

04,05,08

# Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР и оптических спектров примесных $f$ -ионов в диэлектрических кристаллах

## (Обзор)

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, Россия

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступил в Редакцию 6 декабря 2012 г.)

Систематизированы результаты наблюдений и моделирования суперсверхтонкой (лигандной сверхтонкой) структуры (ССТС) спектров ЭПР примесных ионов редких земель и урана в диэлектрических кристаллах. Разрешенная ССТС спектров ЭПР активированных кубических кристаллов (со структурой флюорита и перовскита) наблюдалась при ориентациях постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей. Наибольшее внимание уделено тетрагональным двойным фторидам  $\text{LiRF}_4$  ( $R = \text{Y, Lu, Tm}$ ), в которых ССТС обнаружена и при промежуточных ориентациях поля. В монокристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$  впервые наблюдалось расщепление оптических спектральных линий, обусловленное взаимодействием ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с магнитными моментами ядер ближайших ионов фтора; в ван-флековском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4:\text{U}^{3+}$  зафиксирована ССТС с четко различаемыми компонентами, обусловленными взаимодействием ионов урана как с ядрами ионов фтора, так и с усиленными магнитными моментами ядер тулия. Огибающие ССТС спектров ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{U}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  хорошо воспроизводятся численными расчетами на основе микроскопической модели, использующей всего три подгоночных параметра: ширину переходов между электронно-ядерными подуровнями комплекса, содержащего парамагнитный ион и ядра лигандов, и две константы ковалентной связи  $f$ -электронов с  $2s$ - и  $2p$ -электронами ближайших ионов фтора.

## Содержание

1. Введение
2. Элементы теории суперсверхтонкого взаимодействия примесных парамагнитных ионов в кристаллах
3. Примеры модельных спектров
4. Экспериментальные результаты и обсуждение
5. Заключение

## 1. Введение

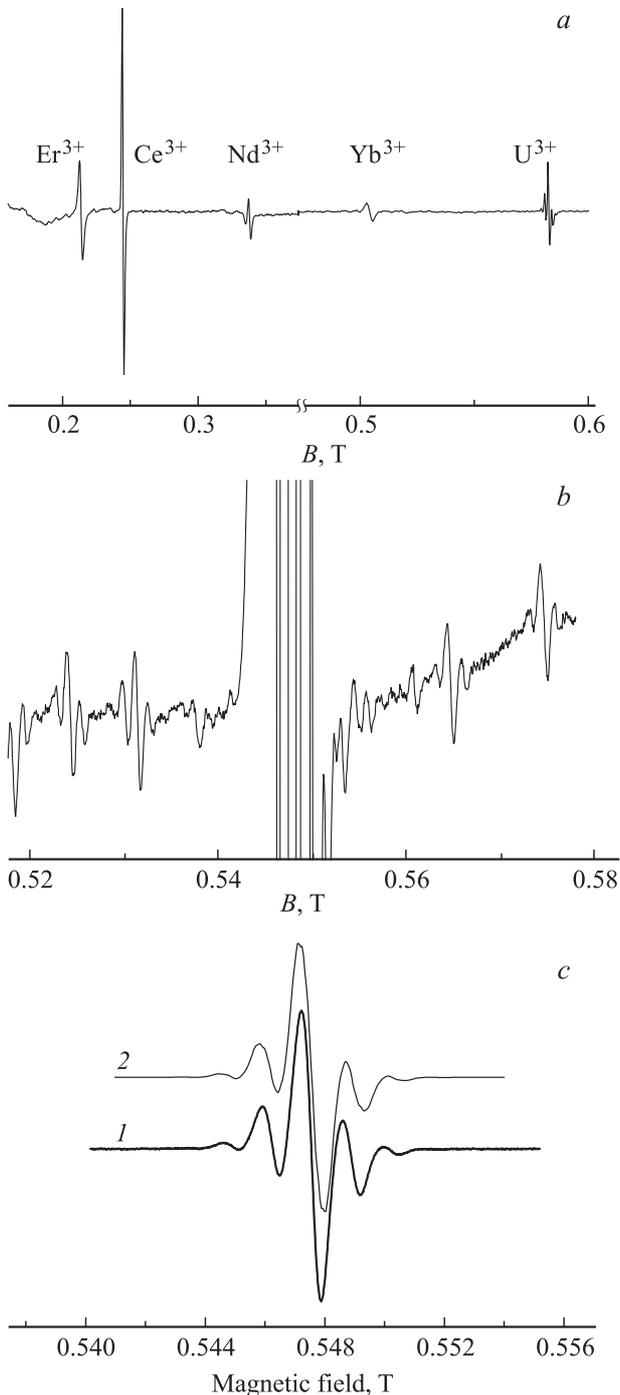
Исследование структуры кристаллической решетки, межатомных и внутриатомных взаимодействий в кристаллах является важной задачей физики твердого тела. Подобные исследования выполняются методами ЭПР, ЯМР, оптической и  $\gamma$ -спектроскопии, комбинированными методами типа двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР), оптико-магнитного резонанса. Методы магнитной резонансной спектроскопии используются при наличии в кристалле различных магнитных центров („спинов“): ядер, парамагнитных ионов, центров окраски. Метод ЭПР позволяет получить подробную информацию о парамагнитных центрах в кристалле (валентность, координация, локальная симметрия окружения, сведения о химической связи, кристаллическом поле). Парамагнитный центр является своеобразным зондом, позволяющим определить характеристики электронного строения и пространственной структуры его окружения [1,2].

Группа нижних электронных состояний парамагнитного центра характеризуется эффективным спином  $S$ , связанным с числом состояний  $n$  соотношением  $n = 2S + 1$ . Спектр энергий спина в основном определяется внешним магнитным полем и локальным кристаллическим полем, причем разности энергий соответствуют резонансным частотам. В случае  $S = 1/2$  спектр ЭПР состоит из одной линии, а при  $S > 1/2$  обычно возникает „тонкая структура“ спектра.

Если ядро парамагнитного иона обладает магнитным моментом, то взаимодействие между неспаренными (парамагнитными) электронами и моментом ядра отражается в виде сверхтонкой структуры (СТС) в спектре ЭПР [1]. Экспериментально сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса была открыта Пенроузом в 1949 г. [3].

В том случае, когда парамагнитный центр находится в окружении ионов (лигандов), ядра которых обладают магнитным моментом, взаимодействие парамагнитных электронов с магнитными моментами ядер лигандов приводит к уширению, а при благоприятных условиях к дополнительному расщеплению уровней энергии спина (лигандная сверхтонкая, или суперсверхтонкая структура (ССТС) спектра ЭПР). Наглядное представление о масштабах и виде сверхтонкой и суперсверхтонкой структуры в спектрах  $f$ -ионов дают приведенные на рис. 1 спектры ЭПР систем  $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{U}^{3+}$  с номинальным содержанием урана 0.1 at.% при различных развертках интенсивности сигнала и внешнего

магнитного поля  $\mathbf{B}$ , ориентированного вдоль тетрагональной оси кристалла  $c$  [4,5]. На мелкомасштабном рис. 1, *a* в большом диапазоне полей помимо спектра



**Рис. 1.** *a*) Спектр ЭПР монокристалла  $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$  в ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$ , частота  $\nu = 9.36$  GHz, температура  $T = 15$  К. *b*) Спектр ЭПР иона  $\text{U}^{3+}$  в монокристалле  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $\nu = 9.42$  GHz,  $T = 10$  К. Центральная часть соответствует четным изотопам урана, спутники представляют собой СТС, связанную с изотопом  $^{235}\text{U}$ . *c*) Измеренная (1) и вычисленная (2) ССТС сигнала ЭПР  $^{238}\text{U}^{3+}$  (центральная часть спектра, представленного на рис. 1 *b*, при изменении масштаба по обеим осям).

урана присутствуют линии, соответствующие посторонним редкоземельным примесям. На рис. 1, *b* показан отдельно спектр урана в диапазоне полей 0.52–0.58 Т. Центральная часть спектра соответствует четным изотопам урана с естественной распространенностью 99.28%. Восемь спутников представляют собой сверхтонкую структуру, связанную с изотопами  $^{235}\text{U}$  с ядерным спином  $I = 7/2$ . И центральная линия, и каждый спутник обладают суперсверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействием парамагнитных  $f$ -электронов с магнитными моментами ядер ионов фтора, окружающих ион урана. Суперсверхтонкая структура центральной линии более подробно показана на рис. 1, *c* в еще более крупном масштабе полей, однако с уменьшением масштаба интенсивности, чтобы линия умещалась в рамках рисунка, при этом слабые сверхтонкие спутники становятся практически незаметными.

Измерения ССТС в спектрах ЭПР позволяют получить дополнительную информацию о симметрии окружения магнитного центра, величине ядерного спина лиганда, величине ковалентной связи. Оуэн и Стивенс [6], Гриффитс и Оуэн [7] впервые наблюдали лигандную сверхтонкую структуру в сложных хлоридах ионов  $5d$ -группы. Величина суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) меняется в широких пределах: от  $\sim 300$  MHz для  $s$ -ионов типа  $\text{Rb}^{3+}$  в окружении ионов  $\text{F}^-$  с ядерным спином  $I = 1/2$  [8] до  $\sim 10$  MHz для редкоземельных ионов в таком же окружении [9]. В магнитных полях, используемых при измерениях ЭПР в  $X$ - и  $S$ -диапазонах частоты, величина ССТВ  $f$ -ионов по порядку совпадает с зеемановской энергией ядер фтора и магнитным диполь-дипольным взаимодействием этих ядер с центральным ионом, что значительно усложняет общую картину спектров ЭПР в таких системах и ее расшифровку. Число опубликованных наблюдений разрешенной ССТС в спектрах ЭПР фторидных кристаллов с примесью редкоземельных ионов и урана относительно невелико. Перечень работ по этой теме приведен в основной части настоящего обзора. Здесь выделим детальное исследование ССТС спектров ЭПР кубических центров в системе  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ , проведенное Рэноном и Хайдом [9]. Вид спектра, в частности число компонент ССТС, интервалы между ними, их относительная интенсивность, существенно меняется в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля и частоты переменного поля. Для полной интерпретации спектров ЭПР авторы работы [9] использовали дополнительно данные измерений ДЭЯР. Вследствие высокой симметрии системы феноменологический гамилтониан ССТВ содержит всего лишь два параметра ( $T_{\parallel}$  и  $T_{\perp}$  в обозначениях [9]). Спектры ДЭЯР при ориентации внешнего поля вдоль осей симметрии кубического кристалла оказываются чрезвычайно простыми, и можно сравнительно просто оценить указанные параметры. Построенные с использованием этих параметров спектры ЭПР в целом очень хорошо согласуются с экспериментом. В последующих исследованиях спектров ЭПР редкоземельных ионов и

ионов группы актинидов в различных матрицах наличие или отсутствие ССТС спектров в основном просто констатировалось.

