

Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{51}V в пироклоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

П.А. Агзамова^{1,2}, В.П. Петров², В.А. Чернышев², А.Е. Никифоров²

¹Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия

E-mail: polly@imp.uran.ru

²Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

Статья поступила в редакцию 18 августа 2014 г., опубликована онлайн 24 ноября 2014 г.

Проведен *ab initio* расчет параметров магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в пироклоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, а также проведен сравнительный анализ рассчитанных и известных экспериментальных данных. Показано, что неограниченный метод Хартри–Фока наиболее приемлем для описания магнитных свойств на ядрах ионов по сравнению с методом теории функционала плотности с гибридными функционалами B3LYP и PBE0.

Проведено *ab initio* розрахунок параметрів магнітних надтонких взаємодій на ядрі ^{51}V в пірохлорі $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, а також порівняльний аналіз розрахованих і відомих експериментальних даних. Показано, що необмежений метод Хартрі–Фока найбільш прийнятний для опису магнітних властивостей на ядрах іонів в порівнянні з методом теорії функціонала щільності з гібридними функціоналами B3LYP та PBE0.

PACS: 74.25.nj Ядерный магнитный резонанс;
75.25.Dk Орбитальное, зарядовое и другие виды упорядочения;
75.47.Lx Магнитные оксиды.

Ключевые слова: пироклоры, ЯМР, сверхтонкие взаимодействия.

Введение

В настоящее время хорошо известно, что эффекты фрустраций играют важную роль в различных магнитных системах. При этом можно различить два класса фрустрированных магнитных систем: те, в которых фрустрация является геометрической, и те, в которых фрустрация является произвольной. Если система не может перейти к состоянию наименьшей энергии из-за особенностей строения кристаллической решетки вещества, то фрустрация в таких системах является геометрической. В магнитных системах геометрическая фрустрация приводит к формированию веществ с необычными магнитными свойствами, таких как спиновая жидкость, спиновый лед, спиновое стекло и т.д. [1].

Сложные оксиды $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (R — редкоземельный ион или Y, M — ион переходного металла) привлекают внимание исследователей уже на протяжении более 20 лет в силу наличия сильной геометрической фрустрации, обусловленной их кристаллической структурой. Кристаллическая структура данного класса соединений

является кубической и описывается пространственной группой симметрии $Fd3m$. В этой структуре R- и M-ионы образуют упорядоченную последовательность тетраэдров, сформированных четырьмя треугольными плоскостями и соединенных друг с другом вершинами, так что два тетраэдра имеют одну общую вершину. При этом R-ионы находятся в окружении восьми атомов кислорода, а M-ионы в окружении шести атомов кислорода (рис. 1). Таким образом, в системе присутствуют подрешетки, сформированные как R- так и M-ионами. Когда и R- и M-ионы являются магнитными, возникают не только взаимодействия R- и M-ионов в рамках сформированных ими подрешеток, но и дополнительное взаимодействие между R- и M-подрешетками. Это приводит к тому, что магнитные свойства пироклоров и локальные спиновые структуры являются весьма сложными.

Среди пироклоров $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$ соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является наиболее удобным для исследования в силу ряда причин. Первая причина заключается в том, что редкоземельный ион Lu^{3+} ($4f^{14}$, $L = S = J = 0$) является не-

