

ЯМР-исследование низкотемпературной фазы диоксида ванадия

Л. А. Боярский, С. П. Габуда, С. Г. Козлова

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
E-mail: boy@casper.che.nsk.su*

Статья поступила в редакцию 25 мая 1999 г., после переработки 2 сентября 1999 г.

Методом магнитного резонанса на ядрах ^{51}V определены константы магнитного экранирования и квадрупольного взаимодействия ядер ^{51}V в низкотемпературной (непроводящей) фазе диоксида ванадия. Показано, что переход металл–диэлектрик в VO_2 сопровождается изменением знака констант магнитного экранирования и электронным переходом $2\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{V}^{5+}$, сопровождаемым зарядовым упорядочением в катионной подрешетке.

Методом магнітного резонансу на ядрах ^{51}V визначено константи магнітного екранування і квадрупольної взаємодії ядер ^{51}V в низькотемпературній (непровідній) фазі діоксиду ванадію. Показано, що перехід метал–діелектрик в VO_2 супроводжується зміною знаку констант магнітного екранування та електронним переходом $2\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{V}^{5+}$, який супроводжується зарядовим упорядкуванням в катіонній підґратці.

PACS: 71.30.+h, 76.90.+d

Введение

Оксиды переходных металлов давно привлекают внимание исследователей. Особый интерес вызывают оксиды титана и ванадия, $3d$ - и $4s$ -оболочки которых сильно гибридизированы. В этих веществах обнаружены необычные электрические, оптические, магнитные и термодинамические свойства, фазовые переходы. Наиболее полно изучены оксиды ванадия, допированные щелочными или переходными элементами (например, NaV_2O_5 [1,2] или $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ [3] соответственно). В низкотемпературных, неметаллических фазах этих соединений наблюдаются экзотические свойства, связанные главным образом с неоднородным распределением зарядовой и спиновой плотности, в частности необычные антиферромагнитные структуры в $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [4]; свойства LiV_2O_4 описываются в рамках представлений о тяжелых фермионах [5].

Интерес представляет, однако, и более простая структура — чистая двуокись ванадия. Известно, что VO_2 ниже $T_c = 340$ К испытывает фазовый переход первого рода металл–диэлектрик (или, по другим данным, металл–полупроводник). При переходе изменяется симметрия решетки. Высокотемпературная, металлическая фаза тетра-

гональной сингонии относится к структурному типу рутила (TiO_2). Низкотемпературная, непроводящая фаза относится к моноклинной сингонии, ее кристаллическая структура представляет собой слегка деформированную исходную решетку, с искаженной октаэдрической координацией ионов ванадия. При этом возникает удвоение периода и модуляция цепочек ионов ванадия вдоль оси c исходной решетки, соответствующей оси a в структуре низкотемпературной фазы. В результате образуются пары $\text{V}-\text{V}$ с несколько укороченным расстоянием $d(\text{V}-\text{V}) = 2,62 \text{ \AA}$ внутри пар и увеличенным расстоянием ($3,17 \text{ \AA}$) между ближайшими ионами ванадия соседних пар.

Сведения о магнитных свойствах диоксида ванадия противоречивы. Из работы [6] следует, что низкотемпературная фаза парамагнитна, причем восприимчивость мала и практически не зависит от температуры. Наблюдаемый в гелиевой области температур рост восприимчивости авторы [6] связывают с наличием в образце примесей. В работе [7] утверждается, однако, что восприимчивость диоксида подчиняется закону Кюри с эффективным моментом равным $2\mu_B$, соответствующим трехвалентному иону ванадия. В то же

время в [8] говорится о диамагнетизме низкотемпературной фазы VO_2 .

Вследствие $3d$ -электронной конфигурации иона V^{4+} естественным было бы наличие спинового парамагнетизма. Однако реально получаемые противоречивые данные заставляют предположить как наличие примесных эффектов, так и возможное неоднородное распределение зарядовой плотности. В частности, не исключается вероятность спаривания $3d^1$ -электронов ионов V^{4+} . Один из возможных механизмов спаривания может быть основан на концепции биполярона малого радиуса, предложенной Андерсоном [9]. В рамках поляронной модели два электрона могут быть локализованы в непосредственной близости друг к другу за счет сильного локального искажения кристаллической решетки. В частности, было показано [10], что в смешанном оксиде $(\text{Ti}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_2$ основное состояние системы электронов при изменении x эволюционирует непрерывным образом от сверхпроводящего состояния типа БКШ к диэлектрическому состоянию, в котором куперовские пары локализованы в форме массивных биполяронов [9]. Вполне реально, что для чистого бинарного VO_2 диэлектрическое и слабомагнитное состояния реализуются по типу аналогичного биполяронного механизма спаривания электронов. Однако в данном случае переход из проводящего в диэлектрическое (полупроводниковое) состояние должен сопровождаться возникновением структурно-неэквивалентных ионов ванадия, изменением распределения заряда и зарядовым упорядочением в системе.

