

08,04

Релаксация окружения примесных ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в гранате $Y_3Al_5O_{12}$

© В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, В.А. Чернышёв,
А.В. Фокин, А.В. Сердцев

Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2016 г.)

В рамках суперпозиционной модели для начального расщепления основного состояния проведен анализ параметров спинового гамильтониана второго ранга ромбических центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в иттрий-алюминиевом гранате. Показано, что описание экспериментальных данных в этой модели возможно только при допущении релаксации лигандного окружения парамагнитной примеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для Уральского федерального университета.

Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44384.286

1. Введение

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесью переходных и редкоземельных ионов уже давно находят широкое применение в квантовой электронике, недавно в них также были продемонстрированы когерентные свойства редкоземельных односпиновых кубитов. Интерес к кристаллам гранатов и керамике на их основе, активированным редкоземельными ионами, особенно возрос в связи с их перспективностью в качестве сцинтилляторов позитронно-эмиссионной томографии для использования в медицине и ядерной физике. Кроме того, эти кристаллы, легированные ионами Ce, Gd и Mn, применяются как люминофоры в белых светодиодах. Люминесценция ионов Eu^{2+} в гранатах интересна с точки зрения поиска эффективных люминофоров, излучающих в разных областях видимого спектра. Естественно, что исследование микроструктуры, расщеплений основного состояния и спин-зависимых эффектов указанных активных центров, влияющих на оптические свойства гранатов, представляет несомненный интерес.

В недавней работе [1] был исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) ромбических центров Eu^{2+} и Gd^{3+} (состояние $^8S_{7/2}$) в иттрий-алюминиевом гранате. В результате были определены параметры тонкой структуры спиновых гамильтонианов указанных центров, но установить ориентацию осей используемой системы координат относительно элементов структуры парамагнитного центра не удалось. Настоящая работа посвящена решению этого вопроса, а также объяснению наблюдаемых расщеплений основного состояния в рамках суперпозиционного приближения при допущении релаксации окружения примесного иона. Проводится сравнение полученных смещений лигандов с резуль-

татами теоретического расчета в оболочечной модели и *ab initio*.

2. Феноменологическое описание спектров в двух системах координат

Примесные ионы Eu^{2+} и Gd^{3+} , занимая в структуре граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$) позиции ионов Y^{3+} с локальной симметрией D_2 , образуют шесть магнитно-неэквивалентных групп центров, различающихся лишь ориентацией. Оси локальной системы координат указанных ромбических центров выбраны параллельными осям C_2 группы D_2 позиции Y^{3+} . В работе [2] оси Z и Y были параллельны осям C_2 кубической ячейки, а ось X совпадала с направлением C_4 . Следует заметить, что авторы [3,4] для описания в $Y_3Al_5O_{12}$ спектра ЭПР центров Gd^{3+} использовали систему координат, повернутую вокруг Z относительно указанной на 90° .

Окружение иона иттрия (а также Gd^{3+} и Eu^{2+}) в плоскости ZY имеет два симметрично выделенных (оси C_2 позиции), но существенно неэквивалентных направления (см. рисунок). В связи с этим возможны два варианта выбора ориентации главной оси: $Z \parallel C_2(1)$ и $Z \parallel C_2(2)$ (см. рисунок); следовательно, возникает вопрос о взаимной ориентации осей системы координат, в которой определены параметры спинового гамильтониана, и осей симметрии парамагнитного иона.

В табл. 1 приведены величины параметров тонкой структуры второго b_{2m} и четвертого b_{4m} ранга центров Gd^{3+} и Eu^{2+} при 300 К в трех системах координат: $z1 \parallel Z$, $z2 \parallel Y$, $z3 \parallel X$. Здесь XYZ — система координат, совпадающая с использованной в [2], в которой авторами

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров тонкой структуры (в МГц) центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в трех системах координат при 300 К (XYZ — система, в которой параметры определены [1])

Параметр	Gd^{3+}			Eu^{2+}		
	$z1 \parallel Z(Gd)$	$z2 \parallel Y(Gd)$	$z3 \parallel X(Gd)$	$z1 \parallel Z(Eu)$	$z2 \parallel Y(Eu)$	$z3 \parallel X(Eu)$
b_{20}	2275.3	-1496.6	-778.7	-8945	8987	-42
b_{22}	717.9	-3054	3771.9	-9029	8903	-17932
b_{40}	-130.1	27	23	43	-201	34.5
b_{42}	16.9	-612	629	-943	34.5	-977
b_{44}	591.4	-510	-480	-797	914	-736