Развитие методов численного моделирования спектров примесных ионов в кристаллах, в том числе и низкосимметричных, увеличивает возможности извлечения информации о веществе по различным деталям спектров, в частности по ССТС. Значительный интерес представляют свойства примесных кристаллов двойных фторидов вида  $\text{LiRF}_4:\text{Re}^{3+}$  ( $R = \text{Y, Lu, Tm}$ ;  $\text{Re}$  — ионы группы редких земель и актинидов). Многие из указанных кристаллов используются в качестве материалов квантовой электроники [10]; кроме того, они служат объектами для проверки различных теоретических моделей. Разнообразие спектров ЭПР фторидов с примесью редких земель по количеству компонент (отдельных линий спектра), их расщеплению, относительным интенсивностям делает эти системы перспективными материалами и для квантовых компьютеров [11]. В связи с этим продолжение изучения таких объектов с целью уточнения условий разрешения ССТС спектров ЭПР представляется актуальной задачей. Значительная часть настоящего обзора посвящена результатам исследований спектров ЭПР монокристаллов  $\text{LiRF}_4$  ( $R = \text{Y, Lu, Tm}$ ), активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{U}^{3+}$  [4,5,12,13]. Расшифровка ССТС в двойных фторидах усложняется по сравнению с кубическими кристаллами (в частности, со структурой флюорита и перовскита) в силу того обстоятельства, что атомы фтора в них занимают общие позиции, не обладающие никакой симметрией.

Детальное исследование спектров двойных фторидов, активированных ионами редких земель и урана, привело к установлению ряда новых любопытных фактов, связанных со сверхтонкими взаимодействиями в этих системах.

1. Четкая ССТС спектра ЭПР, как правило, наблюдается при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  вдоль кристаллографических осей. В кристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$  ССТС разрешалась при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  ( $\mathbf{c}$  — главная ось кристалла) и в промежуточной ориентации с углом  $\theta \approx 33.4^\circ$  между осью  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{B}$  [13]. Повышение четкости ССТС при отходе от „правильных“ ориентаций поля наблюдалось также и в ряде других случаев.

2. Спектр ЭПР иона  $\text{U}^{3+}$  в ван-Флекковском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4$  резко отличается от спектра в диамагнитных кристаллах  $\text{LiRF}_4$  ( $R = \text{Y, Lu}$ ) [12]. ССТС спектра в первом случае представляет собой набор линий, каждая из которых в свою очередь расщеплена на более тонкие компоненты. Качественного различия спектров ЭПР иона  $\text{Nd}^{3+}$  с основной электронной конфигурацией  $4f^3$  (аналог иона  $\text{U}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $5f^3$  в группе редких земель) в тех же матрицах не наблюдается.

3. В монокристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$  впервые наблюдалась ССТС оптического спектра [14].

Измеренные спектры хорошо воспроизводятся путем численного моделирования при разумных значениях

сравнительно небольшого числа подгоночных параметров модели.

В следующих двух разделах обзора приводятся элементарная теория спектров ЭПР применительно к рассматриваемым системам и основы модели, используемой для численных расчетов. Далее излагаются экспериментальные результаты, приводятся наиболее характерные спектры вместе с результатами численного моделирования. В заключении содержится ряд выводов.

## 2. Элементы теории суперсверхтонкого взаимодействия примесных парамагнитных ионов в кристаллах

Сверхтонкие и суперсверхтонкие взаимодействия имеют одну и ту же природу — взаимодействие между магнитными моментами электрона и атомного ядра, причем последнее ввиду своей относительно большой массы предполагается неподвижным (адиабатическое приближение). Два сравнительно простых способа вывода гамильтониана взаимодействия изложены в монографии Абрагама и Блани [2]. Связь этого гамильтониана с общей формулой Брейта для энергии взаимодействия двух зарядов, полученной методами квантовой электродинамики с точностью до  $v^2/c^2$  ( $v$  — скорость движения заряда), обсуждается в монографии Мак-Вини и Сатклифа [15]. Выглядит указанный гамильтониан следующим образом:

$$H_{en} = 2\gamma_I \hbar \mu_B \mathbf{I} \left( \frac{\hbar^{-1} \mathbf{r} \times \mathbf{p} - \mathbf{s}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right), \quad (1)$$

где  $\gamma_I = g_n \beta_n / \hbar$  — ядерное гиромангнитное отношение,  $g_n$  — ядерный  $g$ -фактор,  $\beta_n$  — ядерный магнетон,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона относительно ядра,  $\mathbf{I}$  — спин ядра,  $\mathbf{s}$  — электронный спин,  $\mathbf{p}$  — импульс электрона,  $\delta$  — дельта-функция Дирака; электронный  $g$ -фактор  $g_s$  здесь и далее принят равным 2. Если, как это чаще всего имеет место в молекулярных системах и парамагнитных комплексах в твердых телах, существует совокупность парамагнитных электронов (которые будем различать индексом  $a$ ) и набор магнитных ядер (различаемых индексом  $i$ ), полное сверхтонкое взаимодействие представляет собой сумму

$$H_{eN} = \sum_i \gamma_I^{(i)} \hbar \mathbf{I}^{(i)} \cdot \mathbf{N}^{(i)},$$

$$\mathbf{N}^{(i)} = 2\mu_B \times \sum_a \left( \frac{\hbar^{-1} \mathbf{r}_{ai} \times \mathbf{p}_a - \mathbf{s}_a}{r_{ai}^3} + \frac{3\mathbf{r}_{ai}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{r}_{ai})}{r_{ai}^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s}_a \delta(\mathbf{r}_{ai}) \right). \quad (2)$$

В симметричных молекулах типа  $\text{H}_2$ , а также в донорных центрах большого радиуса в полупроводниках,

волновая функция которых охватывает многие соседние ядра (см., например, [16]), нет оснований различать ядра „свой“ и „чужие“ для парамагнитного электрона. В примесных парамагнитных центрах, образуемых ионами промежуточных групп, парамагнитные электроны сосредоточены в основном на центральном ионе. Если ядро последнего обладает спином ( $I^{(0)}$ ), оно вносит наибольший вклад в  $H_{eN}$ , и этот вклад обычно рассматривают отдельно как гамильтониан сверхтонкого взаимодействия

$$H_{hf} = 2\gamma_I^{(0)} \hbar \mu_B \mathbf{I}^{(0)} \times \sum_a \left( \frac{\mathbf{l}_a - \mathbf{s}_a}{r_{a0}^3} + \frac{3\mathbf{r}_{a0}(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{r}_{a0})}{r_{a0}^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{s}_a \delta(\mathbf{r}_{a0}) \right), \quad (3)$$

где  $\mathbf{l}_a$  — орбитальный момент электрона. Оставшаяся часть  $H_{eN}$  (гамильтониан ССТВ,  $H_{shf}$ ) представляет собой сумму по лигандам центрального иона. Она включает дальнедействующее магнитное диполь-дипольное взаимодействие парамагнитного иона с ядрами лигандов, но, как показывает опыт, необходимо учитывать и „перенесенные“ вклады, связанные с ковалентными эффектами. Этого можно достичь, рассматривая одноэлектронные  $d$ - или  $f$ -волновые функции как молекулярные орбитали, в которых содержится небольшая примесь функций валентных  $s$ -,  $p$ -электронов лигандов [2]. Гамильтониан примесного парамагнитного иона в кристалле, взаимодействующего с ядерными магнитными моментами окружающих ионов (лигандов), представим в виде суммы

$$H = H_0 + H_N + H_{shf}, \quad (4)$$

где  $H_0$  — гамильтониан одиночного иона в кристаллическом и внешнем магнитном полях,  $H_N$  — совокупность ядерных спиновых гамильтонианов лигандов,  $H_{shf}$  — энергия взаимодействия парамагнитных электронов с ядрами лигандов.  $H_0$  включает электронную зеемановскую энергию во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$ , сверхтонкое взаимодействие парамагнитных электронов с ядром иона  $H_{hf}$ , если спин собственного ядра  $I^{(0)}$  отличен от нуля. При необходимости к  $H_{hf}$  относят также зеемановскую энергию ядра и имеющую место при  $I^{(0)} > 1/2$  энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (см. [2]).

Второе слагаемое в (4) запишем в виде суммы по лигандам ( $i$ )

$$H_N = \sum_i H_N^{(i)}, \quad H_N^{(i)} = -\gamma_I^{(i)} \hbar \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}^{(i)} + \mathbf{I}^{(i)} \cdot \tilde{\mathbf{P}}^{(i)} \cdot \mathbf{I}^{(i)}. \quad (5)$$

Энергия квадрупольного взаимодействия (второй член в  $H_N^{(i)}$ ) отлична от нуля лишь при  $I^{(i)} > 1/2$ . Если лиганд является ван-Флековским ионом типа  $Tm^{3+}$  (с немагнитным основным состоянием, но сравнительно близко расположенными относительно основного состояния

возбужденными магнитными уровнями), то гиромангнитное отношение его сильно возрастает и становится анизотропным:  $\gamma_I^{(i)} \rightarrow \tilde{\gamma}_I^{(i)} = \gamma_I^{(i)}(1 + \tilde{\alpha})$ , где  $\tilde{\alpha}$  — тензор парамагнитного сдвига [17]. Третье слагаемое в (4), как уже отмечалось, является суммой по лигандам типа (2). Магнитные взаимодействия между лигандами обычно очень малы и не включены в (4); они вносят небольшой вклад в ширину отдельных компонент спектра ЭПР.

