

08

## О кристаллических полях в $REPd_3S_4$

© М.В. Еремин, А.Р. Нурмухаметов

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: meremin@kpfu.ru

На базе имеющихся экспериментальных данных о рассеянии нейтронов и полевых зависимостях магнитных восприимчивостей при различных температурах обсуждаются возможные значения параметров кристаллических полей в соединениях  $REPd_3S_4$ , где  $RE = Ce, Pr, Nd, Dy$  и  $Er$ . Рассчитаны величины расщеплений нижайших мультиплетов и волновые функции основных состояний.

Работа выполнена при поддержке субсидии выделенной К(П)ФУ для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект 3.6722.2017/8.9.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47580.06F

### 1. Введение

Соединения  $REPd_3S_4$ , где  $RE = Ce, Pr$  и другие редкоземельные ионы, привлекли повышенное внимание в связи с их необычными физическими свойствами. Точечная группа симметрии в позиции редкоземельного иона  $T_h$ . Теоретико-групповой анализ кристаллических расщеплений редкоземельных ионов с такой точечной группой симметрии был рассмотрен Леушиным в 1968 г. [1]. Однако долгое время считалось, что в природных минералах такой вариант не встречается. В 2001 г. Такигахара и др. [2] указали на два типа соединений, в которых реализуются случаи точечной группы  $T_h$  и обратили внимание на то, что теоретические результаты, полученные для кубических групп с симметрией  $O_h, O$  и  $T_d$ , требуют дополнений. Так, широко известный оператор кристаллического поля для кубических групп  $O_h, O$  и  $T_d$  должен быть дополнен еще одним членом. Одно из принципиальных различий кубических точечных групп  $O_h, O, T_d$  и  $T, T_h$  состоит в том, что базис функций, характеризующихся значением момента количества движения  $J = 6$ , в случае точечных групп симметрии  $T, T_h$  содержит два тождественных неприводимых представления, а не одно, как в случае симметрий  $O_h, O, T_d$  [1]. Как следствие этого, гамилтониан кристаллического поля с гармониками шестого ранга должен содержать две инвариантные комбинации сферических тензоров, относительная величина которых определяется особенностями кристаллического окружения редкоземельного иона. В настоящем сообщении этот вопрос обсуждается на примере соединений  $REPd_3S_4$ ,  $RE = Ce, Pr, Nd, Dy$  и  $Er$ .

### 2. Структурные факторы параметров кристаллического поля и внутренние параметры

Пространственная группа симметрии кристаллов  $REPd_3S_4$  —  $Pm\bar{3}n$  ( $O_h^3$ , № 223). Координаты позиций

серы и палладия приведены в табл. 1 и 2. Ионы  $RE$  образуют объемно-центрированную кубическую решетку [3–5]. Элементарная ячейка изображена на рисунке. Редкоземельный ион находится в начале координат. Координатные оси  $x, y, z$  направлены по осям четвертого порядка.

Оператор кристаллического поля имеет вид [2]

$$H = B_0^{(4)} \left[ C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right] + B_0^{(6)} \left[ C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] + B_2^{(6)} \left[ C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)} - \sqrt{\frac{5}{11}} (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \right]. \quad (1)$$

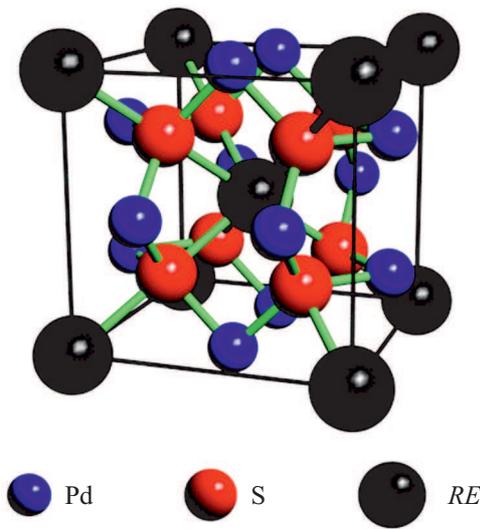
Компоненты сферического тензора шестого ранга  $C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}$ , где  $Y_{kq}$  — сферические функции, образуют две комбинации, преобразующиеся по тожде-

