств транспортной системы (переходу «металл-диэлектрик»). До сих пор природа и характер спинового перехода вызывают ряд вопросов, трехвалентного предопределенных сложностью электронной конфигурации кобальта. Хорошо известно, что Co^{3+} , имеет электронную конфигурации $3d^6$, которая предполагает наличие трех спиновых состояний: низкоспинового LS (S=0), состояния с промежуточным спином IS (S=1) и высокоспинового HS (S=2) состояния. В связи с этим, не ясно, является ли спиновый переход классическим спин-кроссовером типа LS↔HS [76], либо имеет более сложный сценарий, в который вовлечено состояние с промежуточным спином LS↔IS↔HS [77]. Кроме того, не ясно, является ли переход результатом температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, либо под действием температуры перестраивается система энергетических уровней, так, что основное И возбужденные спиновые состояния меняются местами? Возможна ли ситуация, что в момент перехода работают оба фактора одновременно?

Прежде всего, отметим, что кристаллографическая структура перовскитоподобных кобальтитов $RCoO_3$ хорошо изучена [78] (см. рис. 2.5). В парамагнитной фазе соединение имеет ромбоэдрически (для R = La) или ромбически (для $R \neq La$) искаженную перовскитоподобную структуру и, в зависимости от типа редкоземельного элемента, соответствует пространственным группам: LaCoO₃ - $R\bar{3}c$, GdCoO₃ - *Pbnm*. Магнитные свойства перовскитоподобных кобальтитов в парамагнитной фазе определяются ионами Co³⁺, окруженными искаженными кислородными октаэдрами. Поскольку ионы кислорода занимают в кристалле общую позицию 18*e* ($R\bar{3}c$) или 8*d* (*Pbnm*) с не фиксированными координатами, то при повышении температуры кислородные октаэдры испытывают дополнительные искажения без изменения симметрии кристалла (см. приложение А). Температурные зависимости наиболее существенных искажений октаэдрических комплексов [CoO₆]⁻⁹ соединений LaCoO₃ и GdCoO₃, классифицированы с помощью аппарата нормальных координат [54] и представлены на рис. 2.6.



Рис. 2.5. Элементарная ячейка LaCoO₃ (слева) и GdCoO₃ (справа).

Очевидно, что наиболее существенным искажением в обоих случаях является искажение типа *breathing-mode* Q_1 , т. е. однородное расширение, обусловленное повышением температуры (рис. 2.6). На кривой $Q_1^{\text{La}}(T)$ имеются особенности в окрестности точек 100 К и 550 К, которые соответствуют наблюдаемым аномалиям поведения магнитной восприимчивости LaCoO₃ при нагревании [79, 80] (рис. 2.7). Резкий рост $Q_1^{\text{Gd}}(T)$ в диапазоне температур 300÷700 К, в свою очередь, отвечает росту обратной магнитной восприимчивости GdCoO₃ [17]. В отличие от LaCoO₃,

кислородный комплекс $[CoO_6]^{-9}$ в GdCoO₃ искажен сильнее: в нем дополнительно присутствуют тетрагональные искажения Ян-Теллеровского типа (Q_2^{Gd} и Q_3^{Gd}), а тригональные искажения (Q_4^{Gd} , Q_5^{Gd} и Q_6^{Gd}) значительно больше, чем в LaCoO₃. Но, в любом случае, данные искажения либо слабо изменяются от температуры, либо не оказывают сильного влияния на изучаемые процессы.



Рис. 2.6. Температурные зависимости искажений $Q_i^{\text{La}(\text{Gd})}(T)$ комплекса $[\text{CoO}_6]^{-9}$ в соединениях LaCoO₃ и GdCoO₃. По оси ординат отложены смещения лигандов $\Delta \xi_j$ ($\xi = x, y, z$; j = 1, 2, ..., 6). Нормальные смещения Q_{α} ($\alpha = 1, 2, ..., 15$) являются линейными комбинациями $\Delta \xi_j$ [54].

Для того чтобы определить величину эффективного заряда ядра при комнатной температуре, а также его эволюцию при повышении температуры рассчитаны энергетические уровни трехвалентного кобальта в широком диапазоне эффективных зарядов при заданных значениях магнитных полей. Для расчетов использованы температурные зависимости структурных параметров LaCoO₃ и GdCoO₃, полученные в работах [77] и [17], соответственно. Зная зависимости уровней энергии ε_i от температуры, поля и эффективного заряда ядра, рассчитаны свободная энергия $F(T, Z_{eff}^{co^{3+}})$, намагниченность $\vec{M}(T, Z_{eff}^{CF})$ и магнитная восприимчивость $\chi^{pacч}(T, Z_{eff}^{co^{3+}})$. На рис. 2.7 (*a*) представлены результаты вычисления магнитной восприимчивости $\chi^{pacy}(T)$, а также две экспериментальные кривые $\chi^{pxcn}(T)$. Заметим, что каждой точке кривой $\chi^{pacy}(T)$ соответствует своя величина $Z_{eff}^{co^{3+}}$. Видно, что в области температур от 0 до 600 К расчетная кривая практически совпадает с результатами экспериментов. Причина расхождения кривых в области T > 600 К будет обсуждена ниже, в разделе 3. Сопоставляя полученный массив данных для восприимчивости с экспериментальной зависимостью $\chi^{pxcn}(T)$, определена функциональная зависимость $Z_{eff}^{Co^{3+}} = f(T)$ (рис. 2.7 (б)), которая представляет собой искомую траекторию изменения состояния спиновой подсистемы иона Co³⁺ под действием температуры.



Рис. 2.7. (*a*) Температурные зависимости магнитной восприимчивости для LaCoO₃. Синяя кривая и синие окружности – экспериментальные кривые $\chi^{exp}(T)$, полученные в работах [79] и [80], соответственно. Красная кривая – расчетная зависимость $\chi^{calc}(T)$. (*б*) Температурная зависимость эффективного заряда ядра иона Co³⁺ в LaCoO₃. Вертикальными штриховыми линиями отмечены температуры начала и конца LS \leftrightarrow HS перехода: (1) T = 100 K и (2) T = 550 K.

Видно, что поведение кривой $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ имеет нетривиальный характер. Два экстремума в точках 50 K и 500 K совпадают с особенностями, наблюдаемыми на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в LaCoO₃. Ход кривой

 $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ объясняет необычный «затяжной» спиновый переход, наблюдающийся в кобальтите LaCoO₃ (более подробное обсуждение этого вопроса помещено в п. 3.2). Здесь отметим только тот факт, что значения $Z_{eff}^{Co^{3+}}$ в LaCoO₃ отличаются от величины эффективного заряда свободного иона Co³⁺ (табл. 1.3) приблизительно на 20%, что соответствует оценке, выполненной в работе [72] для трехвалентных ионов. Между тем, температурно-индуцированное изменение эффективного заряда ядра не превышает 1% от первоначального значения (в температурном диапазоне от 0 до 600 K значение изменяется в пределах от 6.53 до 6.57). Несмотря на свою малость, подобное изменение способно привести к кардинальной перестройке уровней энергии, сопровождающейся сменой основного спинового состояния (см. п. 3.2).

Помимо непосредственного сравнения экспериментальных и расчетных кривых $\chi(T)$ был разработан еще один способ определения $Z_{eff}^{CF}(T)$ по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Суть данного способа заключается в сравнении температурных зависимостей величин спиновых щелей $\Delta_s(T)$, которые представляют собой разницу между энергиями основного и возбужденного состояний с разными спинами. В свою очередь, величины спиновых щелей зависят от эффективного заряда ядра иона Z_{eff}^{CF} .

Магнитная восприимчивость ионов переходных металлов напрямую зависит от заселенности возбужденных энергетических уровней $\rho(T)$:

$$\chi(T) = \frac{g^2 N_{\rm A} \mu_{\rm B}^2}{3kT} S(S+1)\rho(T), \qquad (2.18)$$

где g – величина g-фактора, S – полный спин иона. Заселенность $\rho(T)$ представляется в виде:

$$\rho(T) = \frac{(2S+1)(2L+1)e^{-\Delta_S/kT}}{1+\nu(2S+1)(2L+1)e^{-\Delta_S/kT}}.$$
(2.19)

Из (2.18) и (2.19) получается следующая зависимость магнитной восприимчивости от температуры и энергии спиновой щели:

$$\chi(T) = \frac{(2S+1)(2L+1)e^{-\Delta_S/kT}}{1+\nu(2S+1)(2L+1)e^{-\Delta_S/kT}}\frac{1}{CT},$$
(2.20)

где
$$C = \frac{3k}{g^2 N_{\rm A} \mu_{\rm B}^2 S(S+1)}$$
.

После логарифмирования и преобразования выражения (2.20) получаем зависимость величины спиновой щели Δ_s (энергетическое расстояние между основным синглетным и первым возбужденным магнитным состоянием) от температуры и магнитной восприимчивости:

$$\Delta_{S}(T) = T \cdot \ln\left[(2L+1)(2S+1)\frac{1-T \cdot \chi(T) \cdot C}{T \cdot \chi(T) \cdot C}\right].$$
(2.21)

Следовательно, используя экспериментальную температурную зависимость магнитной восприимчивости можно определить температурную зависимость спиновой щели.

В работе [81] для интерполяции соотношения (2.21) использована следующая зависимость:

$$\Delta_{S}(T) = \Delta_{0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_{0}} \right)^{n} \right], \qquad (2.21)$$

где Δ_0 – спиновая щель при T = 0 К, T_0 – температура, при которой $\Delta_s(T_0) = 0$, n – подгоночный параметр, описывающий кривизну линии.

Для соединения GdCoO₃, с известными кристаллографическими данными в интервале температур от 100 К до 1300 К [17], экспериментально получены параметры $\Delta_0 = 3310 \ cm^{-1}$, $T_0 = 800 \ K$, n = 4, что немного отличается от аналитических коэффициентов из [81]: $\Delta_0 = 3255 \ cm^{-1}$, $T_0 = 717 \ K$, n = 3.39.

На рис. 2.8 (а) представлена температурная зависимость величины спиновой

щели, рассчитанной методом МТКП, и кривые с экспериментальными параметрами из [81, 17]. Каждой точке расчетной кривой соответствует своя собственная величина $Z_{eff}^{\text{Co}^{3+}}$. Зависимость $Z_{eff}^{\text{Co}^{3+}} = f(T)$ представлена на рис. 2.8 (б). Отметим, что значения эффективного заряда ядра Co³⁺ в соединении GdCoO₃ отличаются от значения эффективного заряда свободного иона Co³⁺ (табл. 1.3) на ~22%, что также соответствует оценке, сделанной в работе [72] для трехвалентных ионов. При этом вариация Z_{eff} не превышает 0.2%.



Рис. 2.8. (*a*) Расчетная и экспериментальные ([81, 17]) температурные зависимости спиновой щели в энергетическом спектре иона Co^{3+} в GdCoO₃. (*б*) Температурная зависимость эффективного заряда ядра иона Co^{3+} в GdCoO₃. Штриховой линией отмечена температура LS \leftrightarrow HS перехода при *T* = 500 K.

В заключение заметим, что пятикратное увеличение температуры в LaCoO₃ приводит к удлинению связи менее чем на 1% (табл. 2.4). В GdCoO₃ тенденция похожая, но менее выраженная. При этом в обоих случаях зависимости $Z_{eff}^{\text{La}(\text{Gd})\text{CoO}_3} = f(T)$ имеют немонотонный характер, с особенностями в окрестности точек 100 К и 500 К, но общий градиент все же отрицательный.

Среднее расстояние «металл-лиганды» (Со-О) для температур 100 К и 500 К и соответствующие им Z_{eff}^{CF} в соединениях LaCoO₃ и GdCoO₃.

	«Со-О» (100 К)	$Z_{e\!f\!f}^{{ m Co}^{3+}}$ (100 K)	«Со–О» (500 К)	$Z_{e\!f\!f}^{{ m Co}^{3+}}$ (500 K)
LaCoO ₃	1.926 Å	6.565	1.944 Å	6.530
GdCoO ₃	1.928 Å	6.473	1.931 Å	6.475

2.5 Выводы

- 1. Предложен способ определения величины эффективного заряда ядра 3*d*-иона, помещенного в кристаллическую матрицу, на основе данных ЭПР.
- На примере ионов двухвалентного кобальта, помещенных в изоморфные матрицы CaCO₃ и CdCO₃, показано, что эффективный заряд ядра иона Co²⁺ в кристаллическом поле и свободного иона Co²⁺ отличается на 19% и 25%, соответственно.
- 3. Показано, что эффективный заряд ядра зависит от длины связи и степени коваленнтности связи «металл-лиганд». В частности, увеличение расстояния «Co²⁺ – O²⁻» на 2.6% при смене матрицы CaCO₃ на CdCO₃, приводит к увеличению величины эффективного заряда на 8.8%.
- 4. Предложены способы определения температурной зависимости эффективного заряда ядра 3*d*-ионов, помещенных в кристаллическое поле, по экспериментальным данным температурных зависимостей магнитной восприимчивости.
- 5. На примере соединений LaCoO₃ и GdCoO₃ выполнен расчет температурных зависимостей эффективных зарядов ионов Co³⁺ на основании экспериментальных измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости.
- 6. Показано, что однородное температурное расширение координационного комплекса приводит к немонотонному увеличению величины Z_{eff}^{CF} .

Основные научные результаты, представленные в разделе 2, опубликованы в работах [16], [17] и [18].

РАЗДЕЛ З

СПИНОВЫЕ ДИАГРАММЫ - НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ 3d-ИОНОВ

3.1 Спиновые состояния ионов кобальта в редкоземельных кобальтитах

В настоящее время проблема спиновых состояний и спиновых переходов между ними привлекает пристальное внимание ученых благодаря появлению большого количества соединений, содержащих 3d-металлы, в которых спиновая подсистема играет определяющую роль в управлении их физическими и химическими свойствами. Например, информация о поведении спиновой подсистемы ионов железа под давлением и в условиях высоких температур может быть интересна специалистам в области геофизики и геохимии, поскольку позволяет квалифицировано интерпретировать сейсмические наблюдения, моделировать процессы геодинамического поведения недр Земли [82, 83] и др. Исследование спиновых состояний металлопорфиринов необходимо для понимания функционирования гемопротеинов, их роли в гем-рецепторах, электронном транспорте, транспорте кислорода и катализе [84, 85]. Кроме того, спиновые состояния 3d-иона являются управляющей степенью свободы в таких материалах как молекулярные магнетики или металлокомплексы с регулируемым спиновым переходом. Последние являются перспективными материалами, например, для создания элементов хранения информации.