Метод ЯМР открывает большие перспективы для изучения неоднородного распределения зарядовой плотности. Известны результаты исследования VO_2 на ядрах ^{51}V [11,12] в относительно слабых (до 1,8 Тл) магнитных полях. Было показано, что в металлической фазе VO_2 наблюдается аномальный (диамагнитный) найтовский сдвиг сигнала ЯМР (т.е. в сторону более высокого магнитного поля относительно сигнала ЯМР свободных ядер ^{51}V). При превращении в непроводящую фазу VO_2 сигнал ЯМР скачком переходит в сторону слабого магнитного поля, т.е. соответствует парамагнитным сдвигам ЯМР. Кроме того, было обнаружено, что спектральная полоса ЯМР в непроводящей фазе расщеплена на две асимметричные линии, что объяснялось резким увеличением градиента электрического поля в местах локализации ионов ванадия. Однако из-за недостаточности высоких магнитных полей при этом не мог быть изучен вклад возможной структурной неэквивалентности ионов ванадия.

Эксперимент

Нами было предпринято исследование распределения заряда и электронно-ядерных взаимодействий в непроводящей низкотемпературной фазе диоксида ванадия методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{51}V как в слабых, так и в сильных (до 9,4 Тл) магнитных полях. Поскольку при фазовом переходе наблюдается скачок объема элементарной ячейки (на 8%), оказывается проблематичным получение монокристаллических образцов из расплава и сохранение их при переходе к нормальным условиям. Поэтому мы ограничились изучением характеристик поликристаллического VO_2 . Для синтеза порошкообразных образцов использовали методику, основанную на твердофазной реакции $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{VO}_2$ [13]. По данным рентгеновского фазового анализа, содержание примесей в образце не превышало 1%. Из анализа стехиометрии изучавшихся образцов относительно содержания кислорода получена формула $\text{VO}_{2,01 \pm 0,01}$.

Для измерений в полях от 1,4 до 1,8 Тл использовали спектрометр широких линий, оборудованный криостатом для низкотемпературных исследований, в том числе при гелиевых температурах. Измерения в сильных магнитных полях ($B_0 = 9,4$ Тл) проводили с помощью серийного мультіядерного спектрометра MSL-400 со сверхпроводящим соленоидом производства фирмы Bruker. Для повышения отношения сигнал/шум применяли методику MAS (быстрого, до 10 тыс. об/с, вращения образца под «магическим углом» $54^\circ 44'$ по отношению к внешнему магнитному полю). Исследование низкополювого спектра ЯМР в интервале температур от 77 до 300 К не выявило сколько-нибудь существенного изменения в расположении и форме линий. В то же время низкотемпературные измерения с использованием методики MAS весьма затруднены. Поэтому для анализа были взяты данные, полученные при комнатной температуре. Следует заметить еще раз, что точка перехода металл–диэлектрик в диоксиде ванадия лежит существенно выше.

Число накоплений составляло ~ 1000 при длительности импульса 0,7 мкс и задержке между импульсами 0,5 с, длительность накопления составляла 80 ч. Внешним эталоном для измерения сдвигов ЯМР служил жидкий VOCl_3 .

