

## ЗАВИСИМОСТЬ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ОТ УГЛА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СТРУКТУРНОМ РЯДУ: КУБИЧЕСКИЙ ПЕРОВСКИТ — РОМБИЧЕСКИЕ ОРТОФЕРРИТЫ — РОМБОЭДРИЧЕСКИЙ ГЕМАТИТ

И. С. Любутин\*, Т. В. Дмитриева, А. С. Степин

Институт кристаллографии Российской академии наук  
117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 1998 г.

С помощью мессбауэровской спектроскопии исследованы сверхтонкие магнитные поля на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  ионов олова, введенных как изоморфная примесь в решетку редкоземельных ортоферритов  $\text{RFeO}_3$ . Обнаруженное сильное уменьшение поля  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  (4.2 К) при изменении R от La к Lu коррелирует с уменьшением точки Нееля и указывает на ослабление обменных взаимодействий в этом ряду. Кристаллохимический анализ структурного ряда с общей формулой  $\text{ABO}_3$  показал, что идеальная структура кубического перовскита может быть преобразована в структуру ромбоэдрического гематита — корунда простым поворотом октаэдров  $[\text{BO}_6]$ , если неизменны межионные расстояния В-О. Ромбические искажения связаны с уменьшением угла связи В-О-В от  $\theta = 180^\circ$  в перовските до  $\sim 132^\circ$  в гематите. Редкоземельные ортоферриты  $\text{RFeO}_3$  описываются тем же механизмом структурных превращений, и серия  $\text{LaFeO}_3$  —  $\text{LuFeO}_3$  занимает промежуточное положение ( $157^\circ > \theta > 142^\circ$ ) между названными выше крайними членами ряда. Уменьшение угла связи приводит к ослаблению обменного взаимодействия Fe-O-Fe, что проявляется в уменьшении температуры Нееля и величины сверхтонкого магнитного поля на ядре. Анализ теоретических моделей показал, что при надлежащем выборе параметров обмена и переноса угловая зависимость параметров обменного взаимодействия достаточно хорошо описывается теорией Москвина в довольно широком интервале углов  $\theta$ . Оценены вклады в поле  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  и  $H_{hf}^{\text{Fe}}$  от  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей соседних парамагнитных ионов в ортоферритах и ортохромитах.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ортоферриты  $\text{RFeO}_3$  (R — редкоземельный элемент) имеют кристаллическую структуру искаженного перовскита [1]. Все ионы  $\text{Fe}^{3+}$  кристаллографически эквивалентны и находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Каждый ион железа окружен шестью ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , причем угол химической связи Fe-O-Fe близок к  $180^\circ$  [2]. Это приводит к сильному отрицательному косвенному обменному взаимодействию  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ , в результате которого образуются две магнитных подрешетки, моменты которых почти антипараллельны. Небольшой угол между моментами подрешеток приводит к слабому ферромагнитному моменту [3, 4]. Редкоземельные элементы магнитно упорядочиваются только при очень низких температурах и при  $T_1 > 10$  К не влияют на основные магнитные свойства ортоферритов.

В ряду  $\text{RFeO}_3$  от R = La к R = Lu обнаружено необычное поведение температуры Нееля  $T_N$  [5]: значение  $T_N$  уменьшается почти на 120 К, несмотря на то что размеры элементарной ячейки при этом уменьшаются, а следовательно, должна уменьшаться

\*E-mail: root@magnet.crystal.msk.su

и длина обменной связи Fe-O-Fe. Обычно это приводит к усилению обменного взаимодействия и, соответственно, к возрастанию  $T_N$ . Заметим, например, что в ряду редкоземельных ферритов со структурой граната  $R_3Fe_5O_{12}$  величина  $T_N$  не зависит от номера редкоземельного элемента и почти постоянна для всех редкоземельных элементов [6–8]. Эффект ослабления обменных взаимодействий с изменением R от La к Lu был обнаружен также при исследовании методом мессбауэровской спектроскопии ряда редкоземельных ортоферритов  $RFeO_3$ , допированных изотопом олова  $^{119}Sn$  [9].

В настоящей работе проведен кристаллохимический анализ структурного ряда  $ABO_3$ , включающего кубический перовскит, ромбические ортоферриты и ромбоэдрический гематит (корунд). Показано, что структурные превращения в этом ряду могут быть описаны единым механизмом и при неизменных межионных расстояниях В-О определяются исключительно изменением угла  $\theta$  химической связи В-О-В. Методом мессбауэровской спектроскопии при  $T = 4.2$  К измерены значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ионов олова  $Sn^{4+}$  ( $H_{hf}^{Sn}$ ), введенных в качестве измерительных зондов в подрешетку ионов железа ортоферритов  $RFeO_3$ . На основе найденных закономерностей объясняется необычное поведение магнитных свойств редкоземельных ортоферритов. Анализируются теоретические модели, описывающие угловую зависимость обменного взаимодействия в ортоферритах  $RFeO_3$  и ортохромитах  $RCrO_3$ . На основе экспериментальных данных сделана попытка применить теорию к более широкому диапазону углов  $\theta$ .

## 2. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО РЯДА: КУБИЧЕСКИЙ ПЕРОВСКИТ — РОМБИЧЕСКИЕ ОРТОФЕРРИТЫ — РОМБОЭДРИЧЕСКИЙ ГЕМАТИТ (КОРУНД)

Ромбические ортоферриты  $RFeO_3$  (пространственная группа  $Pbnm$  [1]) обычно относят к перовскитоподобным структурам, которые получаются из-за всевозможных искажений кубической решетки перовскита  $CaTiO_3$  (пространственная группа  $Pm3m$  [10]) при замене катионов Ca на R и Ti на Fe. Такие искажения могут менять симметрию кристалла. Переход от кубической структуры перовскита к ромбической структуре в редкоземельных ортоферритах установлен экспериментально [10, 11]. К этому типу структуры относятся также соединения  $RM O_3$  с  $M = Cr, Sc, V, Ga, Al$  [12–16]. Интересно отметить, что возникающая при ромбических искажениях деформация почти не затрагивает кислородный октаэдр вокруг ионов железа, тогда как координационный полиэдр катионов  $R^{3+}$  искажен существенно. Величина средних межатомных расстояний Fe-O и O-O практически постоянна для всего редкоземельного ряда  $RFeO_3$  и составляет соответственно 2.011 и 2.844 Å [10]. С изменением R меняется лишь взаимное расположение кислородных октаэдров, что приводит к изменению угла валентной связи Fe-O-Fe. Отклонение от кубической симметрии растет по мере уменьшения ионного радиуса  $R^{3+}$ , оно минимально в  $LaFeO_3$  и максимально в  $LuFeO_3$ .