Исследование соединений, в которых спиновая подсистема играет ключевую роль, требует развития новых методов исследования либо модификации старых. В данном разделе (п. 3.2) представлена методика, позволяющая изучать спиновые состояния 3*d*-ионов с помощью диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм). Методика предполагает использование симметрийного анализа искажений структуры координационного комплекса и МТКП. Поверхность среднего квадрата полного спина 3*d*-иона $\langle S^2 \rangle = S \cdot (S+1)$ строится либо на плоскости параметров «эффективный заряд ядра иона металла – искажения координационного комплекса», либо на плоскости двух типов искажений при фиксированном значении эффективном

ного заряда ядра 3*d*-иона и, вообще говоря, в любом пространстве параметров как экстенсивных, так и интенсивных.

В п. 3.3 данного раздела в качестве примера рассмотрено семейство редкоземельных кобальтитов с общей формулой $RCoO_3$ (R = редкоземельные элементы и Y) [73], у которых спиновое состояние 3*d*-иона изменяется под влиянием внешних факторов. Помимо высокотемпературной сверхпроводимости, в данных соединениях наблюдаются также и переходы металл-диэлектрик [86, 87, 88, 89], колоссальное магнетосопротивление [90, 91, 92], конкуренция антиферромагнитного и ферромагнитного состояний [93] и пр. Учитывая широкий спектр уникальных физических свойств, редкоземельные кобальтиты перспективны в прикладном плане как твердотельные источники питания, термоэлектрические устройства, всевозможные сенсоры, газовые датчики, кислородные мембраны. Высокая эффективность, экономичность и экологическая чистота устройств на основе оксидов кобальта дают им преимущества перед иными устройствами с аналогичными функциями.

Напомним, что редкоземельные кобальтиты $RCoO_3$ (R = La, Pr, Sm, Eu, Gd ... иY) обладают перовскитоподобной структурой с пространственной группой симметрии $R\overline{3}c$ (для R = La) и *Pbmn* (для $R \neq La$) (см. рис. 2.5) [73]. Ионы Co³⁺ расположены в слабоискаженных кислородных октаэдрических комплексах.

Родительский состав LaCoO₃ интересен своей необычной температурной зависимостью магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [94]. Кривая $\chi(T)$ имеет два характерных максимума в окрестности точек $T_1 \approx 100 \text{ K}$ и $T_1 \approx 500 \text{ K}$ и плавно спадает при дальнейшем повышении температуры. Обнаружено [73, 79], что в низкотемпературной области ($T < T_1$) LaCoO₃ является немагнитным диэлектриком, Co^{3+} находятся В В В котором ионы низкоспиновом состоянии. высокотемпературной области $T > T_2$ ионы кобальта переходят в состояние со спином S = 2, причем образец становится проводящим. В настоящее время существуют две гипотезы, объясняющие природу спиновых переходов и состояние системы в интервале температур $T_1 < T < T_2$. В соответствие с первой гипотезой [76] предполагается, что в области температур $T_1 < T < T_2$ реализуется переход спинкроссоверного типа «низкий спин - высокий спин», в соответствие со второй гипотезой [77] – переход носит более сложный, ступенчатый характер типа «низкий спин – промежуточный спин - высокий спин». Многочисленные исследования, как теоретического, так и экспериментального характера [95, 96, 97, 98, 99], не дали однозначного ответа и данная задача до сих пор остается не до конца решенной.

Также нерешенным остается и вопрос о механизме спинового перехода. Является ли этот переход результатом температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, либо под действием температуры перестраивается система энергетических уровней, так что основное и возбужденные спиновые состояния меняются местами, либо в момент перехода одновременно работают оба фактора? В п. 3.3 данного раздела сделана попытка ответить на оба эти вопроса, а также на вопрос о природе спинового переход и его характере.

Примером сильно коррелированных электронных систем [73], т. е. систем, в которых благодаря сложному взаимодействию электронных, спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы наблюдается одновременное сосуществование областей с различными спиновыми состояниями, можно привести редкоземельные слоистые кобальтиты типа $RBaCo_2O_{5+\delta}$ (R = Pr, Sm, Eu, Gd ... и Y).

Слоистые кобальтиты $RBaCo_2O_{5+\delta}$ имеют орторомбическую кристаллическую структуру с группой симметрии *Рттт* полученную путем удвоения базисной перовскитной структуры вдоль кристаллографических осей *b* и *c* (см. рис. 3.5). При изменении кислородного индекса δ изменяется как координация ионов кобальта, так и их валентность. При $\delta = 0$ все ионы кобальта расположены в четырехугольно-пирамидальных кислородных комплексах, причем количество двух- и трехвалентных ионов кобальта одинаково. При $\delta > 0$ часть ионов кобальта оказывается в октаэдрическом окружении и количественное отношение ионов с разными валентностями меняется. В частности, при $\delta = 0.5$ все ионы кобальта находятся в трехва-

лентном состоянии, причем часть из них находится в пирамидальном, а часть – в октаэдрическом окружениях. Ряды пирамид и октаэдров чередуются вдоль направления *b*. При увеличении кислородного индекса до $\delta = 1$ все ионы кобальта шестикратнокоординированы, а усредненная валентность равна +3.5. В слоистых кобальтитах *R*BaCo₂O_{5.5} в отличие от перовскитоподобных *R*CoO₃, координационные комплексы сильно искажены, что обеспечивает возможность для реализации различных спиновых состояний ионов Co³⁺ [93, 100, 101]. Учитывая то, что пирамидальное кристаллическое поле гораздо слабее октаэдрческого, предполагается [11], что в пирамидальных комплексах ионы кобальта находятся преимущественно в состоянии с промежуточным спином. В октаэдрических комплексах спиновое состояние Co³⁺ зависит от величины искажения октаэдра и может отвечать всем возможным значениям спина.



Рис. 3.1. Кристаллическая структура слоистых кобальтитов: (*a*) $RBaCo_2O_5$, (*б*) $RBaCo_2O_{5.5}$, (*в*) $RBaCo_2O_6$ (R = La, Y, Pr, Sm, Eu, Gd ...). Ионы кислорода находятся в вершинах октаэдров/пирамид.

В п. 3.4 на примере соединения $YBaCo_2O_{5.5}$ представлены результаты анализа спиновых состояний иона Co^{3+} в октаэдрическом комплексе, и рассмотрены условия их трансформации под влиянием внешних факторов. Рассмотрены условия сосуществования различных спиновых состояний в связанных отаэдрических комплексах. Температурные зависимости магнитных восприимчивостей LaCoO₃ и GdCoO₃, предоставлены проф. С. Г. Овчинниковым (институт физики им. Киренского CO PAH).

3.2 Построение и анализ спиновых диаграмм для 3*d*-ионов в октаэдрических комплексах

Одним из инструментов исследования магнитных свойств различных комплексов в МТКП являются спиновые диаграммы, которые представляют собой поверхность среднего квадрата полного спина центрального иона $\langle S^2 \rangle$ на плоскости параметров «эффективный заряд ядра иона металла Z_{eff} – искажения координационного комплекса Q_i » либо на плоскости двух типов искажений при конкретном фиксированном значении эффективного заряда Z_{eff} . Величина $\langle S^2 \rangle$ отображается с помощью цветовой шкалы в диапазоне от синего (наименьшего значения спина), до красного (наибольшего возможного значения спина). Искажения структуры описываются набором нормальных координат, соответствующих симметрии конкретного координационного комплекса.

Процесс построения спиновой диаграммы состоит из нескольких этапов:

I. Анализ кристаллографической структуры исследуемого объекта: классификация типов и определение величин (смещений) \hat{X} искажений, присутствующих в данном комплексе. Величины смещений, для удобства, выражаются через нормальные координаты \hat{Q} , которые преобразуются по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы симметрии комплекса и связаны со смещениями \hat{X} линейным ортогональным преобразованием $\hat{Q} = \hat{R} \cdot \hat{X}$ (где \hat{R} матрица преобразования смещений ионов в нормальные координаты).

II. Оценка диапазона изменения найденных искажений Q_i и эффективного заряда ядра 3*d*-иона Z_{eff} с учетом величины ионных радиусов и длин связей «металл - лиганд» в комплексе.

III. Расчет спиновых диаграмм $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_i)$ и $\langle S^2 \rangle = f(Q_i, Q_k) |_{Z_{eff}=const}$ с учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках МТКП.

IV. Графическое построение спиновой диаграммы.

На рис. 3.2 представлены наиболее типичные искажения координационных комплексов октаэдрической симметрии (см. приложение А). Прежде всего, это однородное растяжение/сжатие (breathing-mode), которое описывается нормальной координатой Q₁ (рис. 3.2 (a)). Искажения такого типа моделируют влияние гидростатического давления на кристалл или однородное температурное расширение кристалла. Тетрагональные искажения (или искажения Ян-Теллеровского типа), описываются координатами Q_2 и Q_3 (рис. 3.2 (б) и 3.2 (в)) и возникают в соответствии с теоремой Яна-Теллера. Тригональные искажения Q_4 , Q_5 и Q_6 (рис. 3.2 (г)) характерны для широкого круга соединений шпинельного и перовскитоподобного типов. Наконец, смещения иона металла вдоль одной из осей октаэдра, которые можно описать линейной комбинацией искажений $Q_9 + Q_{12}$ (рис. 3.2 (∂)), моделируют эффект нецентральности. Заметим, что проблема нецентральности ионов характерна не только для примесных ионов в твердых растворах [102], но и для сравнительно недавно синтезированных и в настоящее время широко исследуемых благодаря широкому спектру нетривиальных физических свойств перовскитоподобных кобальтсодержащих соединений [88, 89, 90, 93].



Рис. 3.2. Некоторые виды искажений октаэдрического комплекса $[ML_6]$: (*a*) искажение типа *breathing-mode*, моделирующее гидростатическое сжатие/растяжение Q_1 ; (*б*) тетрагональное искажение Q_2 -типа; (*в*) тетрагональное искажение Q_3 -типа; (*г*) линейная комбинация тригональных искажений Q_4 , Q_5 и Q_6 ; (*d*) смещение 3*d*-иона вдоль оси *z*, которое можно описать линейной комбинацией нормальных координат Q_9 и Q_{12} .

В качестве примера рассмотрим спиновые диаграммы (рис. 3.3 и 3.4), рассчитанные для иона Со³⁺, помещенного в правильный октаэдрический кислородный комплекс с длиной связи «Со³⁺–О²⁻» 1.95 Å. Если координационный октаэдр $[CoO_6]^{9-}$ испытывает тетрагональные искажения Q_2 -типа (рис. 3.3 (*a*)) и тригональные искажения Q_4 -типа (рис. 3.3 (б)), то функции $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Z_{eff})$ и $\left\langle S^{2}\right\rangle = f\left(Q_{4}, Z_{e\!f\!f}\right)$ строятся на плоскости параметров $\left(Q_{2}, Z_{e\!f\!f}\right)$ и $\left(Q_{2}, Z_{e\!f\!f}\right)$. Величина Z_{eff} неизвестна и, поэтому, является варьируемым параметром. Поскольку трехвалентный ион кобальта обладает электронной конфигурацией 3d⁶, то его полный спин может принимать три значения: S = 2 (высокий спин, HS), S = 1 (промежуточный спин, IS) и S = 0 (низкий спин, LS). Однако спин является «хорошим», в данном случае, целым квантовым числом, только если не учитывается спинорбитальное взаимодействие. В противном случае, для $3d^6$ -иона величина $\langle S^2 \rangle$ изменяется в пределах $0 \le \langle S^2 \rangle = S \cdot (S+1) \le 6$ и на диаграммах отображается цветом. На рис. 3.3 и 3.4 можно видеть области, которые отвечают высокому (оттенки красного), промежуточному (оттенки зеленого) и низкому (оттенки синего) спину. Кроме того, существуют три типа пограничных областей (HS:LS, IS:LS и HS:IS), в которых под действием спин-орбитального взаимодействия происходит перемешивание спиновых состояний в равных пропорциях. В зависимости от электронной конфигурации и типа искажений геометрия граничных линий может изменяться. Кроме того, возникают ситуации, когда при определенных значениях параметров собственная функция содержит состояния, отвечающие разным спинам, с приблизительно равным весом. Такие области в работе [103] были названы «тройными точками». Примером «тройной точки» является область на спиновой диаграмме $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Z_{eff})$ (рис. 3.3 (*a*)), отмеченная окружностью. Отметим, что спиновая подсистема в окрестности «тройной точки» проявляет неустойчивость, и любые незначительные смещения атомов могут привести к изменению спинового состояния всей системы. Наличие и расположение «тройных точек» также зависит от электронной конфигурации и типа искажений. Например, искажения октаэдра типа Q_4 не приводят к образованию IS области, а, следовательно, и возникновению «тройных точек» (рис. 3.3 (б)). Отметим, что варьирование только одного Z_{eff} не переводит октаэдрическую систему в состояние с промежуточным спином (линии $Q_2=0$ и $Q_4=0$ на рис. 3.3). Образование IS области возможно только при понижении симметрии с одновременным изменением эффективного заряда ядра иона Co³⁺.



Рис. 3.3. Спиновые диаграммы, рассчитанные для иона Co³⁺ в октаэдрическом комплексе $[CoO_6]^{9-}$: (*a*) $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Z_{eff})$; (*б*) $\langle S^2 \rangle = f(Q_4, Z_{eff})$.

Как правило, в реальных лигандных комплексах присутствует сразу несколько типов искажений (рис. 2.6) и учесть их влияние на спиновую подсистему одновременно невозможно, за исключением тех случаев, когда имеются экспериментальные данные о поведении структуры исследуемого соединения под действием температуры или давления. Поэтому на практике выбирают наиболее существенные искажения И моделируют ИХ влияние С помощью диаграмм вида $\langle S^2 \rangle = f(Q_i, Q_j) \Big|_{Z_{eff}=const}$. В качестве примера, на рис. 3.3 представлены результаты расчета спинового состояния иона Со³⁺ в кислородном октаэдре, испытывающем влияние тетрагональных (Q2-типа) и тригональных (Q4-типа) искажений. При этом величина Z_{eff} является фиксированной (рис. 3.4 (*a*) – Z_{eff} = 6.2, рис. 3.4 (*б*) – $Z_{eff} = 6.25$, рис. 3.4 (в) – $Z_{eff} = 6.3$).