ми [1] получены параметры спинового гамильтониана в определении [5]

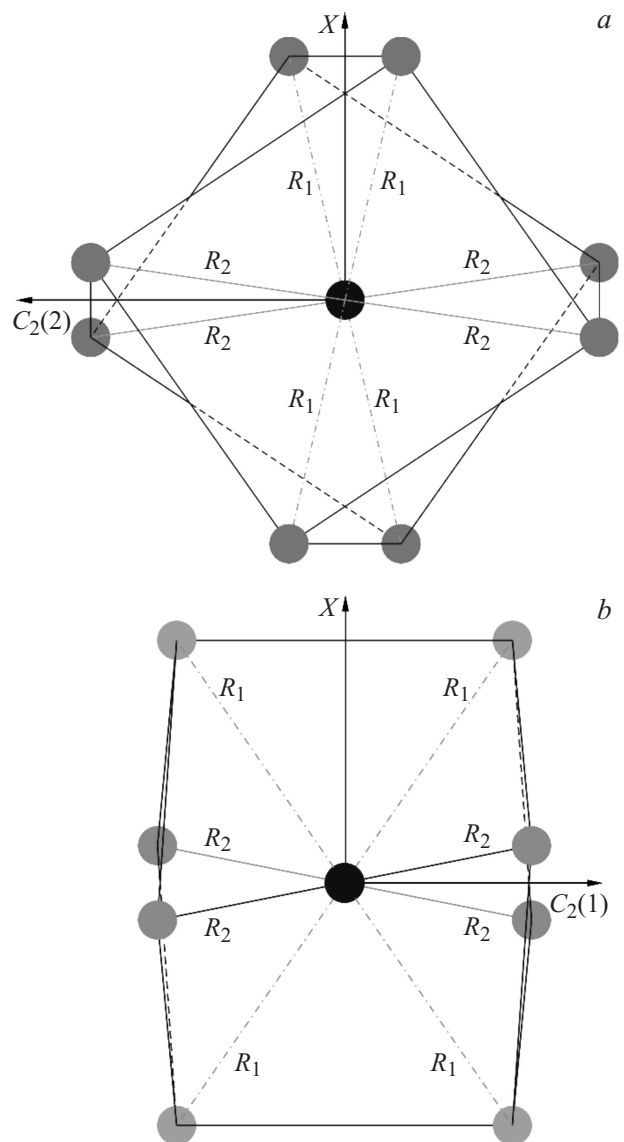
$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + b_{44}O_{44}), \quad (1)$$

где первое слагаемое — электронное зеемановское взаимодействие, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса [5]. Параметры тонкой структуры шестого ранга крайне малы, сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия в данной работе не обсуждаются.

Знаки параметров начального расщепления центров Eu^{2+} в табл. 1 (столбец $z1 \parallel Z(Eu)$) отличаются от приведенных в [1]. Это связано с проведением нами измерений на образцах, легированных ионами европия, обогащенного изотопом ^{151}Eu (97.5%, ядерный спин $I = 5/2$), позволивших по виду сверхтонкой структуры электронного перехода определить знаки b_{nm} относительно знака константы сверхтонкого взаимодействия.

Для центров Gd^{3+} гамильтониан с максимальной величиной b_{20} и минимальной величиной b_{22} реализуется при $z1 \parallel Z(Gd)$ и очевидно соответствует $z1 \parallel Z(Gd) \parallel C_2(1)$, где степень ромбичности следует ожидать минимальной (см. рисунок), что и предполагается в работах [3,4]. Иная ситуация складывается для ионов Eu^{2+} , у которых по величине параметров второго ранга определить ориентацию системы XYZ относительно окружения иона затруднительно.