На основании имеющихся кристаллохимических данных можно предположить, что существует единый механизм структурных изменений в ряду: кубический перовскит — ромбические ортоферриты — ромбоэдрический гематит-корунд (общая формула  $ABO_3$ ). Здесь мы покажем чисто геометрически, что существует аналогия в структурных моделях кубического перовскита и ромбоэдрического гематита (корунда) и одна фаза может быть преобразована в другую лишь путем определенного поворота октаэдров  $[BO_6]$  друг

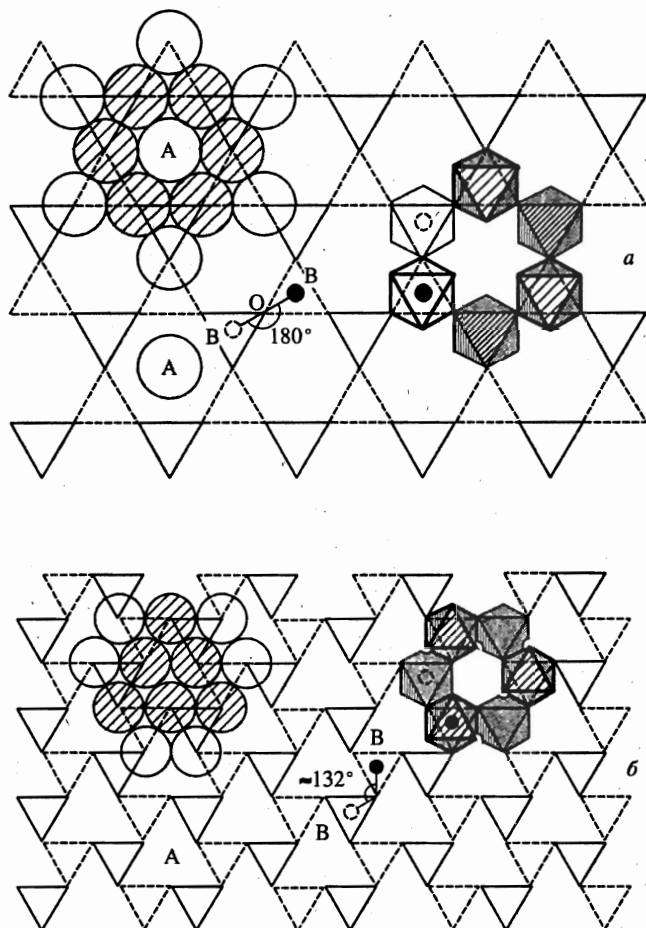


Рис. 1. Плоские сетки плотнейшей кислородной упаковки в кубической структуре перовскита (а) и в ромбоэдрической структуре гематита-корунда (б). Показаны структурные схемы конечных фаз, построенные из идеальных октаэдров  $[BO_6]$ . Октаэдры показывают мотив структуры и располагаются выше и ниже слоя сетки (см. текст)

относительно друга. При таких поворотах наиболее существенные искажения происходят в плоскостях  $\{111\}$  для кубической модели и в базисной плоскости для гексагональной (ромбоэдрической) модели. На рис. 1 изображены структурные схемы конечных фаз рассматриваемого ряда — перовскитовая (рис. 1а) и гематитовая (рис. 1б), построенные для идеальных октаэдров  $[BO_6]$ . Атомы А, показанные лишь в одном месте, занимают все пустоты. На рис. 1а и б выделены мотивы структуры, образованные верхними гранями октаэдров  $[BO_6]$  нижнего слоя и нижними гранями октаэдров  $[BO_6]$  верхнего слоя. Каждый из двух «этажей» октаэдрического слоя представлен тремя изолированными октаэдрами, а оба «этажа» образуют шестичленное кольцо бесконечного слоя октаэдров. Шары, изображенные на рис. 1а и б (слева), иллюстрируют характер плотнейшей упаковки крупных ионов А в плоских сетках.

Известно, что идеальный перовскит  $ABO_3$  можно представить как плотнейшую упа-

ковку атомов О и А (в идеальном случае  $O = A$ ) с общей формулой  $BO_4$ . В случае  $O = A$ , изображенном на рис. 1а слева, образуется плотнейшая упаковка с коэффициентом заполнения 0.7405 (коэффициент заполнения или упаковки):  $q = [\sum (V_{at})_i] / \Omega$ , где  $(V_{at})_i = (4/3)\pi r_i^3$  — объем одного атома,  $\Omega$  — объем ячейки. Для плотнейшей упаковки  $q = 74.05\%$ . Атомы В занимают 1/4 октаэдрических пустот (рис. 1а, справа), остальные окта- и тетраэдрические пустоты остаются незаполненными. Октаэдры  $[BO_6]$ , имея общие вершины, образуют простейший октаэдрический каркас, в пустотах которого расположены атомы А.

На рис. 1б изображена структура другого конечного члена ряда — ромбоэдрического гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (корунда  $Al_2O_3$ ). Здесь реализуется обычная плотнейшая упаковка атомов кислорода, в которой 1/3 октаэдрических пустот заполнена атомами железа. Для заполнения оставшихся октаэдрических пустот атомами А (в данном случае атомами железа, так как для гематита  $A = B = Fe$ ) возможны два варианта. В первом заселена та треть октаэдрических пустот, которые образуют общие грани с  $[FeO_6]$ , второй вариант энантиморфен (зеркальное отражение) первому.

Переход перовскита в гематит и возникающие при этом искажения можно представить, сравнивая рис. 1а и б. Перовскитовый кубический каркас можно рассматривать как результат процесса симметризации каркаса октаэдров  $[BO_6]$  при плотнейшей кислородной упаковке ромбоэдрического гематита. Поскольку ромбические искажения элементарных ячеек перовскитоподобных структур считаются незначительными и расстояния В-О практически не меняются, то, на первый взгляд, кажется, что и изменения угла  $\theta$  связи В-О-В малы. Однако элементарный геометрический анализ (см. рис. 1а и б) показывает, что это не так. Угол  $\theta$  для идеального перовскита (т. е. при соотношении ионных радиусов  $r_A/r_O = 1$ ) равен  $180^\circ$ . Для другого конечного члена ряда — гематита — в идеальном случае плотнейшей упаковки, т. е. при  $r_A/r_O = 0.414$  и  $r_B/r_A = 1$ , этот угол составляет  $2 \arcsin \sqrt{5/6} = 131^\circ 41'$ . Эта оценка совпадает с экспериментальным значением угла  $\theta$  в гематите  $\approx 132^\circ$  [17]. Отметим, что переход из структуры типа гематита-корунда в структуру перовскита наблюдался экспериментально в  $InGaO_3$  под воздействием высокого давления [18].

