

Теория кристаллического поля и градиенты электрических полей на ядрах ^{49}Ti в LaTiO_3

© В.В. Игламов, М.В. Еремин

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

E-mail: mikhail.eremin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2006 г.)

На основе современной теории кристаллического поля рассчитаны энергетическая схема уровней и волновые функции ионов Ti^{3+} ($3d^1$) в LaTiO_3 . Построена картина взаимного орбитального упорядочения их основных состояний. Оказалось, что, несмотря на кажущуюся малость искажений фрагмента структуры TiO_6 , состояния основного триплета значительно расщеплены и таким образом эффект электронно-колебательного взаимодействия значительно подавлен. На основе найденных волновых функций основных состояний рассчитаны компоненты тензора градиента электрических полей на ядрах Ti^{3+} . Вычисленный параметр асимметрии хорошо согласуется с измеренными экспериментально, что свидетельствует об адекватности предложенной картины орбитального упорядочения основных состояний Ti^{3+} .

Работа выполнена при поддержке программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ („Basic Research and Higher Education (BRHE), REC-007“).

PACS: 74.25.Jb, 75.10.Dg, 76.60.Gv

1. Введение

Соединения переходных металлов находятся в центре современных экспериментальных и теоретических исследований. Основной задачей исследования физических свойств этих соединений является построение схемы электронного строения незаполненной $3d$ -оболочки переходного металла, создание адекватных моделей, описывающих взаимодействие электронов незаполненных оболочек с решеткой и различных ионов между собой. Значительный интерес к LaTiO_3 вызван тем обстоятельством, что ионы Ti^{3+} ($3d$) относятся к классу так называемых ян-теллеровских ионов, могущих показать необычные физические свойства. Цель нашей работы — попытаться найти объяснение накопившимся экспериментальным данным по исследованию LaTiO_3 и в конечном итоге установить картину электронного строения в этом веществе. С использованием современной теории кристаллического поля с некоторыми усовершенствованиями будут рассчитаны энергетическая схема уровней и волновые функции ионов Ti^{3+} во всех позициях элементарной ячейки LaTiO_3 . На основе этих расчетов будет предложена картина пространственного распределения $3d$ -электронных облаков ионов Ti^{3+} (орбитальное упорядочение). Затем справедливость этой картины мы проконтролируем анализом данных ЯМР на ядрах титана.

2. Расчет энергетической схемы уровней и волновых функций ионов Ti^{3+}

Пространственная группа LaTiO_3 обладает симметрией $Pbnt$ [1]. В элементарной ячейке имеется четыре

иона Ti^{3+} ($3d^1$). Они находятся в центре слегка искаженных октаэдров из ионов кислорода. Для расчета уровней энергии и волновых функций каждого из ионов Ti^{3+} в LaTiO_3 используем гамильтониан

$$H_0 = \xi(\bar{l}\bar{s}) + \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k B_q^{(k)} C_q^{(k)}(\theta, \varphi). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает спин-орбитальное взаимодействие (параметр взаимодействия ξ для свободного иона Ti^{3+} порядка 200 К [2]). Второе слагаемое описывает взаимодействие $3d$ -электрона с кристаллическим полем. В модели независимых связей параметры кристаллического поля определяются выражением

$$B_q^{(k)} = \sum_j a^{(k)}(R_j) (-1)^q C_q^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \quad (2)$$

где $C_q^{(k)} = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_q^k$ — сферические тензоры. Величины $a^{(k)}(R_j)$ рассчитывались с учетом рентгеноструктурных данных о кристалле LaTiO_3 [1] и имеющих хартри-фоковских волновых функций для Ti^{3+} и O^{2-} [3,4]. Вклад в величины $a^{(k)}(R_j)$ от зарядов ионов решетки определяется обычной формулой

$$a_{pc}^{(k)}(R_j) = -\frac{Z_j e^2 \langle r^k \rangle}{R_j^{k+1}}, \quad (3)$$

где R_j — рассеяние до иона j , Z_j — заряд иона j в единицах $|e|$, $\langle r^k \rangle$ — средние значения на радиальных функциях Ti^{3+} ($3d^1$).