Однако следует обратить внимание на поведение тензора тонкой структуры четвертого ранга. Параметры центров Gd^{3+} только при $z1 \parallel Z(Gd)$ демонстрируют отношение $b_{44}/b_{40} = -4.55 \approx -5$ и малую величину b_{42} (в табл. 1 данный столбец выделен жирным шрифтом), что характерно для слабо искаженного (скрученного) кубического центра с $z' \parallel C_4$ и осями x', y' , параллельными осям второго порядка куба. В правильном кубе в указанной системе координат тензор имеет вид $b_{40}/60(O_{40} - 5O_{44})$. Таким направлением в нашем случае может быть лишь $C_2(1)$, и это подтверждает наше заключение о совпадении $Z(Gd)$ и $C_2(1)$. Можно также заметить, что при $z2 \parallel Y(Gd)$ отношение параметров $b_{44}/b_{40} = -18.9$. В неискаженном кубе в указанной системе координат тензор имеет



Кислородное окружение позиции иона иттрия в $Y_3Al_5O_{12}$. a — вид вдоль $C_2(1)$, b — вид вдоль $C_2(2)$.

вид $b_{40}/60(O_{40} \pm 20O_{42} - 15O_{44})$. Близость отношения b_{44}/b_{40} к значению -15 является аргументом в пользу параллельности $Y(Gd)$ и $C_2(2)$.

Для центров Eu^{2+} отношение параметров $b_{44}/b_{40} = -4.55$ и малая величина b_{42} реализуются при $\mathbf{z} \parallel \mathbf{Y}(\text{Eu})$ (табл. 1), а отношение $b_{44}/b_{40} = -18.5$ при $\mathbf{z} \parallel \mathbf{Z}(\text{Eu})$. Поэтому можно утверждать, что в отличие от Gd^{3+} для центров Eu^{2+} реализуется ситуация $\mathbf{Z}(\text{Eu}) \parallel \mathbf{C}_2(2)$ и $\mathbf{Y}(\text{Eu}) \parallel \mathbf{C}_2(1)$.

Таким образом, тензор тонкой структуры второго ранга очень сильно зависит от искажений кубического окружения, тогда как тензор четвертого ранга сохраняет память о структуре окружения, предшествующей искажению. Подробно трансформация тензора четвертого ранга при вращении системы координат и его связь с направлениями координационного многогранника рассмотрены в работах [6–8].

Авторы [1] провели сравнение параметров тонкой структуры второго ранга центров Gd^{3+} и Eu^{2+} с результатами расчета этих параметров в суперпозиционном приближении [9], используя данные о структуре беспримесного кристалла [10]. Было показано, что объяснить полученные параметры в рамках приближения без допущения релаксации лигандного окружения примесного иона невозможно. При этом сравнивались экспериментальные параметры в двух системах координат, повернутых вокруг оси X на 90° , с расчетными при $\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_2(1)$ и $\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_2(2)$.

После установления взаимной ориентации системы координат \mathbf{XYZ} и окружения парамагнитного иона все расчеты будем представлять в системе $\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_2(1)$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{C}_2(2)$, в которой определены параметры центров Gd^{3+} . Экспериментальные параметры начального расщепления второго ранга центров Eu^{2+} в этой системе координат будут равны $b_{20} = 8987 \text{ MHz}$, $b_{22} = 8903 \text{ MHz}$ (в табл. 1 столбец с этими параметрами выделен жирным шрифтом).

3. Расчет релаксации кислородного окружения

Как и в [1], для анализа параметров начального расщепления второго ранга будем использовать суперпозиционную модель [9], заключающуюся в суммировании по ионам кислорода первой координационной сферы двух вкладов (точечных зарядов и перекрытия электронных оболочек):

$$b_{2m} = \sum_d \bar{b}_2(R_d) K_2^m(\theta_d, \varphi_d),$$

$$\bar{b}_2(R_d) = b_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + b_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^t, \quad (2)$$

где R_d — расстояние примесный ион-лиганд, $t \approx 10$, $K_2^m(\theta_d, \varphi_d)$ — структурный фактор [11], $b_{2p} = -12895 \text{ MHz}$ и $b_{2s} = 6892 \text{ MHz}$ — внутренние параметры модели центров Gd^{3+} при $R_0 = 0.234 \text{ nm}$ [9], $b_{2p} = -11548 \text{ MHz}$ [9] и $b_{2s} = 14455 \text{ MHz}$ [12] — внутренние параметры центров Eu^{2+} при $R_0 = 0.25 \text{ nm}$. Следует заметить, что параметр b_{2p} , обусловленный