Измерения в сильном магнитном поле

В магнитном поле 9,4 Тл получен многокомпонентный, асимметричный спектр ЯМР ^{51}V шири-

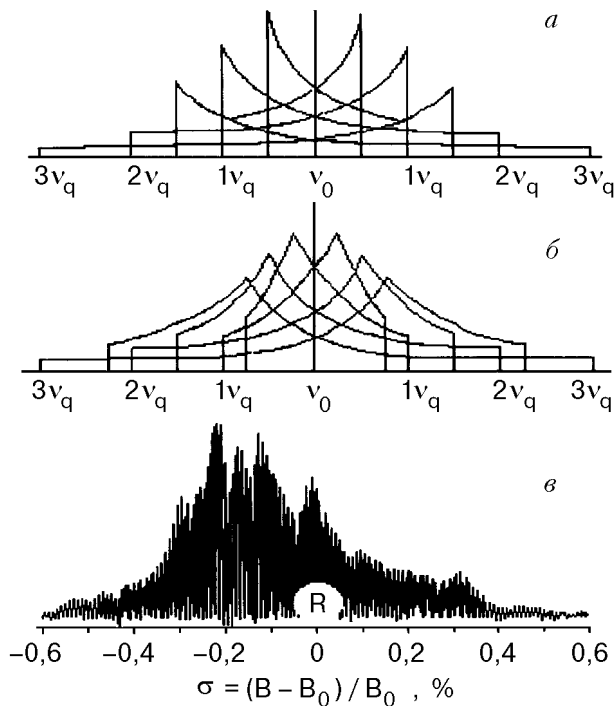


Рис. 1. Теоретические спектры ЯМР, обусловленные квадрупольными эффектами первого порядка для ядерного спина $7/2$ с различными параметрами асимметрии: $\eta = 0$ (а) и $0,5$ (б); экспериментальный спектр ЯМР ^{51}V в VO_2 в поле $B_0 = 9,4$ Тл (в). R – метка VOCl_3 .

ной до $0,1$ Тл (рис. 1). Очень большая величина уширения спектра обусловлена квадрупольными эффектами первого порядка, также затрудняющими анализ эффектов магнитного экранирования (Приложения 1 и 2). Поскольку эффекты первого порядка приводят к симметричному уширению спектральных полос, очевидно, что полученный в эксперименте асимметричный спектр

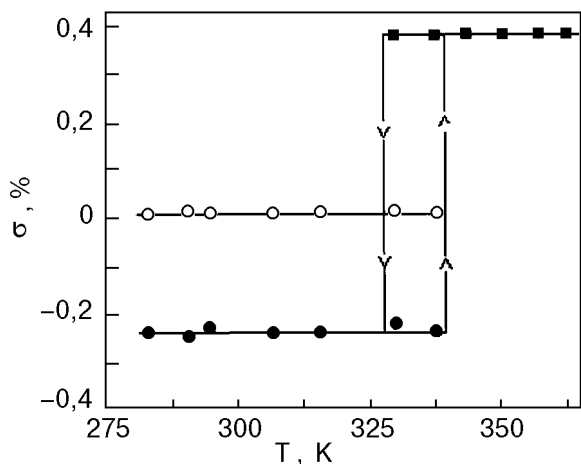


Рис. 2. Температурная зависимость констант экранирования ядер ванадия вблизи T_c . В низкотемпературной фазе – две константы, соответствующие двум валентным состояниям ионов ванадия V^{3+} (○) и V^{3+} (●); в высокотемпературной фазе – одна константа, соответствующая V^{4+} (■).

является результатом суперпозиции двух симметричных, сдвинутых друг относительно друга полос различной ширины. Компьютерное моделирование спектров подтвердило данное предположение и позволило разделить исходный экспериментальный спектр на две линии примерно одинаковой интенсивности, сдвинутые друг относительно друга на $0,25 \pm 0,01\%$. (рис. 1). Результаты такого разделения показывают, что в низкотемпературной фазе VO_2 присутствуют два структурно и химически различных положения ионов ванадия $\text{V}(1)$ и $\text{V}(2)$. Полученные из анализа параметры электрических квадрупольных взаимодействий, а также изотропные средние магнитного экранирования ядер ванадия приведены в таблице и на рис. 2.

Таблица

Параметры квадрупольного взаимодействия и магнитного экранирования ядер ^{51}V (1) в металлической и непроводящих фазах VO_2

Фаза VO_2	Константа квадрупольной связи, МГц	Параметр асимметрии η	Константа экранирования ядер $\langle\sigma\rangle = (B - B_0)/B_0, \%$	
Металлическая [11,12]	4,90	0,9	+0,380	
Непроводящие	$\text{V}(\text{V})^*$	4,64	0,35	+0,002
	$\text{V}(\text{V})^{**}$	4,31	0,35	+0,019
	$\text{V}(\text{III})^*$	5,95	0,8	-0,249
	$\text{V}(\text{III})^{**}$	5,75	0,5	-0,232

Примечание. Результаты анализа спектров ЯМР ^{51}V в полях 1,5 и 9,4 Тл указаны индексами * и ** соответственно.