**Таблица 1.** Координаты позиций серы в единицах постоянной решетки; для  $CePd_3S_4$   $a = 6.716 \text{ \AA}$ , для  $PrPd_3S_4$   $a = 6.705 \text{ \AA}$  и для  $YbPd_3S_4$   $a = 6.632 \text{ \AA}$  [6]

$x$	$y$	$z$
$\pm \frac{1}{4}$	$\pm \frac{1}{4}$	$\pm \frac{1}{4}$

**Таблица 2.** Координаты позиций палладия в единицах постоянной решетки

$x$	$y$	$z$
$\pm \frac{1}{4}$	$\pm \frac{1}{2}$	0
0	$\pm \frac{1}{4}$	$\pm \frac{1}{2}$
$\pm \frac{1}{2}$	0	$\pm \frac{1}{4}$



Структура элементарной ячейки кристаллов  $REPd_3S_4$ . В случае  $PrPd_3S_4$  расстояния между ионом празеодима (в центре) и позициями серы (палладия) равны 2.903 Å (3.748 Å) соответственно.

существенному ( $\Gamma_1$ ) представлению точечной группы симметрии  $T_h$ . Относительная величина параметров  $B_0^{(6)}$  и  $B_2^{(6)}$  зависит от деталей структуры ближайшего окружения. В модели независимых парных связей (модель суперпозиции) параметры кристаллического поля определяются формулой [7,8]

$$B_q^{(k)} = \sum_j a^{(k)}(R_j) (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \quad (2)$$

где суммирование проводится по окружающим редкоземельный ион частицам кристаллической решетки,  $R_j, \theta_j, \varphi_j$  — координаты частицы в сферической системе координат. Считается, что внутренние (intrinsic [7]) параметры  $a^{(k)}(R_j)$  обладают свойством переносимости, то есть примерно одинаковы для одинаковых пар  $RE-Pd$  и  $RE-S$  в различных соединениях. Осуществив суммирование по первым двум координационным сферам, имеем

$$B_0^{(4)} = -\frac{28}{9} a^{(4)}(S) + \frac{7}{5} a^{(4)}(Pd), \quad (3)$$

$$B_0^{(6)} = \frac{16}{9} a^{(6)}(S) - \frac{51}{50} a^{(6)}(Pd), \quad (4)$$

$$B_2^{(6)} = -\frac{99\sqrt{105}}{250} a^{(6)}(Pd). \quad (5)$$

Так как эффективный электрический заряд серы отрицателен, величины  $a^{(k)}(S)$  логично брать положительными. Знак величины  $a^{(6)}(Pd)$  интересно сопоставить с теми, что получаются при анализе кристаллических полей в соединениях типа  $ErPd, HoRh$ . Согласно работе [9], она отрицательна. В этой связи логично ожидать, что она меньше нуля и в соединениях  $REPd_3S_4$ . Принимая во внимание, что в  $ErPd, HoRh$   $a^{(6)}(Pd)$  порядка — 100 К из (5) определяем в качестве оценки сверху

$B_2^{(6)} \leq +400$  К. Расчет матричных элементов проводился с использованием теоремы Вигнера–Экарта

$$\langle SLJM_J | C_q^k | SLJM'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \times \langle SLJ || C^k || SLJ \rangle. \quad (6)$$

Конкретные значения для приведенных матричных элементов приводятся ниже по мере их необходимости.

### 3. Энергетические схемы и волновые функции основных состояний

#### 3.1. $Ce^{3+} ({}^2F_{5/2})$

Основной мультиплет иона церия характеризуется квантовым числом  $J = 5/2$ . Состояния  ${}^2F_{5/2}$  расщепляются на дублет  $\Gamma_5$  и квартет  $\Gamma_{67}$  (обозначения работ [1,2]). Энергии равны

$$\varepsilon(\Gamma_{67}) = \frac{2}{21} B_0^{(4)}, \quad \varepsilon(\Gamma_5) = -\frac{4}{21} B_0^{(4)}. \quad (7)$$