Рис. 3.4. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Q_4)|_{Z_{eff}=const}$, рассчитанные для иона Co^{3+} в октаэдрическом комплексе $[\operatorname{CoO}_6]^{9-}$: (a) $Z_{eff} = 6.2$, (б) $Z_{eff} = 6.25$, (в) $Z_{eff} = 6.3$.

Диаграммы (рис. 3.4) показывают, что спиновая подсистема иона Co³⁺ чувствительна не только к деформациям кислородного комплекса, но и к изменению эффективного заряда ядра. Если при $Z_{eff} = 6.2$ и в отсутствие искажений типа Q_2 высокоспиновое состояние достигается при $Q_4/2 \approx 0.26$ Å, то при $Z_{eff} = 6.3$ для перевода системы в состояние с высоким спином необходимы искажения типа Q_4 порядка 0.1 Å. Кроме того, с ростом эффективного заряда расширяется область высокоспиновых состояний, что, в конечном итоге, приводит к образованию «тройной точки» (окружность на рис. 3.4 (*в*)). Наконец, область, отвечающая состояниям с промежуточным спином, в целом не меняет ни своего положения, ни своей формы. Последнее свидетельствует о незначительном
влиянии искажений и параметра Z_{eff} на формирование IS-состояния.

Одна из дополнительных возможностей МТКП заключается в построении поверхности адиабатического потенциала, учитывающего спин-орбитальное взаимодействие, в виде зависимости $\Delta E = f(Q_i, Z_{eff})$ или $\Delta E = f(Q_i, Q_i)$ при фиксированном Z_{eff}. Методика построения подобных поверхностей аналогична методике построения спиновых диаграмм. В этом случае ΔE представляет собой разницу энергий между основным состоянием правильного и искаженного координационных комплексов $\Delta E = f(Q_i, Z_{eff}) = \left\{ E(Q_i \neq 0) - E(Q_i = 0) \right\} \Big|_{Z_{eff} = const}$ для каждого фиксированного значения Z_{eff} . Таким образом, области с отрицательной энергией $\Delta E < 0$ соответствуют значениям параметров Z_{eff} и Q_i, понижающих энергию неискаженной системы. В качестве примера, на рис. 3.5 представлены поверхности адиабатического потенциала, рассчитанные для иона Со³⁺ в октаэдрическом комплексе $[{
m CoO}_{_6}]^{_{9^-}}$ под влиянием искажений Q_{2^-} и Q_{3^-} типов. Выбор искажений обусловлен характером их влияния на электронную подсистему 3*d*-ионов в октаэдрических матрицах: воздействие искажений *e*_g-типа на систему с симметрией *O*_h приводит к появлению нескольких минимумов адиабатического потенциала, в результате чего может возникнуть сложная эквипотенциальная поверхность, в том числе, например, типа мексиканская шляпа [54]. Все остальные нормальные искажения приводят лишь к повышению или понижению энергии комплекса в целом.

На рис. 3.5 видны две области, разделенные резким скачком энергии. Очевидно, что наличие барьера обусловлено спиновым переходом типа LS \leftrightarrow HS, который происходит вблизи точки $Z_{eff} = 6.5$ (см. рис. 3.3). Области низкоспиновых состояний имеют более высокую энергию по сравнению с высокоспиновыми, так как величина расщепления кристаллическим полем превосходит величину Хундовского отталкивания. Отметим, что в низкоспиновом состоянии минимум энергии достигается для правильного октаэдра, а искажения его структуры могут незначительно повышать общую энергию системы.



Рис. 3.5. Поверхности адиабатического потенциала иона Co³⁺ в октаэдрическом комплексе $[CoO_6]^{9-}$: (*a*) $\Delta E = f(Q_2, Z_{eff})$; (*б*) $\Delta E = f(Q_3, Z_{eff})$.

При переходе в высокоспиновую фазу неискаженное состояние октаэдра становится энергетически невыгодным, а рельеф поверхностей становится более сложным - возникают локальные минимумы (темные области на рис. 3.5), которые выполаживаются с ростом Z_{eff} . В силу симметрии под действием искажений Q_2 -типа локальные минимумы имеют равную глубину и симметрично расположены относительно прямой $Q_2 = 0$. Максимальная глубина -18 cm^{-1} достигается при $Q_2 = \pm 0.02$ Å и $Z_{eff} = 6.6$ (рис. 3.5 (*a*)). Искажения Q_3 -типа формируют минимумы разной глубины: более глубокий минимум 42 cm^{-1} достигается при $Q_3 = -0.015\sqrt{3}$ Å и $Z_{eff} = 6.6$, менее глубокий 6 cm^{-1} - при $Q_3 = 0.005\sqrt{3}$ Å и $Z_{eff} = 6.6$. При увеличении эффективного заряда ядра глубина минимумов уменьшается в обоих случаях. Таким образом, в высокоспиновой области наблюдается

реализация эффекта Яна-Теллера [54]. Для визуализации эффекта спиновые диаграммы (рис. 3.3) были совмещены с поверхностями адиабатического потенциала (рис. 3.5). Траектории, соответствующие минимумам энергии $\Delta E_{\min}(Q_2, Z_{eff})$ и $\Delta E_{\min}(Q_3, Z_{eff})$, отмечены зеленым цветом (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Совмещенные спиновые диаграммы и поверхности адиабатического потенциала иона Co^{3+} в октаэдрическом комплексе $[\text{CoO}_6]^{9-}$: (*a*) $\Delta E = f(Q_2, Z_{eff})$; (*б*) $\Delta E = f(Q_3, Z_{eff})$. Зеленым обозначена траектория минимумов энергий.

В заключение заметим, что ступенчатый характер линий переходов на многих представленных диаграммах объясняется значительной дискретностью точек расчета. Увеличение числа расчетных точек не выявляет новой физики и, следовательно, не оправдано с точки зрения затрат машинного времени.

3.3 Температурная эволюция спинового состояния иона Co³⁺ в кобальтитах *R*CoO₃ (*R* = La, Gd) со структурой перовскита

3.3.1 LaCoO₃

Для исследования вопроса о характере спиновых переходов в перовскитоподобных кобальтитах $RCoO_3$ (R = La, Gd) построена температурная зависимость энергий шести нижайших энергетических уровней иона Co^{3+} в LaCoO₃ (рис. 3.7). Для этого использованы температурные зависимости структурных данных для соединения LaCoO₃ и полученное в п. 2.4 соответствие $Z_{eff}^{CF} \leftrightarrow T$. Напомним, что экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная для LaCoO₃ (рис. 2.7), имеет две особенности при температурах $T_1^{La} \sim 100$ K и $T_2^{La} \sim 550$ K. Видно, что кривые на рис. 3.7 также демонстрируют особенности в окрестности 100 K и 550 K, а вблизи точки 550 K реализуется спиновый переход типа LS \leftrightarrow HS.



Рис. 3.7. Температурные зависимости энергий (в кельвинах) первых шести энергетических уровней иона Co^{3+} в соединении LaCoO₃. Синяя сплошная линия соответствует уровню с *S* = 0 (LS), а красные пунктирные – уровням с *S* = 2 (HS).

На рис. 3.7 изображены три области, которые соответствуют конкретному спиновому состоянию комплекса (низкоспиновое состояние, переходная область и высокоспиновое состояние). При температурах ниже 100 К разница между энер-

гиями основного (S = 0) и первого возбужденного уровня (S = 2) больше 200 К. Это означает, что в этом температурном диапазоне возбужденные уровни, отвечающие высокоспиновому состоянию, вообще не заселены или заселены слабо. С увеличением температуры энергии возбужденных уровней становятся порядка $k_{\rm B}$ ·*T*, что обеспечивает возможность их температурного заселения. При достижении температуры 550 К реализуется спин-кроссоверный переход и основное состояние становится магнитным со спином S = 2. Расчеты показали, что уровни, соответствующие состоянию с промежуточным спином имеют более высокую энергию и, следовательно, в исследуемом интервале температур не заселены. Это означает, что ионы Co³⁺ в соединении LaCoO₃ в условиях заданного температурного режима не могут находиться в состоянии со спином S = 1 (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Энергетические диаграммы координационного комплекса $[CoO_6]^{9-1}$ при температурах T = 100 K и T = 550 K.

Для анализа эволюции спиновой подсистемы октаэдрического комплекса $[CoO_6]^{-9}$, который представляет собой основную структурную единицу LaCoO₃, была построена диаграмма спиновых состояний (рис. 3.9). В данном случае спиновая диаграмма представляет собой поверхность среднего квадрата спина парамагнитного иона $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$, построенную на плоскости «температура – эффективный заряд ядра иона Co^{3+} ». На диаграмме видно, что в исследуемом диапазоне

температур основное состояние может быть только низко- и высокоспиновым (синяя и красная области, соответственно). Кроме того, имеется узкая область, которая выглядит как область состояний с промежуточным спином. В данном случае это связано с эффектами визуализации результатов счета. На самом деле в данной переходной области вес состояний с промежуточным спином так же мал, как и на всей диаграмме. Зеленым цветом отмечена траектория изменения состояния спиновой подсистемы иона Co³⁺ в LaCoO₃- $Z_{eff}^{\text{сo}^{3+}} = f(T)$. Нетривиальное поведение кривой $Z_{eff}^{\text{сo}^{3+}} = f(T)$ на рис. 3.9 объясняет необычный "затяжной" характер спинового перехода, наблюдающийся в LaCoO₃. Резкое изменение направления кривой вблизи температуры 50 K, последующий длительный ход вдоль границы и, наконец, еще один резкий поворот в окрестности 500 K в область высокоспиновых состояний приводит к реализации спинового перехода LS \leftrightarrow HS. Таким образом, предположение о том, что переход в LaCoO₃ протекает с вовлечением состояний с промежуточным спином, является неоправданным.



Рис. 3.9. Спиновая диаграмма иона Co^{3+} в LaCoO₃. Зеленая кривая – температурная зависимость эффективного заряда $Z_{e\!f\!f}^{\text{Co}^{3+}} = f(T)$.

Результаты, представленные выше, справедливы в области температур $T \le 600$ К. При температурах выше 600 К соединение LaCoO₃ переходит в парамагнитное металлическое состояние, при котором применение МТКП становится невозможным. Это наглядно демонстрирует рис. 2.7. Видно, что при температурах выше 600 К расчетная и экспериментальные кривые резко расходятся.

Для описания состояния кобальтовой подсистемы в высокотемпературной области выполнена оценка парамагнитной восприимчивости Паули:

$$\chi_{\rm P} = \frac{3N_e \mu_B^2}{2E_{\rm F}},\tag{3.1}$$

где $E_{\rm F}$ – энергия Ферми, а N_e –электроны, перешедшие в зону проводимости. Оценка энергии Ферми для свободного иона Co³⁺, полученная на основе формулы $E_{\rm F}^{free} = \hbar^2 (3\pi^2 Z N_V)^{2/3} / 2m_e (N_e$ - число электронов в зоне проводимости) дает величину $E_{\rm F}^{free} \approx 8.24$ эВ (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Температурная зависимость энергии Ферми иона Co³⁺ в соединении LaCoO₃. Сплошными линиями отмечены зависимости, полученные из экспериментов при $N_e = 3$: темно синяя кривая – [67], зеленая – [72]. Горизонтальная линия – значение энергии Ферми для свободного иона Co³⁺ $E_{\rm F}^{free} \approx 8.24$ эВ. Вертикальная пунктирная линия – температура спинового перехода $T_{\rm LaCoO_3} \approx 550$ K.

Наличие хотя бы одного электрона в зоне проводимости ($N_e \ge 1$) свидетельствует о реализации перехода «диэлектрик-металл». В связи с этим, идея анализа заключается в подборе такого значения $1 < N_e < 6$, при котором величины расчетных энергий Ферми, хотя бы по порядку величин, совпадали со значением энергии Ферми для свободного иона трехвалентного кобальта. Используя формулу (3.1) и известные экспериментальные температурные зависимости $\chi(T)$ (рис 2.7), рассчитаны температурные зависимости энергии Ферми $E_F^{exp}(T)$ (рис. 3.10). Удовлетворительное совпадение величин $E_F^{exp}(T)$ и E_F^{free} обнаружено при $N_e = 3$ (3.1). Данный результат доказывает существование металлической фазы выше $T_{PM} = 600$ К и объясняет расходимость экспериментальных кривых магнитной восприимчивости от кривых, рассчитанных методом МТКП.

3.3.2 GdCoO₃

В отличие от LaCoO₃, кривая магнитной восприимчивости GdCoO₃ (рис. 3.11) более пологая и растянутая. Единственная особенность находится в окрестности температуры T = 800 K и соответствует переходу LS \leftrightarrow HS.



Рис. 3.11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости иона Co³⁺ в соединении GdCoO₃. Черными точками обозначена экспериментальная зависимость $\chi^{exp}(T)$, сплошной линией – расчетная кривая $\chi^{calc}(T)$. Обе представленные кривые получены в работе [17].

Для сравнения условий реализации спинового перехода в LaCoO₃ и GdCoO₃ для последнего была также рассчитана диаграмма спиновых состояний иона Co³⁺ в октаэдрическом комплексе [CoO₆]⁹ (рис. 3.12). На диаграмме видны области высоко- и низкоспинового состояний. Как и в случае с LaCoO₃ (рис. 3.9), узкая область между высокоспиновой и низкоспиновой областями на рис. 3.12 не соответствует области промежуточного спина, а является результатом компьютерной визуализации перехода от $\langle S^2 \rangle = 0$ к $\langle S^2 \rangle = 6$. Последнее подтверждается расчетом спиновых щелей, которые в данном случае определены как разность между уровнями энергий с двумя разными спиновыми состояниями (рис. 2.8 *a*). Спиновая щель $\Delta_{\text{вздs}}^{\text{Gd}}(T) = E_{\text{LS}} - E_{\text{LS}}$ в исследуемом интервале температур значительно превышает $\Delta_{\text{насть}}^{\text{Gd}}(T) = E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}$, следовательно, состояния с промежуточным спином практически не влияют на характер спинового перехода.



Рис. 3.12. Спиновая диаграмма иона Co^{3+} в GdCoO₃. Зеленая кривая – температурная зависимость эффективного заряда $Z_{eff}^{\text{GdCoO}_3} = f(T)$.

Зеленая кривая на диаграмме (рис. 3.12) обозначает траекторию изменения спинового состояния иона Co³⁺ под действием температуры (рис. 2.8 *б*). Видно, что в диапазоне температур 100 К÷800 К вариация эффективного заряда ядра не превышает 0.2 %. Таким образом, температурно-индуцированное изменение

 $Z_{eff}^{GdCoO_3} = f(T)$, несмотря на свою малость, приводит к существенной перестройке уровней энергии, сопровождающейся сменой основного спинового состояния.