Из сопоставления с известными спектроскопическими данными для соединений ванадия сигнал ЯМР $\text{V}(1)$ можно отнести к ионам V^{5+} , а сигнал $\text{V}(2)$ – к ионам V^{3+} , характеризуемым различными электронными конфигурациями $3d^2$ и $3d^0$, причем первая из них должна быть спин-спаренной (низкоспиновой).

Измерения в слабых магнитных полях

Для проверки обоснованности отнесения расщепления спектров ЯМР ^{51}V к влиянию квадрупольных эффектов второго порядка была измерена зависимость дублетного расщепления от напряженности магнитного поля. Ожидалось, что в рамках интерпретации в [12,14] величина дуб-

летного расщепления будет изменяться обратно пропорционально внешнему магнитному полю. В эксперименте были получены значения расщеплений $\Delta B = 34,7$ Гс при $B_0 = 14,94$ кГс и $\Delta B = 46,5$ Гс при $B_0 = 17,91$ кГс. Таким образом, наблюдаемая в эксперименте полевая зависимость ΔB не подтверждает справедливости указанной интерпретации природы спектрального расщепления. Более того, некоторый рост ΔB с увеличением B_0 свидетельствует о существенно магнитной природе эффекта расщепления спектра ЯМР ^{51}V , связываемой с магнитной неэквивалентностью ионов ванадия в непроводящей фазе VO_2 .

Исходя из данных высокополевых измерений, был проведен анализ формы низкополевых спектров ЯМР (рис. 3, Приложение 3). Предполагалось, что наблюдаемый спектр является суперпозицией двух линий, описываемых различными константами экранирования, найденными выше,

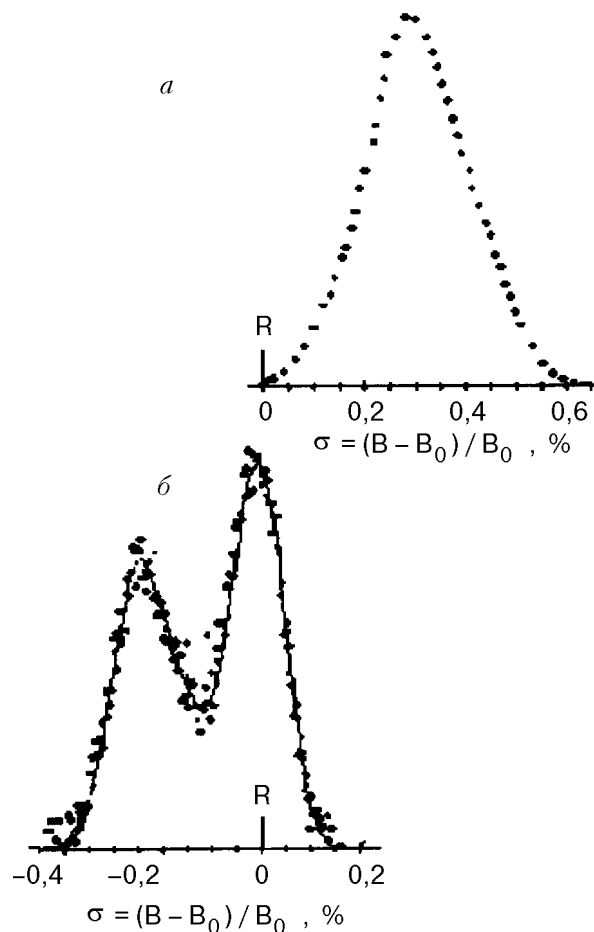


Рис. 3 Экспериментальные (точки) и рассчитанный (сплошная линия) спектры ЯМР ^{51}V в VO_2 в поле $B_0 = 1,4$ Тл при $T > T_c$ (данные [11,12] (а) и при $T < T_c$ (наши данные) (б)). Рассчитанный спектр при $T < T_c$ соответствует двум структурно-неэквивалентным состояниям ионов ванадия с параметрами квадрупольных и химических взаимодействий, указанными в таблице. R — метка VOCl_3 .

