

©1994

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

А.Г.Аванесов, В.В.Жорин, Б.З.Малкин, В.Ф.Писаренко

Рассчитаны параметры кристаллического поля и штарковские уровни энергии основных мультиплетов ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta = 0$ и $\delta = 1$ с учетом перераспределения электронной плотности в купратных комплексах. На основании полученных данных сделан вывод о делокализации дырочных носителей заряда между купратными цепочками и ионами бария.

Изучение расщепления вырожденных электронных состояний редкоземельных ионов под действием кристаллического поля дает возможность получения информации о распределении электронной плотности в соединении, об изменении пространственной структуры и состава кристалла. В случае соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где R — редкоземельный ион) особый интерес представляет изучение зависимости положений штарковских уровней энергии от степени окисления ионов меди, деформации решетки при изменении кислородного индекса δ , состояния кислородной подрешетки, переноса заряда между медь-кислородными цепями и плоскостями. Для этого необходимо использовать модель, адекватно описывающую взаимодействие редкоземельного иона с решеткой.

Выполненные в [1] расчеты параметров кристаллического поля для $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ основаны на модели суперпозиции, в которой учитывается взаимодействие редкоземельного иона только с ионами ближайшего окружения. Используемые при этом «внутренние параметры теории» взяты из феноменологического гамильтониана, полученного для редкоземельных гранатов. Очевидно, такой подход не позволяет учесть особенности строения ВТСП. В работе [2] для расчета параметров кристаллического поля в $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ использовалась модель ионной решетки с дробными значениями зарядов ионов, определенных из анализа кристаллической структуры соединения. Введение ряда феноменологических параметров ковалентности позволило косвенно учесть реальное распределение электронной плотности в кристалле. Однако большое количество феноменологических параметров осложняет анализ полученных результатов и исследование влияния дефицитного кислорода.

В настоящей работе используется метод расчета параметров кристаллического поля в гетеродесмических соединениях, развитый в [3]. Применение квантовомеханического анализа электронной структуры

купратных комплексов позволяет учесть в рамках данного метода особенности распределения электронной плотности в кристалле.

Выполненные в последние годы многочисленные исследования (см., например, [4-8]) положений штарковских уровней энергии редкоземельных ионов в 1:2:3:7 с помощью неупругого рассеяния нейтронов дают хорошую возможность проверки корректности предложенного метода.

С этой целью были рассчитаны параметры кристаллического поля для Er^{3+} в 1:2:3:7. Единственный подгоночный параметр теории был определен по экспериментальному значению полного штарковского расщепления основного мультиплета [7]. На основе полученных параметров кристаллического поля были определены положения штарковских уровней энергии для Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в 1:2:3:7. Без использования каких-либо подгоночных параметров были рассчитаны параметры кристаллического поля для Er^{3+} в 1:2:3:6, положения штарковских уровней энергии Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в 1:2:3:6. Сравнение полученных результатов и экспериментальных данных [8] по положению первых возбужденных состояний Tm^{3+} в 1:2:3:6 указывает на корректность учета перераспределения электронной плотности в кристалле в рамках данного метода.

1. Метод расчета параметров кристаллического поля

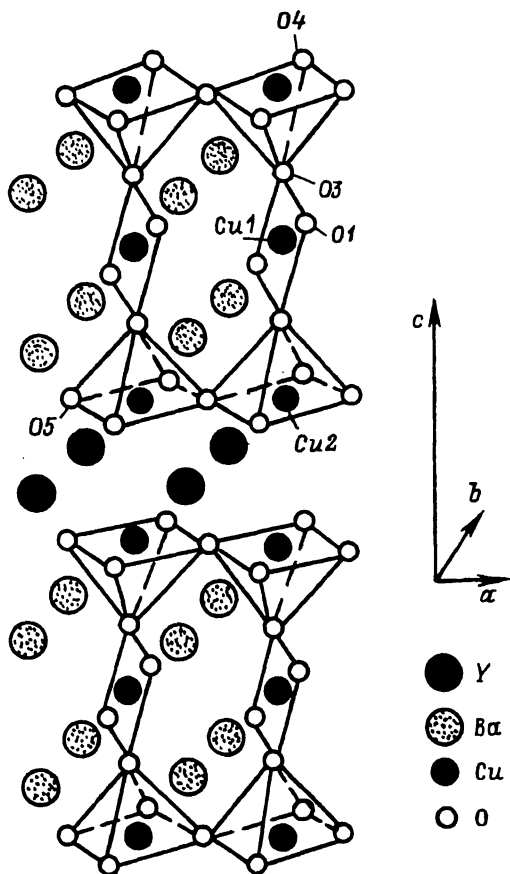
В кристаллической структуре ромбической сверхпроводящей фазы 1:2:3:7 можно выделить две системы из сильносвязанных почти плоских групп CuO_4 (см. рисунок): цепочки, образованные атомами Cu1 и O1, O3 (так называемый «апексный кислород»), параллельные оси b , и слои, образованные атомами Cu2 и O4, O5, перпендикулярные оси c (нумерация атомов и их координаты взяты из [9]).