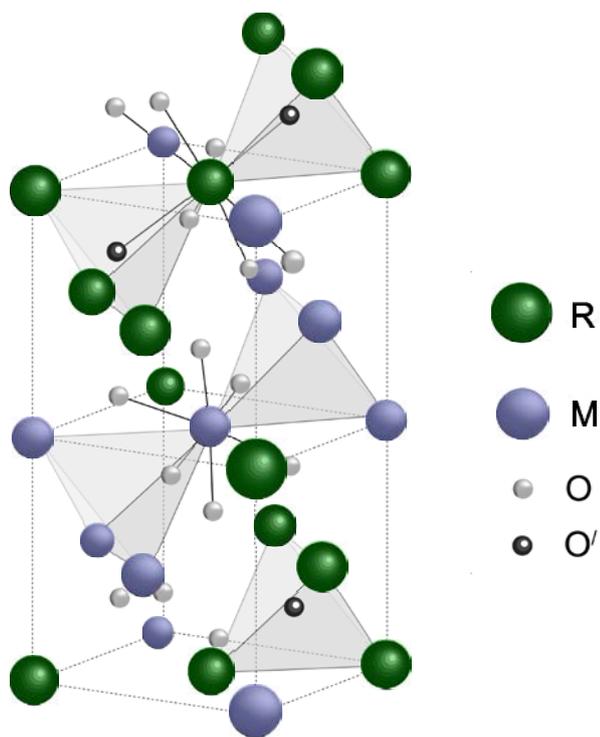


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллическая структура пироклоров с общей формулой $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$.

магнитным, поэтому электронные и магнитные свойства определяются только подрешеткой ионов V^{4+} . В свою очередь, ион V^{4+} является самым простым среди ионов переходных металлов, так как обладает всего одним электроном на внешней $3d$ -оболочке, что является второй причиной, по которой $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ считается удобным объектом для исследования свойств пироклоров. Третья причина заключается в наличии орбитального вырождения $3d$ -ионов ванадия, которое приводит к возникновению вопроса о влиянии орбитального упорядочения на магнитные свойства веществ с сильной геометрической фрустрацией.

Кроме этого, ванадиевые пироклоры уникальны — они являются ферромагнетиками с $T_C = 70$ К [2] и в то же время моттовскими диэлектриками в противовес тому наблюдению, что ферромагнетизм обычно приводит к металлическому поведению [1]. Вопрос о природе ферромагнетизма в этих соединениях остается нерешенным.

Как известно, во многих оксидах переходных металлов спиновая и орбитальная степени свободы сильно взаимосвязаны, и магнитно-упорядоченная структура определяется упорядочением d -орбиталей. Например, ферромагнитное упорядочение d -спинов в магнитных диэлектриках может быть вызвано антиферроорбитальным упорядочением. Такая ситуация, в частности, реализуется в перовскитоподобном иттриевом титанате [3], где электронная конфигурация иона Ti^{3+} , равно как и иона V^{4+} в ванадиевом пироклоре, $(t_{2g})^1(e_g)^0 (3d^1, S = 1/2)$. Поэтому для того, чтобы понять природу фер-

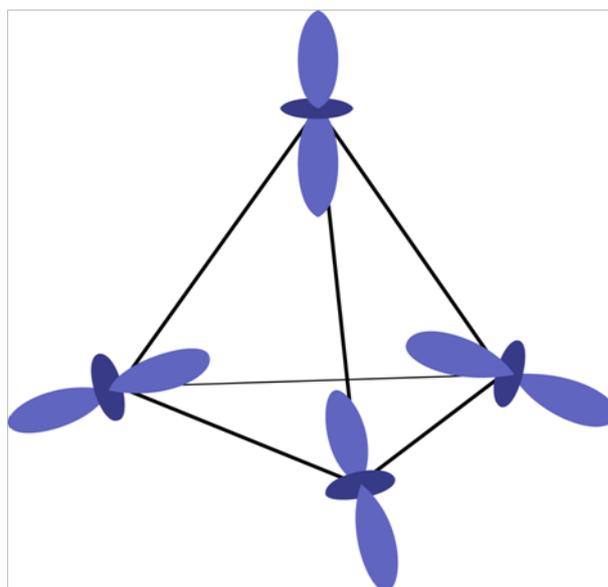


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Орбитальное упорядочение ионов V^{4+} в пределах V_4 -тетраэдра в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

ромагнетизма в ванадиевом пироклоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, необходимо прояснить образование основного состояния системы и определить орбитальную структуру.