При решении спектроскопических задач обычно рассматривается конечное число электронных состояний, между которыми и происходят соответствующие переходы. Число ядерных состояний, участвующих в этих переходах, равно  $(2I^{(0)} + 1) \prod_i (2I^{(i)} + 1)$ . Общее число электронно-ядерных состояний оказывается ограниченным, и в принципе диагонализация гамильтониана (4) и расчет интенсивностей переходов в системе становятся технической задачей.

Обычно в спектрах ЭПР задействовано несколько ( $n$ ) электронных состояний парамагнитного центра, расположенных в интервале порядка энергии кванта резонансной частоты. Как отмечалось во Введении, их можно рассматривать как состояния эффективного спина  $S_{\text{eff}}$ :  $n = 2S_{\text{eff}} + 1$ . В случае так называемых  $s$ -ионов (типа ионов  $Tl^{2+}$ ,  $Hg^{+}$ , имеющих один электрон на незаполненной внешней  $s$ -оболочке) эффективный спин — это просто спин электрона. У ионов группы железа основной терм  $^{2S+1}L$  в кристаллическом поле часто расщепляется таким образом, что внизу оказывается орбитальный синглет. Эффективный спин в этом случае совпадает со спиновым квантовым числом  $S$  свободного иона. Влияние возбужденных состояний выражается в анизотропии  $g$ -фактора и в случае  $S > 1/2$  в начальном расщеплении спинового мультиплета и тонкой структуре спектра ЭПР.

Ионы групп редких земель и актинидов в основной конфигурации имеют незаполненные  $4f^n$ - и  $5f^n$ -оболочки. Спин-орбитальное взаимодействие  $f$ -электронов превышает их энергию в кристаллическом поле и должно быть учтено в первую очередь. Это взаимодействие расщепляет основной терм свободного иона на  $J$ -мультиплеты  $^{2S+1}L_J$ , характеризуемые полным угловым моментом иона  $J$ . Таким образом, группа нижних состояний парамагнитного центра в кристалле, определяющая его магнитные свойства, возникает в результате расщепления основного  $J$ -мультиплета в кристаллическом поле.

Основными уровнями ионов с нечетным числом электронов в кристаллических полях с осевыми и более низкими симметриями являются крамерсовы дублеты — пары состояний, связанных друг с другом операцией обращения времени  $\hat{\theta}$ :

$$|\kappa\rangle = \sum c_{JM} |J, M\rangle, \quad |\kappa'\rangle = \hat{\theta}|\kappa\rangle = \sum c_{JM}^* (-1)^{J-M} |J, -M\rangle, \quad (6)$$

в общем случае составленных из многоэлектронных функций. Одноэлектронные состояния, которые входят

в состав этих функций, могут быть представлены молекулярными орбиталями с небольшой примесью лигандных функций. Ось квантования момента  $J$  произвольна; обычно используется кристаллографическая система координат с одной из осей (как правило, являющейся осью симметрии) в качестве оси квантования. В кубических системах помимо дублетов возможны кватреты — четверки линейнонезависимых состояний — в качестве основного уровня. Крамерсовы дублеты расщепляются лишь под воздействием магнитных полей.

Матрица произвольного оператора  $\tilde{O}$ , относящегося к иону, на паре состояний  $|\kappa\rangle, |\kappa'\rangle$  может быть представлена в виде

$$\begin{aligned}
 (\tilde{O}) &= \begin{pmatrix} O_{\kappa\kappa} & O_{\kappa\kappa'} \\ O_{\kappa'\kappa} & O_{\kappa'\kappa'} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (O_{\kappa\kappa} + O_{\kappa'\kappa'}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &+ (O_{\kappa\kappa} - O_{\kappa'\kappa'}) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} + O_{\kappa\kappa'} + O_{\kappa'\kappa} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \\
 &+ i(O_{\kappa\kappa'} - O_{\kappa'\kappa}) \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} = a_0 \hat{E} + a_z \hat{S}_z + a_x \hat{S}_x + a_y \hat{S}_y,
 \end{aligned} \tag{7}$$

т. е. в виде некоторого эффективного спинового оператора — проекции  $\tilde{O}$  на двумерное пространство с базисом  $|\kappa\rangle, |\kappa'\rangle$ ; здесь  $O_{\kappa\kappa'} = \langle \kappa | \tilde{O} | \kappa' \rangle$ . При этом для эрмитовых операторов типа координаты, не меняющих знака при обращении времени,  $O_{\kappa\kappa} = O_{\kappa'\kappa'}$ ,  $O_{\kappa\kappa'} = O_{\kappa'\kappa} = 0$ , и (7) сводится к первому члену; дублет под действием таких операторов не расщепляется, а лишь сдвигается. Если оператор  $\tilde{O}$  меняет знак при обращении времени (например, соответствует импульсу или моменту импульса), то  $O_{\kappa\kappa} = -O_{\kappa'\kappa'}$ , первое слагаемое в (7) пропадает, дублет расщепляется, но его центр не сдвигается.

В частности, электронная зеемановская энергия  $f$ -иона

$$H_Z = \sum \mu_B (\mathbf{1} + 2s) \cdot \mathbf{B} \tag{8}$$

(сумма по  $f$ -электронам), имеющая в пределах основного  $J$ -мультиплета вид

$$H_Z = g_J \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} = g_J \mu_B \sum_p B_p J_p, \tag{9}$$

при введении эффективного спина запишется в виде

$$H_Z = \mu_B \sum_{p\alpha} g_{p\alpha} B_p S_\alpha, \tag{10}$$

где

$$\begin{aligned}
 g_{pz} &= 2g_J \langle \kappa | J_p | \kappa \rangle, & g_{px} &= 2g_J \operatorname{Re} \langle \kappa | J_p | \kappa' \rangle, \\
 g_{py} &= -2g_J \operatorname{Im} \langle \kappa | J_p | \kappa' \rangle,
 \end{aligned} \tag{11}$$

$g_J$  — фактор Ланде.

Для собственного ядра парамагнитного иона гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (3) в пределах основного мультиплета может быть записан в виде

$$H_{hf} = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}^{(0)},$$

$$A_J = 2\mu_B \gamma_I^{(0)} \hbar \langle r^{-3} \rangle \langle J || N || J \rangle, \tag{12}$$

где  $\langle r^{-3} \rangle$  — средняя величина обратного куба расстояния  $f$ -электронов от центра,  $\langle J || N || J \rangle$  — численный множитель, рассчитываемый для свободного иона через величины  $S, L, J$  [2]. Далее параметры для эффективного спинового гамильтониана сверхтонкого взаимодействия

$$H_{hf} = \sum_{p\alpha} A_{p\alpha} I_p^{(0)} S_\alpha \tag{13}$$

выражаются через параметр сверхтонкого взаимодействия  $A_J$  подобно (11)

$$A_{pz} = 2A_J \langle \kappa | J_p | \kappa \rangle, \quad A_{px} = 2A_J \operatorname{Re} \langle \kappa | J_p | \kappa' \rangle,$$

$$A_{py} = -2A_J \operatorname{Im} \langle \kappa | J_p | \kappa' \rangle. \tag{14}$$

Энергия суперсверхтонкого взаимодействия  $H_{shf}$  имеет вид (2), где сумма распространяется только на ядра лигандов. Можно выразить отдельное слагаемое в этой сумме через эффективный спин подобно зеемановской энергии (10)

$$H_{SN}^{(j)} = \gamma_I^{(i)} \hbar \sum_{p\alpha} T_{p\alpha}^{(i)} I_p S_\alpha, \tag{15}$$

где посредством  $T_{p\alpha}^{(i)}$  обозначены следующие матричные элементы:

$$T_{px}^{(i)} = 2 \operatorname{Re} \langle \kappa | N_p^{(i)} | \kappa' \rangle, \quad T_{py}^{(i)} = -2 \operatorname{Im} \langle \kappa | N_p^{(i)} | \kappa' \rangle,$$

$$T_{pz}^{(i)} = 2 \langle \kappa | N_p^{(i)} | \kappa \rangle. \tag{16}$$

Если ядро лиганда удалено от центрального иона на большое расстояние  $r_{0i}$ , связь между ними приближенно можно представить как взаимодействие точечных диполей

$$H_{\text{dip}}^{(i)} = \gamma_I^{(i)} \hbar \sum_{pq} (1 + \tilde{\alpha})_{pq} (N_{\text{dip}}^{(i)})_p I_q^{(i)},$$

$$(N_{\text{dip}}^{(i)})_p = -g_J \mu_B \frac{1}{r_{0i}^3} \sum_q J_q (\delta_{pq} - 3n_p^i n_q^i), \tag{17}$$

где  $\mathbf{n}^i = \mathbf{r}_{0i} / r_{0i}$ . Соответствующее выражение для тензора суперсверхтонкого взаимодействия выглядит следующим образом:

$$T_{p\alpha \text{ dip}}^{(i)} = -\frac{\mu_B}{r_{0i}^3} \sum_{qs} (1 + \tilde{\alpha})_{qp} (\delta_{qs} - 3n_q^i n_s^i) g_{s\alpha}. \tag{18}$$

Отметим, что учет тензора сдвига  $\tilde{\alpha}$  необходим лишь в случае, когда лиганд является ван-Флековским ионом; для диамагнитных ионов типа фтора множитель  $(1 + \tilde{\alpha})_{pq}$  сводится к символу Кронекера  $\delta_{pq}$ .