Таблица 2. Расчитанные в суперпозиционном приближении значения параметров спинового гамильтониана центров Gd^{3+} в структурах граната [10,16,17] при $\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_2(1)$

Параметр	Структура [10]	Структура [16]	Структура [17]
b_{20} , MHz	692	188	331
b_{22} , MHz	3807	4466	4345
R_1 , nm	0.2317	0.2303	0.2307
R_2 , nm	0.2436	0.2432	0.2438
θ_1 , deg	56.33	56.15	56.04
θ_2 , deg	54.39	54.06	53.93

электростатическим взаимодействием, вычислен в [9] тогда как b_{2s} , получен в предположении отсутствия релаксации решетки в результате использования экспериментальной величины начального расщепления b_{20} слабо искаженных кубических центров [9] или центров с симметрией S_4 [12].

В случае использования структуры беспримесного кристалла нами (как и авторами [13]) предполагалось изменение расстояния до лигандов вида

$$R_d = R_{d0} - 1/2\{R(\text{Y}^{3+}) - R(\text{RE})\}, \quad (3)$$

где $R(\text{Y}^{3+})$ и $R(\text{RE})$ — ионные радиусы иттрия и редкоземельных ионов соответственно, R_{d0} — расстояние до лиганда в „чистом“ кристалле. Согласно данным [14], в восьмикратном окружении ионные радиусы следующие: $R(\text{Y}^{3+}) = 0.102 \text{ nm}$, $R(\text{Eu}^{2+}) = 0.125 \text{ nm}$, $R(\text{Gd}^{3+}) = 0.1053 \text{ nm}$.

Координаты восьмикратного кислородного окружения иона Y^{3+} (Gd^{3+} , Eu^{2+}) согласно [4,15], по структурным данным [10] можно задать двумя расстояниями ($R_1 = 0.2317 \text{ nm}$, $R_2 = 0.2436 \text{ nm}$), двумя полярными ($\theta_1 = 56.33^\circ$, $\theta_2 = 54.39^\circ$) и двумя азимутальными ($\varphi_1 = 167.52^\circ$, $\varphi_2 = 81.35^\circ$) углами. Варьирование указанных координат не приводит к изменению симметрии позиции. В литературе кроме [10] нами обнаружены еще две работы [16,17], содержащие несколько отличную от приведенной в [10] информацию о координатах ионов в структуре $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. Результаты использования этих данных для расчетов b_{2m} центров Gd^{3+} с помощью выражения (2) и соответствующие сферические координаты лигандов представлены в табл. 2. Различие координат ионов кислорода примерно соответствует погрешностям, приведенным в [10,16], тогда как значения b_{2m} , полученные в структурах из разных работ, в шкале парамагнитного резонанса различаются весьма существенно. Следовательно, три центра с параметрами b_{2m} из табл. 2 будут иметь существенно разные ЭПР-спектры, что свидетельствует о более высокой чувствительности парамагнитного резонанса к изменениям координат лигандов. Тем не менее все приведенные в табл. 2 параметры b_{2m} с экспериментальными величинами не согласуются. Наши попытки варьировать показатель степени во втором слагаемом (2) в пределах

Таблица 3. Расчетные параметры тонкой структуры при допущении релаксации кислородного окружения для центров Gd^{3+} и Eu^{2+} (значения b_{2p} и b_{2s} из работ [9,12]), а также изменения координат, приводящие к согласию с экспериментом, $z \parallel C_2(1)$

Параметр		$Gd^{3+}(I)$	Eu^{2+}	$Gd^{3+}(II)^*$
После релаксации	b_{20} , MHz	2275.3	8987	2275.3
	b_{22} , MHz	717.9	8903	717.9
Релаксация окружения	ΔR_1 , nm	0.0083	0.0003	0.006
	ΔR_2 , nm	-0.0024	-0.0087	-0.0003
	$\Delta\theta_1$, deg	0.97	-4.4	2.9
	$\Delta\theta_2$, deg	1.3	-3.1	-0.49

* $b_{2s} = 6900$ MHz, $t = 14$.

10 ± 2 положительного результата для объяснения эксперимента также не дали.