В работе [4] методом дифракции поляризованных нейтронов была установлена картина орбитального упорядочения, согласно которой каждая орбиталь вытянута вдоль четырех локальных направлений $\langle 111 \rangle$ по направлению к центру масс элементарного V_4 -тетраэдра (рис. 2). Такая орбитальная структура определяется тригональным кристаллическим полем D_{3d} -симметрии, возникающим вследствие искажения октаэдра VO_6 . Под действием тригонального кристаллического поля ниже по энергии t_{2g} -состояние расщепляется на a_{1g} - и e'_g -состояния, а выше лежащее e_g -состояние остается вырожденным. Для каждого иона ванадия в V_4 -тетраэдре электрон сидит на a_{1g} -уровне (рис. 3) [4,5]. Расчеты с использованием подхода гамильтониана Хаббарда [2,6] и теории функционала плотности с одночастичным отталкиванием и взаимодействием Дзялошинского–Мория (DFT+U+DM) [7] показали, что прыжок электрона с t_{2g} -орбиталей на e_g -орбитали между соседними ионами ванадия в пределах V_4 -тетраэдра стимулирует фер-

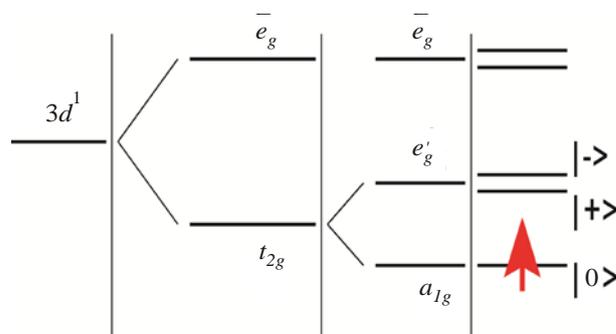


Рис. 3. Ион V^{4+} в кристаллическом поле D_{3d} -симметрии.

ромагнитное основное состояние ниже $T_C \sim 70$ К для наблюдаемой орбитально упорядоченной структуры.

Существует также и другой подход к вопросу об орбитальном упорядочении в оксидах переходных металлов. В работах [8–10] обсуждался квантовый эффект орбитального упорядочения, обусловленный электронными корреляциями. В частности, речь шла о снятии орбитального вырождения не кристаллическим полем, а обобщенным сверхобменным взаимодействием спиновых и орбитальных степеней свободы. При этом если величина энергии спин-орбитального взаимодействия конкурирует с величиной энергии кристаллического поля, то квантовые эффекты в орбитальных степенях свободы могут проявиться как орбитальные флуктуации или состояние орбитальной жидкости. В таком сценарии моттовские диэлектрики с t_{2g} -электронными системами являются перспективными соединениями с точки зрения возможности наблюдения в них квантовых орбитальных флуктуаций.

Известно, что количественным параметром порядка для орбитальной степени свободы является $3d$ -квадрупольный момент иона переходного металла. Среди экспериментальных методов исследования орбитальной физики t_{2g} -электронных систем метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) обладает преимуществом в возможности прямого наблюдения каждого орбитального состояния с количественным определением $3d$ -квадрупольного момента и может дать дополнительную информацию о наличии или отсутствии квантовых орбитальных флуктуаций. В работе [11] были проведены измерения методом ЯМР монокристалла $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на ядре ^{51}V . Получены угловые зависимости спектра ЯМР, которые отражают $3d$ -квадрупольный момент ванадия. Также было проведено моделирование спектра и получены параметры магнитных сверхтонких взаимодействий (МСТВ).

С этой точки зрения интересным представляется численный расчет из первых принципов параметров МСТВ для теоретического описания спектров ЯМР и орбитального состояния $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, чему посвящена данная работа.

Методика численного эксперимента

Спектр ядерного магнитного резонанса определяется сверхтонким взаимодействием.

Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия в $3d^1$ -переходных металлах определяется как [12]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mag}} + \hat{H}_{\text{el}} = -\gamma_N \hbar \mathbf{H}^{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \frac{eQ\hat{\mathbf{I}}\mathbf{V}^{\text{eff}}\hat{\mathbf{I}}}{2I(2I-1)}. \quad (1)$$

Здесь \hat{H}_{el} — электрическое сверхтонкое взаимодействие, \hat{H}_{mag} — магнитное сверхтонкое взаимодействие, \mathbf{H}^{eff} — эффективное внутреннее магнитное поле, создаваемое электроном на ядре, \mathbf{V}^{eff} — эффективный

тензор градиента электрического поля, \mathbf{I} — оператор ядерного спина, γ_N — ядерное гиромагнитное отношение, e — заряд электрона, Q — квадрупольный момент ядра.

Правильное сравнение между рассчитанными и экспериментальными данными дают параметры, которые определяют сверхтонкую структуру спектра: константы магнитной сверхтонкой связи и ядерного квадрупольного взаимодействия. Эти константы возникают в формульном выражении спинового гамильтониана (1), в рамках которого интерпретируется спектр.

Электрическое сверхтонкое взаимодействие \hat{H}_{el} характеризуется частотой квадрупольного резонанса ν_Q . В системе координат, связанной с главными осями тензора градиента электрического поля, величина ν_Q определяется выражением

$$\nu_Q = \frac{3eQ|V_{zz}|}{2I(2I-1)\hbar}. \quad (2)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, V_{zz} — компоненты тензора градиента электрического поля \mathbf{V}^{eff} в главных осях ($|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$).

Гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия \hat{H}_{mag} имеет вид [12]

$$\hat{H}_{\text{mag}} = 2\mu_B \gamma_n \hbar \cdot \mathbf{I} \cdot \left\{ \frac{\hat{\ell}}{r^3} - \frac{\hat{\mathbf{s}}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \hat{\mathbf{s}} \delta(\mathbf{r}) \right\}, \quad (3)$$

где μ_B — магнетон Бора, \hbar — редуцированная постоянная Планка ($\hbar \equiv h/(2\pi)$), $\hat{\ell}$ — оператор орбитального момента, $\hat{\mathbf{s}}$ — оператор спинового момента. Первое слагаемое в (3) описывает взаимодействие ядерного момента с орбитальным моментом электрона. Второе и третье слагаемые описывают диполь-дипольное взаимодействие ядерного магнитного момента и спинового магнитного момента электрона. Последнее слагаемое представляет собой ферми-контактное взаимодействие, которое обусловлено взаимодействием электрона незаполненной $3d$ -оболочки с внутренними s -электронами. В результате этого взаимодействия s -оболочки деформируются, что приводит к появлению неспаренной спиновой плотности на ядре.

Локальное поле на ядре \mathbf{H}_c , определяемое ферми-контактным взаимодействием, пропорционально неспаренной спиновой плотности на ядре.

$$\mathbf{H}_c \sim \rho_S(0) = \left| \psi_S^\uparrow(0) \right|^2 - \left| \psi_S^\downarrow(0) \right|^2. \quad (4)$$

Здесь $\left| \psi_S^\uparrow(0) \right|^2$ — плотность в начале координат электронов со спином «вверх», $\left| \psi_S^\downarrow(0) \right|^2$ — плотность в начале координат электронов со спином «вниз».

Ферми-контактное взаимодействие является изотропным и определяется константой изотропной сверхтонкой связи A_{iso} , которая в системе СИ выражается как [13]

$$A_{\text{iso}} = \frac{2\mu_0}{3h} g_e \mu_B g_N \mu_N \rho_S(0), \quad (5)$$

где μ_0 — восприимчивость вакуума, g_e , g_N — электронный и ядерный g -факторы, μ_N — ядерный магнетон.