На расстояниях порядка нескольких ангстрем в дополнение к дипольному вкладу становятся заметными эффекты ковалентности, вследствие которых плотность парамагнитных электронов на ядре лиганда оказывается отличной от нуля и возникают вклады в ССТВ, сходные с собственным сверхтонким взаимодействием иона лиганда. Эти вклады можно подразделить на два типа: контактный ( $H_c^{(i)}$ ), связанный с примесью к электронным  $d$ - или  $f$ -функциям центрального иона  $s$ -функций лигандов, и так называемый лигандный дипольный ( $H_p^{(i)}$ ), связанный с примесью лигандных  $p$ -функций.

Аналитические зависимости параметров ССТВ от постоянных ковалентной связи редкоземельного иона с лигандами можно найти в явном виде, следуя методу, предложенному Макгарви [18]. Волновые функции электронного крамерсова дублета в кристаллографической системе координат записываем в виде линейных комбинаций слэтеровских детерминантов, построенных из одноэлектронных  $4f$ -функций  $|4fm\rangle|\sigma\rangle$  — произведений собственных функций одноэлектронных операторов орбитального и спинового моментов. Допустим, сферические координаты лиганда  $i$  в этой системе координат равны  $r_{0i}$ ,  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$ . Направим ось квантования орбитального момента вдоль радиуса-вектора лиганда  $r_{0i}$ . В новой системе координат орбитали  $|4fm\rangle$  записываются в виде линейных комбинаций орбиталей  $|4fm'\rangle$ , где  $m'$  — проекция орбитального момента на направление связи  $r_{0i}$

$$|4fm\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) |4fm'\rangle. \quad (19)$$

Здесь  $D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im'\alpha) d_{m'm}^{(l)}(\beta) \exp(-im\gamma)$  — элементы матриц Вигнера,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = -\theta_i$ ,  $\gamma = -\varphi_i$  — соответствующие углы поворотов системы координат. Далее функции  $|4f0'\rangle$  и  $|4f\pm 1'\rangle$  в (19) заменяем антисвязывающими молекулярными орбиталями, в которых орбитальные волновые функции лигандов, имеющих внешние заполненные электронные оболочки  $ns^2$ ,  $np^6$ , записываем в кристаллографической системе координат, используя матрицы Вигнера  $D_{m'm}^{(0)} = \delta_{m'm}$  и  $D_{m'm}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$  с углами поворотов  $\alpha = \varphi_i$ ,  $\beta = \theta_i$ ,  $\gamma = 0$ . Параметры ССТВ получаем из матричных элементов (16), где в слэтеровских детерминантах одноэлектронные функции  $|4fm\rangle$  заменены молекулярными орбиталями с постоянными ковалентности  $\lambda_{si}$ ,  $\lambda_{\sigma i}$ ,  $\lambda_{\pi i}$

$$\begin{aligned} |4fm\rangle_{\text{MO}} = & |4fm\rangle - \sum_i \{ \lambda_s D_{0m}^{(3)} |ns\rangle + [\lambda_\sigma D_{0m}^{(3)} \cos\theta + \\ & + \lambda_\pi \sin\theta (D_{-1m}^{(3)} - D_{1m}^{(3)}) / \sqrt{2}] |np0\rangle - \exp(-i\varphi) \\ & \times [\sqrt{2}\lambda_\sigma D_{0m}^{(3)} \sin\theta + \lambda_\pi ((1 + \cos\theta) D_{1m}^{(3)} + \\ & + (1 - \cos\theta) D_{-1m}^{(3)})] |np1\rangle / 2 + \exp(i\varphi) [\sqrt{2}\lambda_\sigma D_{0m}^{(3)} \sin\theta - \\ & - \lambda_\pi ((1 - \cos\theta) D_{1m}^{(3)} + (1 + \cos\theta) D_{-1m}^{(3)})] |np-1\rangle / 2 \}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь  $|ns\rangle_i$ ,  $|npm\rangle_i$  — орбитальные волновые функции лигандов,  $D_{m'm}^{(3)} = D_{m'm}^{(3)}(0, -\theta_i, -\varphi_i)$ , индекс  $i$  для краткости опущен.

Наряду с процессами переноса электронов с лигандов на незаполненную  $4f$ -оболочку сравнимые по величине вклады в параметры ССТВ могут быть обусловлены поляризацией заполненных внешних  $5s$ - и  $5p$ -оболочек редкоземельного иона [19,20], а также различными более сложными процессами переноса электронов с лигандов на внешние оболочки редкоземельного иона в виртуально возбужденных состояниях (в частности, при возбуждении электрона из  $4f$ -оболочки в пустую  $5d$ -оболочку либо из заполненных  $5s$ - и  $5p$ -оболочек в  $4f$ -оболочку), рассмотренными в работах Еремина и др. [21–25].

Недипольные вклады преобладают в суперсверхтонком взаимодействии  $s$ -ионов и ионов группы железа, поскольку для таких ионов типичные интервалы между сверхтонкими компонентами существенно превышают значения  $|H_{\text{dip}}^{(i)}|$ . Особенно просто выглядит суперсверхтонкая структура спектра ЭПР в ситуации, когда она обусловлена совокупностью  $N$  равноудаленных от центра лигандов и преобладающим в суперсверхтонком взаимодействии является контактный член вида  $A_s \mathbf{SI}$  для каждого лиганда,  $I = 1/2$ . В этом случае спектр состоит из  $N + 1$  компонент с расстоянием между компонентами  $A_s$  и интенсивностями компонент, уменьшающимися по биномиальному закону по мере удаления от центра полосы [2].

В общем случае число различных компонент тензоров ССТВ, определяемых соотношениями (15) и связанных с микроскопическими характеристиками систем равенствами (16), (18), достаточно велико. В симметричных системах это число уменьшается вследствие условий, налагаемых симметрией на компоненты тензоров. Так, во флюоритах ближайшее окружение парамагнитного иона в кубическом центре составляют восемь ионов фтора в вершинах куба, поэтому тензоры ССТВ для всех восьми лигандов одинаковы. Более того, ось парамагнитный центр–фтор совпадает с осью третьего порядка, т.е. относящийся к отдельному лиганду тензор ССТВ обладает осевой симметрией, и соответствующий гамильтониан может быть представлен в виде

$$H_{shf}^{(i)} = \gamma_F \hbar [T_{\parallel} S_z I_z^{(i)} + T_{\perp} (S_x I_x^{(i)} + S_y I_y^{(i)})] \quad (21)$$

в системе координат с осью  $z$  в направлении связи. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР в этом случае определяется лишь двумя феноменологическими параметрами  $T_{\parallel}$  и  $T_{\perp}$  или их комбинациями

$$T_s = \frac{1}{3} (T_{\parallel} + 2T_{\perp}), \quad T_p = \frac{1}{3} (T_{\parallel} - T_{\perp}). \quad (22)$$

Системы, изучаемые в данной работе, представляют собой крамерсовы ионы с эффективным электронным спином  $S = 1/2$ , находящиеся в окружении лигандов, ядра которых обладают спином  $I = 1/2$ . Кроме того,

большая часть изотопов исследованных *f*-ионов обладает нулевым ядерным спином. В этих условиях слагаемые гамильтониана, содержащие спин ядра парамагнитного иона, а также описывающие начальное расщепление электронных состояний, квадрупольные взаимодействия ядер лигандов, обращаются в нуль, и модельный гамильтониан, с помощью которого можно описать результаты измерений спектров, выглядит следующим образом:

$$H_{\text{eff}} = \mu_B \sum_{p\alpha} g_{p\alpha} B_p S_\alpha + \hbar \sum_i \sum_{pq} \gamma_{pq}^{(i)} \left( -B_q + \sum_\alpha T_{q\alpha}^{(i)} S_\alpha \right) I_p^{(i)}. \quad (23)$$

Как уже отмечалось, в большинстве ситуаций  $\gamma_{pq}^{(i)} = \gamma_I^{(i)} \delta_{pq}$ . В следующем разделе мы рассмотрим некоторые модельные спектры на основе этого гамильтониана.

### 3. Примеры модельных спектров

Первое слагаемое в (23) обычно намного превышает остальные. Перепишем его в виде

$$H_{eZ} = -\hat{\mu}_{\text{el}} \cdot \mathbf{B} = \mu_B B g_{p\alpha} \lambda_p S_\alpha = B'_\alpha S_\alpha, \quad (24)$$

где  $B'_\alpha = \mu_B B g_{p\alpha} \lambda_p$  — „эффективное поле“,  $\lambda = \mathbf{B}/B$ ; по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Диагонализация (24) приводит к двум уровням  $\varepsilon_\pm = \pm B'/2$  с интервалом между ними

$$B' = \sqrt{B'^2_x + B'^2_y + B'^2_z} = g \mu_B B, \quad (25)$$

где  $g = \sqrt{\lambda_p \lambda_q g_{pv} g_{qv}}$  — эффективный *g*-фактор. Определим еще направляющий вектор эффективного поля  $\lambda'(\theta', \varphi') = \mathbf{B}'/B'$  с полярными координатами  $\theta', \varphi'$ , так что  $g \lambda'_v = g_{pv} \lambda_p$ . Собственные функции оператора (24) равны

$$\begin{aligned} \varepsilon_+ : |M\rangle &= \cos \frac{\theta'}{2} \exp\left(-\frac{i\varphi'}{2}\right) |\kappa\rangle + \sin \frac{\theta'}{2} \exp\left(\frac{i\varphi'}{2}\right) |\kappa'\rangle, \\ \varepsilon_- : | -M\rangle &= -\sin \frac{\theta'}{2} \exp\left(-\frac{i\varphi'}{2}\right) |\kappa\rangle \\ &+ \cos \frac{\theta'}{2} \exp\left(\frac{i\varphi'}{2}\right) |\kappa'\rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