Редкоземельные ионы замещают в решетке 1:2:3:7 ионы иттрия, находящиеся между невзаимодействующими медь-кислородными слоями в центре слегка искаженного куба, образованного атомами O4, O5. Точечная симметрия в иттриевых узлах D_{2h} . В гамильтониане редкоземельного иона выделим слагаемые, отвечающие взаимодействию $4f$ -электронов с кулоновским полем точечных зарядов решетки H_q , и «обменную» энергию H_s , обусловленную перекрыванием волновых функций $4f$ -электронов с волновыми функциями лигандов [10]

$$H = H_q + H_s = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6,$$

где O_p^k — вещественные полиномы Стивенса, образованные из направляющих косинусов радиус-вектора электрона; $B_p^k = B_{pq}^k + B_{ps}^k$. В случае 1:2:3:6 компоненты с $k = 2, 6$ обращаются в нуль вследствие повышения точечной симметрии узла решетки. Параметры B_p^k являются функционалами от электронной плотности и содержат информацию о структуре кристаллической решетки. Параметры электростатического поля решетки равны

$$B_{pq}^k = -a_{pk}^2 (1 + \delta_{k0}) / 2(1 - \sigma_p) e^2 \langle r^p \rangle \sum_{Ll} \left(q_l / R \binom{L}{l} \right)^{p+1} O_p^k(\Theta_{ll}, \Phi_{ll}),$$



Фрагмент кристаллической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

где a_{pk} — численные множители, связывающие полиномы Стивенса с тессеральными гармониками [10]; δ_{k0} — символ Кронекера; σ_p — постоянные экранирования, связанные с ослаблением электростатического поля решетки, действующего на валентные электроны внешними заполненными электронными оболочками. Были использованы следующие значения: $\sigma_2 = 0.558$, $\sigma_4 = \sigma_6 = 0$ [10]. Значения радиальных интегралов [10]

$$\langle r^2 \rangle = 0.666, \quad \langle r^4 \rangle = 1.126, \quad \langle r^6 \rangle = 3.978 \quad (\text{a.u.}),$$

R_{Li} , Θ_{Li} , Φ_{Li} — сферические координаты атома из подрешетки l , находящегося в элементарной ячейке с номером L .

Заряды на атомах, входящих в сильносвязанные медь-кислородные системы, вследствие переноса заряда отличаются от ионных. Поэтому при вычислении параметров электростатического взаимодействия V_{pq}^k необходимо использовать эффективные заряды, определенные в результате квантовомеханических расчетов. Результаты подобных расчетов, выполненных в данной работе, будут приведены далее. Суммирование по кристаллической решетке для параметров четвертого и

шестого рангов осуществлялось по всем атомам, находящимся в сфере с радиусом 30\AA , что обеспечивало относительную точность порядка 0.1%; вычисление условно сходящихся рядов для параметров второго ранга проводилось по методу Эвальда [10], дающему возможность получения корректных результатов за счет суммирования по прямой и обратной решеткам.