Обменный и ковалентный вклады, связанные с перекрыванием волновых функций ионов титана с ближай-

шими ионами кислорода, рассчитывались по формулам

$$a_{\text{ex}}^{(2)}(R_j) = \frac{Ge^2}{R_j} (S_{3d\sigma}^2 + S_{3ds}^2 + S_{3d\pi}^2),$$

$$a_{\text{ex}}^{(4)}(R_j) = \frac{9Ge^2}{5R_j} (S_{3d\sigma}^2 + S_{3ds}^2 - \frac{4}{3} S_{3d\pi}^2), \quad (4)$$

$G = 5.8$ — параметр модели обменных зарядов [5], который определялся путем сопоставления рассчитанной схемы расщеплений иона Ti^{3+} в Al_2O_3 с экспериментально измеренной (детали см. далее). В (4) через $S_{3d\sigma}$, S_{3ds} и $S_{3d\pi}$ обозначены интегралы перекрытия для отдельной пары $\text{Ti}^{3+}(3d^1) - \text{O}^{2-}(2s^2 2p^6)$ в локальных системах координат с общей осью z , направленной вдоль оси пары. Интегралы вычислялись на хартри-фоковских волновых функциях свободных ионов, предварительно представленных в виде разложения по гауссовским орбиталам

$$R_{na_a}(r_a) = r_a^{l_a} \sum C_i \exp(-\alpha_i r_a^2),$$

$$R_{nb_b}(r_b) = r_b^{l_b} \sum S_j \exp(-\beta_j r_b^2). \quad (5)$$

Здесь индекс a принадлежит Ti^{3+} , b — O^{2-} , R — расстояние между a и b (направление оси z выбрано вдоль R), $\gamma_{ij} = \alpha_i + \beta_j$. При таком выборе радиальных волновых функций интегралы берутся аналитически.

Учет перекрытия электронных орбит ионов Ti^{3+} и внешних оболочек ($2s^2 2p^6$) ближайших лигандов O^{2-} (поправка Клейнера [6]) проводился следующим образом. Пусть V — потенциальная энергия $3d$ -электрона. Тогда

$$a^{(k)} = \sum_{m=-l, l} (2k+1)(-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \frac{\langle 3lm|V|3lm \rangle}{(l||C^{(k)}||l)}. \quad (6)$$

Плотность заряда распределенных ($2s^2 2p^6$) оболочек кислорода описывается выражением

$$\rho(2s^2 2p^2) = -|e| \sum_{l,m} |\Psi_{2lm}(\mathbf{r}_b)|^2$$

$$= -\frac{2|e|}{4\pi} R_{2s}^2(r_b) - \frac{6|e|}{4\pi} R_{2p}^2(r_b).$$

Здесь $R(r)$ — радиальные части хартри-фоковских волновых функций. Обычно они записываются в виде разложения по орбиталам слэтеровского типа [3,4]

$$R_{2s}(r) = C_1 \exp(-\alpha_1 r) + C_2 \exp(-\alpha_2 r)$$

$$+ r \sum_{k=3}^5 C_k \exp(-\alpha_k r),$$

$$R_{2p}(r) = r \sum_{k=1}^5 C_k \exp(-\alpha_k r).$$

Подставляя эти разложения в формулу потенциала

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$= 4\pi \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr', \quad (7)$$

находим, что каждому слагаемому $r^n \exp(-\alpha r)/4\pi$ соответствует парциальный вклад

$$\varphi_n(r^n \exp(-\alpha r)/4\pi) = \frac{(n+2)!}{\alpha^{n+3} r} (1 - \exp(-\alpha r))$$

$$- \frac{\exp(-\alpha r)}{\alpha^{n+2}} \sum_{m=1}^{n+1} \frac{m(n+1)!}{(n+2-m)!} (\alpha r)^{n+1-m}. \quad (8)$$

Матричные элементы

$$\langle 3dm|V|3dm \rangle = -|e| \int R_{3d}^2(r_a) \varphi(r_b) |Y_{2m}(\theta_a, \varphi_a)|^2 dV_a \quad (9)$$

вычисляются в аналитическом виде, если потенциал от распределенных зарядов представить в виде следующего разложения:

$$V(r_b) = \frac{Z}{r_b} + \frac{1}{r_b} \sum_k p_k \exp(-\gamma_k r_b^2) \quad (10)$$

(где Z — заряд остова лиганда), и использовать ту же волновую функцию с $R_{3d}(r) = r^2 \sum_k C_k \exp(-\gamma_k r^2)$.