Фазы выбраны так, что  $\hat{\theta}|M\rangle = | -M\rangle$ ,  $\hat{\theta}| -M\rangle = -|M\rangle$ . Отметим, что имеют место соотношения

$$\begin{aligned} \langle M|S|M\rangle &= \lambda'/2, \quad \langle -M|S| -M\rangle = -\lambda'/2, \\ \langle M|S| -M\rangle &\perp \lambda'. \end{aligned} \quad (27)$$

В соответствии с принятым приближением  $|H_{eZ}| \gg |H_{shfi}|$  лигандную часть гамильтониана (23)

диагоналируем отдельно для каждого электронного состояния  $|\pm M\rangle$

$$H_{\text{lig}}(\pm M) = \langle \pm M | H_{\text{eff}} | \pm M \rangle = \pm B'/2 + \sum_i H^{(i)}(\pm M), \quad (28)$$

где

$$H^{(i)}(\pm M) = \hbar \gamma_{pq}^{(i)} \left( -B_q \pm \frac{1}{2} T_{qv}^{(i)} \lambda'_v \right) I_p^{(i)} = \mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(\pm M) \cdot \mathbf{I}^{(i)}, \quad (29)$$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(\pm M) = \hbar \gamma_{pq}^{(i)} \left( -B_q \pm \frac{1}{2} T_{qv}^{(i)} g_{rv} \lambda'_r \right). \quad (30)$$

Как видно, решение задачи сводится к диагонализации по отдельности гамильтонианов (29) для каждого лиганда. Для спинов  $I = 1/2$  имеем по аналогии с (24), (26) уровни (индекс *i* пока опускаем)  $\delta_{M\pm} = \pm B_{\text{eff}}(M)/2$ , разделенные интервалом

$$B_{\text{eff}}(M) = [B_{\text{eff}x}^2(M) + B_{\text{eff}y}^2(M) + B_{\text{eff}z}^2(M)]^{1/2}, \quad (31)$$

соответствующие волновые функции стационарных состояний равны

$$\begin{aligned} \delta_{M+} : |M+\rangle &= \cos \frac{\theta_e}{2} \exp\left(-\frac{i\varphi_e}{2}\right) \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \\ &+ \sin \frac{\theta_e}{2} \exp\left(\frac{i\varphi_e}{2}\right) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ \delta_{M-} : |M-\rangle &= -\sin \frac{\theta_e}{2} \exp\left(-\frac{i\varphi_e}{2}\right) \left| +\frac{1}{2} \right\rangle \\ &+ \cos \frac{\theta_e}{2} \exp\left(\frac{i\varphi_e}{2}\right) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

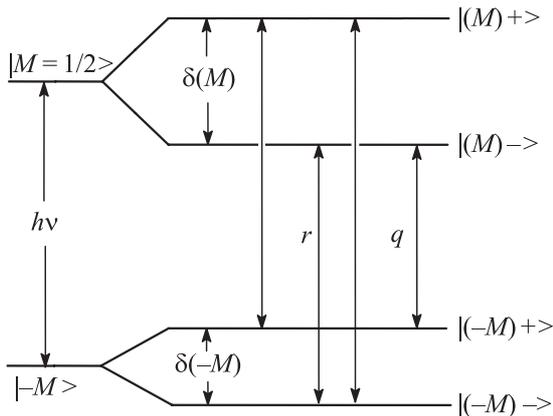
где  $\theta_e, \varphi_e$  — сферические углы вектора  $\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(M)$ ,  $|\pm 1/2\rangle$  — собственные состояния  $I_z$ . Аналогично выглядят состояния  $\delta_{-M\pm}$  с заменой  $\theta_e, \varphi_e$  на сферические углы  $\theta'_e, \varphi'_e$  вектора  $\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(-M)$ . Электронно-ядерные уровни энергии для парамагнитного центра с эффективным спином  $S = 1/2$  и одного лиганда с ядерным спином  $I = 1/2$  приведены на рис. 2.

Интенсивности переходов *r, q* между сверхтонкими состояниями электронных уровней  $|\pm M\rangle$  определяются гамильтонианом перехода

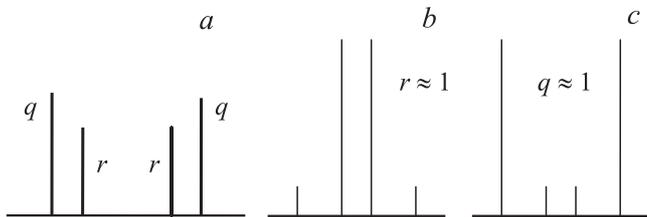
$$H_1 = -\hat{\mu}_{\text{el}} \cdot \mathbf{B}_1(t) = \mathbf{B}'_1 \cdot \mathbf{S}, \quad (33)$$

где  $\mathbf{B}_1(t)$  — СВЧ-магнитное поле (обычно  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}$ ),  $\mathbf{B}'_1$  — эффективное поле, по аналогии с (24). Матричные элементы переходов  $|M\rangle \leftrightarrow | -M\rangle$  равны

$$\begin{aligned} \langle M, M \pm | H_1 | -M, -M \pm \rangle \\ = B_{1p} g_{pv} \langle M | S_v | -M \rangle \langle M \pm | -M \pm \rangle \\ = A \langle M \pm | -M \pm \rangle. \end{aligned} \quad (34)$$



**Рис. 2.** Электронно-ядерные уровни энергии парамагнитного центра ( $S = 1/2$ ) и одного лиганда ( $I = 1/2$ ).



**Рис. 3.** ССТС спектра ЭПР при учете ССТВ с одним лигандом (a) и модификации спектра в двух предельных случаях:  $|H_{nz}| \gg |H_{shfi}|$  (b) и  $|H_{nz}| \ll |H_{shfi}|$  (c).

Интенсивности переходов в единицах  $|A|^2$  с учетом (32) запишем в виде

$$r = |\langle M + |H_1| - M + \rangle|^2 = |\langle M - |H_1| - M - \rangle|^2 = \frac{1}{2} [1 + \cos \theta_e \cos \theta'_e + \sin \theta_e \sin \theta'_e \cos(\varphi_e - \varphi'_e)] = \frac{1}{2} (1 + \mathbf{n}_e \cdot \mathbf{n}'_e), \tag{35}$$

$$q = |\langle M + |H_1| - M - \rangle|^2 = |\langle M - |H_1| - M + \rangle|^2 = \frac{1}{2} (1 - \mathbf{n}_e \cdot \mathbf{n}'_e), \tag{36}$$

где  $\mathbf{n}_e, \mathbf{n}'_e$  — единичные векторы вдоль эффективных полей  $\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(M), \mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}(-M)$ .

На рис. 3 приведен спектр ЭПР при учете ССТВ с одним лигандом и модификации его в двух предельных случаях:  $H_{nz} \gg |H_{shfi}|$  и  $|H_{nz}| \ll |H_{shfi}|$ . В первом случае спектр состоит из центральной части — двух интенсивных линий с малым расщеплением  $\sim |H_{shfi}|$  — и пары спутников с небольшой интенсивностью  $\sim t^2$  ( $t = |H_{shfi}|/|H_{nz}|$ ), отделенных от центра интервалом  $\sim |H_{nz}|$ . Во втором случае две интенсивные линии разделены интервалом  $|H_{shfi}|$ , в центре появляется слабый парный спутник с относительной интенсивностью  $\sim t^{-2}$ . Эволюцию спектра с ростом ССТВ можно

описать следующим образом. При включении небольшого ССТВ одиночная линия ЭПР расщепляется на две компоненты, и возникают слабые спутники; с увеличением взаимодействия расщепление центральной линии и относительная интенсивность спутников возрастают, спектр, по существу, становится четырехкомпонентным. На некотором этапе, когда сверхтонкое поле на одном из уровней  $\pm \epsilon$  компенсирует внешнее магнитное поле, центральные линии сближаются с крайними и меняются с ними местами. Затем крайние линии удаляются от центра, их интенсивность возрастает за счет центральных, и спектр, фактически, снова становится двухкомпонентным.

Структура подуровней каждого электронного уровня получается в результате суперпозиции подуровней, связанных со всеми лигандами. Таким образом, уровни энергии парамагнитного центра с совокупностью лигандов  $\{i\}$ , обладающих ядерными спинами  $I^{(i)}$ , в первом приближении по ССТВ имеют вид

$$E_{M, \{m_M^{(i)}\}} = \frac{1}{2} B' + \sum_i m_M^{(i)} B_{\text{eff}}^{(i)}(M), \tag{37}$$

где  $m_M^{(i)}$  принимают два значения ( $\pm 1/2$ ),  $B'$  и  $B_{\text{eff}}^{(i)}(M)$  даются выражениями (25) и (31) соответственно и

$$E_{-M, \{m_{-M}^{(i)}\}} = -\frac{1}{2} B' + \sum_i m_{-M}^{(i)} B_{\text{eff}}^{(i)}(-M). \tag{38}$$

Соответствующие стационарные состояния имеют вид

$$|M, \{m_M^{(i)}\}\rangle = |M\rangle \prod_i |m_M^{(i)}\rangle, \tag{39}$$

где ядерные состояния  $|m_M^{(i)}\rangle \equiv |M \pm\rangle$  определены уравнениями (32), а знак определяется знаком  $m_M^{(i)} = \pm 1/2$ . Аналогично

$$|-M, \{m_{-M}^{(i)}\}\rangle = |-M\rangle \prod_i |m_{-M}^{(i)}\rangle. \tag{40}$$

Интенсивность перехода между состояниями (39) и (40) пропорциональна

$$I(|M, \{m_M^{(i)}\}\rangle \leftrightarrow |-M, \{m_{-M}^{(i)}\}\rangle) \propto \prod_i (r^{(i)})^{|m_M^{(i)} + m_{-M}^{(i)}|} (q^{(i)})^{|m_M^{(i)} - m_{-M}^{(i)}|}, \tag{41}$$

т.е. для  $i$ -го лиганда в этом выражении стоит  $r^i$ , если  $m_M^{(i)}$  и  $m_{-M}^{(i)}$  обладают одинаковым знаком, и  $q^i$  в случае разных знаков.