Матричные элементы оператора обменного взаимодействия редкоземельного иона с лигандом ν ($H_s = \sum_{\nu} H_s^{\nu}$) представлены в виде [3]

$$\langle 4fm | H_s^{\nu} | 4fm' \rangle = (e^2/R_{\nu}) \sum_{\mu} G_{\mu} \langle 4fm | M_{\nu}^{\mu} \rangle \langle M_{\nu}^{\mu} | 4fm' \rangle,$$

где R_{ν} — расстояние редкоземельный ион — лиганд, $|M_{\nu}^{\mu}\rangle$ — волновая одноэлектронная функция лиганда ν с номером μ , G_{μ} являются масштабирующими множителями. В случае, если лиганд входит в состав сильносвязанного молекулярного комплекса, волновая функция содержит линейные комбинации из атомных кислородных волновых функций $|2p_{\nu}\rangle$ (примешиванием s - и d -функций пренебрегаем)

$$|M_{\nu}^{\mu}\rangle = \alpha_{\nu}^{\mu} |2pz_{\nu}\rangle + \beta_{\nu}^{\mu} |2px_{\nu}\rangle + \gamma_{\nu}^{\mu} |2py_{\nu}\rangle + \dots$$

Коэффициенты α_{ν}^{μ} , β_{ν}^{μ} , γ_{ν}^{μ} получаются в результате квантовомеханического расчета купратных групп в заданной системе координат и в отличие от эффективных зарядов атомов и парциальных заселенностей не являются инвариантами относительно преобразований системы координат. Не являются инвариантами также любые их билинейные комбинации при условии переноса заряда внутри сильносвязанной системы.

После преобразования волновых функций лиганда и редкоземельного иона, требуемого переходом к единой системе координат, введением общей оси квантования, параметры обменного взаимодействия можно представить в виде [3]

$$B_{ps}^k = B_{psq}^k + B_{psD}^k + B_{psQ}^k.$$

Здесь

$$B_{psq}^k = \frac{1}{2} (1 + \delta_{k0}) a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) \times \\ \times \sum_{\nu} \left\{ 2G_s S_s^2 + \sum_{\mu} G_{\mu p} \left(S_{\mu\sigma}^2 + \Gamma_0^p (S_{\mu\pi^-}^2 + S_{\mu\pi^+}^2) \right) \right\} \times \frac{O_p^k(\theta_{\nu}, \varphi_{\nu})}{R_{\nu}}, \\ B_{psD}^k = a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) (-1)^k 2^{1/2} \Gamma_1^p \sum_{\nu\mu} (G_{\mu p} S_{\mu\sigma} / R_{\nu}) \times \\ \times \left(S_{\mu\pi^-} (d_{k1}^p - d_{k-1}^p) v_k - S_{\mu\pi^+} (d_{k1}^p - d_{k-1}^p) w_k \right), \\ B_{psQ}^k = a_{pk}^2 e^2 \left(\frac{2p+1}{2l+1} \right) (-1)^k \Gamma_2^p \sum_{\nu\mu} (G_{\mu p} / R_{\nu}) \left(1/2 (S_{\mu\pi^-}^2 - S_{\mu\pi^+}^2) \times \right.$$

$$\times (d_{k2}^p + d_{k-2}^p) v_k + i S_{\mu\pi-} S_{\mu\pi+} (d_{k-2}^p - d_{k2}^p) w_k,$$

где

$$S_{\mu\sigma} = \alpha_{\mu}^{\nu} \langle 4f0 | p0_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_0^p = \frac{2l(l+1) - p(p+1)}{2l(l+1)},$$

$$S_{\mu\pi-} = \beta_{\mu}^{\nu} \langle 4f-1 | p-1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_1^p = - \left(\frac{p(p+1)}{l(l+1)} \right)^{1/2},$$

$$S_{\mu\pi+} = \gamma_{\mu}^{\nu} \langle 4f1 | p1_{\nu} \rangle, \quad \Gamma_2^p = \left(\frac{p(p+1)}{(p-1)(p+2)} \right)^{1/2}.$$

Здесь $S_s = \langle 4f0 | 2s_{\nu} \rangle$; явный вид функций Вигнера $d_{kk1}^p(\theta_{\nu})$ приведен в [11]; θ_{ν} , φ_{ν} и R_{ν} — сферические координаты лиганда ν ,

$$v_0 = 1, \quad v_k = \cos k\varphi_{\nu} \quad (k > 0), \quad v_k = \sin k\varphi_{\nu} \quad (k < 0),$$

$$w_0 = 1, \quad w_k = \sin k\varphi_{\nu} \quad (k > 0), \quad w_k = -\cos k\varphi_{\nu} \quad (k < 0).$$

Вышеприведенные формулы содержатся в [3], но из-за ряда опечаток в [3] мы считаем целесообразным повторить их в несколько измененном виде.