Спиновый переход в GdCoO₃ реализуется в температурном диапазоне 650 К \div 700 К, что на ~15 % меньше, чем экспериментально обнаруженная температура $T_{GdCoO_3} = 800$ К (рис. 3.12). Причина несовпадения результата расчета и эксперимента заключается в использовании только одной нормальной координаты Q_1 для моделирования температурного расширения соединения и пренебрежение менее значимыми искажениями (рис. 2.6).

3.4 Сосуществование различных спиновых состояний в связанных координационных комплексах в слоистых кобальтитов YBaCo₂O_{5.5}

В трехмерных соединениях спиновая нестабильность может проявляться в различных формах. В некоторых случаях при повышении температуры происходит плавная замена одного спинового состояния другим, как в случае LaCoO₃, в некоторых – спиновый переход имеет скачкообразный характер, как в GdCoO₃. Однако, в вышеупомянутых соединениях позиции ионов кобальта эквивалентны, т. е. все ионы Co³⁺ находятся в одинаковом кристаллическом окружении и претерпевают спиновый переход одного типа. Если же симметрия окружения магнитных ионов разная, то сценарий спинового перехода, индуцированного внешними факторами, может иметь более сложный характер. Такая ситуация реализуется, например, в редкоземельных слоистых кобальтитах *R*BaCo₂O_{5.5} (*R* = Y, Tb, Dy, Ho) [104] и предопределяется сложной структурой соединений (рис. 3.12).

Основными структурными единицами в соединениях $RBaCo_2O_{5.5}$ (R = Y, Tb, Dy, Ho) являются неэквивалентные октаэдрические $-[Co(1)O_6]^{-9}$ и $[Co(2)O_6]^{-9}$, и пирамидальные $-[Co(3)O_5]^{-7}$ и $[Co(4)O_5]^{-7}$, кислородные комплексы, в центрах которых расположены ионы кобальта Co^{3+} (рис. 3.1 (*б*)). В работе [104] методом мюонной спиновой релаксации было обнаружено, что в FM-фазе соединения в YBaCo₂O_{5.5} ионы Co³⁺ во всех четырех позициях обладают различными магнитны-

ми моментами ($\mu_{Co(1)} = 4.4$, $\mu_{Co(2)} = 2.2$, $\mu_{Co(3,4)} = 2$), что свидетельствует о разных спиновых состояниях ионов Co³⁺ в разных позициях. Более того, температурная эволюция спинового состояния кобальтовой подсистемы связана, главным образом, со спиновым перераспределением между октаэдрическими комплексами, тогда как пирамидальные комплексы остаются в состоянии с промежуточным спином.



Рис. 3.13. Фрагмент кристаллической структуры YBaCo₂O_{5.5}.

Вследствие того, что кислородные октаэдры и пирамиды в плоскости (*ab*) связаны друг с другом (рис. 3.13, 3.14), искажение одного из них приводит к соответствующим искажениям в остальных комплексах. Например, в работе [105] описана ситуация, при которой в системе связанных октаэдров возникало шахматное распределение спиновых состояний (HS–LS) из-за пропорционального сжатия/растяжения соседних октаэдров. Следовательно, прежде чем анализировать спиновые состояния ионов кобальта нужно выполнить симметрийный анализ структуры соединения YBaCo₂O_{5.5}.

Используя известные кристаллографические данные работы [106], полученные при комнатной температуре (T = 293 K), для всех четырех структурных единиц соединения YBaCo₂O_{5.5} был выполнен симметрийный анализ искажений, результаты которого сведены в табл. 3.1. Из табл. 3.1 видно, что искажения Q_1^{okm} и Q_1^{nup} (однородное сжатие/расширение), Q_2^{okm} и Q_4^{nup} (ромбические искажения основания пирамиды/октаэдра плоскости (*ab*)) и Q_3^{nup} (сжатие/растяжение пирамиды вдоль оси *c*) приблизительно равны, но противоположны по знаку (если в одном комплексе $Q_i > 0$, то в другом – $Q_i < 0$). Остальные виды искажений имеют примерно одинаковую величину и знак (рис. 3.14).

Таблица 3.1

Величины нормальных искажений Q_i октаэдрических и пирамидальных кислородных комплексов и средние расстояния $R_0 \ll \text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$ » в соединении YBaCo₂O_{5 5}

Искажения, Å	$[Co(1)O_6]^{-9}$	$[Co(2)O_6]^{-9}$	Искажения, Å	$[Co(3)O_5]^{-7}$	$[Co(4)O_5]^{-7}$
$R_0^{_{OKM}}*$	1.93		R_0^{nup}	1.922	
$Q_1^{\scriptscriptstyle m o \kappa m}$	-0.0704	0.0704	Q_1^{mup}	0.041	-0.041
$Q_2^{\scriptscriptstyle OKM}$	0.0492	-0.1767	Q_2^{mp}	-0.7179	-0.6883
$Q_3^{\scriptscriptstyle m o \kappa m}$	-0.0761	-0.1081	Q_3^{mup}	-0.0016	0.0475
$Q_9^{\scriptscriptstyle o\kappa m}$	0.647	0.6699	Q_4^{mup}	0.2257	-0.2157
$Q_{12}^{\scriptscriptstyle m o\kappa m}$	0.0744	0.1171	Q_6^{nup}	-0.0824	-0.1349
$Q_{15}^{\scriptscriptstyle m o\kappa m}$	-0.1816	-0.2342	_	_	_

^{*}Для каждой пары координационных комплексов было подобрана усредненная длина связи «кобальт-кислород», при которой отклонения объемов обоих комплексов от правильных структур минимальны.

Отличие объемов октаэдрических комплексов $[Co(1)O_6]^{-9}$ и $[Co(2)O_6]^{-9}$ оставляет около 9% ($V_{(1)} = 9.1474$ (Å³) и $V_{(2)} = 9.988$. (Å³)), тогда как разница между растянутым ($Q_1^{Co(1)} = -0.0704$ Å) и сжатым ($Q_1^{Co(2)} = 0.0704$ Å) правильными октаэдрами составляет 8.3%. Другими словами, влияние низкосимметричных искажений в октаэдрических комплексах незначительно (чуть более 1%). Что касается пирамидальных комплексов, то их объемы практически равны ($V_{(3)} = 4.7105$ (Å³) и $V_{(4)} = 4.7106$. (Å³)), несмотря на то, что разница между растянутой ($Q_1^{Co(3)} = 0.041$

Å) и сжатой ($Q_1^{Co(4)} = -0.041$ Å) правильными пирамидами составляет $\approx 6.2\%$. Последнее говорит о том, что набор низкосимметричных искажений, возникающий в реальных комплексах [Co(3)O₅]⁻⁷ и [Co(4)O₅]⁻⁷ компенсирует разницу между объемами связанных пирамид. Такми образом, беря во внимание большую разницу между объемами октаэдрических комплексов можно предположить, что при комнатной температуре ион Co(1) будет находиться в высокоспиновом состоянии (*S* = 2), а ион Co(2), скорее всего, – в низкоспиновом (*S* = 0). Напротив, ионы Co(3) и Co(4), находящиеся в пирамидальном окружении, будут иметь одинаковый спин. Это может быть как *S*=2, так и *S* = 1.



Рис. 3.14. Схематическое изображение фрагмента структуры YBaCo₂O_{5.5}. Проекции на плоскости (a) – (*ab*) и (б) – (*bc*) связанных октаэдрических ($[Co(1)O_6]^{-9}$ и $[Co(2)O_6]^{-9}$) и пирамидальных ($[Co(3)O_5]^{-7}$ и $[Co(4)O_5]^{-7}$) кислородных комплексов. Зелеными стрелками обозначены смещения ионов под действием искажений Q_2^{okm} и Q_4^{nup} , малиновыми – Q_{15}^{okm} и Q_6^{nup} .

Используя кристаллографические данные и методику расчета энергетических диаграмм [20] рассчитаны зависимости нижайших уровней энергии ионов Co³⁺, соответствующих различным спиновым состояниям, в четырех кристаллических матрицах от эффективного заряда ядра (рис. 3.15). Величина эффективного заряда ядра иона Co³⁺ изменяется в пределах: верхняя граница ($Z_{eff}^{ceod} = 7.25$) – величина Z_{eff} для свободного иона Co³⁺, нижняя граница ($Z_{eff}^{CF} = 5.8$) – величина, обуслов-

ленная влиянием кристаллического поля и, поэтому, уменьшенная на 20% в соответствие с оценкой, сделанной в работе [72].

Рис. 3.15 показывает, что в комплексах $[Co(1)O_6]^9$ (рис. 3.15 (*a*)) и $[Co(2)O_6]^9$ (рис. 3.15 (*б*)) возможен переход спин-кроссоверного типа HS \leftrightarrow LS (для Co(1) в точке $Z_{eff}^{Co(1)} = 6.5$, для Co(2) в $Z_{eff}^{Co(2)} = 6.3$) без вовлечения в процесс IS-состояния. Пирамидальные структуры допускают переход типа HS \leftrightarrow IS в точках $Z_{eff}^{Co(3)} = 6.02$ (рис. 3.15 (*b*)) и $Z_{eff}^{Co(4)} = 6.07$ (рис. 3.15 (*b*)). При $Z_{eff}^{CF} \leq 6.1$ реализуется состояние с промежуточным спином (S = 1). Учитывая то, что объемы октаэдрических комплексов принципиально отличаются между собой, существует потенциальная возможность одному из ионов кобальта находиться в HS состоянии, а другому в LS. Однако этот результат не согласуется с выводами работы [104], где экспериментально обнаружено, что при комнатной температуре ион Co(2) находится в состоянии с промежуточным спином. Ошибка может возникать по нескольким причинам: (a) не точное определением координат ионов, (б) ограниченность расчетной методики, (в) грубость оценки, выполненной в [72].



Рис. 3.15. Энергетические диаграммы, рассчитанные для ионов Co^{3+} в координационных комплексах: (*a*) – $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{-9}$, (*b*) – $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{-9}$, (*b*) – $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{-7}$, (*c*) – $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{-7}$.

В силу того, что пирамидальные комплексы имеют одинаковый объем, а эффективные заряды ядер пирамидально координированных ионов равны $Z_{eff}^{\text{Co}(3)} = Z_{eff}^{\text{Co}(4)}$ и удовлетворяют условию $Z_{eff}^{\text{Co}(3,4)} \leq 6$, можно считать, что спиновое состояние ионов Co³⁺ соответствует S = 1.

Для определения условий существования состояний с S = 1 в октаэдрическом комплексе $[Co(2)O_6]^{-9}$ последовательно исследовано и представлено на рис. 3.16 влияние присутствующих в комплексе искажений с соблюдением ряда ограничений:

1. параметры решетки должны оставаться неизменными;

искажения одного комплекса влекут за собой искажения остальных (рис 3.14);

3. дополнительные искажения должны быть малыми по сравнению с уже существующими в системе;

4. спиновые состояния пирамид и октаэдра $[Co(1)O_6]^{-9}$ должны сохраняться.



Рис. 3.16. Энергетические диаграммы ионов Co^{3+} в кислородных комплексах: (a) – $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{-9}$, (б) – $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{-9}$, (в) – $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{-7}$ и (г) – $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{-7}$. Штриховые линии построены на основе кристаллографических данных [106], сплошные линии – с учетом дополнительных искажений $Q_2^{okm} = \pm 0.12$ Å и $Q_4^{mup} = \pm 0.12$ Å.

Учитывая то, что именно тетрагональные искажения Q_2^{okm} -типа переводят $3d^6$ _ион в октаэдрическом комплексе, в состояние со спином S = 1 (см. рис. 3.3, а также [20]), рассчитаны энергетические диаграммы для всех ионов позиций Co³⁺ с дополнительными искажениями $Q_2^{okm} = \pm 0.12$ Å и $Q_4^{map} = \pm 0.12$ Å (рис. 3.16). Видно, что под действием дополнительных искажений энергетические диаграммы ионов Co(1), Co(3) и Co(4) качественно не изменились (IS область иона Co(4) расширилась, а иона Co(3) – сузилась), между тем на диаграмме для Co(2) появилась область со спином S = 1 в окрестности $Z_{eff} = 6.3$.

Более наглядную картину сосуществования различных спиновых состояний иона Co^{3+} в связанных координационных комплексах соединения YBaCo₂O_{5.5} можно получить, если построить спиновые диаграммы на плоскости параметров «эффективный заряд ядра иона кобальта – искажения типа Q_2 », совмещенные с поверхностью адиабатического потенциала, построенную на плоскости тех же параметров (рис. 3.17).

На диаграммах хорошо видно, что любое дополнительное искажение $Q_2^{o\kappa m}$ типа в комплексе [Co(1)O₆]⁻⁹ приводит к повышению его энергии иона Co(1) (минимум энергии при $Q_2^{o\kappa m} = 0$) и не приводит образованию областей с промежуточным спином. Между тем, в комплексе [Co(2)O₆]⁻⁹ под действием отрицательных тетрагональных искажений формируется область IS состояний, при этом энергия комплекса также возрастает.





Рис. 3.17. Спиновые диаграммы, рассчитанные для четырех позиций ионов кобальта ((a) – $[Co(1)O_6]^{-9}$, (б) – $[Co(2)O_6]^{-9}$, (в) – $[Co(3)O_5]^{-7}$ и (г) – $[Co(4)O_5]^{-7}$) и совмещенные с поверхностями адиабатического потенциала. Зеленая линия соответствует величинам групповых смещений ионов, определяющих дополнительные искажения $Q_2^{o\kappa m}$ - и Q_4^{nup} -типов.

Незначительные симметричные разнонаправленные искажения Q_4^{nep} -типа в пирамидальных комплексах не изменяют первоначальное состояние системы: ионы кобальта сохраняют спин *S* =1. Дополнительные искажения (на рис. 3.17 отмечены зелеными линиями) в [Co(3)O₅]⁻⁷ повышают общую энергию ионов Co(1), Co(2) и Co(3) и понижают энергию иона Co(4), реализуя при этом экспериментально обнаруженное распределение спиновых состояний.

Помимо влияния тетрагональных искажений Q_2^{okm} - и Q_4^{nup} -типов было исследовано влияние E_g искажений Q_3^{okm} -типа (и соответствующие ему искажения пирамидального комплекса), которые также индуцируют состояния с промежуточным спином (S = 1) у $3d^6$ -ионов в октаэдрическом комплексе [20]. В соответствие с симметрией, влияние искажений Q_3^{okm} -типа носит несимметричный характер (рис. 3.5). При одной и той же величине положительные искажения пирамидального комплекса сохраняют состояние со спином S = 1, а отрицательные - приводят к переходу в высокоспиновое состояние, что противоречит результатам эксперимента.