В итоге для учета поправки плотность–плотность имеем следующие формулы:

$$a^{(2)} = \frac{5C_i C_j R^2}{4} \frac{p_k \exp(-\frac{\alpha \gamma R^2}{\gamma + \alpha})}{(\gamma + \alpha)^4} \int_0^1 (\gamma - \alpha y^2)^2$$

$$\times \left(7(1 - y^2) + \frac{2R^2}{(\gamma + \alpha)} (\gamma - \alpha y^2)^2 \right) \exp\left(-\frac{\alpha^2 R^2 y^2}{\gamma + \alpha}\right) dy,$$

$$a^{(4)} = \frac{9C_i C_j R^4}{2} \frac{p_k \exp(-\frac{\alpha \gamma R^2}{\gamma + \alpha})}{(\gamma + \alpha)^5}$$

$$\times \int_0^1 (\gamma - \alpha y^2)^4 \exp\left(-\frac{\alpha^2 R^2 y^2}{\gamma + \alpha}\right) dy, \quad (11)$$

где введены обозначения $\gamma = \gamma_k$, $\alpha = \alpha_i + \alpha_j$, по индексам i, j, k ведется суммирование. Для краткости в выражении (11) в массив $\{p, \gamma\}$ добавлены $p_k = Z$, $\gamma_k = 0$. Интегралы (11) уже берутся аналитически. Численные значения величин $a^{(2)}$, $a^{(4)}$ для расстояний ($R = 1.5 - 2.5 \text{ \AA}$) металл–лиганд приведены на рис. 1. Там же для полноты общей картины о поведении поправки типа плотность–плотность приведены графики для пар Mn^{2+}F^- , Ni^{2+}F^- .