Анализируя температурную зависимость магнитной восприимчивости, авторы [10] оценили величину расщепления как 492 К. В более поздней работе [11] энергетический интервал между квартетом и возбужденным дублетом считается равным 630 К. Приняв среднее значение между этими величинами, получаем оценку параметра

$$B_0^{(4)} = -\frac{21}{6} 561 = -1960. \quad (8)$$

Для соединения  $PrS$ , как вытекает из результатов работы [12], параметр  $a^{(4)}(S) = 353$  К. Для согласования (7) и (3) приходится предположить, что  $a^{(4)}(Pd)$  в  $REPd_3S_4$  так же, как и  $a^6(Pd)$ , имеет отрицательный знак. Это предположение естественно для вклада в кристаллическое поле от частицы с эффективным положительным зарядом, находящейся на расстоянии 3.748 Å. На расстоянии 2.98 Å, как в  $ErPd, HoRh$ , поле от эффективного положительного заряда, вероятно, компенсируется кулоновским отталкиванием электронов. Далее, из (4) следует, что значение параметра  $B_0^{(6)}$  положительно и по абсолютной величине меньше  $B_0^{(4)}$ .

#### 3.2. $Pr^{3+} ({}^3H_4)$

Основной мультиплет иона празеодима с квантовым числом  $J = 4$  в кристаллическом поле с точечной группой симметрии  $T_h$  расщепляется на синглет  $\Gamma_1$ , дублет  $\Gamma_3$  и два квартета  $\Gamma_4$ . Приведенные матричные элементы равны

$$\langle 3H_4 || C^{(4)} || 3H_4 \rangle = -\frac{2}{11} \sqrt{\frac{13 \cdot 14}{11}}, \quad (9)$$

$$\langle 3H_4 || C^{(6)} || 3H_4 \rangle = \frac{8 \cdot 17}{33} \sqrt{\frac{5}{11 \cdot 13}}, \quad (10)$$

Матричные элементы оператора (1) разбиваются на два блока. Строки и столбцы первого блока соответствуют последовательности квантовых чисел  $M_J = 4, 2, 0, -2, -4$ . Матричные элементы равны:

$$\begin{aligned} H_{11} &= -28b_0^4 + 4b_0^6, & H_{12} &= 4b_2^6, & H_{13} &= -(2b_0^4 + 6b_0^6)\sqrt{70}, \\ H_{14} &= -4b_2^6, & H_{22} &= 22b_0^4 + 22b_0^6, & H_{23} &= 0, \\ H_{24} &= -30b_0^4 + 42b_0^6, & H_{25} &= -4b_2^6, & H_{33} &= -36b_0^4 - 20b_0^6, \\ H_{34} &= 0, & H_{35} &= -(2b_0^4 + 6b_0^6)\sqrt{70}, & H_{44} &= 22b_0^4 + 22b_0^6, \\ H_{45} &= 4b_2^6, & H_{55} &= -28b_0^4 + 4b_0^6. \end{aligned} \quad (11)$$

Строки и столбцы второго блока соответствуют последовательности квантовых чисел  $M_J = 3, 1, -1, -3$ . Матричные элементы равны

$$\begin{aligned} H_{66} &= 42b_0^4 - 17b_0^6, & H_{67} &= -6b_2^6, \\ H_{68} &= -(10b_0^4 - 3b_0^6)\sqrt{7}, & H_{69} &= -2\sqrt{21}b_2^6, \\ H_{77} &= -18b_0^4 + b_0^6, & H_{78} &= 2\sqrt{21}b_2^6, \\ H_{79} &= -(10b_0^4 - 3b_0^6)\sqrt{7}, & H_{88} &= -18b_0^4 + b_0^6, \\ H_{89} &= -6b_2^6, & H_{99} &= 42b_0^4 - 17b_0^6. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь для краткости записи введены обозначения

$$b_0^4 = \frac{B_0^{(4)}}{33 \cdot 11}, \quad b_0^6 = \frac{4 \cdot 17 \cdot B_0^{(6)}}{9 \cdot 121 \cdot 13}, \quad b_2^6 = \frac{4 \cdot 17 \cdot \sqrt{15}}{9 \cdot 121 \cdot 13} B_2^{(6)}. \quad (13)$$