В общем случае число подуровней (37) (как и (38)) и соответствующих состояний равно  $2N$  ( $N$  — число рассматриваемых лигандов), а спектр состоит из  $2^{2N}$  линий. При наличии эквивалентных лигандов (и структурно-, и магнитно-эквивалентных) возникает вырождение подуровней, картина спектра упрощается и улучшается возможность его разрешения.

**Таблица 1.** Относительные интенсивности линий ССТС для четырех эквивалентных лигандов

<i>I</i>	<i>I'</i>				
	2	1	0	-1	-2
2	$r^4$	$4r^3q$	$6r^2q^2$	$4rq^3$	$q^4$
1	$4r^3q$	$4r^4 + 12r^2q^2$	$12r^3q + 12rq^3$	$4q^4 + 12r^2q^2$	$4rq^3$
0	$6r^2q^2$	$12r^3q + 12rq^3$	$6r^4 + 6q^4 + 24r^2q^2$	$12r^3q + 12rq^3$	$6r^2q^2$
-1	$4rq^3$	$4q^4 + 12r^2q^2$	$12r^3q + 12rq^3$	$4r^4 + 12r^2q^2$	$4r^3q$
-2	$q^4$	$4rq^3$	$6r^2q^2$	$4r^3q$	$r^4$

В случае четырех эквивалентных лигандов уровни  $\epsilon_{\pm}$  расщепляются всего на пять подуровней (вместо 16)

$$E(I_M) = \frac{B'}{2} + I_M B'_{\text{eff}}(M), \quad I_M = 0, \pm 1, \pm 2,$$

причем к каждому подуровню  $I_M$  относятся ядерные состояния  $\{m_M^{(i)}\}$ , для которых  $\sum_i m_M^{(i)} = I_M$ . Спектр состоит из 25 линий  $I_M \leftrightarrow I_{-M}$ , смещенных от центра, соответствующего резонансной частоте  $\omega_0 \sim B'$ , на интервалы

$$\Delta(I_M, I_{-M}) = I_M B'_{\text{eff}}(M) - I_{-M} B'_{\text{eff}}(-M). \quad (43)$$

Соответствующие интенсивности приведены в табл. 1.

Рассмотрим схематически структуру спектра ЭПР, ориентируясь на конкретный пример кристалла  $\text{LiLuF}_4 : \text{U}^{3+}$  (рис. 1, *b, c*). Двойные фториды  $\text{LiRF}_4$  обладают структурой шеелита с пространственной группой  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) и локальной симметрией  $S_4$  в позиции ионов  $R^{3+}$ , элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Окружение примесного парамагнитного иона, замещающего *R*-ион, приводится на рис. 4 (не в масштабе). Позиции указанных на рисунке атомов либо следующие [26–29]:

$$R(0, 1/2, 1/4), \quad \text{Li}(1/2, 1/2, 0), \quad \text{Li}(1/2, 0, 1/4),$$

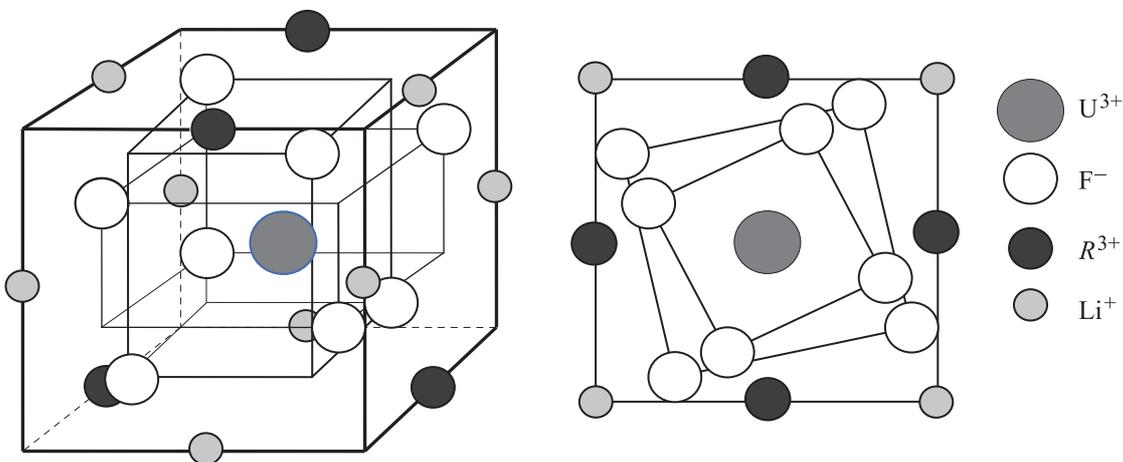
$$F1(1/2 - x, 1/2 - y, z), \quad F2(1/2 - x, -y, 1/4 - z),$$

либо получаются из приведенных тремя последовательными зеркальными поворотами на  $90^\circ$ . Первые две

координаты указаны в единицах постоянной решетки *a*, третья — в единицах *c* (для  $\text{LiYF}_4$   $a = 0.51668$  nm,  $c = 1.0733$  nm,  $x = 0.2821$ ,  $y = 0.1642$ ,  $z = 0.0815$ ). Структурные параметры кристаллов  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  отличаются от приведенных лишь в третьей значащей цифре. Как видно, ближайшее окружение редкоземельного иона (первые две координационные сферы) образуют ионы фтора, расположенные в вершинах двух тетраэдров с общей осью  $S_4 \parallel c$ , один из которых сжат (F1), а второй (F2) вытянут вдоль кристаллографической оси *c*. Расстояние от центра до F1 равно  $\sim 0.223$  nm, до F2  $\sim 0.227$  nm, т.е. несколько меньше расстояния  $r(\text{Ca} - \text{F}) = 0.237$  nm во флюорите  $\text{CaF}_2$ .

Введение примеси искажает структуру кристалла вблизи примесного иона, причем это искажение заметно даже при изовалентном замещении  $\text{Re}^{3+} \rightarrow R^{3+}$ . Как было показано в работе [30], изменение радиуса первой координационной сферы при внедрении иона  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{LiTmF}_4$  достигает  $\sim 10^{-2}$  nm, т.е. может превысить различие этого параметра в различных матрицах  $\text{LiRF}_4$ . Вычисленные в работе [31] расстояния между примесными ионами  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) и ближайшими ионами фтора F1 и F2 в кристалле  $\text{LiYF}_4$  равны 0.235 (0.223) и 0.238 (0.228) nm соответственно.

Примесный ион  $\text{U}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiLuF}_4$  находится в окружении ионов фтора F1 и F2 на расстояниях  $r_{01} = 0.223$  nm и  $r_{02} = 0.226$  nm от центра под углами  $\theta_1 = 67.6^\circ$  и  $\theta_2 = 38.6^\circ$  к оси *c* кристалла. При ориента-



**Рис. 4.** Половина ячейки Браве кристалла  $\text{LiRF}_4$  с центром на примесном ионе, замещающем ион  $R^{3+}$ .

ции постоянного внешнего поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  каждый тетраэдр представляет собой четверку эквивалентных лигандов с ядерным спином  $I = 1/2$ ,  $\gamma_I = 40.05$  МГц/Т. В X-диапазоне ( $\nu = 9.42$  GHz) величина поля  $B = 0.545$  Т, так что ядерная зеемановская энергия  $\gamma_I B \approx 22$  МГц. Эффективные поля на ядрах лигандов в этом случае равны

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}(\pm M) = \gamma_I \hbar \left( \pm \frac{1}{2} T_{xz}, \pm \frac{1}{2} T_{yz}, -B \pm \frac{1}{2} T_{zz} \right), \quad (44)$$

а расщепления даются формулой (31). В соответствии с (18) и (31) магнитные диполь-дипольные вклады в ССТС определяются величинами

$$T_{zzd}^{(i)} = -d^i g_{\parallel} (1 - 3 \cos^2 \theta_i),$$

$$T_{id}^{(i)2} = T_{xzd}^{(i)2} + T_{yzd}^{(i)2} = 9d^{(i)2} g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta_i (1 - \cos^2 \theta_i), \quad (45)$$

где  $d^{(i)} = \mu_B / r_{0i}^3$ . Подставляя приведенные выше координаты ионов фтора, получаем следующие значения этих величин в частотных единицах:

$$\gamma_I T_{zzd}^{(1)} \approx -2.3 \text{ МГц}, \quad (\gamma_I T_{id}^{(1)})^2 \approx 19 \text{ МГц}^2,$$

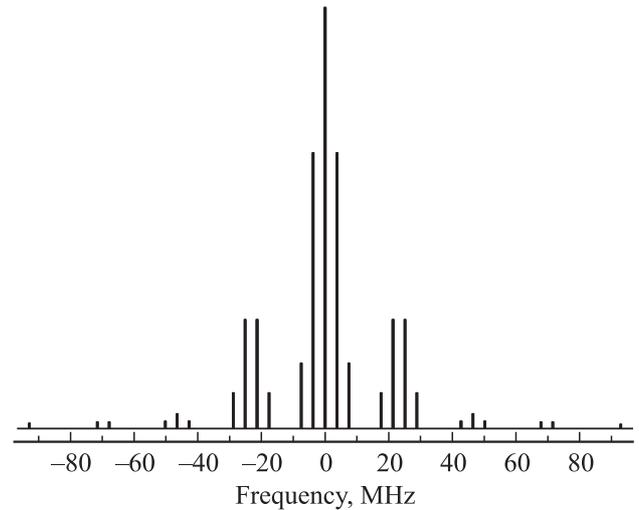
$$\gamma_I T_{zzd}^{(2)} \approx 3.3 \text{ МГц}, \quad (\gamma_I T_{id}^{(2)})^2 \approx 33 \text{ МГц}^2.$$