Диполь-дипольное взаимодействие ядерного магнитного момента и спинового магнитного момента электрона определяется константой анизотропной сверхтонкой связи $A_{\text{ан}}$, которая в системе СИ задается выражением [13]

$$A_{\text{ан}} = \frac{2\mu_0}{3h} g_e \mu_B g_N \mu_N \left[T_{11} - \frac{1}{2}(T_{22} + T_{33}) \right]. \quad (6)$$

Здесь T_{ij} — диагональные компоненты тензора анизотропной сверхтонкой связи ($|T_{11}| > |T_{22}|, |T_{33}|$), который зависит от электронной структуры системы. Сам тензор \mathbf{T} является тензором второго ранга и определяется как квадрупольный момент спиновой плотности на позиции V , что позволяет связать тензор анизотропной сверхтонкой связи \mathbf{T} с тензором квадрупольного момента электрона \mathbf{q} ($q_{\alpha\beta} \equiv \frac{3}{2}(L_\alpha L_\beta + L_\beta L_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{L}^2$, $\alpha, \beta = x, y, z$), и, тем самым, получить информацию об орбитальном состоянии на позициях ионов V^{4+} в V_4 -тетраэдре.

Компоненты тензора \mathbf{T} определяются как

$$T_{ij} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_N \mu_N \int \rho_S(\mathbf{r}) \left(\frac{r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^5} \right) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Таким образом, рассчитываемыми параметрами, которые в дальнейшем будут сравниваться с параметрами, полученными в работе [11], являются частота квадрупольного резонанса ν_Q , константа изотропной сверхтонкой связи A_{iso} , обусловленная ферми-контактным взаимодействием, и константа анизотропной сверхтонкой связи $A_{\text{ан}}$, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием между электроном и ядром.

Для расчетов параметров спектра ЯМР мы использовали программный пакет CRYSTAL09, предназначенный для периодических структур (<http://www.crystal.unito.it/>).

Расчеты проводились как методом неограниченного Хартри–Фока (UHF), так и в теории функционала плотности (DFT) с включением гибридных функционалов, позволяющих учитывать эффекты корреляций. В качестве гибридных функционалов применяли функционалы B3LYP и PBE0, частично учитывающие обмен в формализме Хартри–Фока. Для оптимизации сходимости самосогласованного поля был использован метод Бройдена [14].

В качестве отправной точки мы выбрали базисный набор V_86-411d31G_harrison_1993 [15] для V^{4+} , O_8-411d1_cora_2005 [16] — для атомов кислорода. Для Lu^{3+} был использован псевдопотенциал с описанием внешних орбиталей базисными наборами [17]. При этом $4f$ -электроны лютетия были заменены на псевдо-

потенциал, а внешние s - и p -оболочки описывались базисным набором, включающим диффузные и поляризационные орбитали.

Далее с целью достижения большей точности расчетов и аккуратного описания магнитных свойств на ядре ванадия, для V^{4+} нами был использован базис, разработанный авторами программы CRYSTAL для описания ферромагнитного диэлектрика VO [18]. В работе [18] был применен метод Хартри–Фока, и отмечалась необходимость точного расчета обменного взаимодействия для описания свойств магнитных систем, которую обеспечивает формализм Хартри–Фока.

Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, электрическое сверхтонкое взаимодействие характеризуется частотой квадрупольного резонанса ν_Q . В работе [11] экспериментально наблюдалось незначительное квадрупольное расщепление, едва различимое в уширенном спектре. Ссылаясь на ожидаемое для ядра ^{51}V , находящегося в d^1 -состоянии, значение квадрупольной частоты ~ 1 МГц [19], авторы работы [11] пренебрегли вкладом от электрического сверхтонкого взаимодействия \hat{H}_{e1} в гамильтониан, описывающий спектр ЯМР.

Частота квадрупольного резонанса была рассчитана нами из первых принципов методом неограниченного Хартри–Фока. Рассчитанное значение оказалось $\sim 0,35$ МГц.