Диагонализация матриц с параметрами (в Кельвинах)  $B_0^{(4)} = -1700$ ,  $B_0^{(6)} = 800$ ,  $B_2^{(6)} = 400$ , приводит к следующим значениям энергий; основным состоянием является триплет-1, а синглет, триплет-2 и дублет отстоят от основного триплета на 372, 483 и 611 К соответственно. Эта схема уровней энергии соответствует одному из двух вариантов возможных энергетических схем, рассмотренных в работе [13] (схема 1). Волновые функции основного триплета имеют вид

$$\begin{aligned} |\mp 1\rangle &= \pm C_2 [\sqrt{7/8} |\mp 3\rangle - \sqrt{1/8} |\pm 1\rangle] \\ &\quad \pm C_1 [\sqrt{7/8} |\mp 1\rangle + \sqrt{1/8} |\pm 3\rangle], \\ |\bar{0}\rangle &= C_2 \sqrt{1/2} [|2\rangle - |-2\rangle] - C_1 \sqrt{1/2} [|4\rangle - |-4\rangle], \end{aligned} \quad (14)$$

где  $C_1 = 0.124$  и  $C_2 = 0.992$ .

Рассчитанное значение эффективного магнитного момента равно  $2.6 \mu_B$ . Это значение согласуется с тем, которое получается при описании графика намагниченности (по формуле Кюри), приведенного в работе [13] на рис. 4, а.

### 3.3. $\text{Nd}^{3+} ({}^4I_{9/2})$

Основной мультиплет иона неодима  $J = 9/2$  в кристаллическом поле с точечной группой симметрии  $T_h$  расщепляется на дублет  $\Gamma_5$  и два квартета  $\Gamma_{67}$ . Приведенные матричные элементы равны

$$\langle 4I_{9/2} || C^{(4)} || 4I_{9/2} \rangle = -\frac{8 \cdot 7 \cdot 17}{33 \cdot 11} \sqrt{\frac{5}{11 \cdot 13}}, \quad (15)$$

$$\langle 4I_{9/2} || C^{(6)} || 4I_{9/2} \rangle = -\frac{50 \cdot 17 \cdot 19}{121 \cdot 13} \sqrt{\frac{5}{33 \cdot 13}}. \quad (16)$$

Необходимые матричные элементы оператора (1) можно разбить на два блока. Строки (столбцы) первого блока соответствуют квантовым числам  $M_J = 4, 2, 0, -2, -4$ .

$$H_{11} = -18d_0^4 - 3d_0^6, \quad H_{12} = -\sqrt{21}d_2^6,$$

$$H_{13} = -15\sqrt{2/7}d_0^4 + 15\sqrt{7/2}d_0^6, \quad H_{14} = 3b_2^6,$$

$$H_{22} = 17d_0^4 - 10d_0^6, \quad H_{23} = \sqrt{6}d_2^6,$$

$$H_{24} = -25\sqrt{3/7}d_0^4 - 4\sqrt{21}d_0^6, \quad H_{25} = \sqrt{21}b_2^6,$$

$$H_{33} = -18d_0^4 + 8d_0^6, \quad H_{34} = -\sqrt{14}d_2^6,$$

$$H_{35} = -25\sqrt{2/7}d_0^4 + 3\sqrt{7/2}d_0^6, \quad H_{44} = -3d_0^4 - 6d_0^6,$$

$$H_{45} = 5d_2^6, \quad H_{55} = 22d_0^4 + 11b_0^6. \quad (17)$$

Нумерация строк и столбцов соответствуют последовательности квантовых чисел  $M_J = 9/2, 5/2, 1/2, -3/2, -7/2$ . Для упрощения записи введены обозначения

$$d_0^4 = \frac{4 \cdot 7 \cdot 17}{9 \cdot 11^3 \cdot 13} B_0^{(4)}, \quad d_0^6 = \frac{5^2 \cdot 17 \cdot 19}{3 \cdot 11^3 \cdot 13^2} B_0^{(6)},$$

$$d_2^6 = \frac{5^2 \cdot 17 \cdot 19}{3 \cdot 11^3 \cdot 13^2} \sqrt{5} B_2^{(6)}, \quad (18)$$

При наборе параметров (в Кельвинах)  $B_0^{(4)} = -1600$ ,  $B_0^{(6)} = 700$ ,  $B_2^{(6)} = 400$ , получаем, что основным состоянием является квартет-1. Квартет-2 и дублет располагаются выше на 246 и 630 К соответственно.

