

виде:

$$B_{2q}^k = \sum_s q_s Q_k(s),$$

где s – номер атома в элементарной ячейке, q_s – заряд атома, $Q_k(s)$ – решеточные суммы по подрешетке s , зависящие только от положения атома в системе координат РЗ иона. Рассчитанные значения $Q_k(s)$ представлены в таблице 4.3. Видно, что изменения параметров при переходе от ромбической к тетрагональной фазе в результате изменения кристаллической структуры соединения (в том числе межатомных расстояний) практически не происходит. Параметр B_{2q}^2 слабо зависит от состояния купратных цепочек. Обращает на себя внимание близость решеточных сумм Q_0 для Cu1, O1, O3 и Ba 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 см^{-1} . Такое значение намного превышает все известные значения, полученные при анализе данных нейтронной спектроскопии [81]–[84]. Однако, появление двухвалентной меди в цепочках вполне может быть скомпенсировано наличием ионов O1^- или O3^- , что дает приемлимое значение $B_{2q}^0=204 \text{ см}^{-1}$. Интересно отметить, что в случае локализации дырки на ионе O1 изменения параметра B_{2q}^0 при переходе от $\delta=0$ к $\delta=1$ не происходит за счет перехода двухвалентной меди в одновалентную., в то время как при локализации дырки на ионе O3 происходит значительное уменьшение

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В рамках разработанной модели кристаллического поля в гетеродесмических соединениях рассмотрен ряд задач теоретической спектроскопии примесных парамагнитных ионов в кристаллических силикатах и высокотемпературных сверхпроводниках на основе $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. В теорию кристаллического поля введена модель расчета, оперирующая с небольшим числом феноменологических параметров, в которой учитываются эффекты взаимодействия примесного иона с электронной плотностью сильносвязанных молекулярных комплексов, окружающих примесный ион. Получены аналитические выражения для параметров кристаллического поля, в которых в явном виде содержится зависимость от переноса заряда и распределении электронной плотности в молекулярных комплексах. В структуре параметров кристаллического поля выделены параметры обменно-дипольного и обменно-квадрупольного взаимодействия, связанные с виртуальными переходами между различными атомными электронными состояниями внутри молекулярных комплексов вследствие внутримолекулярных взаимодействий. Показано, что коллективизация электронов внутри молекулярных комплексов может приводить к дополнительному расщеплению уровней примесного иона, на основании расчетов различных систем определена величина данного эффекта.

2. На примере расчетов штарковских уровней энергии редкоземельных ионов в силикате иттрия сделан вывод о применимости предложенной модели кристаллического поля в гетеродесмических соединениях и о лучшем по сравнению с моделями, разработанными для ионных соединений, описании структуры уровней энергии.

3. В результате расчетов уровней энергии иона Cr^{3+} в форстерите (Mg_2SiO_4) сделан вывод о возможности расширения спектрального диапазона люминесценции ионов хрома в силикатных кристаллах за счет большого значения низкосимметричной составляющей кристаллического поля, приводящей к сильному расщеплению первого возбужденного состояния ${}^4\text{T}_2$. Вследствие этого излучательное состояние в силикатах может быть сдвинуто в инфракрасную область на $1500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ дальше по сравнению с ионными кубическими кристаллами, имеющими то же среднее расстояние ион-лиганд.

4. Рассчитано изменение кристаллического поля, действующего на редкоземельные ионы в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при переходе от сверхпроводящей ромбической фазы к несверхпроводящей тетрагональной фазе. Полученные с помощью единого набора параметров кристаллического поля штарковские уровни энергии ряда редкоземельных ионов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В результате анализа различных факторов, определяющих наблюдаемое изменение параметров кристаллического поля показано, что деформация

структуры, изменение зарядового состояния и электронной плотности слоев при фазовом переходе не вносит существенных изменений в структуру энергетических уровней редкоземельных ионов. Наиболее сильно при переходе в сверхпроводящее состояние меняется аксиальная составляющая квадрупольных параметров кристаллического поля V_2^0 . Величина этого изменения тесно связана с изменением электронной плотности в купратных цепочках. Рассчитанные значения решеточных сумм для электростатической составляющей кристаллического поля показывают, что изменение зарядового состояния купратных цепочек не может быть скомпенсировано таким же изменением зарядового состояния купратных слоев. Электронная плотность дырочных носителей заряда может быть "размазана" между атомами купратных цепочек и ионами бария.

Приложение 1.

ЯВНЫЙ ВИД ПОЛИНОМОВ $O_p^k(X, Y, Z)$.

$X=x/r, Y=y/r, Z=z/r$; x, y, z - декартовы координаты атома.