В работе [19] в оценке ν_Q участвует только вклад от d -электронов иона V^{4+} . В нашем *ab initio* расчете мы учитывали не только вклад от d -электронов, но и влияние ближайшего окружения ионов ванадия, что привело к занижению величины ν_Q . Тем не менее на качественном уровне мы, как и в [11], получили малое значение квадрупольной частоты, а следовательно, и незначительный вклад электрического сверхтонкого взаимодействия в гамильтониан (1), которым можно пренебречь. Таким образом, спектр ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ определяется только магнитным сверхтонким взаимодействием.

В таблице приведены результаты *ab initio* расчетов константы изотропной сверхтонкой связи на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Расчеты проводились при заданной магнитной структуре соединения — ферромагнитной — с использованием следующих постоянных величин (в системе СИ): $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, $g_e = 2$, $^{51}g_N = 1,46837$, $\mu_B = 927,400915 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл, $\mu_N = 5,05078343 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл, $^{51}I = 7/2$, $h = 6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Дж/МГц.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что первопринципный расчет дает заниженное значение A_{iso} по сравнению с данными, полученными из симуляции спектра. Вообще точный расчет является весьма сложной задачей, так как требуется достоверное определение спиновой плотности на ядре иона. Если

Таблица 1. Результаты *ab initio* расчетов и моделирования спектра ЯМР на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Метод	A_{iso} , МГц
Метод неограниченного Хартри–Фока	-39,8
Теория функционала плотности + B3LYP	19,3
Теория функционала плотности + PBE0	-11,1
Моделирование спектра ЯМР [11]	-105,5
Метод неограниченного Хартри–Фока с улучшенными базисами	-69,7

имеется примесь возбужденных конфигураций, содержащих неспаренные *s*-электроны (*s*-конфигураций), то сверхтонкое взаимодействие на ионе может существенным образом измениться. В работе [13] было показано, что при расчетах спиновой плотности на ядре, определяющей величину и знак константы изотропной сверхтонкой связи, важную роль играет примешивание *s*-конфигураций к основному состоянию, что учитывается только методом неограниченного Хартри–Фока. Данная ситуация наблюдается и в наших расчетах. Теория функционала плотности дает существенно заниженные величины константы A_{iso} как по сравнению с результатом работы [11], так и с методом НХФ, а расчет с использованием гибридного функционала B3LYP к тому же неправильно описывает знак спиновой плотности на ядре. Все это дает основания считать метод теории функционала плотности непригодным для описания магнитных свойств на ядрах ионов. Расчет в методе НХФ также занижает величину константы изотропной сверхтонкой связи, но использование новых базисов для V^{4+} с добавлением поляризованных *s*- и *p*-функций позволяет улучшить расчетные показатели. На рис. 4 представлена карта, иллюстрирующая рас-

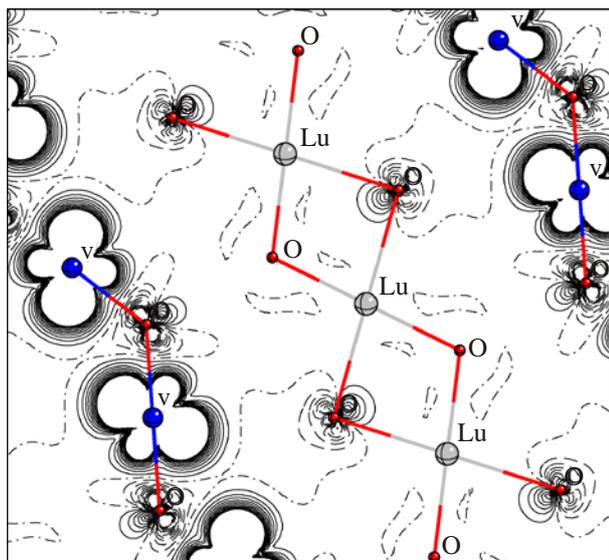


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Карта спиновой плотности по данным *ab initio* расчетов в модели периодических систем в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