Согласно предложенному механизму, для промежуточных членов ряда — редкоземельных ортоферритов — значение угла  $\theta$  должно находиться где-то между  $180^\circ$  и  $132^\circ$  (см. рис. 2). К сожалению, геометрический анализ не дает возможности установить закон изменения угла  $\theta$  в зависимости от величины ионного радиуса  $r_A$ . Однако в предположении линейной зависимости  $\theta = f(r_A/r_O)$  легко сделать приближенную оценку интервалов изменения углов  $\theta$  в редкоземельных ортоферритах (см. рис. 2). Мы нашли, что от ортоферрита лантана ( $r_{La}/r_O \approx 0.765$ ) до ортоферрита лютеция ( $r_{Lu}/r_O \approx 0.588$ ) угол  $\theta$  меняется от  $\sim 158^\circ$  до  $\sim 140^\circ$ . Эта оценка для конечных членов ряда хорошо согласуется с экспериментальным значением углов [10].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Была приготовлена серия поликристаллических образцов редкоземельных ортоферритов  $(R_{1-z}Ca_z)[Fe_{1-z}Sn_z]O_3$  для  $R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu$  и  $Y$ , в которых ионы железа  $Fe^{3+}$  частично ( $z = 0.05$ ) замещались ионами олова  $Sn^{4+}$ . При этом для сохранения нейтральности молекулы ионы редкой земли  $R^{3+}$  замещались на двухвалентный  $Ca^{2+}$ . Для повышения точности мессбауэровских исследований олово

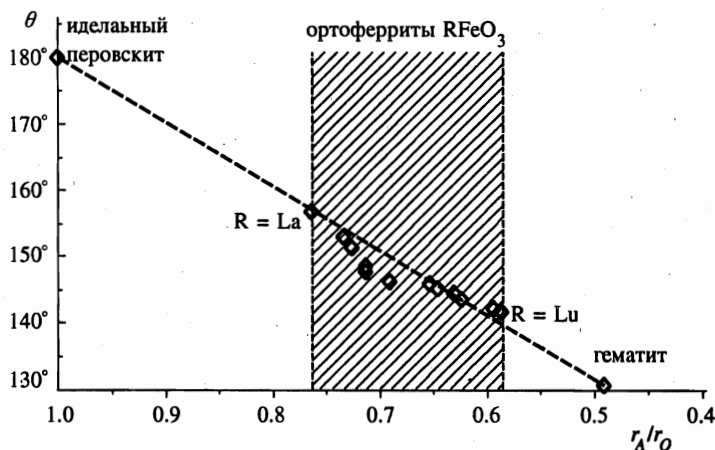


Рис. 2. Зависимость угла валентной связи В-О-В в структурном ряду  $ABO_3$  от отношения ионных радиусов  $r_A/r_O$ . Точки — экспериментальные значения. Штрихом проведена прямая линия между конечными членами ряда — перовскитом и гематитом. Заштрихована промежуточная область, относящаяся к серии редкоземельных ортоферритов  $RFeO_3$ . Значения ионных радиусов взяты по Белову—Бокио

было обогащено изотопом  $^{119}\text{Sn}$  до 95%. Рентгеновский анализ показал, что все образцы являются однофазными, имеют искаженную структуру типа перовскита (пространственная группа  $Pbnm$ ) и изоструктурны ортоферриту  $GdFeO_3$  [1].

Мессбауэровские спектры поглощения ядер  $^{119}\text{Sn}$  регистрировались на установке электродинамического типа в режиме постоянных ускорений. Источник гамма-квантов  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$  находился при комнатной температуре. Измерения проводились в диапазоне температур от 4.2 К до точки Нееля. Было проведено также несколько контрольных измерений мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$ .

При низких температурах в мессбауэровских спектрах  $^{119}\text{Sn}$  наблюдается магнитное сверхтонкое расщепление из-за зеемановского взаимодействия ядер олова с эффективным магнитным полем  $H_{hf}^{\text{Sn}}$ . Это поле возникает вследствие переноса спиновой плотности от парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на диамагнитный ион  $\text{Sn}^{4+}$  [19–22]. Перенос осуществляется по цепочке Fe-O-Sn с участием промежуточного иона кислорода. По своей физической природе такое взаимодействие аналогично косвенному обменному взаимодействию Fe-O-Fe, и поле  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  называют сверхтонким магнитным полем сверхпереноса [23–25] (supertransferred hyperfine magnetic field) или полем косвенного сверхтонкого взаимодействия  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  [26].

Расчет параметров сверхтонкого взаимодействия показал, что для всех составов квадрупольные сдвиги в пределах ошибки отсутствуют. Изомерные химические сдвиги относительно источника равны нулю (при одинаковых температурах источника и поглотителя). Специальное исследование температурных сдвигов не проводилось. Величина магнитного поля  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  на ядре иона олова в решетке  $RFeO_3$  сильно зависит от редкоземельного элемента. При  $T = 4.2$  К она имеет максимальное значение  $257 \pm 1$  кЭ для  $R = \text{La}$  и убывает до  $161 \pm 1$  кЭ при  $R = \text{Lu}$ . Мессбауэровские спектры остаются хорошо разрешенными во всей области температур вплоть до точки Нееля  $T_N$ . Значение  $T_N$  определялось по обращению в нуль магнитного поля на ядре олова. На рис. 3 показано

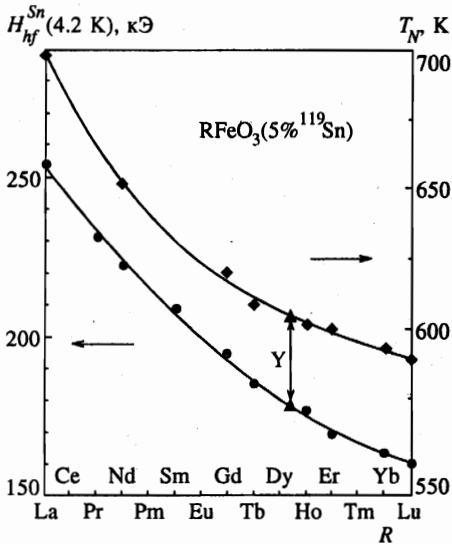


Рис. 3. Изменение температуры Нееля  $T_N$  и сверхтонкого магнитного поля на ядрах олова  $H_{hf}^{Sn}$  при  $T = 4.2$  К от номера редкоземельного элемента в ортоферритах  $(R_{0.95}Ca_{0.05})[Fe_{0.95}Sn_{0.05}]O_3$

изменение  $T_N$  и поля  $H_{hf}^{Sn}$  в ряду от  $LaFeO_3$  к  $LuFeO_3$ . Явная аналогия этих зависимостей подтверждает непосредственную связь обменного взаимодействия с эффектом переноса спиновой плотности от магнитного атома к диамагнитному и указывает на корреляцию величин  $T_N$  и  $H_{hf}^{Sn}$  с углом обменной связи Fe-O-Fe(Sn).

#### 4. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ $H_{hf}$ И $T_N$ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ

Попытка получить аналитическое выражение для угловой зависимости поля сверхпереноса  $H_{hf}$  в кристаллах с различной структурой предпринималась несколькими авторами. Завадский с сотр. [25, 27] одним из первых получил эту зависимость для структуры шпинели и ортоферрита на основе метода молекулярных орбит с учетом только связывающих орбиталей. Предполагается, что в чистом (недопированном диамагнитными ионами) кристалле поле  $H_{hf}$  возникает в результате переноса спиновой плотности к центральному иону  $Fe^{3+}(\uparrow)$  от окружающих ионов  $Fe^{3+}(\downarrow)$ . Это происходит по следующему механизму:  $2p$ -орбитали кислорода поляризуются в результате переноса заряда в незанятые  $3d$ -орбитали ионов  $Fe^{3+}(\downarrow)$  и перекрытия с занятыми  $3d$ -орбиталями этих ионов (рис. 4). Это, в свою очередь, приводит к переносу  $2p$ -электронов в пустую  $4s$ -оболочку иона  $Fe^{3+}(\uparrow)$  и перекрытию поляризованных  $2p$ -орбит с внутренними  $s$ -оболочками остова этого иона. Получено следующее выражение для  $H_{hf}^{Fe}$  на центральном ионе железа [27]:

$$H_{hf}^{Fe} = 525N^4k \left[ - \sum_{n=1}^3 S_{ns} \varphi_{ns}(0) + a_4 \varphi_{4s}(0) \right]^2 \{ (A_\sigma^2 - A_\pi^2) \cos^2 \theta + A_\pi^2 \}. \quad (1)$$