$$O_2^0 = 3Z^2 - 1; O_2^1 = XZ; O_2^{-1} = YZ; O_2^2 = X^2 - Y^2; O_2^{-2} = 2XY.$$

$$O_3^0 = Z(5Z^2 - 3); O_3^1 = X(5Z^2 - 1); O_3^{-1} = Y(5Z^2 - 3); O_3^2 = Z(X^2 - Y^2);$$

$$O_3^{-2} = 2XYZ; O_3^3 = X(X^2 - 3Y^2); O_3^{-3} = Y(3X^2 - Y^2).$$

$$O_4^0 = 35Z^4 - 30Z^2 + 3; O_4^1 = XZ(7Z^2 - 3); O_4^{-1} = YZ(7Z^2 - 3);$$

$$O_4^2 = (X^2 - Y^2)(7Z^2 - 1); O_4^{-2} = 2XY(7Z^2 - 1); O_4^3 = XZ(X^2 - 3Y^2);$$

$$O_4^{-3} = YZ(3X^2 - Y^2); O_4^4 = X^4 - 6X^2Y^2 + Y^4; O_4^{-4} = 4XY(X^2 - Y^2).$$

$$O_5^0 = Z(63Z^4 - 70Z^2 + 15); O_5^1 = X(21Z^4 - 14Z^2 + 1); O_5^{-1} = Y(21Z^4 - 14Z^2 + 1);$$

$$O_5^2 = Z(X^2 - Y^2)(3Z^2 - 1); O_5^{-2} = 2XYZ(3Z^2 - 1); O_5^3 = X(X^2 - 3Y^2)(9Z^2 - 1);$$

$$O_5^{-3} = Y(3X^2 - Y^2)(9Z^2 - 1); O_5^4 = Z(X^4 - 6X^2Y^2 + Y^4); O_5^{-4} = 4XYZ(X^2 - Y^2);$$

$$O_5^5 = X(X^4 - 10X^2Y^2 + 5Y^4); O_5^{-5} = Y(5X^4 - 10X^2Y^2 + Y^4).$$

$$O_6^0 = 231Z^6 - 315Z^4 + 105Z^2 - 5; O_6^1 = XZ(33Z^4 - 30Z^2 + 5);$$

$$O_6^{-1} = YZ(33Z^4 - 30Z^2 + 5); O_6^2 = (X^2 - Y^2)(33Z^4 - 18Z^2 + 1);$$

$$O_6^{-2} = 2XY(33Z^4 - 18Z^2 + 1); O_6^3 = XZ(X^2 - 3Y^2)(11Z^2 - 3);$$

$$O_6^{-3} = YZ(3X^2 - Y^2)(11Z^2 - 3); O_6^4 = (X^4 - 6X^2Y^2 + Y^4)(11Z^2 - 1);$$

$$O_6^{-4} = 4XY(X^2 - Y^2)(11Z^2 - 1); O_6^5 = XZ(X^4 - 10X^2Y^2 + 5Y^4);$$

$$O_6^{-5} = YZ(5X^4 - 10X^2Y^2 + Y^4); \quad O_6^6 = (X^2 - Y^2)(X^4 - 14X^2Y^2 + Y^4);$$

$$O_6^{-6} = 2XY(3X^4 - 10X^2Y^2 + 3Y^4).$$

$$O_7^0 = (13 \cdot 33Z^6 - 33 \cdot 21Z^4 + 15 \cdot 21Z^2 - 35) \cdot Z;$$

$$O_7^1 = (13 \cdot 33Z^6 - 33 \cdot 15Z^4 + 135Z^2 - 5) \cdot X;$$

$$O_7^{-1} = (13 \cdot 33Z^6 - 33 \cdot 15Z^4 + 135Z^2 - 5) \cdot Y;$$

$$O_7^2 = Z(X^2 - Y^2)(143Z^4 - 110Z^2 + 15); \quad O_7^{-2} = 2XYZ(143Z^4 - 110Z^2 + 15);$$

$$O_7^3 = X(X^2 - 3Y^2)(143Z^4 - 66Z^2 + 3); \quad O_7^{-3} = Y(3X^2 - Y^2)(143Z^4 - 66Z^2 + 3);$$

$$O_7^4 = Z(13Z^2 - 3)(X^4 - 6X^2Y^2 + Y^4); \quad O_7^{-4} = 4Z(X^2 - Y^2)XY(13Z^2 - 3);$$

$$O_7^5 = X(13Z^2 - 1)(X^4 - 10X^2Y^2 + 5Y^4);$$

$$O_7^{-5} = Y(13Z^2 - 1)(5X^4 - 10X^2Y^2 + Y^4);$$

$$O_7^6 = Z(X^2 - Y^2)(X^4 - 14X^2Y^2 + Y^4); \quad O_7^{-6} = 2XYZ(3X^4 - 10X^2Y^2 + 3Y^4);$$

$$O_7^7 = X(X^6 - 21X^4Y^2 + 35X^2Y^4 - 7Y^6); \quad O_7^{-7} = Y(7X^6 - 35X^4Y^2 + 21X^2Y^4 - Y^6).$$

Приложение 2.

Волновые функции основного состояния мультиплета

$^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $YBa_2Cu_3O_7$.

$$|\varphi_+\rangle = 0.481|13/2\rangle + 0.01|9/2\rangle - 0.574|5/2\rangle - 0.063|1/2\rangle - \\ - 0.602|-3/2\rangle - 0.001|-7/2\rangle + 0.271|-11/2\rangle - 0.007|-13/2\rangle;$$

$$|\varphi_-\rangle = -0.007|15/2\rangle + 0.271|11/2\rangle - 0.001|7/2\rangle - 0.602|3/2\rangle - \\ - 0.063|-1/2\rangle - 0.574|-5/2\rangle + 0.01|-9/2\rangle + 0.481|-13/2\rangle.$$

Значения g -фактора иона Er^{3+} в $YBa_2Cu_3O_7$.

	g_x	g_y	g_z
теория	7.41	8.89	3.31
эксперимент			
[80]	7.1	8.4	4.1