и различными параметрами квадрупольных взаимодействий второго порядка (см. таблицу). При этом не учитывались вклады эффектов анизотропии магнитного экранирования и квадрупольных эффектов первого порядка. Рассчитанные спектры (рис. 3) хорошо согласуются с полученными в эксперименте. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от расчетного спектра не превышало 5%. Можно отметить также, что предложенная модель с двумя неэквивалентными ионами ванадия согласуется с экспериментальной зависимостью дублетного расщепления от напряженности внешнего магнитного поля.

Для оценки величины погрешности, возникающей вследствие пренебрежения анизотропией магнитного экранирования, была определена характерная ширина (порядка 0,1%) центрального перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ в сильнополевом спектре ЯМР ^{51}V . Для этого перехода квадрупольные эффекты первого порядка отсутствуют, а эффекты второго — пренебрежимо малы. Поэтому можно полагать, что его уширение целиком обусловлено лишь анизотропией магнитного экранирования. Отсюда погрешность, связанная с пренебрежением анизотропией магнитного экранирования в низкополевых спектрах ЯМР ^{51}V , может достигать 3%. Результаты сопоставления данных (см. таблицу) демонстрируют хорошее совпадение параметров, рассчитанных для двух значений магнитного поля.

Выводы

1. Согласно полученным данным, переход металл — диэлектрик в диоксиде ванадия связан с электронным переходом $2\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{V}^{5+}$ с возникновением двух структурно и химически различных позиций ионов ванадия V(III) и V(V). Существенно, что позиция V(III) характеризуется значительным антиэкранированием, составляющим $-0,24\%$, и увеличенной константой квадрупольного взаимодействия как по сравнению с проводящей фазой, так и по сравнению с позицией V(V) непроводящей фазы. Оба указанных факта на качественном уровне можно объяснить ожидаемым эффектом возникновения биполярона как сильного локального искажения решетки электронами. В пользу этого заключения свидетельствуют большие величины констант квадрупольной связи и магнитного экранирования ядер ванадия.

2. Аномальный (диамагнитный) сдвиг Найта в металлической фазе VO_2 свидетельствует о преобладающей роли обменной $s-d$ -поляризации, причем гамильтониан взаимодействия должен

иметь отрицательный знак, что соответствует антиферромагнитному взаимодействию. Можно предполагать, что механизм спаривания электронов в низкотемпературной фазе VO_2 генетически связан с электронным обменом в высокотемпературной металлической фазе. Представляется весьма необычным, что, несмотря на антиферромагнитный характер межэлектронного взаимодействия, низкотемпературная фаза VO_2 в слабых полях, по-видимому, диамагнитна, а при увеличении поля переходит в возбужденное слабопарамагнитное состояние. Следует заметить, что устойчивое антиферромагнитное состояние возникает в окислах ванадия при наличии допирующих ионов щелочных металлов.

3. Наблюдаемые экспериментальные факты могут быть более или менее адекватно интерпретированы в рамках поляронной модели. Вряд ли можно считать такой подход истиной в последней инстанции. Достаточно сопоставить развитие представлений о переходе в кристаллах NaV_2O_5 и в высокотемпературных сверхпроводниках. В первом случае бытовавшие представления о спин-пайерлсовском переходе были подвергнуты сомнению Хомским [2], рассмотревшим указанный переход как зарядовый. Во втором случае теория пошла дальше, тесно связав спиновую и зарядовую подсистемы. Это, главным образом, теория $\text{SO}(5)$, развитая Жангом и Демлером (см, например, [15,16]). В то же время поляронные модели в применении к ВТСП отодвинуты, на наш взгляд, на далекую периферию.

Мы не исключаем вероятности, что окислы ванадия, служащие в какой-то мере модельными системами для не в пример более сложных купратов, также в свое время найдут более реалистичное описание. Однако сегодня мы не можем высказать ничего более определенного, кроме предположения о необходимости полного учета как спиновых, так и зарядовых степеней свободы.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Интеграция» (грант № 274), программы «Университеты России» (грант № 1785) и РФФИ (грант № 99-03-32477) и доложена на 31-м Совещании по физике низких температур (г. Москва, декабрь 1998 г.)