Две волновые функции основного квартета равны

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_{67}, 3/2\rangle &= 0.508|9/2\rangle + 0.748|5/2\rangle - 0.412|1/2\rangle \\ &\quad + 0.112|-3/2\rangle + 0.017|-7/2\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_{67}, 1/2\rangle &= 0.398|9/2\rangle + 0.455|5/2\rangle + 0.444|1/2\rangle \\ &\quad + 0.470|-3/2\rangle - 0.465|-7/2\rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Другая пара функций получается кramerсовским сопряжением. Рассчитанный эффективный магнитный момент, фигурирующий в выражении для парамагнитной восприимчивости (закон Кюри), равен  $0.9 \mu_B$ . Он соответствует полевой зависимости намагниченности, представленной на рис. 3 в работе [14].

### 3.4. $Dy^{3+}$ ( ${}^6H_{15/2}$ )

Основной мультиплет иона диспрозия с квантовым числом  $J = 15/2$  в кристаллическом поле с точечной группой симметрии  $T_h$  расщепляется на три квартета  $\Gamma_{56}$  и два дублета  $\Gamma_5$  [1]. Согласно экспериментальным данным [15–17], основное состояние четырехкратно вырождено. Приведенные матричные элементы в данном случае равны

$$\langle 6_{H_{15/2}} || C^{(4)} || 6_{H_{15/2}} \rangle = -\frac{16}{33 \cdot 13} \sqrt{\frac{13 \cdot 17 \cdot 19}{7}}, \quad (20)$$

$$\langle 6_{H_{15/2}} || C^{(6)} || 6_{H_{15/2}} \rangle = \frac{20}{143} \sqrt{\frac{5 \cdot 17 \cdot 19}{3 \cdot 13}}. \quad (21)$$

Необходимые для расчета уровней энергии матричные элементы оператора (1)

$$\begin{aligned} H_{11} &= 273f_0^4 + 65f_0^6, & H_{12} &= 13\sqrt{385}f_2^6, \\ H_{13} &= \sqrt{1365}f_0^4 - 15\sqrt{35}f_0^6, & H_{14} &= -\sqrt{1365}f_2^6, \\ H_{22} &= -221f_0^4 - 39f_0^6, & H_{23} &= -7\sqrt{429}f_2^6, \\ H_{24} &= 5\sqrt{429}f_0^4 - 7\sqrt{429}f_0^6, & H_{25} &= -12\sqrt{91}f_2^6, \\ H_{33} &= -101f_0^4 + 87f_0^6, & H_{34} &= -77f_2^6, \\ H_{35} &= 10\sqrt{231}f_0^4 + 6\sqrt{231}f_0^6, & H_{36} &= -42\sqrt{15}f_2^6, \\ H_{44} &= 129f_0^4 - 24f_0^6, & H_{45} &= 10\sqrt{231}f_2^6, \\ H_{46} &= 42\sqrt{15}f_0^4 + 42\sqrt{35}f_0^6, & H_{47} &= -84\sqrt{3}f_2^6, \\ H_{55} &= 189f_0^4 - 75f_0^6, & H_{56} &= 3\sqrt{385}f_2^6, \\ H_{57} &= 15\sqrt{77}f_0^4 - 3\sqrt{77}f_0^6, & H_{58} &= -21\sqrt{13}f_2^6, \\ H_{66} &= 23f_0^4 + 45f_0^6, & H_{67} &= -77\sqrt{5}f_2^6, \\ H_{68} &= \sqrt{5005}f_0^4 - 3\sqrt{5005}f_0^6, & H_{77} &= -201f_0^4 + 59f_0^6, \\ H_{78} &= \sqrt{1001}f_2^6, & H_{88} &= -91f_0^4 - 117f_0^6. \end{aligned} \quad (22)$$