Как видно, диполь-дипольный вклад в ССТВ для всех ионов фтора из ближайшего окружения оказывается существенно меньше зеемановской энергии ядер фтора, и при учете только этого вклада фрагмент спектра для каждого иона фтора будет сходным с рис. 3, б. Интенсивности линий можно получить для любого из квартетов эквивалентных лигандов, используя табл. 1, причем  $r$  и  $q$  рассчитываются по формулам (35), (36)

$$r = \frac{1}{2} + \frac{4B^2 - T_{zz}^2 - T_{xz}^2 - T_{yz}^2}{8B_{\text{eff}}(M)B_{\text{eff}}(-M)},$$

$$q = \frac{1}{2} - \frac{4B^2 - T_{zz}^2 - T_{xz}^2 - T_{yz}^2}{8B_{\text{eff}}(M)B_{\text{eff}}(-M)}. \quad (47)$$

На рис. 5 приводится рассчитанная ССТС спектра ЭПР иона  $U^{3+}$  в  $LiLuF_4$  с учетом ядерных зеемановских членов и магнитных диполь-дипольных взаимодействий иона с ядерными моментами одной четверки эквивалентных лигандов. Спектр из 25 линий распадается на девять групп из тесно расположенных линий, интервалы между группами практически равны ядерной зеемановской энергии, интервалы между линиями в группе близки к  $|T_{zzd}^{(i)}|$ . Картины для обоих квартетов ионов фтора очень схожи, и их суперпозиция приводит к сходному с рис. 5 спектру, а именно к 17 группам тесно расположенных линий с интервалом между группами, примерно равным  $\gamma_I B$ . Компоненты внутри групп практически сливаются в одну линию с шириной порядка  $|T_{zzd}^{(i)}|$ . Интенсивности групп линий резко падают по мере удаления от центра (примерно в  $r/q \approx 40$  раз для соседних групп), так



**Рис. 5.** Вычисленная ССТС, обусловленная ядерным зеемановским взаимодействием и магнитными диполь-дипольными взаимодействиями иона  $U^{3+}$  с четырьмя эквивалентными ядрами лигандов.

что масштаб для интенсивностей на рис. 5 несколько нарушен в пользу спутных групп.

Полученная картина несколько отличается от наблюдаемого в эксперименте спектра (подробнее об этом см. в разделе 4), что свидетельствует о важности ковалентных вкладов в ССТВ. Расчетный спектр может быть приближен к экспериментальному варьированием параметров  $T_{zz}^{(i)}$ ,  $|T_{id}^{(i)}|$ . Однако получить на основе экспериментальных спектров все параметры ССТВ  $T_{qv}^{(i)}$  не представляется возможным ввиду того, что структура линий наблюдается лишь при выполнении ряда специальных условий (частота резонанса, ориентация образца во внешнем поле). Более полная картина явления может быть получена с использованием детальной микроскопической модели, учитывающей перенос спина с парамагнитного иона на лиганды.

#### 4. Экспериментальные результаты и обсуждение

Как уже отмечалось во введении, впервые ССТС в кристаллах, активированных примесными парамагнитными ионами, наблюдалась Оуэном и Стивенсом [6] в сложных хлоридах  $(NH_4)_2[Pt(II)Cl_6] \cdot 6H_2O$ , содержащих иридий (незаполненная  $5d^5$ -конфигурация).  $5d$ -электроны достаточно сильно связаны с  $s$ -,  $p$ -электронами ионов хлора, так что суперсверхтонкое взаимодействие в этом случае оказывается сильным, несмотря на небольшой магнитный момент ядер хлора. Гиромагнитные отношения для некоторых ядер, рассматриваемых в настоящем обзоре, приведены в табл. 2 [32].

Отметим, что  $f$ -электроны редкоземельных ионов и актинидов локализованы вблизи своих ядер существенно

Таблица 2. Магнитные свойства некоторых ядер

Изотоп	Распространенность, %	Спин <i>I</i>	$\gamma/2\pi$ , МГц/Г
<sup>7</sup> Li	92.58	3/2	16.546
<sup>19</sup> F	100	1/2	40.0541
<sup>31</sup> P	100	1/2	17.235
<sup>35</sup> Cl	75.53	3/2	4.1717
<sup>51</sup> V	99.75	7/2	11.19
<sup>89</sup> Y	100	1/2	2.0859
<sup>139</sup> La	99.911	7/2	6.0144
<sup>169</sup> Tm	100	1/2	3.52
<sup>175</sup> Lu	97.41	7/2	4.86

сильнее, чем *d*-электроны ионов переходных групп и тем более *s*-, *p*-электроны ионов типа Hg<sup>+</sup>, Tl<sup>2+</sup>, Pb<sup>3+</sup>. Естественно, что ССТС спектров ЭПР *f*-ионов наблюдалась главным образом во фторидных кристаллах, поскольку гиромангнитное отношение ядра фтора близко к максимальному значению, принадлежащему протону. Блини, Левелин и Джонс еще в 1956 г. обнаружили ССТС спектров ЭПР иона U<sup>3+</sup> в кубических кристаллах CaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> [33]. Примечательно, что ССТС спектра иона Nd<sup>3+</sup>, являющегося 4*f*-аналогом иона урана, не наблюдалась, что было приписано авторами большей локализации 4*f*-электронов. Бейкер, Хейес и О'Брайен наблюдали ССТС спектра ЭПР Ce<sup>3+</sup> в CaF<sub>2</sub> [34]. Авторам удалось интерпретировать ССТС путем рассмотрения сверхтонкого взаимодействия в качестве возмущения к ядерной зеемановской энергии. В уже отмечавшейся фундаментальной работе Рэнона и Хайда [9] детально исследовалась ССТС спектров кубических центров в системе CaF<sub>2</sub> : Yb<sup>3+</sup>. Для интерпретации спектров ЭПР авторы воспользовались данными, полученными методом ДЭЯР, разработанным Фехером [35].

Спектры ДЭЯР иногда наблюдаются в условиях, когда ССТС спектров ЭПР не разрешается, поэтому они являются полезным дополнением ЭПР при исследовании сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий. Однако эти спектры очень просты лишь в высокосимметричных системах при определенных ориентациях внешних полей, и исследования ДЭЯР не могут полностью заменить измерения спектров ЭПР.

В силу высокой технологичности и простоты структуры флюоритам, активированным парамагнитными ионами, посвящено большое количество исследований, в том числе и методом ЭПР. Неудивительно поэтому, что наибольшее количество наблюдений ССТС спектров примесных редкоземельных ионов и урана приходится именно на эти кристаллы. Список указанных наблюдений продолжим работой Берулава, Санадзе и Хаханашвили [36], исследовавших системы CaF<sub>2</sub> : U<sup>3+</sup> и CaF<sub>2</sub> : Tb<sup>3+</sup>. ССТС спектров ЭПР этих ионов была обнаружена для тетрагональных центров как при **V** || **c**, так и при **V** ⊥ **c**, причем число компонент структуры в двух ориентациях оказалось разным. ССТС для тербия

наблюдалась только при очень низкой концентрации ионов Tb<sup>3+</sup> (меньше 0.01%).

Бессент и Хейес [37], исследуя методами ЭПР и ДЭЯР кубические центры в системе CaF<sub>2</sub> : Tm<sup>2+</sup>, обнаружили семикомпонентную ССТС при ориентации поля вдоль кубической оси [100]. Боуден и Миллер [38] изучали ЭПР системы CaF<sub>2</sub> : Gd<sup>3+</sup> в условиях одноосного сжатия вдоль тригональной оси симметрии кристаллической решетки. Они наблюдали различную ССТС при ориентации внешнего поля вдоль различных главных осей кристалла. Чэмберс и Ньюмен [39] наблюдали необычный центр тригональной симметрии в CaF<sub>2</sub> : Ce<sup>3+</sup> ( $g_{\parallel} = 3.2$ ,  $g_{\perp} = 0.4$ ), была обнаружена ССТС от ионов F<sup>-</sup>, а также от компенсатора H<sup>-</sup>. Янг, Ли и Беволо [40] обнаружили два типа тригональных центров Gd<sup>3+</sup> в насыщенных кислородом кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>. Ближайшее окружение иона Gd<sup>3+</sup> в этих центрах составляют комплексы F<sup>-</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и F<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. На сверхтонких компонентах спектра проявлялась ССТС.

Лупей, Стойческу и Урсу [41] наблюдали ССТС спектра тетрагонального центра в системе CaF<sub>2</sub> : U<sup>3+</sup>, где зарядовая компенсация осуществлялась ионами Na<sup>+</sup>. В работе [42] сообщается о наблюдении ССТС в ромбических центрах в CaF<sub>2</sub> : U<sup>5+</sup>. В заключительной работе этой серии [43] сообщается о наблюдении ССТС в системе CaF<sub>2</sub> : U<sup>4+</sup>. Примечательно, что в последнем случае речь идет об ионе с четным числом электронов (незаполненная электронная конфигурация 5*f*<sup>2</sup>).

В завершение перечня наблюдений ССТС во флюоритах отметим работу [31]. Авторы наблюдали ССТС в спектре ЭПР в CaF<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup>. Полученные с помощью ДЭЯР параметры ССТС они интерпретировали посредством приближенных вычислений на основе микроскопических моделей.

Ионы U<sup>5+</sup> помимо флюорита исследовались также в щелочно-фторидных кристаллах NaF и LiF [44,45]. В NaF : U<sup>5+</sup> было обнаружено шесть типов ЭПР-центров, в спектрах пяти центров наблюдалась ССТС. ССТС наблюдалась и в спектрах ЭПР редкоземельных ионов в кристаллах со структурой перовскита, а именно в KMgF<sub>3</sub> : Re (Re = Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) [46] и KZnF<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup> [47,48].