2. Результаты и их обсуждение

Наибольшую трудность при применении описанного метода представляет получение волновых функций сильносвязанных купратных групп. В настоящей работе для этой цели использовался метод молекулярных орбиталей Хартри-Фока. Вычисления производились с использованием программы MONSTERGAUSS-81 [12], любезно предоставленной Специализированным фондом квантовохимических программ (г. Новосибирск). Купратные слои моделировались заряженными кластерами $[\text{Cu}_2\text{O}_4\text{O}_5]^{2-}$ для 1:2:3:7, $[\text{Cu}_2\text{O}_4]^{2-}$ для 1:2:3:6, а купратные цепочки — кластерами $[\text{Cu}_1\text{O}_1\text{O}_3]^{3-}$ для 1:2:3:7 и $[\text{Cu}_1\text{O}_3]^{3-}$ для 1:2:3:6. Таким образом, формальная валентность меди в слоях равна +2, в цепочках валентность меняется от +3 в 1:2:3:7 до +1 в 1:2:3:6.

Ограничение состава кластеров атомами, входящими в одну элементарную ячейку кристалла, вызвано необходимостью сохранения электронейтральности элементарной ячейки, поскольку при включении в кластер атомов, принадлежащих другим ячейкам, происходит перенос заряда между соседними ячейками. Так, полученные в [13] на основе расчетов кластеров $[\text{Cu}_2\text{O}_8]^{12-}$ и $[\text{Cu}_6\text{O}_{21}]^{30-}$ методом X_{α} -ДВ заряды атомов дают отличный от нуля заряд элементарной ячейки. Это замечание справедливо в случае кластерных расчетов любых соединений, содержащих бесконечно протяженные сильносвязанные структуры, и является следствием сложности разделения электронной плотности электронов, «размазанной» по всему кристаллу.

Значения зарядов атомов, рассчитанных по Малликену, приведены в табл. 1. Вследствие отличия симметрии кластера от кристаллической разница в значениях зарядов и волновых функций атомов 01 и 03, а также 04 и 05 несколько завышена. Отрапательный заряд на меди

Таблица 1

Заряды атомов, входящих в купратные слои и цепочки

$\delta = 0$		$\delta = 1$	
Атом	Заряд	Атом	Заряд
Cu1	-1.17	Cu1	-1.96
Cu2	-1.18	Cu2	-1.11
O1	-0.58	O3	-0.52
O3	-0.63	O4	-0.44
O4	-0.44		
O5	-0.37		

вызван отсутствием стабилизирующего кристаллического потенциала в данной методике расчета. Следует отметить, что этот потенциал в свою очередь зависит от зарядов сильносвязанных комплексов. Несмотря на заметную абсолютную ошибку в определении зарядов атомов, вызванную данной методикой расчета, относительное изменение зарядовой плотности при переходе от 1:2:3:7 к 1:2:3:6 может быть описано достаточно точно. Значения зарядов атомов иттрия и бария были приняты равными соответственно +3 и +2.

Значения параметров кулоновского B_{pq}^k , обменно-точечного B_{psq}^k , обменно-мультипольного $B_{psM}^k = B_{psD}^k + B_{psQ}^k$ параметров кристаллического поля, рассчитанных для Er^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta = 0$ и $\delta = 1$, приведены в табл. 2 в сравнении с результатами расчетов [2] и параметрами, полученными при обработке экспериментальных данных по рассеянию нейтронов в $\text{NOBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [4]. При расчете принято $G_\mu = G$. Значение параметра теории $G = 18.8$ определено из сравнения теоретических и экспериментальных значений полного штарковского расщепления основного мультиплета иона Er^{3+} при $\delta = 0$. Данные по

Таблица 2

Параметры кристаллического поля для $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, cm^{-1}

p	k	R = Er								R = Ho	
		B_{pq}^k		B_{psq}^k		B_{psM}^k		B_p^k		B_p^k [2]	B_{pq}^k [4]
		δ									
		0	1	0	1	0	1	0	1	0	0.13
2	0	144	106	42	39	14	6	200	151	184	167
2	2	28	0	46	0	26	0	100	0	33	72
4	0	-46	-47	-172	-165	2	-1	-216	-213	-242	-220
4	2	16	0	71	0	12	0	99	0	58	14
4	4	-58	-50	771	742	20	16	733	708	1191	1017
6	0	1	1	29	28	1	-1	31	28	35	28
6	2	-1	0	-13	0	7	0	-7	0	-4	-17
6	4	16	18	769	726	10	9	795	752	904	844
6	6	1	0	12	0	1	0	14	0	-2	-12

кристаллической структуре для $\delta = 0$ взяты из работы [9], для $\delta = 1$ — из работы [14].