3.5 Выводы

- 1. Используя метод спиновых диаграмм определены сценарии температурного поведения спиновых подсистем ионов Co^{3+} в перовскитоподобных кобальтитах $R\text{CoO}_3$ (R = La, Gd).
- 2. Обнаружено, что в LaCoO₃ при T < 150 К ион Co³⁺ находится в состоянии со спином S = 0, при T > 550 К в состоянии со спином S = 2, а в промежутке 150 < T < 550 К магнитная восприимчивость формируется температурным заселением возбужденных высокоспиновых состояний. Показано, что переход имеет «затяжной» характер и однозначно определяется двумя спиновыми состояниями LS \leftrightarrow HS, при этом вклад состояний, отвечающих спину S = 1, является пренебрежимо малым.
- 3. Доказано, что в соединении GdCoO₃ в интервале температур $T = 650 \div 700$ К имеет место спиновый переход типа LS↔HS. В отличие от LaCoO₃ переход

обусловлен перестройкой энергетических уровней, отвечающих состояниям иона Co^{3+} со спином S = 0 и S = 2.

- 4. Исследована возможность реализации состояний с промежуточным спином для 3d⁶-ионов, помещенных в октаэдрический комплекс. Показано, что для их возникновения необходимы искажения октаэдра тетрагонального и тригонального типов. Кроме того, к состоянию с промежуточным спином приводит эффект нецентральности, т. е. смещение иона-комплексообразователя из центра октаэдра.
- 5. Качественный анализ, проведенный на примере соединения YBaCo₂O_{5.5}, показал, что для сосуществования состояний с промежуточным и высоким спином у ионов Co³⁺, помещенных в связанные координационные октаэдрические и пирамидальные комплексы элементарной ячейки кристалла, необходимы дополнительные искажения тетрагонального типа.

Основные научные результаты, представленные в разделе 3, опубликованы в работах [17], [18] и [20].

РАЗДЕЛ 4

ЗАВИСИМОСТЬ ОРБИТАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ 3*d*-ИОНОВ ОТ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА ЯДРА

4.1 Влияние симметрии координационного комплекса на распределение электронной плотности 3*d*-ионов

Не так давно группой А. Диса [107] была продемонстрирована возможность избирательного заполнения электронных состояний никелата лантана LaNiO₃ путем помещения тонкой пленки материала между слоями оксидов LaTiO₃ и LaAlO₃, что привело к изменению ~50% заселенности *d*-орбиталей иона никеля. Это изменение является достаточно большим, для того чтобы снять орбитальное вырождение LaNiO₃. Так как расселение по орбитальным состояниям непосредственно связано с зонной структурой, то подобное «орбитальное конструирование» позволяет непосредственно управлять электронными, магнитными и оптическими свойствами материала. В перспективе контроль над электронной заселенностью в некоторых оксидах переходных металлов позволит создать новый класс спиновых выключателей, сильных и недорогих магнитов и оптических устройств.

Хорошо известно, что распределение электронной плотности 3*d*-иона в кристаллической матрице обусловлено симметрией последней. Исходная сферическая симметрия свободных ионов понижается и замещается симметрией, определяемой расположением лигандов. В 1937 году Г. Яном и Э. Теллером [108, 109] была сформулирована и доказана теорема (*meopema Яна-Теллера*), согласно которой любая конфигурация атомов или ионов (за исключением линейной цепочки), в которой реализуется вырожденное основное состояние электронов, неустойчива относительно деформаций, понижающих ее симметрию. Степень вырождения электронных состояний определяется электронной конфигурацией 3*d*-иона и/или симметрией кристаллической решетки. Электронно-колебательное взаимодействие снимает орбитальное вырождение, приводя к искажениям кристаллической решетки, что, как правило, влечет за собой изменение магнитных и проводящих свойств соединения. Существует большой класс магнитных веществ, в которых эффект Яна-Теллера обуславливает тесную взаимосвязь между структурными и магнитными свойствами. Подобные соединения характеризуются искаженной кристаллической структурой, подвержены структурным фазовым переходам. Соединения, в состав которых входят, так называемые Ян-Теллеровские ионы, имеют более сложную магнитную структуру, у них может наблюдаться аномально сильная магнитная анизотропия и магнитострикция [110].

В некоторых случаях при взаимодействии Ян-Телеровских ионов возникает *кооперативный эффект Яна - Теллера* (КЭЯТ) [54, 110], при котором в результате когерентного смещения ионов понижается симметрия и реализуется одно из ранее эквивалентных состояний системы. В случае КЭЯТ, зная только химический состав кристалла можно однозначно предсказать возникновение в кристалле структурного перехода с понижением симметрии.

Еще одним проявлением взаимодействия магнитных, электронных и решеточных степеней свободы в связанных комплексах является *спин-Пайерлсовский (SP) переход* [111]. Физический механизм SP-перехода состоит в понижении магнитной энергии одномерной цепочки атомов за счет знакопеременного смещения соседних атомов друг к другу. Подобная структурная перестройка приводит к тому, что основное магнитное состояние связанной пары атомов (димера), становится немагнитным (синглетным). Таким образом, SP-переход инициирует процесс димеризации (образованию связанных пар атомов) во всем объеме образца и сопровождается удвоением периода решетки вдоль оси цепочки димеров. При этом магнитная восприимчивость понижается до нуля, система становится немагнитной. Очевидно, что SP-переход реализуется при условии, что энергия теплового возбуждения меньше энергии спиновой щели Δ_{SP}, т.е. при достаточно низких температурах.

SP-переход обнаруживается в появлении сверхструктурных рефлексов, связанных с удвоением элементарной ячейки и падении величины магнитной восприимчивости из-за образования основного синглетного состояния.

Первой неорганической SP-системой стало соединение CuGeO₃ с температурой $T_{\rm SP} = 14$ K [112]. Возникновение спин-пайерлсовского перехода в этом соеди-

нении и в ряде других, достаточно хорошо описывается теорией аналогичной теории Бардина-Купера-Шиффера, в которой базовыми параметрами являются измеряемые величины – спиновая щель Δ_{SP} и температура перехода T_{SP} . Между параметрами выполняется характерное для теории БКШ соотношение $\Delta_{SP}/T_{SP} \sim 3.5$.

Сравнительно недавно, в комплексах оксибромида и оксихлорида титана TiOX (X = Br, Cl) был обнаружен более сложный случай димеризованного состояния [113], связанный с наличием некоторой промежуточной фазы при $T > T_{SP}$. Однако, более существенной особенностью SP-перехода в этих соединениях является высокая температура перехода $T_{SP} \sim 70$ К и нарушение характерного для БКШ соотношения, а именно $\Delta_{SP}/T_{SP} >> 3.5$. Подобный эффект в TiOCl объяснялся возникновением сравнительно сильного межцепочечного взаимодействия, а также орбитальными возбуждениями при димеризации решетки [114]. Высокая температура T_{SP} и нарушение БКШ-соотношения свидетельствует о наличии дополнительного механизма образования спин-пайерлсовского состояния, не связанного с магнитоупругим взаимодействием.

В п. 4.4 данного раздела на примере антиферромагнитной квазиодномерной системы TiPO₄ исследована роль орбитального состояния иона Ti³⁺ в спин-Пайерлсовском переходе, индуцированном действием температуры. Показано, что SP-переход в TiPO₄ усилен за счет орбитальной подсистемы из-за возникновения неустойчивости Ян-Теллеровского типа.

Используя модифицированную теорию кристаллического поля для расчета электронной плотности 3*d*-ионов, помещенных в октаэдрическое окружение, изучена роль эффективного заряда ядра и деформаций комплекса в формировании орбитального состояния 3*d*-ионов (п. 4.2). На примере соединений LaCoO₃ и GdCoO₃ показано, что температурные флуктуации Z_{eff} в совокупности с искажениями кристаллического окружения формируют спиновую и орбитальную подсистемы иона Co³⁺ (п. 4.3).

4.2 Распределение электронной плотности 3*d*-ионов в октаэдрических лигандных комплексах

Хорошо известно, что распределение электронной плотности 3*d*-иона в координационном комплексе зависит от ряда параметров: характеристик координационного иона, вида и количества лигандов, типа симметрии кристаллической матрицы, набора искажений (нормальных колебаний), присутствующих в системе. В методе модифицированного кристаллического поля, эксплуатируется еще один самостоятельный параметр, определяющий распределение электронной плотности, а, следовательно, и орбитальное состояний – эффективный заряд ядра 3*d*-иона.

В предыдущих разделах диссертации было показано, что изменение эффективного заряда ядра 3*d*-иона индуцирует переходы между спиновыми состояниями. Поскольку величина спин-орбитального взаимодействия в 3*d*-ионах составляет несколько сотен обратных сантиметров, то изменения в спиновой подсистеме влекут за собой и изменения в орбитальной подсистеме. В том случае, когда спинорбитальное взаимодействие невелико, эта взаимосвязь не так очевидна. Однако более сложным и нетривиальным является изменение орбитального состояния при изменении эффективного заряда ядра при неизменном спиновом состоянии. Обе ситуации будут подробно изучены ниже.

Прежде всего, рассмотрим модельную задачу [20]. Пусть трехвалентный ион кобальта помещен в правильный октраэдрический комплекс [CoO₆] с длиной связи «Co³⁺ - O²⁻» равной 1.95 Å и одноэлектронной константой спин-орбитального взаимодействия $\xi_{Co^{3+}} = 572 \text{ см}^{-1}$. Комплекс подвергается действию низкосимметричных искажений (наиболее часто встречающиеся в реальных соединениях) тетрагонального (Q_2 , Q_3) и тригонального (Q_4 , Q_5 , Q_6) типов (см. табл. 2.2).

Вкратце напомним, что электронная конфигурация трехвалентного кобальта $3d^6$ допускает 210 состояний, которые описывают три различных спиновых состояния (высокоспиновое, HS: S = 2; среднеспиновое, IS: S = 1; низкоспиновое, LS: S=0). В соответствие с правилами Хунда основное состояние Co³⁺ отвечает терму ⁵*D*. Высокосимметричное кристаллическое поле симметрии O_h расщепляет пятикратно вырожденный по орбитальному моменту *D*-терм на двукратно E_g и трехкратно T_{2g} вырожденные состояния. Низкосимметричные искажения снимают орбитальное вырождение полностью или частично [54].

На рис. 4.1 представлены диаграммы спиновых состояний ионов Co³⁺ в октаэдрическом окружении ионов кислорода под действием тетрагональных искажений $Q_2 - (4.1 \ (a))$ и $Q_3 - (4.1 \ (b))$ типов. Очевидно, что в зависимости от величины эффективного заряда ядра иона Co³⁺, под действием Ян-Теллеровских искажений обоих типов реализуются все возможные спиновые состояния, разрешенные для электронной конфигурации $3d^6$. Кроме того, на обеих диаграммах существуют области смешанных спиновых состояний (HS:IS, LS:IS, HS:LS), а также области тройных точек, в которых все три спиновых состояния имеют приблизительно равный вес (на рис. 4.1 показаны окружностями).



Рис. 4.1. Диаграммы спиновых состояний иона Co^{3+} в октаэдрическом кислородном комплексе $[\text{CoO}_6]^{-9}$ под действием искажений вида Q_2 (а) и Q_3 (б).

Исследуем распределение электронной плотности иона Co^{3+} в координационном комплексе, который подвергается Ян-Теллеровским искажениям с фиксированной величиной, но в разных спиновых состояниях (точки 1 (LS), 2 (IS), 3 (HS)). Для удобства выразим одноэлектронные функции $\Psi_i(m_l)$, описывающие 3*d*-

электроны, через линейные комбинации из набора
$$d$$
-функций $\left\{ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^{2-y^2}} \right\}$:
 $\varphi(1) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(d_{xz} - i d_{yz} \right), \qquad \varphi(-1) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(d_{xz} + i d_{yz} \right),$
 $\varphi(2) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(d_{x^{2-y^2}} + i d_{xy} \right), \qquad \varphi(-2) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(d_{x^{2-y^2}} - i d_{xy} \right), \qquad \varphi(0) = d_{z^2}.$ (4.1)

В этом случае собственные функции кристаллических термов $\Psi(SLJM_J) = \sum_i a_i \Phi_i$ являются линейными комбинациями детерминантов Слэтера $\Psi(SLJM_J) = \sum_i b_i \Phi'_i$, в которых многоэлектронные состояния заполнены привычными *d*-функциями. Анализируя вес состояний Φ'_i , входящих в состав базисной функции, можно предсказать формирование того или иного орбитального состояния.

Прежде всего, рассмотрим состав собственных функций, описывающих основное состояние иона Co^{3+} . Базисные функции в точках (1), (2), (3) комплекса (*a*) (рис. 4.1 *a*) имеют следующий вид:

$$\begin{split} \Psi_{Q_{2}}^{\mathrm{LS}} &= 0.9725 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{Q_{2}}^{\mathrm{IS}} &= 0.305 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{zz}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + 0.305 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}) + \\ &+ 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}) + 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\downarrow}) + \\ &+ 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}) + 0.1665 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\downarrow}) + \dots \\ &\Psi_{Q_{2}}^{\mathrm{HS}} &= 0.493 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}) + 0.493 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\downarrow}) + \dots \end{split}$$

Видно, что в составе многоэлектронной волновой функции, $\Psi_{Q_2}^{LS}$, описывающей основное низкоспиновое состояние системы в точке $Z_{eff} = 5.5$, детерминант, обладающий максимальным весом отвечает состоянию системы, в котором заполнены все t_{2g} -состояния. Вес остальных 209 состояний стремится к нулю. Первые четыре состояния в составе многоэлектронной функции, отвечающей состоянию с промежуточным спином $\Psi_{Q_2}^{IS}$, соответствуют конфигурации $t_{2g}^5 e_g^1$. В составе функции $\Psi_{Q_2}^{HS}$ максимальным весом обладают состояния с электронной конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^2$.

Как и в предыдущем случае, волновые функции, описывающие основное состояние иона Co³⁺ в точках (1), (2), (3) комплекса (б) (рис. 4.1 б), отвечают правилам заполнения атомных орбиталей, т. е. наибольшим весом обладают состояния подчиняющиеся принципу наименьшей энергии, правилу Хунда и принципу Паули.