пределение спиновой плотности в системе $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Также нами был проведен *ab initio* расчет константы анизотропной сверхтонкой связи в формализме Хартри–Фока, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием между электроном и ядром. Рассчитанное из первых принципов значение оказалось равным 113 МГц, оно хорошо согласуется со значением 126 МГц, полученным в [11] из симуляции спектра ЯМР.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты *ab initio* расчетов параметров сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в программном пакете CRYSTAL09, предназначенном для периодических структур. Расчеты, проведенные при заданной магнитной структуре соединения (ферромагнитной) с использованием метода неограниченного Хартри–Фока и в теории функционала плотности с гибридными функционалами B3LYP и PBE0, показали, что спектр ядерного магнитного резонанса в пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ описывается только магнитным сверхтонким взаимодействием. Теория функционала плотности не пригодна для описания магнитных свойств на ядрах ионов. Расчеты с использованием метода неограниченного Хартри–Фока дают хорошее согласие с имеющимися в литературе данными. Дальнейший анализ полученных в ходе *ab initio* расчетов данных позволит выяснить, какая орбитальная структура соответствует заданным кристаллической и магнитной структурам.

При проведении *ab initio* расчётов был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (код проекта 3.571.2014/К) и поддержана РФФИ (проект 14-02-00260).

1. J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, and J.E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (2010).
2. S. Shamoto, T. Nakano, Y. Nozue, and T. Kajitani, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1047 (2002).
3. S.V. Streltsov, A.S. Mylnikova, A.O. Shorikov, Z.V. Pchelkina, D.I. Khomskii, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **71**, 245114 (2005).
4. H. Ichikawa, L. Kano, M. Saitoh, S. Miyahara, N. Furukawa, J. Akimitsu, T. Yokoo, T. Matsumura, M. Takeda, and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, **3**, 1020 (2005).
5. A. Ali Biswas and Y.M. Jana, *J. Magn. Magn. Mater.* **329**, 118 (2013).
6. S. Miyahara, A. Murakami, and N. Furukawa, *J. Mol. Struct.* **838**, 223 (2007).
7. H.J. Xiang, E.J. Kan, M.-H. Whangbo, C. Lee, S.-H. Wei, and X.G. Gong, *Phys. Rev. B* **83**, 174402 (2011).
8. G. Khaliullin and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3950 (2000).

9. G. Khaliullin and S. Okamoto, *Phys. Rev. B* **68**, 205109 (2003).
10. A.M. Oleś, P. Horsch, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **75**, 184434 (2007).
11. T. Kiyama, T. Shiraoka, M. Itoh, L. Kano, H. Ichikawa, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **73**, 184422 (2006).
12. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972), т. 2.
13. R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, and V.R. Saunders, *Phys. Status Solidi B* **217**, 63 (2000).
14. C.G. Broyden, *Matem. Comput.* **19**, 577 (2003).
15. E. Ruiz, M. Llunell, and P. Allemany, *J. Solid State Chem.* **176**, 400 (2003).
16. F. Corà, *Mol. Phys.* **103**, 2483 (2005).
17. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1993); *ibid.* **85**, 441 (1993).
18. W.C. Mackrodt, N.M. Harrison, V.R. Saunders, N.L. Allan, M.D. Towler, E. Apra, and R. Dovesi, *Philos. Mag. A* **68**, 653 (1993).
19. T. Ohama, M. Inobe, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1574 (2000).

Magnetic hyperfine interactions on ^{51}V nucleus in pyrochlore $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

P.A. Agzamova, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, and A.E. Nikiforov

Ab initio calculation of magnetic hyperfine interaction on ^{51}V nuclei in pyrochlore $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ is performed. The comparative analysis of the calculated values and known experimental data is made. It is shown that the unrestricted Hartree–Fock method is most acceptable to describe the magnetic properties on the nucleus of ions as compared to the density functional theory method with the hybrid functionals B3LYP and PBE0.

PACS: 74.25.nj Nuclear magnetic resonance;
75.25.Dk Orbital, charge, and other orders;
75.47.Lx Magnetic oxides.

Keywords: pyrochlores, NMR, hyperfine interactions.