Здесь  $S_{ns}$  — параметры перекрытия орбиталей кислорода с внутренними  $s$ -оболочками железа для пары  $O^{2-}-Fe^{3+}(\uparrow)$ ,  $a_4$  — интеграл переноса  $2p$ -электрона кислорода во внешнюю  $4s$ -оболочку железа,  $\varphi_{ns}(0)$  — волновые функции иона  $Fe^{3+}$ ,  $A_\sigma^2$  и  $A_\pi^2$  — параметры

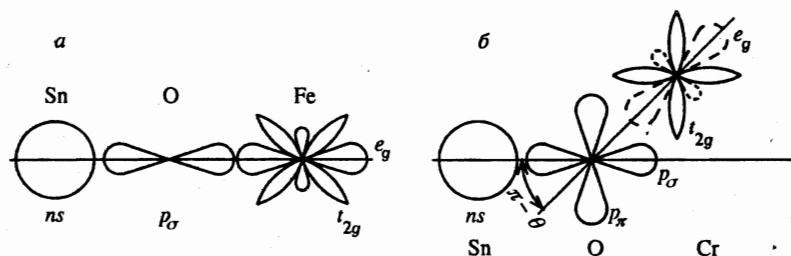


Рис. 4. Схема перекрытия атомных орбиталей диамагнитного катиона, аниона и парамагнитного катиона: *a* соответствует углу связи  $\theta = 180^\circ$ , поэтому преобладает взаимодействие через  $e_g$ - $p_\sigma$ -орбитали; *b* — углу связи  $\theta < 180^\circ$ ; наряду с  $\sigma$ -связями  $\pi$ -связи также участвуют в обменном взаимодействии. Штрихом показана незаполненная  $e_g$ -орбиталь иона  $\text{Cr}^{3+}$

ковалентности связи Fe-O, характеризующие число неспаренных спинов (долю неспаренной спиновой плотности) в  $2p$ -оболочке  $\text{O}^{2-}$ , образовавшихся вследствие переноса  $2p$ -электронов  $\text{O}^{2-}$  в пустую  $3d$ -орбиталь иона  $\text{Fe}^{3+}(\downarrow)$  ( $A_{\sigma,\pi} = (B_{\sigma,\pi} + S_{\sigma,\pi})$ , где  $B_{\sigma,\pi}$  и  $S_{\sigma,\pi}$  — параметры соответственно переноса и перекрытия  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Fe}^{3+}(\downarrow)$ ),  $k$  — число ионов железа, окружающих центральный катион,  $N$  — нормировочная константа. Таким образом, сомножитель в фигурных скобках характеризует перенос  $2p$ -электронов лиганда в пустые  $3d$ -оболочки окружающих ионов, а сомножитель в квадратных скобках — перенос неспаренной спиновой плотности во внешнюю  $s$ -оболочку центрального иона и перекрытие неспаренных  $2p$ -электронов с внутренними  $ns$ -электронами центрального катиона.

Описанный выше механизм взаимодействия между двумя парамагнитными ионами Fe-O-Fe может быть применен и к взаимодействию между парамагнитным и диамагнитным ионами Fe-O-Sn (рис. 4а). Распространяя формулу (1) на случай примесного иона олова с внешней  $5s$ -оболочкой в матрице ортоферрита, по аналогии с [27] можно записать:

$$H_{hf}^{\text{Sn}} = 525N^4k \left[ - \sum_{n=1}^4 S_{ns} \varphi_{ns}(0) + a_5 \varphi_{5s}(0) \right]^2 \{ (A_\sigma^2 - A_\pi^2) \cos^2 \theta + A_\pi^2 \}. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_{ns}(0)$  — волновые  $s$ -функции иона олова,  $S_{ns}$  и  $a_5$  — параметры соответственно перекрытия и переноса для пары  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Sn}^{4+}$ . Параметры ковалентности  $A_\sigma^2$  и  $A_\pi^2$ , вообще говоря, зависят от межионного расстояния  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ . Однако в ортоферритах  $\text{RFeO}_3$  это расстояние практически не меняется при изменении R от La к Lu. Это следует из структурных данных [10] и подтверждается также постоянством изомерного сдвига в этом ряду, как это установлено мессбауэровскими исследованиями на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [27]. Можно также предположить, что расстояния  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  не меняются при малых замещениях железа оловом (это подтверждается нашими данными по изомерным сдвигам для ядер  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$ ). Поэтому будем считать, что  $A_\sigma^2$  и  $A_\pi^2$  постоянны и совпадают с соответствующими значениями для чистых ортоферритов.

К сожалению, трудность теоретических оценок параметров взаимодействия  $\text{O}^{2-}$ - $\text{Sn}^{4+}$  не дает возможности сколько-нибудь точно рассчитать абсолютные значения поля  $H_{hf}^{\text{Sn}}$ . Однако на основе экспериментальных данных можно попытаться оценить отношение параметров  $A_\sigma^2$  и  $A_\pi^2$ . Поскольку первый сомножитель в формуле (2) можно считать постоянной величиной при неизменных расстояниях Sn-O, формулу (2) можно

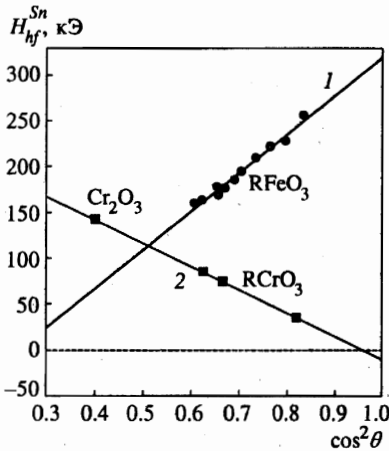


Рис. 5

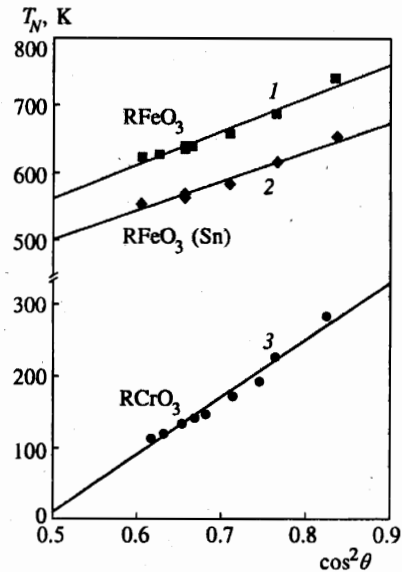


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $H_{hf}^{Sn} = f(\cos^2 \theta)$  для ортоферритов (данные настоящих исследований) и ортохромитов (значения полей взяты из [33]). Показано также значение поля для  $Cr_2O_3$  из [30]