 $\Psi_{Q_{3}}^{\text{LS}} = 0.9725 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}) + \dots$ $\Psi_{Q_{3}}^{\text{IS}} = 0.485 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + 0.485 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}) + \dots$ $\Psi_{Q_{3}}^{\text{HS}} = 0.476 \cdot \psi(d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + 0.476 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + \dots$

Используя стандартную формулу $\rho_{\varepsilon_i}(\vec{r}) = |\Psi_{i,Q_{2,3}}|^2$ методом МТКП рассчитаем распределение электронной плотности иона Co³⁺ в пространстве координационного комплекса для основного состояния энергии ε_0 в точках (1), (2) и (3). На рис. 4.2 представлены результаты визуализации расчета.

На рис. 4.2 (*a*) и 4.2 (*г*) видно, что максимумы электронной плотности направлены равномерно во все области между лигандами (что соответствует полностью заполненным t_{2g} - состояниям). Поверхности на рис. 4.2 (*в*) и 4.2 (*е*) отражают распределение электронной плотности в заполненной d_{xz} -орбитали или линейной комбинации d_{yz} - и d_{xz} -орбиталей, соответственно. Поскольку разные спиновые состояния отвечают разным значениям эффективного заряда ядра, можно заключить, что изменение эффективного заряда ядра центрального иона приводит к перераспределению электронной плотности и, следовательно, изменению орбитального состояния системы.



Рис. 4.2. Распределение электронной плотности *d*-оболочки иона Co³⁺ в октаэдрическом кислородном окружении под действием ЯТ искажений типа Q_2 : (a) $Z_{eff} = 5.5$ (LS), (б) $Z_{eff} = 6.2$ (IS), (в) $Z_{eff} = 7$ (HS) и Q_3 : (г) $Z_{eff} = 5.5$ (LS), (д) $Z_{eff} = 6.2$ (IS), (е) $Z_{eff} = 7$ (HS). Здесь и далее зеленые сферы обозначают позиции ионов кислорода.

4.3 Распределение электронной плотности иона Co³⁺ в перовскитоподобных (LaCoO₃ и GdCoO₃) и слоистом YBaCo₂O_{5.5} кобальтитах

В пп. 2.4 и 3.3 были рассмотрены соединения перовскитоподобных кобальтитов LaCoO₃ и GdCoO₃, в которых основными структурными единицами являются октаэдрические комплексы $[CoO_6]^{9}$. Как и в рассмотренном выше модельном случае, реальные октаэдры $[CoO_6]^{-9}$ подвержены тетрагональным Ян-Теллеровскии искажениям, величины которых слабо изменяются на протяжении всего диапазона изменения температур (рис. 2.6). Спиновые диаграммы показывают, что оба соединения могут пребывать только в высоко- и низкоспиновом состояниях (рис. 3.9 и 3.12). Ниже, на рис. 4.3, визуализировано распределение электронной плотности иона Co³⁺ в LaCoO₃ и GdCoO₃ в трех состояниях: LS при низких температурах, LS при $T \approx T_{LS-HS}$ и HS состояниях.

Характер распределения электронной плотности не меняется вплоть до точки спинового перехода. Собственно спиновый переход вида LS + HS сопровождается перестройкой электронной плотности, т. е. изменением орбитального состояния системы. Изменение электронной плотности при условии постоянства спинового состояния но при изменении эффективного заряда пронаблюдать не удалось.



Рис. 4.3. Распределение электронной плотности *d*-оболочки иона Co^{3+} в соединениях: LaCoO₃ (a) T = 20 K, (б) T = 500 K и (в) T = 600 K и GdCoO₃ (г) T = 133 K, (д) T = 573 K и (е) T = 773 K.

Отметим, что дополнительная асимметрия, вызванная наличием тригональных искажений (Q_4, Q_6, Q_5) в соединении LaCoO₃ (см. рис. 2.6), хорошо просматривается на соответствующей поверхности электронной плотности иона Co³⁺ (высокоспиновое состояние при T = 600 K) (рис. 4.3 (в)). Искажения удовлетворяют условию $Q_4 = Q_6 = -Q_5$, т. е. частично вырождены.

В качестве примера орбитального упорядочения в YBaCo₂O_{5.5} (см. п. 3.5) был выполнен расчет распределения электронных плотностей в системе четырех связанных координационных комплексах по известным кристаллографическим данным [106] (T = 293 K). В соответствие с энергетической диаграммой (рис. 3.15) октаэдрические комплексы находятся в высокоспиновом состоянии, а пирамидальные – в состоянии с промежуточным спином. Базисные функции пар ионов Co(1), Co(2) и Co(3), Co(4) в этих состояниях попарно одинаковы и выглядят следующим образом:

$$\begin{split} \Psi_{\text{Co}(1)} &= 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}) + 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(2)} &= 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\uparrow}) + 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}, d_{x^{2}-y^{2}}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(3)} &= 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(4)} &= 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\uparrow}) + 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{z^{2}-r^{2}}^{\downarrow}) + \dots \end{split}$$

Распределения электронной плотности в октаэдрах и пирамидах принципиально отличаются друг от друга, что, также, указывает на разные спиновые состояния ионов Co³⁺ (рис. 4.4).

Дополнительные тетрагональные искажения $Q_2^{okm} = \pm 0.12$ Å и $Q_4^{nup} = \pm 0.12$ Å, рассчитанные в п. 3.4, малы для изменения орбитального и спинового состояний ионов Co(1), Co(3) и Co(4), но достаточны для изменения орбитального и спинового состояний иона Co(2). На рис. 4.5 хорошо видно, что форма электронной плотности иона Co(2) после дополнительной деформации комплекса [Co(2)O₆]⁹ стала аналогичной форме электронной плотности ионов Co(3) и Co(4), но иначе ориентирована относительно осей кристалла. При этом (п. 3.4) спиновое состояние системы [Co(2)O₆]⁻⁹ изменилось и стало равным *S* = 1.



Рис. 4.4. Распределение электронной плотности *d*-оболочки иона Co³⁺ в соединении YBaCo₂O_{5.5} в комплексах под действием искажений вида $Q_2^{o\kappa m} = Q_4^{nup} = \pm 0.12$ Å: (a) [Co(1)O₆]⁻⁹, (b) [Co(2)O₆]⁻⁹, (b) [Co(4)O₅]⁻⁷ и (г) [Co(3)O₅]⁻⁷.



Рис. 4.5. Распределение электронной плотности *d*-оболочки иона Co³⁺ в соединении YBaCo₂O_{5.5} в комплексе $[Co(2)O_6]^{-9}$: (а) без дополнительных искажений; (б) под действием дополнительного искажения $Q_2^{okm} = -0.12$ Å.

Заметим, что дальнейшая деформация может быть причиной кооперативного эффекта Яна-Теллера, т. е. приведет к орбитальному и спиновому переходам во всех остальных кислородных комплексах.

4.4 Нестабильность орбитальных состояний и инверсия T_{2g} и E_g уровней в квазиодномерной спин-цепочечной системе TiPO₄

Недавно группой J. Law [115] был обнаружен SP-переход при температуре T_{SP} = 74 K в антиферромагнитной квазиодномерной системе TiPO₄. Подобно TiOX, в ходе изучения магнитной восприимчивости и теплоемкости в TiPO₄ были обнаружены два последовательных фазовых перехода (при $T^* = 111$ K и $T_{SP} = 74$ K). В то время как второй переход является следствием SP-нестабильности, первый свидетельствует о переходе из состояния однородной спиновой цепочки в димеризованную. Тем не менее, исследования кристаллической структуры методом порошковой нейтронографии не дают достаточных доказательств реализации структурного фазового перехода под действием температуры [116]. Это подчеркивает очевидное противоречие между природой структурных искажений и относительно высокой температурой SP -перехода, который предполагает сильное спин-решеточное взаимодействие.

В TiPO₄ соединенные ребрами октаэдрические комплексы $[TiO_6]^{-9}$ образуют связанную цепочку, выстроенную вдоль кристаллографической оси *c* (пространственная группа *Cmcm*) (рис. 4.6). Измерения магнитной восприимчивости показали доминирующее антиферромагнитное обменное взаимодействие ($J_n = 965$ K) между соседними ионами трехвалентного титана внутри цепочек [115]. Обменное взаимодействие со следующими соседями ($J_{nnn} = 1.4$ K) и межцепочечная связь ($J_{ic} = 20$ K) сравнительно малы, что позволяет считать систему одномерной.

Результаты исследования TiPO₄ методом Рамановской спектроскопии [19] показали, что антиферромагнитная внутрицепочечная связь ($J_n = 620$ K) в спин-Пайерлсовской фазе значительно ниже, чем в высокотемпературной фазе. Это может свидетельствовать о том, что в соединении TiPO₄ SP-переход первого рода сопровождается орбитальной переориентацией, что в соответствии с правилами Гуденафа-Канамори [76, 117] изменяет величину суперобменного взаимодействия.



Рис. 4.6. Элементарная ячейка ТіРО₄.

Методом модифицированной теории кристаллического поля были исследованы возможность и условия существования необычной орбитальной перестройки основного состояния иона Ti³⁺ в соединении TiPO₄. Кристаллографические данные для расчетов взяты из работы [115]. Напомним, что варьирование Z_{eff} позволяет неявно учесть изменение степени ковалентности связи между 3*d*-металлом и лигандом. Искажения комплекса различной природы и симметрии приводят к изменению степени ковалентности связи, а, следовательно, и величины эффективного заряда ядра 3*d*-иона. Учитывая то, что величина Z_{eff} свободного иона Ti³⁺ равна 4, то кристаллическое поле может понизить эту величину на 15%÷20% вплоть до $Z_{eff}^{Ti^{3+}} = 3.2$.

Рис. 4.7 показывает, что в диапазоне изменения $Z_{eff}^{\text{Ti}^{3+}}$ существует критическое значение $\overline{Z}_{eff} = 3.65$, при котором основной и первый возбужденный уровни энергии Ti³⁺ максимально сближаются, так что в точке $\overline{Z}_{eff} = 3.65$ разность $E_{6036} - E_{och} \leq 150$ см⁻¹. При $Z_{eff} < \overline{Z}_{eff}$ базисные функции основного и первого возбужденного состояний имеют следующий вид:

$$\Psi_{Z_{eff}=3.5}^{\text{OCH}} = 0.8984 \cdot \psi(d_{xy}) + \dots$$

$$\Psi_{Z_{eff}=3.5}^{\text{BO3G}} = 0.5955 \cdot \psi(d_{z^2-r^2}) + 0.3467 \cdot \psi(d_{x^2-y^2}) + \dots$$

При $Z_{eff} = \overline{Z}_{eff}$ происходит их взаимное отталкивание с последующим изменением состава базисных функций:

$$\Psi_{Z_{eff}=3.8}^{\text{OCH}} = 0.5729 \cdot \psi(d_{z^2 - r^2}) + 0.3376 \cdot \psi(d_{x^2 - y^2}) + \dots$$
$$\Psi_{Z_{eff}=3.8}^{\text{BOSG}} = 0.8808 \cdot \psi(d_{xy}) + \dots$$

Таким образом, в точке $\overline{Z}_{eff} = 3.65$ орбитальное состояние иона Ti³⁺ изменяется. При этом величина эффективного заряда ядра титана играет роль изменяемого, а, следовательно, управляющего параметра в условиях неизменного спинового состояния титановой подсистемы.



Рис. 4.7. Зависимость основного состояния и первого возбужденного уровней энергии иона Ti³⁺ в TiPO₄ от величины Z_{eff} . Критическая точка – \overline{Z}_{eff} = 3.65.

Промоделируем процесс димеризации с помощью смещения ионов Ti³⁺ вдоль цепочки димеров в противоположных направлениях. Этот процесс приводит к парному сближению ионов титана друг к другу. Расчет энергии основного и первого возбужденного уровней в зависимости от Z_{eff} при разных величинах смещений Ti³⁺ ($\delta_{Ti} = (0, -0.019, 0.1)$ Å; (0, -0.038, 0.2) Å; (0, -0.057, 0.3) Å) представлен на рис. 4.8.



Рис. 4.8. Эволюция первого возбужденного уровня иона под действием смещения центрального иона Ti³⁺ в TiPO₄. В скобках приведены декартовы (Å). Горизонтальная координаты смещения δ_{Ti} линия соответствует экспериментально рассчитанной энергии первого возбужденного уровня $E^{\exp} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ [19].

Видно, что точка квазивырождения исчезает уже при смещении Ti³⁺ на $\delta_{Ti} = 0.12$ Å (т. е. $\overline{Z}_{eff} \ge 4$). Это приводит к тому, что после димеризации основное орбитальное состояние определяется функцией d_{xy} . Таким образом, орбитальная система ионов Ti³⁺ в точке перехода $T_{SP} = 74$ K трансформируется от состояний $d_{z^2-x^2}$ к состоянию d_{xy} . Принимая во внимание, что значение Z_{eff}^{CF} в кристаллическом поле меньше значения Z_{eff} для свободного иона, то орбитальное состояние d_{xy} может быть реализовано даже при минимальном значении величины смещения δ_{Ti} .

Визуализация электронной плотности иона Ti³⁺ в высокотемпературной и спин-Пайерлсовской фазах подтверждает полученные выше результаты (рис. 4.9). Видно, что в высокотемпературной области ($Z_{eff} > \overline{Z}_{eff}$) (рис. 4.9 (*a*)) картина распределения электронной плотности представляет собой две пары симметричных лепестков, направленных вдоль кристаллографических осей *a* и *c* и может быть приближенно описана волновой функцией типа $d_{z^2-x^2}$. Экспериментальным подтверждением этому факту могут служить рентгеноструктурные исследования мо-

нокристалла TiPO₄ в высокотемпературной фазе между 293 К и 90 К [115]. Кроме того, при понижении температуры наблюдается миграция электронной плотности от лепестков вдоль оси a к лепесткам вдоль оси c [115].

Спин-Пайерлсовский переход ($Z_{eff} = \overline{Z}_{eff}$) приводит к переориентации электронной плотности иона Ti³⁺, так что в SP-фазе ($Z_{eff} < \overline{Z}_{eff}$) пары симметричных лепестков располагаются между лигандами в плоскости *xy*, что соответствует – орбитальному состоянию d_{xy} (рис. 4.9 (б)). Следует заметить, что приводимые здесь d-функции рассчитаны в кристаллографической системе соединения, а не в локальной системе октаэдров.