Допуская релаксацию окружения (изменение расстояний ΔR_i и полярных углов $\Delta\theta_i$ относительно структуры беспримесного кристалла [10]), мы смогли в рамках суперпозиционного приближения получить значения b_{20} и b_{22} , очень близкие к экспериментальным (табл. 3). В связи со слабым влиянием отклонений азимутальных углов на величины b_{2m} при подгонке к эксперименту угол φ_i не изменялся.

Анализируя столбцы табл. 3, обозначенные как $Gd^{3+}(I)$ и Eu^{2+} , можно заключить, что экспериментальные величины параметров спинового гамильтониана второго ранга удается объяснить с большой точностью при допущении радиальных смещений лигандов не более сотой доли нанометра и угловых смещений не более единиц градусов. Для примесных ионов Eu^{2+} , имеющих больший ионный радиус и отличный от матричного иона заряд, требуются большие и другого знака, чем для Gd^{3+} , угловые смещения.

Однако в данной задаче актуален вопрос об единственности найденного искажения лигандного окружения. Для получения примерных (затравочных, используемых для

дальнейшего согласования с экспериментом) величин смещений окружения примесного иона были проведены следующие расчеты кристаллической структуры иттрий-алюминиевого граната с ионом Gd^{3+} .

В столбце 2 табл. 4 представлены результаты расчета кислородного окружения Gd^{3+} в оболочечной модели с использованием парных ионных потенциалов. Приводятся изменение сферических координат лигандов относительно структуры [10] и соответствующие ему в суперпозиционном приближении величины b_{2m} . Для расчета в оболочечной модели была использована программа GULP [18]. Параметры парных межионных взаимодействий были взяты из работы [19]. Расчет постоянной решетки $Y_3Al_5O_{12}$ с этими параметрами дает величину 1.214 nm, при экспериментальном значении 1.199 nm [20]. Такое согласие является вполне нормальным для оболочечной модели. При расчетах проводилась оптимизация „чистой“ кристаллической структуры $Y_3Al_5O_{12}$, затем методом Мотта–Литтлтона выполнялся расчет структуры дефекта (Gd).

В работе также была выполнена *ab initio* оптимизация кристаллической структуры кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}:Gd$ и $Gd_3Al_5O_{12}$. Была использована программа CRYSTAL09, предназначенная для моделирования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО (МО ЛКАО — молекулярные орбитали в приближении линейной комбинации атомных орбиталей). Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP. Методика расчетов описана в работе [21]. Для иттрия и гадолиния были использованы валентные базисные наборы ECPnMWB-II, включающие поляризационные *d*- и *f*-орбитали [22]. Для алюминия был использован полноэлектронный базисный набор [23]. Расчет постоянной решетки „чистого“ $Y_3Al_5O_{12}$ в рамках такого подхода дает величину 1.198 nm (при экспериментальном значении 1.199 nm [20]).

Столбец 3 табл. 4 в котором приведены данные для $Y_3Al_5O_{12}$ (*ab initio*), представляет отличие координат лигандов в „чистом“ гранате, полученных в *ab initio*

Таблица 4. Изменения координат кислородного окружения центров Gd^{3+} в оболочечной модели и *ab initio* расчетах, а также соответствующие им в суперпозиционном приближении параметры тонкой структуры, $z \parallel C_2(1)$

Параметр	Gd в $Y_3Al_5O_{12}$ (оболочечная модель)	$Y_3Al_5O_{12}$ (<i>ab initio</i>)	Gd в $Y_3Al_5O_{12}$ (<i>ab initio</i>)	$Gd_3Al_5O_{12}$ (<i>ab initio</i>)
1	2	3	4	5
ΔR_1	-0.0014	-0.0003	0.0033	0.0036
ΔR_2	0.0126	0.0037	0.0064	0.0086
$\Delta\theta_1$	0.2	-0.0028	0.29	0.45
$\Delta\theta_2$	-2.65	-0.62	-0.70	-0.34
$\Delta\varphi_1$	-2.04	-0.75	-0.80	-1.20
$\Delta\varphi_2$	0	0.18	0.32	0.51
b_{20}	-1163	—	400	753
b_{22}	5052	—	3291	3625

расчетах, от измеренных авторами [10] и, следовательно, характеризует качество используемой модели. Видно, что указанные отличия оказались порядка разброса координат в структурах граната, полученных авторами [10,16,17].