Рис. 6. Зависимость  $T_N = f(\cos^2 \theta)$  для ортоферритов и ортохромитов. Кривая 1 — значения  $T_N$  для чистых ортоферритов, взяты из [5]. Кривая 2 — наши данные для ортоферритов, допированных оловом. Кривая 3 — значения  $T_N$  для ортохромитов, взяты из [13]

представить в виде

$$H_{hf}^{Sn} = K \{ (A_\sigma^2 - A_\pi^2) \cos^2 \theta + A_\pi^2 \}. \tag{3}$$

Тогда отношение  $A_\pi^2/A_\sigma^2$  можно вычислить, построив экспериментальную зависимость  $H_{hf}^{Sn} = f(\cos^2 \theta)$  (рис. 5). Если записать формулу (3) в виде

$$H_{hf}^{Sn} = a_0 + a_1 x, \quad \text{где } x = \cos^2 \theta,$$

то нетрудно видеть, что  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = a_0/(a_0 + a_1)$ . Компьютерная обработка кривой  $H_{hf}^{Sn} = f(\cos^2 \theta)$  для ортоферритов (см. рис. 5, кривая 1) дает значения коэффициентов  $a_0 = -102$  и  $a_1 = 421$ . Отсюда  $A_\pi^2/A_\sigma^2 \simeq -0.32$ .

С другой стороны, температура Нееля  $T_N$  определяется тем же набором параметров ковалентности и согласно [27]

$$T_N \sim A_\sigma^2 \{ 2A_\pi^2 + (A_\sigma^2 - 2A_\pi^2) \cos^2 \theta \}. \tag{4}$$

Поэтому из экспериментальной зависимости  $T_N = f(\cos^2 \theta)$  можно сделать независимую оценку отношения  $A_\pi^2/A_\sigma^2$ , если представить (4) в виде  $T_N = b_0 + b_1 x$ , где  $x = \cos^2 \theta$ , и  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = b_0/2(b_0 + b_1)$ .



На рис. 6 изображена зависимость  $T_N = f(\cos^2 \theta)$ , построенная нами для значений  $T_N$ , полученных из температурной зависимости полей  $H_{hf}^{Sn}$  для наших образцов ортоферритов, допированных оловом (кривая 2). Для сравнения приведена та же зависимость для чистых редкоземельных ортоферритов по данным [5] (кривая 1). Обработка этих кривых дает:  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = 0.19 \pm 0.01$  для чистых ортоферритов, что совпадает со значением, полученным в [27], и  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = 0.20 \pm 0.01$  для допированных образцов. Таким образом, в пределах ошибки эксперимента значения  $A_\pi^2/A_\sigma^2$  для чистых и допированных образцов совпадают. Это подтверждает предположение о том, что значения  $A_\sigma^2$  и  $A_\pi^2$  при малом допировании остаются постоянными, хотя значения  $T_N$  при этом заметно меняются.

Значения  $A_\pi^2/A_\sigma^2$  для чистых ортоферритов, полученные разными авторами из экспериментальных данных, различаются в несколько раз и меняются от  $A_\pi^2/A_\sigma^2 \approx 0.16$  [28] до  $A_\pi^2/A_\sigma^2 \approx 0.38$  [29]. Таким образом, полученный нами результат из данных по  $T_N$  хорошо укладывается в рамки литературных данных. Однако величина  $A_\pi^2/A_\sigma^2 \approx -0.32$ , найденная нами из данных по полям на олове  $H_{hf}^{Sn}$ , имеет отрицательный знак, что противоречит действительности, так как  $A_\sigma^2 > 0$ ,  $A_\pi^2 > 0$ . Кроме того, поле  $H_{hf}^{Sn}$  в ортоферритах должно быть положительным во всей области рассматриваемых углов  $\theta$ , поскольку  $A_\sigma^2 > A_\pi^2$ . Вместе с тем при описании экспериментальной зависимости поля формулой (3) получаем  $H_{hf}^{Sn} = -102$  кЭ при  $\theta = 90^\circ$ .

Причину такого несоответствия объяснили Москвин с сотр. [26]. Ими показано, что учет только связывающих  $p$ -орбит кислорода, как это сделано в работе [27], может привести к неточному результату. В общем случае, кроме  $2p$ -орбиталей, необходимо учитывать вклады от  $2s$ -орбит кислорода. При этом вклад только  $2s$ -электронов в поле  $H_{hf}^{Sn}$  не зависит от угла обменной связи  $\theta$ , вклад от  $2p$ -электронов остается пропорциональным  $\cos^2 \theta$  для  $\sigma$ -связи и  $\sin^2 \theta$  для  $\pi$ -связи. Однако появляются перекрестные  $sp$ -члены, которые дают вклад, пропорциональный  $\cos \theta$ , только в  $\sigma$ -связь. Тогда угловая зависимость поля  $H_{hf}^{Sn}$  более точно описывается выражением [26]

$$H_{hf}^{Sn} = \alpha + \beta \cos \theta + \gamma \cos^2 \theta. \quad (5)$$

Знак поля здесь должен быть положительным во всем диапазоне углов  $\theta$ , так как вклады в  $H_{hf}^{Sn}$  от  $s$ - $d$ -обмена и от перекрестных  $sp$ -членов положительны и возрастают при  $\theta \rightarrow 180^\circ$ . Однако, результирующее поле  $H_{hf}^{Sn}$  должно проходить через минимум в интервале углов  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  при  $\cos \theta = -\beta/2\gamma$ .

Полученная нами экспериментально зависимость  $H_{hf}^{Sn} = f(\cos \theta)$  для ортоферритов изображена на рис. 7, и там же построены расчетные кривые по формуле (5). Опытные данные по ортоферритам в диапазоне углов  $140^\circ < \theta < 160^\circ$  очень хорошо аппроксимируются теоретической кривой 1 со следующими параметрами:

$$\alpha = +949 \text{ кЭ}, \quad \beta = +2487 \text{ кЭ}, \quad \gamma = +1889 \text{ кЭ}.$$

Эта кривая проходит через минимум при  $\cos \theta = -0.658$  ( $\theta \approx 132^\circ$ ). Значение поля в точке минимума  $H_{hf}^{Sn} \approx +130$  кЭ, т. е. во всем интервале углов поле  $H_{hf}^{Sn}$  положительно. Кривая с параметрами  $\alpha = +8$  кЭ,  $\beta = +241.5$  кЭ,  $\gamma = +551$  кЭ, полученная в работе [26], хуже аппроксимирует экспериментальные значения. Наш анализ показал, что на такой кривой также должен наблюдаться минимум при  $\cos \theta = -0.2191$ , сдвинутый в сторону меньших углов. Однако в точке минимума поле  $H_{hf}^{Sn}$  становится отрицательным:  $H_{hf}^{Sn} = -18.45$  кЭ. Это противоречит условию  $H_{hf}^{Sn} > 0$  и, по-видимому, говорит о недостаточно точной подгонке экспериментальных данных в работе [26].