Переход в d_{xy} -орбитальное состояние в цепочке ионов титана объясняет возникающее при понижении температуры необычное расширение параметров решетки *a* и *b*, которое наиболее ярко выражено между точками T^* и T_{sp} и прекращается ниже T_{sp} [115]. В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори, орбитальная перестройка из e_g -состояний в t_{2g} -состояния резко уменьшает величину внутрицепочечного обменного взаимодействия в SP-фазе по сравнению с высокотемпературной фазой. Кроме того, в изотропной фазе электронные лепестки направлены от металла к металлу, что способствует усилению непосредственного обмена между ионами Ti³⁺- Ti³. Аналогичный вопрос широко обсуждался, в связи с аномально большим значением внутрицепочечного обменного взаимодействия в TiOX (X = Cl, Br) в [113].

Заметим, что длина связи «Ti³⁺ – O²⁻» в высокотемпературной фазе вдоль направления *b* меньше, чем в плоскости *ac* (1.96 и 2.13 Å соответственно). Это приводит к тому, что симметрия кристаллического поля заставляет поворачиваться лепестки электронной плотности так, чтобы максимумы электронной плотности были направлены в промежутки между четырьмя ионами кислорода в плоскости *ac* (рис. 4.9 (*a*)). Понижение температуры приводит сжатию структуры в плоскости *ac*, при этом величина кристаллического поля в этих направлениях возрастает. В результате, орбитальная система ионов Ti³⁺ упорядочивается в плоскости *ab* (рис. 4.9 (*б*)).



Рис. 4.9. Орбитальное упорядочение ионов Ti³⁺ в (а) высокотемпературной и (б) спин-Пайерлсовскй фазах.

Квазивырождение энергетических уровней имеет также некоторый динамический аспект. Расчеты адиабатического потенциала в зависимости от величины смещения δ_{Ti} вдоль цепочки димеров Ti^{3+} - Ti^{3+} (рис. 4.10) показали, что при $Z_{eff} > \overline{Z}_{eff}$ минимум потенциала соответствует нулевому смещению, т. е. Ti^{3+} находится в центре октаэдра. Однако, при приближении к критическому значению $\overline{Z}_{eff} = 3.65$, глубина минимума уменьшается. При $Z_{eff} < \overline{Z}_{eff}$ энергетически выгодными становятся состояния координационного комплекса [TiO_6] со смещенным центральным ионом. Иными словами, случайное вырождение орбитальных состояний является причиной Ян-Теллеровской неустойчивости, которая, с одной стороны, может индуцировать коллективные Ян-Теллеровские искажения с синфазным смещением ионов титана из центра октаэдров т.е. с их равномерным распределением, а с другой стороны, привести к противофазным смещениям ионов Ti^{3+} в соседних октаэдрах, т.е. с появлением димеризации магнитной подсистемы соединения $TiPO_4$. Эксперимент по Рамановскому рассеянию света показывает, что реализуется второй вариант поведения исследуемой системы.


Рис. 4.10. Поверхность адиабатического потенциала $\Delta E = f(\delta_c, Z_{eff})$ иона Ti³⁺ в октаэдрическом комплексе $[\text{TiO}_6]^{9-}$ в соединении TiPO₄.

В заключение, подчеркнем, что орбитальные степени свободы иона Ti^{3+} играют определяющую роль в процессе димеризации в соединении $TiPO_4$, так как их энергия сравнима с энергией магнитной и решеточной подсистем. Можно сделать вывод, что взаимодействие орбитальной и магнитной подсистем, а также орбитальная нестабильность оказывают большое влияние на SP-переход, приводя к повышению T_{SP} гораздо сильнее, чем ожидалось при чисто магнитоупругом механизме. Кроме того, наблюдаемое аномальное увеличение спиновой щели связано с тем, что для полного устранения щели необходимо потратить энергию как на магнитное обменное взаимодействие, так и на переориентацию орбитального состояния.

4.5 Выводы

- Показано, что изменение эффективного заряда ядра центрального иона приводит к перераспределению электронной плотности и изменению орбитального состояния системы.
- Обнаружено, что в соединениях *R*CoO₃ (*R* = La, Gd) с ростом температуры характер распределения электронной плотности (орбитальное состояние) не меняется вплоть до точки спинового LS↔HS перехода.

- 3. Доказано, что дополнительные тетрагональные искажения $Q_2^{o \kappa m} = \pm 0.12$ Å (и соответствующие им пирамидальные $Q_4^{nup} = \pm 0.12$ Å) малы для изменения орбитальных и спиновых состояний ионов Co(1), Co(3) и Co(4) соединения YBaCo₂O_{5.5}, но являются достаточными для осуществления орбитальной переориентации в ионе Co(2) из состояния со спином S = 2 в состояние со спином S = 1, что соответствует результатам эксперимента.
- На примере антиферромагнитной квазиодномерной системы TiPO₄ показано, что с понижением температуры система претерпевает спин-Пайерлсовский переход, который сопровождается переориентацией орбитального состояния из d_{z²-x²} - в d_{xy}-состояние.
- 5. Впервые показано, что в TiPO₄ существует дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, благодаря которому процесс димеризации обусловлен не только магнитострикцией, но и орбитальной подсистемой, что приводит к повышению температуры перехода.

Основные научные результаты, представленные в разделе 4, опубликованы в работе [19].

выводы

1. В рамках квантово-механического описания свободного многоэлектронного атома с учетом спин-орбитального взаимодействия и приближения эффективного заряда ядра на основании экспериментальных спектров оптического поглощения выполнен расчет величин эффективных зарядов ядер и одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия свободных 3*d*-ионов.

2. Предложены способы определения величины эффективного заряда ядра 3*d*-иона, помещенного в кристаллическую матрицу произвольной симметрии: в случае крамерсовых ионов – на основании данных ЭПР, в случае некрамерсовых ионов – на основании экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

3. Показано, что эффективный заряд ядра зависит от длины связи и степени коваленнтности связи «3*d*-ион–лиганд», а однородное температурное расширение координационного комплекса приводит к немонотонному увеличению величины эффективного заряда ядра.

4. Выяснены сценарии температурного поведения спиновых подсистем ионов Co³⁺ в перовскитоподобных кобальтитах $RCoO_3$ (R = La, Gd). В LaCoO₃ показано, что переход имеет «затяжной» характер, а в GdCoO₃ реализуется резкое изменение основного спинового состояния LS \leftrightarrow HS в узкой температурной области. В обоих случаях вклад состояний, которые соответствуют спину S = 1, является незначительным. Доказано существование металлической фазы в соединении LaCoO₃ при T > 550 K.

5. Качественный анализ, проведенный на примере соединения YBaCo₂O_{5.5}, показал, что для сосуществования состояний с промежуточным и высоким спином у ионов Co³⁺, помещенных в связанные координационные октаэдрические и пирамидальные комплексы элементарной ячейки кристалла, необходимы дополнительные искажения тетрагонального типа.

6. Показано, что изменение эффективного заряда ядра 3*d*-иона приводит к

перераспределению электронной плотности и изменению орбитального состояния системы, что в отдельных случаях обусловлавливает изменение магнитного упорядочения в соединении.

7. Впервые показано, что в TiPO₄ существует дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, благодаря которому процесс димеризации обусловлен не только магнитострикцией, но и орбитальной подсистемой, что является причиной повышения температуры перехода.¹¹⁸

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Rydberg J. R. The originals of the elements and the high-frequency spectra / J. R.
 Rydberg // Philosophical Magazine – 1914. – V. 27. – P. 144-149.

[2] Slater J. C. Atomic shielding constants / J. C. Slater // Physical Review – 1930. –
 V. 36. – P. 57-64.

[3] Angus W. R. Ionic Diamagnetic Susceptibilities/ W. R. Angus // Proceedings of the Royal Society A. – 1932. – V. 136. – P. 569-578.

 [4] Kohlrausch K. Die Raman-Spektren von Nitramines / K. Kohlrausch, H. Wittek // Acta Phys. Austr. 1948. - V. 1. - P. 292-302.

[5] Бацанов С. С. Расчет рефракций «неблагородногазовых» ионов / С. С. Бацанов, Л. Н. Мазалов, В. И. Чирков // Известия Сибирского Отделения Академии Наук СССР. – 1961. – Т 2. – С. 121—125.

[6] Clementi E. Atomic Screening Constants from SCF Functions/ E. Clementi, D. L.
 Raimondi // Journal of Chemical Physics – 1963. – V. 38. – P. 2686-2689.

[7] Froese-Fischer Ch. The MCHF atomic structure package / Ch. Froese-Fischer //
 Computer Physics Communications – 1991. – V. 64, № 3. – P. 369-398.

[8] Stokłosa A. Analysis of ionisation energies of ions, ionic radii and a crystal lattice and the energy of electrons in ionic cores of metal atoms / A. Stokłosa, J. Zajcki, S. S. Kurek // Materials Science Poland. – 2004. – V. 22, $N_{\rm P}$ 1. – P. 17-33.

[9] Бацанов С.С., Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов /
 С.С. Бацанов, Р.А. Звягина – Новосибирск: Наука, 1966. – 386 с.

[10] Stokłosa A. Effective nuclear charge of an ion / A. Stokłosa, J. Zajcki, S. S. Kurek
 // Materials Science-Poland. – 2004. – V. 22, № 1. – P. 39-45.

[11] Эволюция спинового состояния 3*d*-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.

[12] Spin state transformations of a 3d ion in the pyramidal environment and under lattice distortions / E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, S. M. Orel [et. al] // Journal of Physics: Condensed Matter – 2007. – V. 19, N_{2} 15. – P. 156216-156230.

[13] Spectroscopic evidence of spinel phase clustering in solid solutions $Hg_{1-x}Cr_xSe_{(0.03 \le x \le 0.1)}$ / K. V. Lamonova, I. Ivanchenko, S. M. Orel [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter – 2009. – V. 21, No 4. – P. 045603-045611.

[14] 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 [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter – 2010. – V. 22, No 24. – P. 245504-245510.

[15] 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.

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

[17] Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in $GdCoO_3$: experiment and theory/ Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov [et al.]// Physical Review B. – 2013. – V. 88, No 22. – P. 235105-1 – 235105-14.

[18] Температурная эволюция спинового состояния иона Co³⁺ в кобальтитах *R*CoO₃ (*R* = La, Gd) /Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99, № 8. – С. 547 – 551.

[19] Lattice and orbital fluctuations in $TiPO_4$ / D. Wulferding, A. Moller, K.-Y. Choi [et al.] // Physical Review B. – 2013. – V. 88, No 20. – P. 205136-1 – 205136-10.

[20] 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, [et al.]// Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13596-13604.

[21] Rydberg J. Uber den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe / J. Rydberg // Zeitschrift für Physikalische Chemie – 1890. – V. 5. – P 227-232. [22] Bohr N. On the constitution of atoms and molecules, I / N. Bohr // Philosophical Magazine – 1913. – V. 26. – P. 1–24.

[23] Moseley H. The high frequency spectra of the elements / H. Moseley// Philosophical Magazine. – 1913. – V. 27. – P. 703-713.

[24] Sommerfeld A. Über reguläre und irreguläre Dubletts / A. Sommerfeld, G. Wentzel // Zeitschrift für Physik –1921.–V. 7. – P. 86–92.

[25] Turner L. Quantum defect and atomic number / L. Turner // Philosophical Magazine – 1924. – V. 48. – P. 384-394.

[26] Pauling L. The Theoretical Prediction of the Physical Properties of Many-Electron Atoms and Ions. Mole Refraction, Diamagnetic Susceptibility, and Extension in Space /

L. Pauling // Proceedings of the Royal Society A. – 1927. – V. 114. – P. 181-211.

[27] Zener C. Analytic Atomic Wave Functions / C. Zener // Physical Review – 1930. –
 V. 36. – P. 51-56.

[28] Сыркин Я. К. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений платины / Я. К. Сыркин, В. И. Белова// Журнал Физической Химии – 1949. – Т. 23, № 6. – С. 664 – 675.

[29] Robinett R. W. Quantum Mechanics Classical Results, Modern Systems, and Visualized Examples / R. W. Robinett – New York: Oxford University Press. 2006. – p. 503.

[30] Clementi E., Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons / E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt // Journal of Chemical Physics – 1967. – V. 47. – P. 1300-1307.

[31] Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике / П. Гомбаш – М.:
 ИЛ., 1953. – 273 с.

[32] Sobelman I.I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra/ I.I. Sobelman – New York: Pergamon Press, 1972. – 456 p.

[33] Sugar J. Energy Levels of Cobalt, Co I through Co XXVII / J. Sugar, C. Corliss // Journal of Physical Chemistry – 1981. – V. 10, № 4. – P. 1097-1174. [34] Dunn T. M. Spin-orbit coupling in the first and second transition series / T. M. Dunn // Transactions of the Faraday Society -1961. - V. 57 - P. 1441 - 1444.

[35] Abragam A. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam,
B.Bleaney – Oxford, Clarendon Press, 1970. – V. 1. – 651 pp.

[36] Blume M. Theory of spin-orbit coupling in atoms. II. Comparison of theory with experiment / M. Blume, R. E. Watson // Proceedings of the Royal Society – 1963. V. A271. – P. 565-578.

[37] Francisco E. Maximal symmetry group of the time-dependent Schrödinger equation: Atoms and molecules / E. Francisco, L. Pueyo // Physical Review A. – 1987. – V. 36 – P. 5–9.

[38] Берестецкий В.Б. Квантовая электординамика. Изд. четвертое. / В.Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский – М.: Физматлит, 2002. - 720 с.

[39] Орел С. М. Построение минимизирующей последовательности многочастичных функций для расчета спектра атома / С. М. Орел // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, No 4. – С. 531-537.

[40] Хартри Д. Расчеты атомных структур / Д. Хартри. – М.: ИЛ, 1960. – 271 с.

[41] Фок В. А. Начала квантовой механики / В. А. Фок – М.: Наука, 1976. – 376 с.

[42] Born M. Beweis des Adiabatensatzes / M. Born, V. A. Fock // Zeitschrift für Physik a Hadrons and Nuclei. – 1928. – V. 51. – P 165–180.

[43] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел/
 Дж. Слэтер; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1978. – 664 с.

[44] Møller C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C.
 Møller, M. S. Plesset // Physical Review – 1934. – V. 46, № 7. – P. 618–622.

[45] Dreizler R. Density Functional Theory / R. Dreizler, E. Gross — Plenum Press, New York, 1995.

[46] Parr R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang— New York: Oxford University Press, 1989.

[47] Bethe H. Termaufspaltung in Kristallen / H. Bethe // Annalen der Physik. –1929. –
V. 395. – P. 133–208.