Нумерация строк и столбцов соответствуют последовательности квантовых чисел  $M_J = 15/2, 11/2, 7/2, 3/2, -1/2, -5/2, -9/2, -13/2$ . Для упрощения записи в (22) введены обозначения

$$\begin{aligned} f_0^4 &= -\frac{4}{9 \cdot 77 \cdot 13} B_0^{(4)}, & f_0^6 &= \frac{5}{11 \cdot 13 \cdot 39} B_0^{(6)}, \\ f_2^6 &= \frac{10}{11 \cdot 13 \cdot 39} \sqrt{\frac{5}{77}} B_2^{(6)}. \end{aligned} \quad (23)$$

При наборе параметров  $B_0^{(4)} = -1400$ ,  $B_0^{(6)} = 400$ ,  $B_2^{(6)} = 310$  (в Кельвинах) нижним состоянием является квартет с волновыми функциями

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_{67}, 3/2\rangle &= 0.107|15/2\rangle - 0.869|11/2\rangle + 0.125|7/2\rangle \\ &+ 0.173|3/2\rangle - 0.233|-1/2\rangle - 0.097|-5/2\rangle \\ &+ 0.332|-9/2\rangle - 0.116|-13/2\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_{67}, 1/2\rangle &= 0.022|15/2\rangle - 0.400|11/2\rangle - 0.514|7/2\rangle \\ &+ 0.024|3/2\rangle + 0.416|-1/2\rangle - 0.174|-5/2\rangle \\ &- 0.608|-9/2\rangle + 0.026|-13/2\rangle. \end{aligned} \quad (24)$$

Возбужденные состояния дублет-1, квартет-2, дублет-2 и квартет-3 имеют энергии 31, 80, 327 и 378 К соответственно. Рассчитанное значение эффективного магнитного момента  $7.3 \mu_B$  согласуется с тем, которое получается при описании линейной зависимости намагниченности в слабых полях, представленной на рис. 1, *a* в работе [17]. Оценка параметров кристаллического поля, приведенная в работе [17], представляется заниженной. Она не коррелирует с общей тенденцией изменения параметров при изменении порядкового номера редкоземельного элемента [18].

### 3.5. $Er^{3+}$ ( ${}^4I_{15/2}$ )

Приведенные матричные элементы равны

$$\langle 4_{I_{15/2}} || C^{(4)} || 4_{I_{15/2}} \rangle = \frac{4}{11} \sqrt{\frac{17 \cdot 9}{13 \cdot 7}}, \quad (25)$$

$$\langle 4_{I_{15/2}} || C^{(6)} || 4_{I_{15/2}} \rangle = \frac{40}{11 \cdot 13} \sqrt{\frac{5 \cdot 17 \cdot 19}{3 \cdot 13}}. \quad (26)$$

Из сравнения их с приведенными матричными элементами для  $Dy^{3+}$  ( ${}^6H_{15/2}$ ) видно, что при вычислении матричных элементов можно воспользоваться формулами (22), помножив их в случае операторов шестого ранга на 2, а в случае четвертого ранга на 3/4.

Задав значения параметров (в Кельвинах)  $B_0^{(4)} = -1300$ ,  $B_0^{(6)} = 430$ ,  $B_2^{(6)} = 300$ , находим, что нижним состоянием является дублет. Возбужденные состояния квартет-1, дублет-2, квартет-2 и квартет-3 отстоят от основного дублета-1 на энергии 60, 83, 353 и 485 К соответственно. Из рис. 5 работы [19] следует, что эффективный магнитный момент основного состояния эрбия равен  $4.9 \mu_B$ . Рассчитанная нами волновая функция дублета такова

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_5, -1/2\rangle &= 0.153|15/2\rangle - 0.231|11/2\rangle + 0.087|7/2\rangle \\ &- 0.445|3/2\rangle + 0.188|-1/2\rangle + 0.561|-5/2\rangle \\ &+ 0.050|-9/2\rangle + 0.611|-13/2\rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Несложный расчет с использованием этой волновой функции показывает, что эффективный магнитный момент, фигурирующий в законе Кюри, равен  $5.0 \mu_B$ .