Приложение 1

Квадрупольное взаимодействие и магнитное экранирование ядер ^{51}V в VO_2

Эффективный гамильтониан взаимодействия ядерного спина ^{51}V ($I = 7/2$) можно представить суммой трех гамильтонианов:

$$H = H_Z + H_Q + H_{\text{sh}},$$

где $H_Z = -\mu B_0$ — гамильтониан зеемановского взаимодействия магнитного момента ядра ванадия $\mu = \gamma \hbar / 2\pi$ с внешним магнитным полем B_0 , γ — гиромагнитное отношение. В системе, описываемой этим гамильтонианом, частота резонанса определяется условием

$$\hbar \nu_0 = \mu B_0 / I \quad \text{или} \quad \nu_0 = \gamma / 2\pi B_0;$$

$H_Q = [e^2 q Q / 4I(2I - 1)] [3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + 1/2 \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)]$ — гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля (ГЭП) $eq = V_{zz}$, $\eta = |V_{xx} - V_{yy}| / V_{zz}$ — параметр асимметрии градиента электрического поля, причем $V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$, $0 \leq \eta \leq 1$ и $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm \hat{I}_y$ — компоненты оператора ядерного спина; e — заряд электрона. Если внешнее магнитное поле достаточно сильное, т.е. $H_Z \gg H_Q$, то в первом порядке теории возмущений квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению спектра ЯМР ^{51}V на $2I = 7$ компонент, расположенных симметрично относительно ν_0 :

$$\nu_m = \nu_0 - \frac{3/4 e^2 q Q [3m^2 - I(I + 1)]}{h[2I(2I - 1)]} \times \\ \times (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi).$$

Углы θ и φ характеризуют направление поля B_0 в главных осях тензора градиента электрического поля; m — магнитное квантовое число ($m = I, I-1, \dots, 1$). В случае порошка спектр представляется семью широкими линиями. $H_{\text{sh}} = \mu \sigma B_0$ — гамильтониан взаимодействия магнитного момента μ с электронами иона, помещенного во внешнее магнитное поле B_0 ; σ — тензор магнитного экранирования (тензор химического сдвига). В общем случае σ можно разделить на две части: изотропную σ_{is} и анизотропную σ_{anis} . Изотропная часть σ_{is} приводит к сдвигу спектра ЯМР относительно ν_0 , тогда как анизотропная σ_{anis} приводит к уширению спектра:

$$\nu = \nu_0 [1 - \sigma_{\text{is}} - \sigma_{\text{anis}} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)].$$

Обычно для ядер ванадия уширение спектров вследствие магнитного экранирования бывает значительно меньше квадрупольного уширения.

Приложение 2

Расчет высокополевых спектров ЯМР ^{51}V в VO_2

На рис. 1 представлены расчетные спектры ЯМР ^{51}V , обусловленные эффектами первого порядка с параметрами асимметрии $\eta = 0$ и $0,5$. В обоих случаях спектры широкие и симметричные. Для того чтобы произвести согласование расчетного спектра с наблюдаемым, мы предположили существование двух различных структурных позиций ядер ванадия, которые характеризуются различными тензорами ГЭП $q_{zz}(1)$ и $q_{zz}(2)$ и магнитного экранирования $\sigma(1)$ и $\sigma(2)$. В первом приближении мы пренебрегли анизотропными частями магнитного экранирования σ_{anis} , поскольку $v_0 \sigma_{\text{anis}}(1,2) \ll e^2 q_{zz} Q$, и учитывали только $\sigma_{\text{is}}(1)$ и $\sigma_{\text{is}}(2)$. Другими словами, мы моделировали реальный спектр наложением двух различных симметрических полос, которые смещены друг относительно друга. Процедура вычисления была основана на численном моделировании интеграла свертки двух компонент с использованием гауссовой функции уширения с двумя уширяющими параметрами β_i для двух положений ядер ^{51}V — $\beta_i = \beta(1)$ и $\beta(2)$:

$$F(v) = F_1(v) + F_2(v),$$

где

$$F_i(v) =$$

$$= (\beta_i \sqrt{\pi})^{-1} \sum_m \iint \exp[-(v - v_{im})^2 / \beta_i^2] \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

$$v_{im} = (1 - \sigma_{\text{is}})v_0 -$$

$$- 1/4 v_{iQ}(2m - 1)(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_i \sin^2 \theta \cos 2\varphi),$$

$$v_{iQ} = 3e^2 q_{izz} Q / [2I(2I - 1)h]^{-1}.$$

Оптимальные параметры подгонки экспериментального спектра к расчетным $\sigma(1)$, $\sigma(2)$, $e^2 q_{zz}(1)Q/h$, $e^2 q_{zz}(2)Q/h$ представлены в таблице.