Как видно из табл. 2, наш набор параметров B_{pq}^k близок к наборам из [2,4]. Уменьшение электростатического вклада в параметры четвертого и шестого рангов по сравнению с [2] объясняется использованными в данной работе значениями зарядов атомов. Наиболее заметно это отличие проявляется в параметре B_4^4 . При уменьшении переноса заряда внутри купратных систем и приближении величин зарядов к ионным значение B_4^4 увеличивается примерно до 400 см^{-1} . Вклады от первой и второй координационной сфер близки по величине, что безусловно не позволяет использовать при расчете параметров кристаллического поля модели, учитывающие только ближайшее окружение редкоземельного иона.

Анализ изменения параметров кристаллического поля при изменении кислородного индекса от 0 до 1 показывает, что параметры B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 , B_6^4 практически не зависят от содержания кислорода. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в [15] на основе анализа экспериментальных данных нейтронной спектроскопии и «усиленного» ЯМР Tm^{3+} в $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что подтверждает справедливость выбранной модели ВТСП, в которой нет переноса заряда между купратными слоями и цепочками при фазовом переходе сверхпроводник-диэлектрик. Изменение электронной плотности в купратных слоях происходит лишь за счет небольшого переноса заряда с меди на кислород вследствие изменения геометрии комплексов при переходе от ромбической к тетрагональной фазе.

Другим подтверждением сделанного вывода является зависимость от кислородного индекса электростатических параметров второго ранга, отражающих влияние дальнедействующего кулоновского взаимодействия. Поскольку до настоящего времени точных расчетов данных параметров по методу Эвальда сделано не было, рассмотрим детально структуру этих параметров. С этой целью представим их в виде

$$B_{2q}^k = \sum_l q_l Q_k(l),$$

где l — номер атома в элементарной ячейке; q_l — заряд атома; $Q_k = (l)$ — решеточные суммы по подрешетке l , зависящие от положения атома в системе координат редкоземельного иона.

Расчитанные значения $Q_k = (l)$ представлены в табл. 3. Видно, что изменения параметров при переходе от ромбической к тетрагональной

Таблица 3

Значения решеточных сумм $Q_k = (l)$

		Атом							
		Y	Ba	Cu1	Cu2	O1	O3	O4	O5
$\delta = 0$	Q_0	205	-191	-172	57	-173	-164	38	52
	Q_2	-12	-0.5	0	8	-1.1	0.4	-566	588
$\delta = 1$	Q_0	204	-191	-168	72	-	-162	47	47
	Q_2	0	0	0	0	-	0	-558	588

Штарковские уровни энергии для $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

R=Ho ³⁺			R=Er ³⁺			R=Tm ³⁺			
$\delta = 0$		$\delta = 1$	$\delta = 0$		$\delta = 1$	$\delta = 0$		$\delta = 1$	
эксп. [⁴]	тео- рия	тео- рия	эксп. [⁴]	тео- рия	тео- рия	эксп. [⁸]	тео- рия	эксп. [⁸]	тео- рия
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	6	8	72	90	84	106	96	126	106
14	17	22	79	136	125	127	116	-	106
-	19	22	87	146	126	208	183	173	176
31	35	22	571	501	483	-	242	-	200
65	84	64	572	528	497	-	367	-	314
87	84	76	635	599	559	-	510	-	513
94	102	76	637	620	581	-	554	-	513
-	418	387				-	594	-	564
-	438	415				-	618	-	583
-	439	415				-	634	-	598
-	442	423				-	704	-	653
-	450	423				-	715	-	653
476	483	446							
-	545	508							
-	547	508							
577	568	527							