5. РАСШИРЕНИЕ ДИАПАЗОНА УГЛОВ ДО  $\theta = 132^\circ$  И  $\theta = 180^\circ$ 

Интервал углов  $\theta$ , соответствующий ряду редкоземельных ортоферритов, можно расширить, привлекая данные по ромбическому гематиту  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Как было показано в разд. 2, характер структурных искажений в гематите и ортоферритах идентичен и расстояния Fe-O практически одинаковы (соответственно 1.98 и 2.01 Å), поэтому параметры переноса и перекрытия можно считать близкими. Для теоретического анализа мы использовали значение поля  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  для гематита, полученное в работе Фабричного [30]. Оказалось, что экспериментальная точка для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с поразительной точностью попадает в минимум параболы, описывающей зависимость  $H_{hf}^{\text{Sn}} = f(\cos\theta)$  по формуле (5) для ортоферритов при указанных выше параметрах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (рис. 7, кривая 1). Таким образом, теория Москвина с сотр. [26], вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные в широком интервале углов  $\theta$  при правильном выборе параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Можно сделать попытку расширить диапазон углов до  $\theta \rightarrow 180^\circ$ , привлекая данные о полях  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  в соединении  $\text{MnO} : ^{119}\text{Sn}$  [31]. Антиферромагнетик  $\text{MnO}$  имеет гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl, в которой углы Mn-O-Mn равны  $180^\circ$ . В допированном образце магнитные моменты 12-ти ближайших к иону  $\text{Sn}^{4+}$  катионов  $\text{Mn}^{2+}$  (имеющих 90-градусные Mn-O-Sn-связи) полностью скомпенсированы. Поэтому суммарный вклад в поле  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  от прямых Mn-Sn, косвенных 90-градусных Mn-O-Sn и дипольных взаимодействий здесь равен нулю. Поле  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  создается шестью ионами  $\text{Mn}^{2+}$  с одинаково направленными спинами через 180-градусные обменные взаимодействия Mn-O-Sn. Однако, несмотря на то, что электронная оболочка  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5 - t_{2g}^3 e_g^2$ ) такая же, как и у иона  $\text{Fe}^{3+}$ , и угол  $\theta = 180^\circ$  наиболее благоприятен для переноса спиновой плотности по  $e_g$ - $p_\sigma$ -связям, поле  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  в  $\text{MnO}$  оказывается равным 230 кЭ [31] и не превышает его значения в  $\text{LaFeO}_3$ . Очевидно это связано с увеличением межионных расстояний в окиси марганца (Mn-O = 2.222 Å) по сравнению с ортоферритами (Fe-O = 2.010 Å), которое коррелирует с увеличением радиуса парамагнитного иона [ $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.80$  Å,  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.64$  Å]. Степень ковалентности связи и обменные вза-

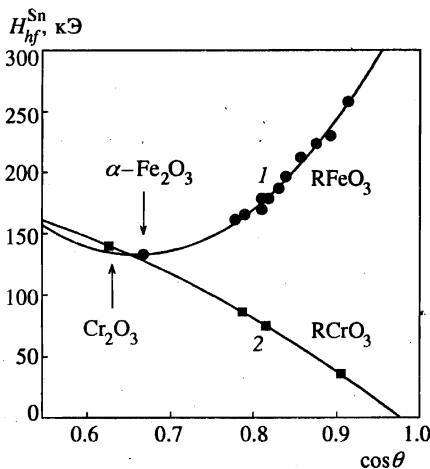


Рис. 7. Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) зависимости поля  $H_{hf}^{\text{Sn}}$  (при  $T = 4.2$  К) от косинуса угла обменной связи. Расчетные кривые: 1 — наши данные для ортоферритов, включая гематит, 2 — наш расчет для ортохромитов, включая  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

имодействия ослабляются при увеличении расстояния катион-анион, что ослабляет и перенос спиновой плотности на диамагнитный катион. Значение поля  $H_{hf}^{Sn}$ , экстраполированное к  $\theta = 180^\circ$  согласно данным по ортоферритам (рис. 5), должно быть равно  $\sim 350$  кЭ, что примерно на 30% превышает его значение в MnO. Это указывает на то, что увеличение примерно на 10% расстояния катион-анион уменьшает на  $\sim 30\%$  эффекты ковалентности, ответственные за индуцирование поля  $H_{hf}^{Sn}$ . Эти оценки хорошо согласуются с аналогичными оценками, сделанными для структуры шпинели [32] и свидетельствуют о применимости описанных выше теоретических представлений к широкому диапазону углов.

## 6. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ $H_{hf}$ И $T_N$ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОХРОМИТАХ

Аналогичный анализ угловой зависимости поля  $H_{hf}^{Sn}$  можно провести для редкоземельных ортохромитов  $RCrO_3$  с привлечением экспериментальных данных работы [33]. При изменении R от La к Lu в ортохромитах происходят ромбические искажения, аналогичные ортоферритам, с изменением угла валентной связи Cr-O-Cr. Поскольку ион  $Cr^{3+}$  в состоянии  $3d^3$  имеет незаполненные  $e_g$ -орбитали, в ортохромитах основную роль в обменном взаимодействии Cr-O-Cr(Sn) играют  $\pi$ -связи (см. рис. 4б). Так как  $A_\pi^2 > A_\sigma^2$ , ожидается, что поле  $H_{hf}^{Sn}$  должно принимать максимальное значение при  $\theta = 90^\circ$  и убывать с ростом  $\theta$ . Перенос  $2p$ -электронов кислорода в незаполненные  $e_g$ -орбитали хрома может осуществляться для обоих направлений спина ( $\downarrow$ ) и ( $\uparrow$ ), поэтому величина  $A_\sigma^2$  здесь представляет собой разность  $(A_\sigma \downarrow)^2 - (A_\sigma \uparrow)^2$  [33]. Однако перенос  $p$ -электронов со спином ( $\uparrow$ ) преобладает вследствие их внутриатомной поляризации «хундовским» взаимодействием с  $t_{2g}$ -электронами иона  $Cr^{3+}$ , имеющими спин ( $\uparrow$ ). Это приводит к отрицательной (относительно направления магнитного момента иона  $Cr^{3+}$ ) спиновой плотности на  $2p_\sigma$ -орбитали кислорода. Поэтому результирующее значение  $A_\sigma^2$  должно быть отрицательным, и при углах близких к  $180^\circ$ , где основную роль играет  $\sigma$ -связь, следует ожидать смены знака поля  $H_{hf}^{Sn}$ .