## 4. Заключение

В настоящем сообщении, с использованием, главным образом, экспериментальных данных о температурных зависимостях намагниченности различных редкоземельных ионов в относительно слабых магнитных полях

при низких температурах, проведены оценки параметров кристаллического поля на редкоземельных ионах Ce, Pr, Nd, Dy и Er в кристаллах  $REPd_3S_4$ . Показано, что изменения параметров кристаллического поля при переходе от одного редкоземельного иона к другому коррелируют с тенденцией их изменения в ранее исследованных соединениях фторидов, оксидов и хлоридов. Интересная особенность соединения  $REPd_3S_4$  состоит в том, что редкоземельные ионы находятся в позициях с точечной группой симметрии  $T_h$ . Такая группа симметрии в теории кристаллического поля сравнительно мало изучена. Между тем, кристаллы кубической сингонии с такой точечной группой симметрии представляют значительный интерес, так как основные состояния редкоземельных ионов, как правило, вырождены и, следовательно, при понижении температуры возможны необычные упорядочения спинов и квадрупольных моментов. Можно надеяться, что полученные в настоящей работе волновые функции основных состояний Pr, Nd и Dy окажутся полезными для оценки эффективных квадрупольных моментов этих ионов. Приведенные матрицы энергии ионов в кристаллическом поле непосредственно могут быть использованы для анализа других соединений кубической сингонии с точечной группой симметрии  $T_h$ :  $RERu_4P_{12}$ ,  $RET_2Zn_{20}$  ( $T = Ir, Rh$ ),  $RET_2Al_{20}$  ( $T = V, Ti$ ).

- [15] L. Keller, T. Herrmannsdörfer, F. Juranyi, H. Mutka, J.A. Konter, B. van den Brandt, K. Conder. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, e449–e450 (2004).
- [16] L. Keller, V. Pomjakushin, K. Conder, A. Schenck. *Phys. Rev. B* **70**, 060407(R) (2004).
- [17] E. Matsuoka, T. Tayama, T. Sakakibara, Z. Hiroi, N. Shirakawa, N. Takeda, M. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 084717 (2007).
- [18] C.-K. Duan, P.A. Tanner. *J. Phys. Chem. A* **114**, 6055 (2010).
- [19] E. Matsuoka, D. Usui, S. Nakamura, T. Nojima, S. Takagi, H. Onodera. *Physica B* **404**, 3297 (2009).

Редактор Е.Ю. Флегонтова

## Список литературы

- [1] А.М. Леушин. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Наука, М. (1968).
- [2] K. Takegahara, H. Narima, A. Yanase. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1190 (2001).
- [3] D.A. Keszler, J.A. Ibers. *Inorg. Chem.* **22**, 3366 (1983).
- [4] D.A. Keszler, J.A. Ibers, M.H. Mueller. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2369 (1985).
- [5] M. Wakeshima, T. Fujino, N. Sato, K. Yamada, H. Masuda. *J. Solid State Chem.* **129**, 1 (1997).
- [6] K. Abe, J. Kitagawa, N. Takeda, M. Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5366 (1999).
- [7] D.J. Newman. *Adv. Phys.* **20**, 197 (1971).
- [8] M.V. Eremin, A.A. Kornienko. *Phys. Status Solidi B* **79**, 775 (1977).
- [9] P. Morin, J. Pierre, D. Schmitt, W. Drexel. *J. Physique* **37**, 61 (1976).
- [10] M. Wakeshima, Y. Hinatsu. *J. Solid State Chem.* **146**, 226 (1999).
- [11] S. Michimura, T. Inami, E. Matsuoka, M. Watahiki, K. Tanigaki, H. Onodera. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044711 (2012).
- [12] K.C. Turberfield, L. Passel, R.J. Birgenau, E. Bucher. *J. Appl. Phys.* **42**, 15 (1971).
- [13] E. Matsuoka, D. Usui, Y. Sasaki, M. Watahiki, K. Iwasa, H. Shida, K. Ohoyama, H. Onodera. *J. Phys. Soc. (Japan)* **79**, 064708 (2010).
- [14] M. Watahiki, E. Matsuoka, K. Iwasa, Y. Matsumoto, S. Nakamura, T. Nojima, K. Ohoyama, K. Tanigaki, H. Aoki, H. Onodera. *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012076 (2010).