фазе вследствие изменения кристаллической структуры соединения практически не происходит. Параметр B_{2q}^2 слабо зависит от состояния купратных цепочек. Обращает на себя внимание близость решеточных сумм Q_0 для Cu1, 01 и 03, а также их существенно большее значение по сравнению с решеточными суммами для атомов, входящих в купратные слои. Вследствие этого изменение зарядового состояния цепочек не может быть скомпенсировано аналогичным изменением зарядов слоев и приводит к значительному изменению B_{2q}^0 . Так, при использовании ионной модели при переходе от $q(\text{Cu1}) = +3$ к $q(\text{Cu1}) = +2$ появление дырки в купратных слоях не может скомпенсировать увеличение параметра B_{2q}^0 до примерно 350 cm^{-1} . Такое значение намного превышает все известные значения, полученные при анализе данных нейтронной спектроскопии [⁴⁻⁸]. Однако появление двухвалентной меди в цепочках вполне может быть скомпенсировано наличием ионов 01⁻, 03⁻ или Ba^+ , что дает приемлемое значение $B_{2q}^0 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, параметр B_{2q}^0 наиболее сильно связан с флуктуациями электронной плотности в данной системе. В настоящее время нет достаточного объема достоверных данных об изменении параметров кристаллического поля второго ранга при переходе от ромбической к тетрагональной фазе, позволяющих сделать окончательный вывод о механизме изменения электронной плотности. О справедливости модели перераспре-

деления электронной плотности, использованной в данной работе, в которой полный заряд кластера, имитирующего цепочки, остается постоянным (т.е. дырка делокализована внутри цепочек), можно сделать лишь косвенный вывод на основе сравнения рассчитанных штарковских уровней энергии редкоземельных ионов с имеющимися данными нейтронной спектроскопии.

Рассчитанные нами значения штарковских уровней энергии основных мультиплетов ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на основе параметров кристаллического поля для Er^{3+} из табл. 2 приведены в табл. 4. Расчет штарковской структуры производился без учета J -смешивания. Из полученных результатов видно, что с помощью одного рассчитанного набора параметров кристаллического поля удастся удовлетворительно описать штарковскую структуру уровней ряда редкоземельных ионов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Сравнение с данными нейтронной спектроскопии [8] по исследованию положения уровней Tm^{3+} в зависимости от δ указывает на корректность использованной модели перераспределения электронной плотности в кристалле при изменении δ . Улучшение абсолютной точности описания штарковской структуры возможно за счет использования более совершенных методик расчета сильносвязанных систем. Необходимо также учитывать частичный перенос дырок на ионы Ba.

Список литературы

- [1] Nekvasil V. // *Solid State Commun.* 1988. V. 65. N 10. P. 1103-1106.
- [2] Еремин М.В., Куркин И.Н., Родионова М.П. и др. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. С. 716-720.
- [3] Аванесов А.Г., Жорин В.В., Малкин Б.З., Писаренко В.Ф. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 9. С. 2899-2907.
- [4] Furrer A., Bruesch P., Unternährer P. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 7. P. 4616-4623.
- [5] Allenspach P., Furrer A., Hulliger F. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 4. P. 2226-2232.
- [6] Soderholm L., Goodman G.L., Dobrouski B.D. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 10. P. 7923-7935.
- [7] Mesot J., Allenspach P., Staub U. et al. // *Phys. Rev. B.* (in print).
- [8] Allenspach P., Staub U., Mesot J. et al. // *Labor für Neutronenstreuung, ETH Zürich.* Jan. Dez. 1990. LNS-154. P. 22-23.
- [9] Williams A., Kwei G.H., van Dreele R.B. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 13. P. 7960-7962.
- [10] Malkin B.Z. // *Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions* / Ed. A.A. Kaplyanskiy and R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam, 1987. Ch. 2. P. 13-50.
- [11] Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. *Квантовая теория углового момента.* Л., 1975. 439 с.
- [12] Peterson M., Poirier R. MONSTERGAUSS. Chem. Dept. University of Toronto, Toronto, Ont., Canada, 1981.
- [13] Новиков Д.Л., Рыжков М.В., Губанов В.А. // *ЖСХ.* 1989. Т. 30. № 5. С. 12-16.
- [14] Roth G., Heger G., Schweiss P. et al. // *Physica C.* 1988. V. 152. N 4. P. 329-334.
- [15] Бахарев О.Н. // Тез. докл. 29 совещ. по физике низких температур. Казань, 1992. С. 87.

Кубанский государственный университет
Краснодар

Поступило в Редакцию
18 мая 1993 г.