На рис. 7, кроме экспериментальных данных для редкоземельных ортохромитов, приведено также значение поля  $H_{hf}^{Sn}$  для окисла хрома  $Cr_2O_3$ , полученное в работе [30]. Так же как и  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , окисел  $Cr_2O_3$  обладает кристаллической структурой корунда-гематита и, согласно нашей идеологии, может рассматриваться как конечный член ряда  $RCrO_3$ - $Cr_2O_3$ . Компьютерная обработка показывает, что все экспериментальные данные удовлетворительно описываются формулой (5) (см. рис. 7, кривая 2) со значениями параметров:

$$\alpha = +250 \text{ кЭ}, \quad \beta = -17 \text{ кЭ}, \quad \gamma = -244 \text{ кЭ}.$$

Таким образом, в ортохромитах вклад, пропорциональный  $\cos \theta$ , пренебрежимо мал, так как здесь главную роль играют  $\pi$ -связи. Поэтому экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с прямой  $H_{hf}^{Sn} = a_0 + a_1 x$ , где  $x = \cos^2 \theta$  (рис. 5, кривая 2). Из этой зависимости мы получили  $a_0 = 240 \pm 4$  кЭ,  $a_1 = -254 \pm 4$  кЭ; отсюда для хромитов  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = -22 \pm 10$ . Поскольку величина  $A_\pi^2$  положительна, величина  $A_\sigma^2 = (A_\sigma \downarrow)^2 - (A_\sigma \uparrow)^2$ , как и следовало ожидать, отрицательна. Экстраполяция к  $\theta = 180^\circ$  указывает на смену знака поля  $H_{hf}^{Sn}$  при  $\theta \sim 167^\circ$  (см. рис. 5) и дает  $H_{hf}^{Sn}(\theta = 180^\circ) = -10 \pm 4$  кЭ.

Используя полученные при обработке значения полей  $H_{hf}^{Sn}(180^\circ) = -10 \pm 4$  кЭ и  $H_{hf}^{Sn}(90^\circ) = 240 \pm 5$  кЭ, мы попытались оценить абсолютные значения  $A_\pi^2$  и  $A_\sigma^2$ . Из формулы (2) получаем:

$$H_{hf}^{Sn}(180^\circ) = 525N^4k \left[ -\sum_{n=1}^4 S_{n,s}\varphi_{n,s}(0) + a_5\varphi_{5,s}(0) \right]^2 A_\sigma^2,$$

$$H_{hf}^{Sn}(90^\circ) = 525N^4k \left[ -\sum_{n=1}^4 S_{n,s}\varphi_{n,s}(0) + a_5\varphi_{5,s}(0) \right]^2 A_\pi^2.$$

Полагая  $k = 6$  и используя значения  $a_5$ ,  $S_{n,s}$  и  $\varphi_{n,s}$ , полученные в работах [28, 34], из сравнения расчетных данных с экспериментальными мы нашли  $A_\pi^2 = +6.5 \pm 0.5\%$  и  $A_\sigma^2 = -0.3 \pm 0.1\%$ .

Имеющиеся в литературе абсолютные значения  $A_\pi^2$  и  $A_\sigma^2$  для ортохромитов, а также их отношение сильно различаются по данным разных авторов. Например, в работе [28] найдено  $A_\pi^2 = 2.7 \pm 0.6\%$ ,  $A_\sigma^2 = -2.2 \pm 0.6\%$  ( $A_\pi^2/A_\sigma^2 \approx -1$ ), а по данным [34]  $A_\pi^2 = 4\%$ ,  $A_\sigma^2 = -0.7\%$  ( $A_\pi^2/A_\sigma^2 \approx -6$ ). Для ортохромитов с примесью железа найдено  $A_\pi^2 = 9.6\%$ ,  $A_\sigma^2 = -3.8\%$  ( $A_\pi^2/A_\sigma^2 = -2.5$ ) [33]. Таким образом, найденное нами значение параметра  $A_\pi^2$  оказывается несколько завышенным, а  $A_\sigma^2$  — заниженным по сравнению с литературными данными. Возможно это связано с тем, что в формуле (2) не учитывается вклад  $s$ -электронов, а также влияние обменного  $s$ - $d$ -взаимодействия.

Мы попытались также определить отношение  $A_\pi^2/A_\sigma^2$  для ортохромитов из зависимости  $T_N = f(\cos^2 \theta)$  (см. рис. 6). По аналогии с [27] для ортохромитов можно записать  $T_N \sim A_\pi^2 \{2A_\sigma^2 + (A_\pi^2 - 2A_\sigma^2) \cos^2 \theta\}$ . Представив это выражение в виде  $T_N = b_0 + b_1x$ , где  $x = \cos^2 \theta$ , получаем  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = 2(b_0 + b_1)/b_0$ . Обработка кривой  $T_N = f(\cos^2 \theta)$ , построенной по экспериментальным данным [35] (см. рис. 6, кривая 3), дает  $A_\pi^2/A_\sigma^2 = -2.4 \pm 0.5$ . Это значение лучше согласуется с литературными данными [29, 34], чем величина, найденная из  $H_{hf}^{Sn}$ . По-видимому, это означает, что упрощенная теория [27] неточно описывает механизм индуцирования поля  $H_{hf}$ , что особенно проявляется для диамагнитных ионов, магнитное поле на ядрах которых целиком определяется ковалентными эффектами и не «экранировано» сильным полем от моментов собственной электронной оболочки (как это имеет место, например, в ионе железа).

## 7. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ В ПОЛЕ $H_{hf}^{Sn}$ ОТ $t_{2g}$ И $e_g$ -ОРБИТАЛЕЙ

Из экспериментальных данных, а также на основе наших предыдущих исследований [36] мы рассчитали значения поля  $H_{hf}^{Sn}$ , индуцированного одним ближайшим парамагнитным катионом ( $H_{red}^{Sn}$ ) и построили зависимость такого поля от угла обменной связи  $\theta$ . В грубом приближении для ортоферритов и ортохромитов эта зависимость линейна в интервале углов  $140^\circ < \theta < 160^\circ$ . Поэтому можно попытаться оценить угловое изменение парциальных вкладов в поле  $H_{red}^{Sn}$  от  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей парамагнитного катиона по следующей схеме.

Для ортоферритов  $RFeO_3(Sn)$ :

$$\Delta\theta = \theta(R = La) - \theta(R = Lu) \approx +15^\circ,$$

$$\Delta H_{red}^{Sn} = H_{red}^{Sn}(La) - H_{red}^{Sn}(Lu) = +16 \text{ кЭ.}$$

Ион  $Fe^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $t_{2g}^3 e_g^2$ . При изменении угла  $\theta$  на один градус получаем величину приращения поля  $H_{red}^{Sn}$ , создаваемого совокупностью  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей парамагнитного катиона с участием  $p_\sigma$ - и  $p_\pi$ -орбит кислорода:

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = +1.07 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (6)$$

Для ортохромитов  $RCrO_3(Sn)$  имеем

$$\Delta\theta = \theta(La) - \theta(Lu) \approx +13^\circ,$$

$$\Delta H_{red}^{Sn} = -8.33 \text{ кЭ.}$$

Ион  $Cr^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $t_{2g}^3 e_g^0$ . Поэтому угловое изменение поля, создаваемое одним парамагнитным катионом за счет  $t_{2g}$ - и  $p_\pi$ -орбиталей, равно:

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = -0.64 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (7)$$

Тогда в предположении близости межионных расстояний Fe-O и Cr-O из (6) и (7) получаем угловое изменение поля за счет  $e_g$ - и  $p_\sigma$ -орбиталей:

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = +1.71 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (8)$$