Приложение 3

Расчет низкополевых спектров ЯМР ^{51}V в VO_2 .

При $H_Z \gtrsim H_Q$ описание спектров ЯМР ^{51}V квадрупольными эффектами первого порядка ста-

новится неэффективным и нужно учитывать второй порядок теории возмущений. В этом случае для каждого положения ядер ванадия учет квадрупольного взаимодействия приводит к сдвигу центральной компоненты спектра:

$$v_{i(1/2 \leftrightarrow -1/2)} = (1 - \sigma_{\text{is}})v_0 - (R_i / 6v_0) \times$$

$$\times [A_i(\varphi) \cos^4(\theta) + B_i(\varphi) \cos^2(\theta) + C_i(\varphi)],$$

где

$$R_i = (3e^2 q_{zzi} Q / [2I(2I - 1)h])^2 [I(I + 1) - 3/4],$$

$$A_i(\varphi) = -27/8 + 9/4 \eta_i \cos 2\varphi - 3/8 \eta_i^2 \cos^2 2\varphi,$$

$$B_i(\varphi) = 30/8 - 1/2 \eta_i^2 - 2\eta_i \cos 2\varphi + 3/4 \eta_i^2 \cos^2 2\varphi,$$

$$C_i(\varphi) = -3/8 + 1/3 \eta_i^2 - \eta_i / 4 \cos 2\varphi - 3/8 \eta_i^2 \cos^2 2\varphi.$$

Экспериментальный низкополевой спектр ЯМР ^{51}V моделировался интегралом свертки двух компонент с использованием гауссовой функции уширения:

$$F(v) = F_1(v) + F_2(v),$$

$$F_i(v) = (\beta_i \sqrt{\pi})^{-1} \iint \exp[-(v - v_i)^2 / \beta_i^2] \sin \theta \, d\theta \, d\varphi.$$

Оптимальные параметры квадрупольного взаимодействия определяли из условия минимума функции

$$\sum_i [F_{\text{exp}}(v_i) + F(v_i)]^2 = \min.$$

1. A. N. Vasil'ev, A. I. Smirnov, M. Isobe, and Y. Ueda, *Phys. Rev.* **B56**, 5065 (1997).
2. M. V. Mostovoy and D. I. Khomskii, *Cond-mat/9806215*.
3. G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J. P. Pouget, H. Launois, and P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1953 (1972).
4. J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi, and Y. Ueda, *Cond-mat/9902205*.
5. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, M. Zöfl, T. Pruschke, K. Le Hur, and T. M. Rice, *Cond-mat/9903372*.
6. J. P. Pouget, P. Lederer, D. S. Schreiber, H. Launois, D. Wohlleben, A. Casalot, and G. Villeneuve, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1960 (1972).
7. H. Trarieux, J. C. Bernier, and A. Michel, *Ann. Chim* **4**, 183 (1969).
8. Р. Н. Плетнев, Л. В. Золотухина, В. А. Губанов, *ЯМР в соединениях переменного состава*, Наука, Москва (1983).
9. P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953 (1975).

-
10. B. K. Chakraverty, *Phys. Rev.* **B17**, 953 (1978).
 11. J. Umeda, H. Kusumoto, K. Narita, and E. Yamada, *J. Chem. Phys.* **42**, 1458 (1965).
 12. G. F. Lynch, S. L. Segel, and M. Sayer, *J. Magn. Res.* **15**, 8 (1974).
 13. F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
 14. G. Anderson, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970).
 15. Shou-Cheng Zhang, *Cond-mat/9709289*.
 16. E. Demler and Shou-Cheng Zhang, *Cond-mat/9806336*.

NMR study of vanadium dioxide low temperature phase

L. A. Boyarsky, S. P. Gabuda, and S. G. Kozlova

The constants of magnetic screening and quadrupolar interaction of ^{51}V nuclei in vanadium dioxide are obtained by the method of magnetic resonance on ^{51}V in a low temperature (nonconducting) phase. It is shown that the metal-dielectric transition in VO_2 is accompanied by a change of the sign of the magnetic screening constants and an electronic transition $2\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{V}^{5+}$ followed by a charge ordering in a cationic sublattice.