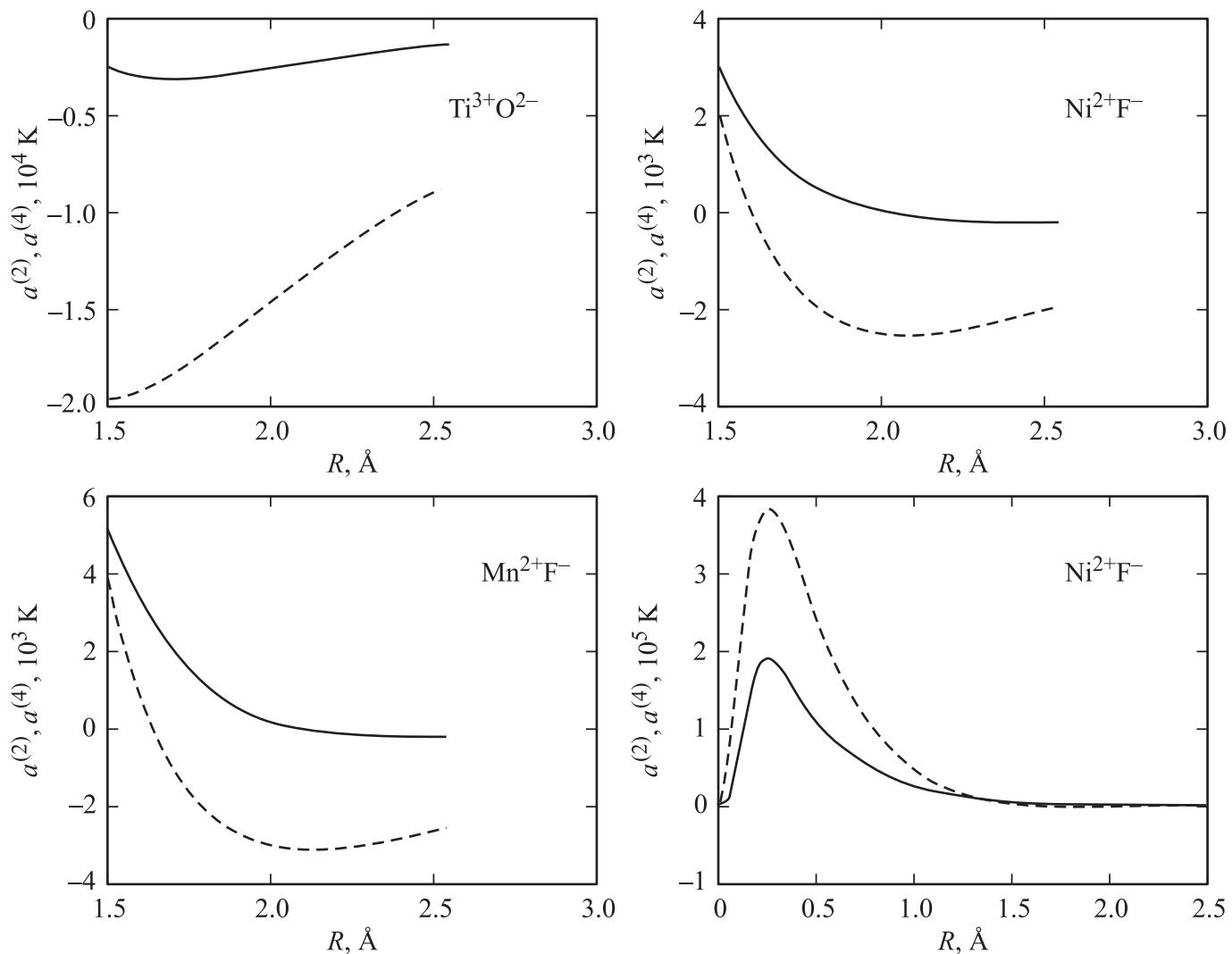


Рис. 1. Зависимость поправок плотность–плотность от расстояния для типичных пар металл–лиганд. Здесь сплошной и штриховой линиями показаны параметры $a^{(4)}$ и $a^{(2)}$ соответственно.

График для пары Ni^{2+}F^- (рис. 1) демонстрирует поведение поправки плотность–плотность за пределами характерных расстояний. Такое поведение качественно одинаково для всех пар. На больших расстояниях d -электрон „видит“ только потенциал точечного заряда иона, и параметры $a^{(k)}$ асимптотически приближаются к соответствующим значениям (3) от точечных зарядов (рис. 2). Как уже отмечалось в ряде работ [6], поправка плотность–плотность имеет противоположный знак по отношению к (3). Смена знака поправки ближе к нулю связана с возросшим влиянием положительного потенциала ядра лиганда. В точке $R = 0$ параметры $a^{(k)}$ обращаются в нуль, поскольку в этом случае интегралы (9) расщепляются на радиальную и угловую части, а при подстановке в определение (6) сокращаются между собой.

Учитывалось также поле от индуцированных дипольных и квадрупольных моментов на ионах решетки. Ионы решетки La^{3+} и O^{2-} имеют дипольные моменты, так

как находятся в позициях без центра инверсии. Ионы титана имеют квадрупольные моменты. Расчет значений дипольных моментов проводился самосогласованным образом по следующей формуле:

$$\mathbf{d}_i = \sum_j \alpha_i (\mathbf{E}_{\text{pc}}^j + \mathbf{E}_{\text{dip}}^j + \mathbf{E}_{\text{quad}}^j), \quad (12)$$

где \mathbf{E}_{pc}^j , $\mathbf{E}_{\text{dip}}^j$, $\mathbf{E}_{\text{quad}}^j$ — напряженности электрических полей, создаваемые точечными зарядами, диполями и квадрупольями соответственно; α — дипольная поляризуемость свободного иона [7]: $\alpha(\text{La}^{3+}) = 2.24$, $\alpha(\text{O}^{2-}) = 1.349$. В выражении (12) сначала считается вклад от точечных зарядов, далее процедура повторяется с участием напряженности от дипольных моментов до тех пор пока, дипольные моменты не перестанут изменяться с заданной точностью. После этого приводится диагонализация матрицы гамильтониана (1) и на волновых функциях основного состояния, считается

квадрупольный момент (13) ионов титана

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{2}{21} |e| \langle r^2 \rangle \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) - 6\delta_{\alpha\beta} \right), \quad (13)$$

а также соответствующая добавка [7] к параметрам кристаллического поля.