[48] Van Vleck J. H. The theory of electric and magnetic susceptibilities / J. H. Van Vleck – London: Oxford University Press, 1965. – 384 pp.

[49] Ельяшевич М. А. Спектры редких земель / М. А. Ельяшевич – М.: Гостехиздат, 1953. – 456 с.

[50] Sugano S. Multiplets of transition-metal ions in crystals / S. Sugano, Y. Tanabe, H.Kamimura – Academic Press New York and London, 1970. – 333 pp.

[51] Оргел Л. Е. Введение в химию переходных металлов / Л. Е. Оргел- М.: Мир, 1964. – 210 с.

[52] Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов / К. Бальхаузен– М.: Мир, 1964. – 360 с.

[53] Griffith J. S. The theory of trunsition-metal ions / J. S. Griffith– Cambridge: University Press, 1962. – 455 pp.

[54] Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. / И. Б. Берсукер– Л.: Химия, 1971. – 312 с.

[55] Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. / К. Бальхаузен – М.: Мир, 1964. – 360 с.

[56] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинга – М.: Мир, 1983.
 – 462 с.

[57] Mulliken R. S. Quantum-mechanical methods and the electronic spectra and structure of molecules / R. S. Mulliken // Chemical Review – 1947. – V. 41, № 2. – P. 201-206.

[58] Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М. В. Базилевский – М.: Химия, 1969. – 304 с.

[59] Orgel L. E. An introduction to transition-metal chemistry. Ligand-field theory / L.E. Orgel – London: Methuen & Co LTD, 1960. – 210 pp.

[60] Schlafer H. L. Basic Principles of Ligand Field Theory / Schlafer H. L. New York:Willey Interscience, 1969. – p. 535.

[61] Pople J. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap / J. A. Pople, G. A Segal // Journal of Chemical Physics – 1965. - V. 43. - P. 136-152.

[62] Pople J.A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap / J. A. Pople, D. L. Beverdige, P. A. Dobosh // Journal of Chemical Physics – 1967. – V. 47. – P. 2026-2034.

[63] Bingham R. C. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method / R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo // Journal of American Chemical Society – 1975. – V. 97, № 6. – P. 1285–1293.

[64] Dewar M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Journal of American Chemical Society – 1977. – V. 99, № 15. – P. 4899–4907.

[65] Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // Journal of American Chemical Society – 1985. – V. 107, № 13. – P. 3902–3909.

[66] Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method /
J. J. P. Stewart // Journal of Computational Chemistry – 1989. – V. 10, № 2. – P. 209–220.

[67] Chessin H. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / H. Ches-

sin, W.C. Hamilton, B. Post // Acta Crystallographica – 1965. – V. 18. – P. 689-693.

[68] Order and miscibility in the otavite-magnesite solid solution / F.A. Bromiley, T. Boffa-Ballaran, F. Langenhorst, F. Seifert // American Mineralogist. – 2007. – V. 92. – P. 829-836.

[69] Антипин А.А. ЭПР Со в кальците / А. А. Антипин, В.Н. Винокуров, М.М. Зарипов // Физика Твердого Тела. – 1964. – Т. 6. – С. 2178.

[70] Синтез кристаллов отавита и наблюдение спектра ЭПР на ионах Co²⁺, введенных в них / А.С. Боровик-Романов, Н.Ю. Икорникова, В.Ф. Мещеряков, Е.Г. Рудашевский // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – С. 488-492. [71] Мещеряков В.Ф. Кристаллическое поле и обменное взаимодействие в карбонатах металлов группы железа/ В.Ф. Мещеряков // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2004. – Т. 125. – С. 160-172.

[72] Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной *d* оболочкой / С. В. Вонсовский, С.В. Грум-Гржимайло, В.И. Черепанов [и др.] - М.: Наука, 1969. – 180 с.

[73] Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтитах / Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов [и др.] // Успехи Физических Наук. – 2009. – Т. 179. – С. 837-860.

[74] Mössbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in $LaCoO_3 / V$. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. R. Rao, C. N. R. Rao // Physical Review B. – 1972. – V. 6. – P. 1021-1032.

[75] Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO₃ / C. Zobel,
M. Kriener, D. Bruns [et al.]// Physical Review B. – 2002. – V. 66, № 2. – P. 020402-1 – 020402-4.

[76] Goodenough J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskitetype mixed crystals $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}$ / J. B. Goodenough // Journal of Physical Chemistry of Solids – 1958. – V. 6. – P. 287-297.

[77] Potze R. H. Possibility for an intermediate-spin ground state in the charge-transfer material $SrCoO_3 / R$. H. Potze, G. A. Sawatzky, M. Abbate // Physical Review B. – 1995. – V. 51, No 11. – P. 501-507.

[78] Thornton G. A neutron diffraction study of $LaCoO_3$ in the temperature range 4.2 < T < 1248 K / G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat // Journal of Solid State Chemistry – 1986. – V. 61. – P. 301.

[79] Radaelli P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3 / P. G.$ Radaelli, S.-W. Cheong // Physical Review B. – 2002. – V. 66, No 9. – P. 094408-1 – 094408-9.

[80] Two spin-state transitions in $LaCoO_3 / K$. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura [et al.]// Journal of Physical Society of Japan – 2011. – V. 67. – P. 290-296.

[81] Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO₃/
K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek [et al.] // European Physical Journal B. – 2005. – V. 47.
– P. 213-220.

[82] Gaffney E. S. Effect of Low-Spin Fe²⁺ on the Composition of the Lower Mantle / E.S. Gaffney, D. L. Anderson // Journal of Geophysical Research – 1973. – V. 78. – P. 7005–7014.

[83] Burns R. G., Mineralogical Applications of Crystal Field Theory / Burns R. G. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1993. – 527 pp.

[84] Scheidt W. R. Spin-state/stereochemical relationships in iron porphyrins: implications for the hemoproteins / W. R. Scheidt, C. A. Reed // Chemical Review – 1981.– V. 81. – P. 543–555.

[85] Kadish K. M. The Porphyrin HandBook / K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard – San Diego: Academic Press, 2000.

[86] Metal-insulator transition due to charge ordering in R_{1/2}Ba_{1/2}CoO₃ / Y. Moritomo,
M. Takeo, X. J. Liu [et al.]// Physical Review B. – 1998. – V. 58, № 20. – P. 13334-13337.

[87] Metal-insulator transition induced by a spin-state transition in TbBaCo₂O_{5+ δ} ($\delta = 0.5$) / Y. Morimoto, T. Akimoto, M. Takeo [et al.] //, Physical Review B. – 2000. – V. 61, No 20. – P. 13325-13328.

[88] Selective spin-state switch and metal-insulator transition in $GdBaCo_2O_{5.5}$ / C. Frontera, J. L. Garcia-Munetoz, A. Llobet, M. A. G. Aranda // Physical Review B. – 2002. – V. 65, No 18. – P. 180405-1 – 180405-4.

[89] Selective spin-state and metal–insulator transitions in GdBaCo₂O_{5.5} / C. Frontera, J.
L. Garcia-Munoz, A. Llobet [et al.]// Journal of Solid State Chemistry – 2003. – V. 171.
– P. 349-352.

[90] Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis / G. Briceño, H. Chang, X. Sun [et al.]// Science. – 1995. – V. 270. – P. 273-275. [91] Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$, Closely Related to the "112" Structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin [et al.] // Journal of Solid State Chemistry – 1999. – V. 142. – P. 247-260.

[92] Taskin A. A. Ising-Like Spin Anisotropy and Competing Antiferromagnetic-Ferromagnetic Ordersin GdBaCo₂O_{5.5} Single Crystals / A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando // Physical Review Letters – 2003. – V. 90, № 22. – P. 227201-1 – 227201-4.

[93] Wu H. Spin state and phase competition in TbBaCo₂O_{5.5} and the lanthanide series $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ / H. Wu // Physical Review B. – 2001. – V. 64, No 9. – P. 092413-1 – 092413-5.

[94] Mössbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in $LaCoO_3 / V$. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. Rama Rao, C. N. R. Rao// Physical Review B. – 1972. – V. 6, No 3. – P. 1021-1032.

[95] Spin-State Transition in LaCoO₃: Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States / A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot [et al.]// Physical Review Letters – 2006. – V. 97, № 24. – P. 247208-1 – -247208-4.

[96] Spin State Transition in LaCoO₃ Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism / M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar [et al.]// Physical Review Letters – 2006. – V. 97, № 17. – P. 176405-1 – 176405-4.

[97] Observation of anomalously enhanced satellite in metastable atom electron spectrum of LaCoO₃ / S. Masuda, M. Aoki, Y. Harada [et al.] // Physical Review Letters – 1993. – V. 71, № 25. – P. 4214-4217

[98] Electronic structure and spin-state transition of LaCoO₃ / M. Abbate, J. C. Fuggle,
A. Fujimori [et al.] // Physical Review B. – 1993. – V. 47, № 24. – P. 16124-16130.

[99] Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in LaCoO₃ / T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori [et al.]// Physical Review B. – 1997. – V. 55, № 7. – P. 4257-4266.

[100] Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ($\delta = 0.5$ and 0.44)/ D. D. Khalyavin, P. Brovka, D. N. Argyriou [et al.]// Physical Review B. – 2007. – V. 75, No 13. – P. 134407-1 – 134407-15.

[101] Low-temperature behavior of YBaCo₂O_{5.5}: Coexistence of two spin-state ordered

phases/ D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann [et al.]// Physical Review B. – 2008. – V. 77, № 6. – P. 064419-1 – 064419-6.

[102] Стоунхем А. М. Теория дефектов в твердых телах / Стоунхем А. М.; [пер. с англ.]. – М.: Наука, 1978. – 480 с.

[103] Флуктуации спинового состояния 3*d*-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.

[104] Microscopic Evidence of Spin State Order and Spin State Phase Separation in Layered Cobaltites $RBaCo_2O_{5.5}$ with R = Y, Tb, Dy, and Ho / H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu. G. Pashkevich [et al.]// Physical Review Letters. – 2008. – V. 101, No 1. – P. 017601-1 - 017601-4.

[105] Khomskii D. I. Superstructures at low spin–high spin transitions / D. I. Khomskii,
U. Löw // Physical Review B. – 2004. – V. 69, № 18. – P. 184401-1 – 184401-4.

[106] Akahoshi, D. Magnetic and M-I Transitions in $YBaCo_2O_{5+x}$ / D. Akahoshi, Yu. Ueda // Journal of the Physical Society of Japan. – 1999. – V. 68. – P. 736–739.

[107] Orbital Engineering in Symmetry-Breaking Polar Heterostructures / A. S. Disa,
D.P. Kumah, A. Malashevich [et al.] // Physical Review Letters. – 2015. – V. 114, № 2. –
P. 026801-1 – 026801-6.

[108] Jahn H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I.
Orbital Degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // Proceedings of the Royal Society A. – 1937.
– V. 161. – P. 220-235.

[109] Jahn H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. II.
Spin Degeneracy / H. A. Jahn // Proceedings of the Royal Society A. – 1938. – V. 164. –
P. 117-131.

[110] Кугель К. И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // Успехи Физических Наук. – 1982. – Т. 136. No 4. – С. 621-664. [111] Буздин Л. И. Спин-пайерлсовский переход в квазиодномерных кристаллах / Л. И. Буздин, Л. И. Булаевский // Успехи Физических Наук. – 1980. – Т. 131. No 3. – с. 495 - 510

[112] Lamonova K. V. Magnetic resonance in low doped $Cu_{1-x}M_xGeO_3$ with different type of 3*d* AFM ordering / K. V. Lamonova, Yu. G. Pashkevich // Spectroscopy of Emerging Materials – 2004. – V. 165. – P. 229-238.

[113] Spin-Peierls transition in TiOCl / M. Shaz, S. van Smaalen, L. Palatinus [et al]// Physical Review B. -2005. - V.71, No 10. - P.100405-1 - 100405-4.

[114] Zero-Field Incommensurate Spin-Peierls Phase with Interchain Frustration in TiOCl / R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener [et al]// Physical Review Letters. – 2005. – V. 95, № 9. – P. 097203-1 – 097203-4.

[115] Spin-Peierls transition in the S=1/2 compound TiPO₄ featuring large intrachain coupling / J. M. Law, C. Hoch, R. Glaum [et al.]// Physical Review B. – 2011. – V. 83, No 18. – P. 180414-1 – 180414-4.

[116] Neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of the $CrVO_4$ type phosphates TiPO₄ and VPO₄ /R. Glaum. M. Reehuis, N. Stußer [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 126. – P. 15-21.

[117] Goodenough J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskitetype mixed crystals $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}/J$. B. Goodenough// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – V. 6. – P. 287-297.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. НОРМАЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА

Таблица А.1

Нормальные координаты координационного комплекса [ML6], выраженные через декартовы координаты смещений

Нормальные координаты	Тип симмет- рии	Выражение через декартовы смещения
Q_1	A_{1g}	$(x_2 - x_5 + y_3 - y_6 + z_1 - z_4) / \sqrt{6}$
Q_2	$E_{_g}$	$(x_2 - x_5 - y_3 + y_6) / 2$
Q_3		$(-x_2 + x_5 - y_3 + y_6 + 2z_1 - 2z_4) / 2\sqrt{3}$
Q_4	T_{2g}	$(y_1 - y_4 + z_3 - z_6) / 2$
Q_5		$(x_1 - x_4 + z_2 - z_5) / 2$
Q_6		$(y_2 - y_5 + x_3 - x_6) / 2$
Q_7	T'_{1u}	$(x_1 + x_3 + x_4 + x_6) / 2$
Q_8		$(y_1 + y_2 + y_4 + y_5) / 2$
Q_9		$(z_2 + z_3 + z_5 + z_6) / 2$
Q_{10}	T_{1u}''	$(x_2 + x_5) / \sqrt{2}$
Q_{11}		$(y_3 + y_6) / \sqrt{2}$
Q_{12}		$(z_1 + z_4) / \sqrt{2}$
Q_{13}	T_{2u}	$(-x_1 + x_3 - x_4 + x_6) / 2$
Q_{14}		$(y_1 - y_2 + y_4 - y_5) / 2$
Q_{15}		$(z_2 - z_3 + z_5 - z_6) / 2$

Для координационных комплексов $[ML_6]$ октаэдрической симметрии (рис. А.1) в таблице А.1 представлен набор из 15 нормальных колебаний (координат), которые преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии O_h . Нумерация координат ионов в таблице соответствует нумерации ионов на рис. А.1.



Рис. А.1 Схематическое изображение координационного комплекса [*ML*₆] октаэдрической симметрии.