Столбцы 4 и 5 табл. 4 иллюстрируют результаты *ab initio* расчетов лигандного окружения иона Gd^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ и $Gd_3Al_5O_{12}$, а также соответствующие ему в суперпозиционной модели величины b_{20} и b_{22} . Видно, что знаки угловых — как полярных, так и азимутальных — смещений лигандов в этих расчетах одинаковы и совпадают с результатами для оболочечной модели; приближенно можно считать совпадающими в трех рассматриваемых моделях и знаки радиальных смещений. Тем не менее величины смещений в разных моделях существенно различаются, что приводит к заметному разбросу расчетных значений b_{2m} . Кроме того, все расчетные значения b_{2m} далеки от экспериментальных.

Величины, приведенные в табл. 3 в столбце для $Gd^{3+}(II)$, представляют результат попытки описать экспериментальные значения b_{2m} со знаками полярных смещений, совпадающими со знаками, предсказанными *ab initio* расчетами и в оболочечной модели. При этом допускалось изменение как b_{2s} , так и t . Как видно, в этом случае качественно описать эксперимент удается только при допущении не предсказываемых *ab initio* расчетами радиальных сдвигов и заметно больших величин полярных смещений.

4. Заключение

В работе установлена ориентация системы координат, в которой определены параметры спинового гамильтониана, относительно характерных направлений ближайшего окружения парамагнитных ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в $Y_3Al_5O_{12}$. В рамках суперпозиционного приближения проведен анализ полученных параметров тонкой структуры.

Наличие в спиновом гамильтониане ромбических центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в гранате двух параметров второго ранга (в отличие от более симметричных центров) делает возможным описание эксперимента в модели суперпозиции лишь при допущении заметной релаксации лигандного окружения. При этом указанные параметры демонстрируют сильную зависимость от смещений лигандов. Однако существование большого числа наборов полярных и радиальных смещений, удовлетворяющих экспериментальным данным, делает невозможным нахождение единственного истинного решения.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. ФТТ **58**, 1573 (2016).
- [2] S.A. Marshall, T. Marshall, R.A. Serway. Phys. Status Solidi A **48**, 165 (1978).
- [3] L. Rimai, G.A. deMars. J. Appl. Phys. **33**, 1254 (1962).
- [4] D.J. Newman, A. Edgar. J. Phys. C **9**, 103 (1976).
- [5] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [6] G. Vacquet, J. Dugas, C. Escribe, J. Michoulier. J. Phys. C **7**, 1551 (1974).
- [7] J.M. Gaité, G.R. Bulka, N.M. Hasanova, N.M. Nisamutdinov, V.M. Vinokurov. J. Phys. C **19**, 2077 (1986).
- [8] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. Кристаллография **34**, 893 (1989).
- [9] L.I. Levin. Phys. Status Solidi B **134**, 275 (1986).
- [10] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka. Acta Cryst. B **55**, 266 (1999).
- [11] D.J. Newman, W. Urban. J. Phys. C **5**, 3101 (1972).
- [12] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эрикссон. ФТТ **29**, 3035 (1987).
- [13] W.-C. Zheng, S.-Y. Wu. Physica B **304** 137 (2001).
- [14] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [15] D.J. Newman, G.E. Stedman. J. Chem. Phys. **51**, 3013 (1969).
- [16] F. Euler, J.A. Bruce. Acta Cryst. **19**, 971 (1965).
- [17] L. Dobrzycki, E. Bulska, D.A. Pawlak, Z. Frukacz, K. Wozniak. Inor. Chem. **43**, 7656 (2004).
- [18] J.D. Gale. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 629 (1997).
- [19] T.S. Bush, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, P.D. Battle. J. Mater. Chem. **4**, 831 (1994).
- [20] A. Senyshyn, L. Vasylechko. Acta Phys. Pol. A **124**, 329 (2013).
- [21] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров. ФТТ **57**, 982 (2015).
- [22] Energy-consistent pseudopotentials of the Stuttgart; <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [23] B. Montanari, B. Civalleri, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Int. J. Quantum Chem. **106**, 1703 (2006).