Численные значения параметров кристаллического поля для LaTiO_3 приведены в табл. 1. Используя их, мы

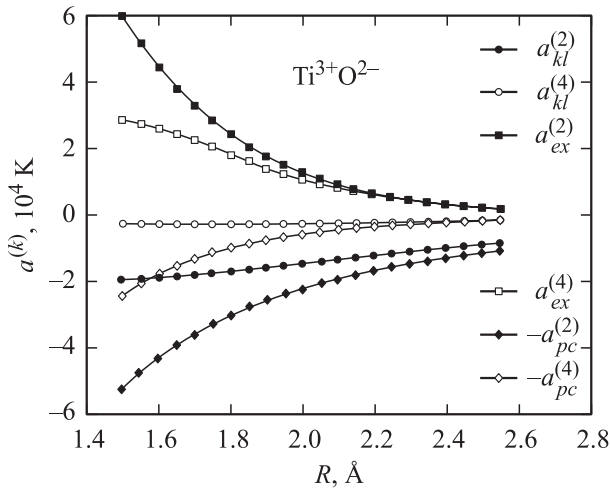


Рис. 2. Зависимость величин $a^{(k)}$ от расстояния для пары $\text{Ti}^{3+}\text{O}^{2-}$. $a_{\text{ex}}^{(k)}$ — обменный вклад, $a_{\text{pc}}^{(k)}$ — от точечных зарядов, $a_{\text{kl}}^{(k)}$ — от эффектов перекрытия типа плотность–плотность. Вклад от точечных зарядов изображен с обратным знаком для удобства сравнения.

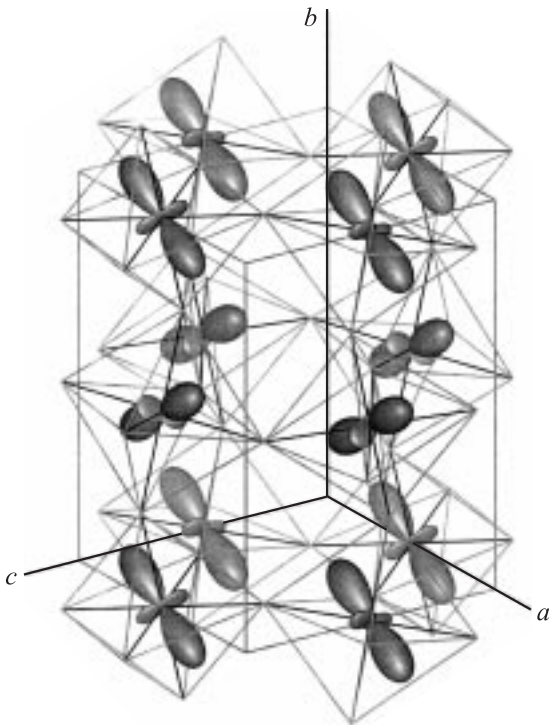


Рис. 3. Рассчитанная картина распределения электронной плотности $3d$ -электронов в различных позициях элементарной ячейки LaTiO_3 .

Таблица 1. Волновая функция основного состояния иона Ti^{3+} , $\psi = \sum a_{m_l, m_s} |m_l, m_s\rangle$, в позиции $x = 0, y = 0, z = 1/2$

$ m_l, m_s\rangle$	a
$ 2, +\rangle$	$-0.5625 + 0.0000i$
$ 1, +\rangle$	$+0.0645 + 0.0494i$
$ 0, +\rangle$	$+0.2493 + 0.5664i$
$ -1, +\rangle$	$+0.0147 - 0.0454i$
$ -2, +\rangle$	$+0.3671 - 0.3752i$
$ 2, -\rangle$	$+0.0623 + 0.0311i$
$ 1, -\rangle$	$+0.0159 - 0.0254i$
$ 0, -\rangle$	$+0.0247 - 0.0671i$
$ -1, -\rangle$	$-0.0039 - 0.0253i$
$ -2, -\rangle$	$-0.0631 + 0.0219i$