Как отмечено выше, магнитное поле сверхпереноса  $H_{hf}$  присутствует не только на ядрах диамагнитных атомов, но и на ядрах ионов железа  $H_{hf}^{Fe}$ , и в ряду редкоземельных ортоферритов и ортохромитов его величина изменяется аналогично тому, как это происходит с полем  $H_{hf}^{Sn}$ . Так, в  $RFeO_3$  абсолютное значение поля на ядрах железа  $H_{hf}^{Fe}$  убывает от  $R = La$  к  $R = Lu$  примерно на 15 кЭ (от 565.9 кЭ в  $LaFeO_3$  до 550.5 кЭ в  $LuFeO_3$  [5]), а в  $RCrO_3$ , допированных железом, оно возрастает на 9 кЭ (от 510 до 519 кЭ [33]). Такое поведение поля на ядре парамагнитного иона  $Fe^{3+}$  также объясняется изменением вклада в поле от косвенного сверхтонкого взаимодействия  $H_{hf}^{Fe}$  при уменьшении угла обменной связи Fe-O-Fe [27, 33]. Угловая зависимость поля  $H_{hf}^{Fe}$  удовлетворительно описывается выражениями (1). Оценка углового изменения парциальных вкладов от  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей в поле  $H_{hf}^{Fe}$  в том же интервале углов, что и для  $H_{hf}^{Sn}$ , дает

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = +0.33 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1} \quad \text{для } e_g\text{-орбиталей,}$$

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = -0.115 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1} \quad \text{для } t_{2g}\text{-орбиталей,}$$

$$(\Delta H_{red}^{Sn}/\Delta\theta) = +0.21 \text{ кЭ} \cdot \text{град}^{-1} \quad \text{для } (t_{2g} + e_g)\text{-орбиталей.}$$

Приведенные выше оценки могут быть полезны, например, при планировании экспериментов по исследованию обменных взаимодействий под воздействием высоких давлений.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллохимический анализ структурного ряда с общей формулой  $ABO_3$  показал, что идеальная структура кубического перовскита может быть преобразована в структуру ромбоэдрического гематита-корунда простым поворотом октаэдров  $[BO_6]$ , если неизменны межионные расстояния В-О. Ромбические искажения связаны с уменьшением угла связи В-О-В от  $\theta = 180^\circ$  в перовските до  $\sim 132^\circ$  в гематите. Редкоземельные ортоферриты  $RFeO_3$  описываются тем же механизмом структурных превращений и серия  $LaFeO_3 - LuFeO_3$  занимает промежуточное положение ( $157^\circ > \theta > 142^\circ$ ) между крайними членами ряда. Уменьшение угла связи  $\theta$  приводит к ослаблению обменного взаимодействия Fe-O-Fe, что проявляется в уменьшении температуры Нееля и величины сверхтонкого магнитного поля на ядре.

Парамагнитные ионы имеют собственный магнитный момент, который обычно индуцирует сильное поле на ядре этого иона. Поэтому тонкие эффекты переноса спиновой плотности на данный ион от соседей «экранированы» полем от собственной электронной оболочки. Для диамагнитных ионов эта трудность отсутствует. Зондовые ядра диамагнитных ионов олова демонстрируют более высокую чувствительность к геометрии обменных связей и оказываются полезным инструментом при исследовании эффектов делокализации и переноса спиновой плотности. Кроме того, оказалось, что в окисных системах абсолютные значения полей сверхпереноса  $H_{hf}$  для ионов олова в несколько раз больше, чем для ионов железа. Такое большое различие полей  $H_{hf}$  на ядрах железа и олова, по-видимому, связано с более высокой ковалентностью связей Sn-O по сравнению с Fe-O.

Анализ теоретических моделей показал, что при надлежащем выборе параметров обмена и переноса угловая зависимость параметров обменного взаимодействия достаточно хорошо описывается теорией Москвина [26] в широком интервале углов  $\theta$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-02-17197а). Авторы также признательны Американскому физическому обществу (the Sloan Foundation Grant of the American Physical Society) за частичную поддержку данной работы.

## Литература

1. S. Geller, J. Chem. Phys. **24**, 1236 (1956).
2. W. C. Koehler and E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Sol. **2**, 100 (1957).
3. В. Е. Найш, Е. А. Туров, ФММ **11**, 161, 321 (1961).
4. Е. А. Туров, В. Е. Найш, ФММ **9**, 10 (1960).
5. M. Eibschutz, S. Shtrikman, and D. Treves, Phys. Rev. **156**, 562 (1967).
6. S. Geller, J. P. Remeika, R. C. Sherwood, H. G. Williams, and G. P. Espinoza, Phys. Rev. A **137**, 1034 (1965).
7. S. Geller, H. J. Williams, and R. C. Sherwood, Phys. Rev. **123**, 1692 (1961).
8. E. F. Bertaut and R. Pauthenet, Proc. IEE, Suppl. B **104**, 261 (1957).
9. И. С. Любугин, Ю. С. Вишняков, ЖЭТФ **61**, 1962 (1971).
10. M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, Acta Cryst. B **26**, 2008 (1970).
11. P. Coppens and V. Eibschutz, Acta Cryst. **19**, 524 (1965).

12. S. Geller and E. A. Wood, *Acta Cryst.* **9**, 563 (1956).
13. S. Geller and V. B. Bala, *Acta Cryst.* **9**, 1019 (1956).
14. S. Geller, *Acta Cryst.* **10**, 243 (1957).
15. S. Geller, *Acta Cryst.* **10**, 248 (1957).
16. M. A. Gilleo, *Acta Cryst.* **10**, 161 (1957).
17. Y. Ishikawa and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 1083 (1957).
18. M. Marezio, *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* № 5 (1969), p. 29.
19. К. П. Белов, И. С. Любутин, *ЖЭТФ* **49**, 747 (1965).
20. S. L. Ruby, B. E. Evans, and S. S. Hafner, *Solid State Commun.* **6**, 277 (1968).
21. B. J. Evans and L. J. Swartzendruber, *Phys. Rev. B* **6**, 233 (1972).
22. П. Б. Фабричный, *ЖВХО* **30**, 143 (1985).
23. N. L. Huang, R. Orbach, E. Simanec, J. Owen, and D. R. Taylor, *Phys. Rev.* **156**, 383 (1967).
24. G. A. Savatzky and F. Van der Woude, *J. Phys.* **35**, N C6, 47 (1974).
25. F. Van der Woude and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **4**, 3159 (1971).
26. A. S. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Нур. Int.* **3**, 429; **5**, 13 (1977).
27. C. Boekema, F. Van der Woude, and G. A. Sawatzky, *Int. J. Magnetism* **3**, 341 (1972).
28. P. Freund, J. Owen, and B. F. Hahn, *J. Phys. C: Solid State Physics* **6**, L139 (1973).
29. D. C. Tofield and B. E. F. Fender, *J. Phys. Chem. Sol.* **31**, 2741 (1970).
30. П. Б. Фабричный, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **50**, 2310 (1986).
31. П. Б. Фабричный, Е. В. Ламыкин, А. М. Бабешкин, А. Н. Несмеянов, *ФТТ* **13**, 3417 (1971).
32. Y. Miyahara and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jap.* **37**, 1248 (1974).
33. A. S. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Нур. Int.* **1**, 265 (1975).
34. J. K. Lees and P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **48**, 882 (1968).
35. K. Motida and S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, 1188 (1970).
36. И. С. Любутин, Ю. С. Вишняков, *Кристаллография* **17**, 960 (1972).