получили следующий энергетический спектр, состоящий из пяти крамеровских дублетов с энергиями $\epsilon_{0,1} = 0$, $\epsilon_{2,3} = 2330$, $\epsilon_{4,5} = 3614$, $\epsilon_{6,7} = 19712$ и $\epsilon_{7,8} = 20823$ К ($T = 8$ К, волновые функции основного состояния представлены в табл. 2). Полученная энергетическая схема уровней находится в неплохом согласии с результатами экспериментов спин-поляризованной фотоэлектронной спектроскопии [18], согласно которой энергия первого возбужденного состояния составляет $0.12\text{--}0.30$ eV ($1390\text{--}3478$ К). На рис. 3 представлена картина орбитального упорядочения в LaTiO_3 , построенная на основе полученных волновых функций. Собственные значения квадрупольных моментов d -оболочек всех четырех ионов Ti^{3+} оказались одинаковыми и равными $Q_1 = -0.287$, $Q_2 = 0.064$, $Q_3 = 0.223$ (в единицах $e\langle r^2 \rangle$), что означает одинаковое распределение заряда у всех ионов титана, орбиты которых, однако, повернуты относительно друг друга.

3. Оценка квадрупольной частоты и параметра асимметрии градиента электрического поля на ядрах титана

С целью дополнительного контроля картины распределения электронной плотности основных состояний ионов титана рассчитаем градиенты электрических полей (ГЭП) на ядрах титана. Энергия ядра, обладающего квадрупольным моментом, в электрическом поле кристалла определяется выражением

$$H = \frac{1}{6} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}. \quad (14)$$

Здесь $V_{\alpha\beta}$ — тензор ГЭП ($\alpha, \beta = x, y, z$), $Q_{\alpha\beta}$ — тензор квадрупольного момента ядра со спином I [9]

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left(\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - I^2 \delta_{\alpha\beta} \right),$$

где Q — квадрупольный момент ядра.

Таблица 2. Различные вклады в параметры кристаллического поля $B_q^{(k)}$ [Re,Im] для иона Ti^{3+} (позиция $x = 0, y = 0, z = 1/2$), $T = 8\text{ K}$

$B_q^{(k)}$	Точечные заряды	Диполи	Обменные заряды	Поправка плотность–плотность	Квадруполи
$B_0^{(2)}$	[2397, 0]	[−842, 0]	[848, 0]	[−1429, 0]	[82, 0]
$B_1^{(2)}$	[458, −369]	[−1132, −373]	[522, −8]	[−37, −218]	[−11, 5]
$B_2^{(2)}$	[−1546, −3372]	[304, −2219]	[−1055, −284]	[978, 672]	[13, −22]
$B_0^{(4)}$	[−4422, 0]	[13, 0]	[−5960, 0]	[1921, 0]	
$B_1^{(4)}$	[6023, 4306]	[−172, −126]	[9035, 6526]	[−2827, −2001]	
$B_2^{(4)}$	[10998, 1987]	[61, −44]	[15118, 2026]	[−4727, −602]	
$B_3^{(4)}$	[−1959, 7842]	[−695, −54]	[−2901, 11830]	[968, −3698]	
$B_4^{(4)}$	[7587, −1559]	[252, 711]	[10320, −2123]	[−3206, 686]	

Примечание. Вклады в параметры $B_q^{(4)}$ от квадрупольных опущены по причине их малости.

В LaTiO_3 имеется два изотопа титана ^{47}Ti и ^{49}Ti , спины ядер и квадрупольные моменты которых соответственно равны $^{47}I = 5/2$, $^{49}I = 7/2$ и $^{47}Q = 0.29 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, $^{49}Q = 0.24 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ [10].

Частота квадрупольного резонанса для спина $^{49}I = 7/2$ определяется следующим образом:

$$^{49}v_Q = \frac{eQ\tilde{V}_{zz}}{4I(2I-1)h} \times \left[12 + \sqrt{36 + 45(1 + \eta^2)} - \sqrt{36 + 21(9 + \eta^2)} \right]. \quad (15)$$

Здесь $\eta = (\tilde{V}_{xx} - \tilde{V}_{yy})/\tilde{V}_{zz}$ — параметр асимметрии, $\tilde{V}_{\alpha\alpha}$ — градиенты в собственной системе координат определены как обычно $|\tilde{V}_{zz}| > |\tilde{V}_{yy}| > |\tilde{V}_{xx}|$.

Вклады ГЭП на позициях ионов Ti^{3+} можно разделить на решеточный вклад, вклад от внешней d -оболочки и вклад, учитывающий эффекты ковалентности и перекрытия.

Решеточный вклад (вклад от точечных зарядов, диполей и квадрупольных окружающих ионов) определяется формулой

$$V_{\alpha\beta}^{(1)} = (1 - \gamma_\infty) \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_{j\alpha} \partial x_{j\beta}} \times \left(\frac{q_j}{R_j} + \frac{(\mathbf{d}_j \mathbf{R}_j)}{R_j^3} + \frac{1}{2} Q_{\gamma\delta}^j \frac{x_\gamma x_\delta}{R_j^5} \right). \quad (16)$$

Фактор антиэкранирования Штернхаймера, равный $1 - \gamma_\infty = 10.96$, для Ti^{3+} был взят из работы [11]. Поскольку измерения в работе [10] проводились при температуре $T = 1.5\text{ K}$, то соответственно параметры кристаллической решетки и позиции ионов были взяты для температуры $T = 8\text{ K}$ как самой малой из доступных в [1].

Появление вклада от d -электрона титана связано с асимметрией d -оболочки и описывается матричным эле-

ментом от оператора электронно-ядерного квадрупольного взаимодействия

$$H_{Q-3d} = -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} (1 - R_Q) \times \sum_q K_q^{(2)} (-1)^q \left\langle \frac{C_{-q}^{(2)}(\theta_e, \varphi_e)}{r_e^3} \right\rangle_{3d}. \quad (17)$$

Здесь R_Q — фактор Штернхаймера (обсуждение его роли см. далее), $K^{(2)}$ — неприводимые тензорные операторы ядерного момента, которые равны

$$K_0^{(2)} = \frac{1}{2} [2I_z^2 - I_x^2 - I_y^2],$$

$$K_{\pm 1}^{(2)} = \mp \sqrt{\frac{3}{8}} [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z], \quad K_{\pm 2}^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2.$$

Поправка, учитывающая эффекты ковалентности и перекрытия из работы [12],

$$H = -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \sum_b (K^{(2)} C^{(2)}(\bar{a}\bar{b}))_q(l) - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \sum_{k_1 \neq 0} J^{(k_1 2)k} \{V^{(k_1)} K^{(2)}\}^{(k)} C^{(k)}(\bar{a}\bar{b}). \quad (18)$$

Здесь круглые скобки в первом и втором слагаемом обозначают скалярное произведение тензоров, где $C_q^{(k)}(\bar{a}\bar{b})$ — сферические тензоры, зависящие от направления металл–лиганд. В фигурных скобках обозначено прямое произведение тензоров [9], где $V_{q_1}^{(k_1)}$ — сферические тензоры, зависящие от электронных координат. Также в формуле (18) множители $q(l)$ учитывают искажения $3p$ - и $3d$ -оболочек иона Ti^{3+} из-за перекрытия с лигандами. В свою очередь искаженные оболочки создают дополнительный ГЭП на ядре. Явный вид мно-

Таблица 3. Градиенты электрического поля $V_{\alpha\beta}$, 10^{20} В/м²

$V_{\alpha\beta}$	Вклад от решетки, ф-ла (16)	Вклад от $3d$ -оболочки, ф-ла (17)	Вклад от перекрытия ф-ла (18)	Сумма
V_{xx}	13.85	-60.66	-6.65	-53.47
V_{yy}	-2.08	31.29	3.67	32.91
V_{zz}	-11.78	29.38	2.95	20.56
V_{xy}	-5.12	109.7	1.07	105.6
V_{xz}	6.84	6.57	-2.84	10.57
V_{zy}	-0.05	-4.50	-0.20	-4.75

жителей $q(l)$ дается формулой (19)

$$q(l) = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l \frac{n(l \| C^{(2)} \| l)}{(2l+1)} \times \sum_m (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} (S_{l,m}^2 - \gamma_{l,m}^2), \quad (19)$$

$$J^{(k_1 2)k} = (-1)^k (l \| C^{(2)} \| l) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l \sqrt{(2k+1)(2k_1+1)} \times \begin{Bmatrix} k_1 & l & l \\ l & 2 & k \end{Bmatrix} \sum_m (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} (S_{l,m}^2 - \gamma_{l,m}^2). \quad (20)$$

Здесь γ — параметры ковалентности; $\gamma_\sigma \approx \gamma_\pi \approx 0.28$, $\gamma_s \approx 0$. Они были оценены с использованием экспериментальных значений [13] для пар MnO и NiO.

Теперь, для того чтобы получить вклады в градиент электрического поля от (17) и (18), нужно просто сравнить их с формулой (14). Явный вид этих выражений весьма громоздок и здесь не приводится. Итоговые результаты сведены в табл. 3. Диагонализируя тензор ГЭП, при $R_Q = 0$ получим $\tilde{V}_{xx} = 2.54 \cdot 10^{21}$ В/м², $\tilde{V}_{yy} = 10.4 \cdot 10^{21}$ В/м², $\tilde{V}_{zz} = -13.0 \cdot 10^{21}$ В/м². После подстановки этих значений в (15) получается ${}^{49}v_Q = 5.2$ МГц и $\eta = 0.6$, что уже можно сравнивать с экспериментальными данными [10]: ${}^{49}v_Q = 3.2$ МГц и $\eta = 0.49$. Заметим, что значение параметра асимметрии не чувствительно к неопределенностям в значении параметра R_Q , который по сложившимся представлениям [2] находится в интервале значений $R_Q \leq 0.2$. Значение же частоты сильно зависит от параметров Штернхаймера. Так, если мы используем значение $R_Q = 0.2$, то рассчитанное значение квадрупольной частоты становится равным 4.2 МГц, что заметно ближе к экспериментальному значению. Для согласования расчетов с экспериментом в экспериментальной работе [10] фактически предлагается использовать еще большее значение R_Q . Этот вопрос, по-видимому, требует дальнейших исследований. Тем не менее, учитывая то обстоятельство, что возможные вариации в значении параметра R_Q не сказываются на значении параметра асимметрии, а он у нас близок экспериментальному значению, можно заключить, что рассчитанная в предыдущем

разделе картина орбитального упорядочения основных состояний Ti^{3+} , не противоречит имеющимся данным по ядерному квадрупольному резонансу на ядрах титана.

4. Заключение

Итак в настоящей работе на основе современной теории кристаллического поля с некоторыми усовершенствованиями в методике учета эффектов перекрытия типа плотность–плотность рассчитаны энергетическая схема уровней и волновые функции ионов Ti^{3+} ($3d^1$) в $LaTiO_3$. Построена картина распределения электронных плотностей $3d$ -электрона в основных состояниях ионов титана. Рассчитанные параметры асимметрии градиентов электрических полей на ядрах титана согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Muller, G. Andre, F. Bouree. Phys. Rev. B **68**, 060 401 (2003).
- [2] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973).
- [3] E. Clementi, A.D. McLean. Phys. Rev. **133**, A419 (1964).
- [4] E. Clementi, C. Roetti. At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
- [5] B.Z. Malkin. Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions. Elsevier Science. Amsterdam (1987). P. 13.
- [6] D. Garcia, M. Faucher. Phys. Rev. B **30**, 1703 (1984).
- [7] M. Faucher, D. Garcia. Phys. Rev. B **26**, 5451 (1982).
- [8] M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, G. Ghiringhelli, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, C. Schuöbler-Langeheine, S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, V.I. Anisimov, C. de Nadai, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, T. Mizokawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng. Phys. Rev. Lett. **94**, 056 401 (2005).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1989).
- [10] T. Kiyama, M. Itoh. Phys. Rev. Lett. **91**, 167 202-1 (2003).
- [11] R.P. Gupta, S.K. Sen. Phys. Rev. A **8**, 1169 (1973).
- [12] М.В. Еремин. Оптика и спектроскопия **68**, 860 (1990).
- [13] H.H. Rinneberg, D.A. Shirley. Phys. Rev. B **13**, 2138 (1976).