Работы, посвященные активированным двойным фторидам типа LiYF<sub>4</sub>, будут рассмотрены подробнее далее, а сейчас обратимся к исследованиям спектров ЭПР редкоземельных ионов в нефторидных кристаллах. Зонн, Катышев, Митрофанов и Польский [49] в кристаллах CeO<sub>2</sub>, активированных ионами Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, наблюдали расщепление линии ЭПР, обусловленное замещением иона O<sup>2-</sup> в окружении парамагнитного центра ионом F<sup>-</sup>. Тоувар, Кауза и Озерофф [50] исследовали ССТС в спектре системы CdTe : Eu<sup>2+</sup>, обусловленную ССТС в паре Eu<sup>2+</sup>-Te. Даннер, Рэнон и Стамирес [51] изучали сверхтонкие, суперсверхтонкие и квадрупольные взаимодействия Gd<sup>3+</sup> в YPO<sub>4</sub>. ССТС в этом случае обусловлена взаимодействием

**Таблица 3.** Монокристаллы, активированные ионами редких земель и урана, в которых наблюдалась ССТС спектров ЭПР

Ион-активатор	Кристаллы	Лиганд, $I = 1/2$
Ce <sup>3+</sup> ( $4f^1$ )	CaF <sub>2</sub> , LiYF <sub>4</sub> , LiLuF <sub>4</sub> , LiTmF <sub>4</sub>	F <sup>-</sup> Tm <sup>3+</sup>
U <sup>5+</sup> ( $5f^1$ )	CaF <sub>2</sub> , NaF, LiF	F <sup>-</sup>
U <sup>4+</sup> ( $5f^2$ )	CaF <sub>2</sub> , LiYF <sub>4</sub> ,	F <sup>-</sup>
Nd <sup>3+</sup> ( $4f^3$ )	LiYF <sub>4</sub> , LiLuF <sub>4</sub> , LiTmF <sub>4</sub>	F <sup>-</sup>
U <sup>3+</sup> ( $5f^3$ )	CaF <sub>2</sub> , LiYF <sub>4</sub> , LiLuF <sub>4</sub> , LiTmF <sub>4</sub>	F <sup>-</sup> Tm <sup>3+</sup> , F <sup>-</sup> <sup>125</sup> Tc <sup>2+</sup>
Eu <sup>2+</sup> ( $4f^7$ )	CdTe	F <sup>-</sup>
Gd <sup>3+</sup> ( $4f^7$ )	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , YPO <sub>4</sub>	F <sup>-</sup> p <sup>5+</sup>
Tb <sup>3+</sup> ( $4f^8$ )	CaF <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>
Dy <sup>3+</sup> ( $4f^9$ )	KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>183</sup> W <sup>6+</sup>
Er <sup>3+</sup> ( $4f^{11}$ )	CaF <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> : F	F <sup>-</sup>
Tm <sup>2+</sup> ( $4f^{13}$ )	CaF <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>
Yb <sup>3+</sup> ( $4f^{13}$ )	KMgF <sub>3</sub> , KZnF <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> : F, CaF <sub>2</sub> , LiYF <sub>4</sub> , LiLuF <sub>4</sub> , LiTmF <sub>4</sub>	F <sup>-</sup> F <sup>-</sup>

**Таблица 4.**  $g$ -факторы  $f$ -ионов в двойных фторидах и условия наблюдения разрешенной ССТС спектров ЭПР

Матрица	Ce <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	U <sup>3+</sup>
LiYF <sub>4</sub>	$g_{\parallel} = 2.737, g_{\perp} = 1.475$ $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}, \angle(\mathbf{B}, \mathbf{c}) \sim 33^\circ$	$g_{\parallel} = 1.987, g_{\perp} = 2.554$ $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$g_{\parallel} = 1.33, g_{\perp} = 3.917$ $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$g_{\parallel} = 1.150, g_{\perp} = 2.508$ $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{B} \perp \mathbf{c}$
LiLuF <sub>4</sub>	$\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$g_{\parallel} = 1.228, g_{\perp} = 2.516$ $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{B} \perp \mathbf{c}, \angle(\mathbf{B}, \mathbf{c}) \sim 80^\circ$
LiTmF <sub>4</sub>	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	$g_{\parallel} = 1.213, g_{\perp} = 2.659$ $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$

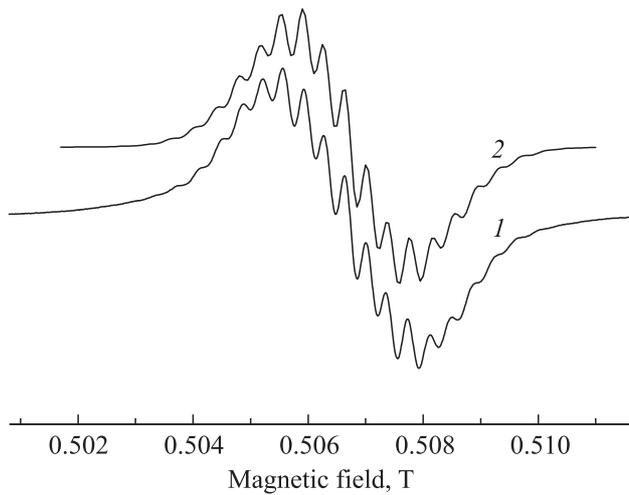
иона гадолиния с ядром иона фосфора. Меран, Стивенс и Пласскетт [52] исследовали косвенное ССТВ в ванадате гольмия с гадолинием (HoVO<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup>). Мисра и Андроненко [53] изучали взаимодействие иона Er<sup>3+</sup> с ядром <sup>165</sup>Ho в системе Ho<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> при  $x = 0.02-1.00$ . ССТС, обусловленную влиянием ядер вольфрама, наблюдали авторы работы [54] в системе KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup> при исследовании спин-спиновых взаимодействий ионов Dy<sup>3+</sup>.

ССТВ парамагнитных ионов с усиленными ядерными моментами матричных ионов <sup>169</sup>Tm<sup>3+</sup> исследовал Ходжес [55] в гранатах, содержащих ван-флековские ионы тулия: Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ru<sup>3+</sup>, Tm<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ru<sup>3+</sup> и Tm<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Yb<sup>3+</sup>. При этом ССТС спектров ЭПР наблюдалась лишь в кристаллах, активированных ионами Ru<sup>3+</sup> ( $4d^5$ -конфигурация), тогда как в случае Yb<sup>3+</sup> ССТВ проявлялось лишь в температурной зависимости ширины линии. Список кристаллов, активированных ионами редких земель и урана, спектры ЭПР которых проявляют ССТС, приводится в табл. 3.

Перейдем к более подробному разбору результатов исследования ССТВ в кристаллах двойных фторидов LiRF<sub>4</sub> ( $R = Y, Lu, Tm$ ). Как следует из структуры кристалла (рис. 4), источником ССТВ парамагнитного иона с окружением в этом случае могут служить

ядра ионов фтора, лития, иттрия, лютеция и тулия. Вклад в ССТВ ядер ионов <sup>7</sup>Li<sup>+</sup> ( $\gamma_I/2\pi = 16.55$  МГц/Т), <sup>89</sup>Y<sup>3+</sup> (2.086 МГц/Т), <sup>185</sup>Lu<sup>3+</sup> (4.86 МГц/Т) существенно меньше вклада ближайших к парамагнитному центру ионов <sup>19</sup>F<sup>-</sup> (40.05 МГц/Т) вследствие меньшего гиромангнитного отношения и больших расстояний от центра, и к разрешению ССТС этот вклад не может привести. Особняком, как уже указывалось, стоит ван-флековский ион <sup>169</sup>Tm<sup>3+</sup> с небольшим магнитным моментом ( $\gamma_I/2\pi = -3.52$  МГц/Т), который, однако, значительно усиливается и становится анизотропным в кристалле:  $\tilde{\gamma}_I(\text{Tm}) = \gamma_I(1 + \tilde{\alpha})$  с  $\alpha_{\parallel} = 1.73, \alpha_{\perp} = 66.5$  в LiTmF<sub>4</sub> [17].

ССТС спектров ЭПР наблюдалась при исследовании кристаллов LiRF<sub>4</sub> с  $R = Y, Lu, Tm$ , активированных редкоземельными ионами Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, а также ураном (U<sup>3+</sup>). Основные состояния указанных ионов в кристаллическом поле являются крамерсовыми дублетами с эффективным спином  $S = 1/2$ . ССТС в системе LiYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup> наблюдалась еще в 1971 г. [56]. Отметим также работу Крамброка и др. [57], в которой авторы сообщали о наблюдении ССТС в LiYF<sub>4</sub>:U<sup>4+</sup>. Систематическое исследование ССТС в двойных фторидах было проведено нами в последние годы [4,5,11,12]. Измерения проводились в  $X$ -диапазоне,  $\nu \approx 9.4$  GHz, при низких



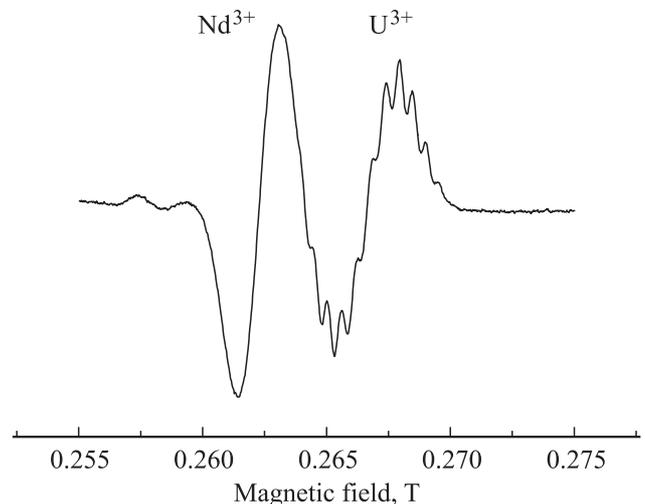
**Рис. 6.** Измеренная (1) и вычисленная (2) ССТС линии ЭПР  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$ ,  $\nu = 9.43 \text{ GHz}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ,  $T = 18 \text{ K}$ .

температурах (5–25 K). Условия, при которых разрешалась ССТС спектров ЭПР (ориентация постоянного магнитного поля), а также  $g$ -факторы приведены в табл. 4 ( $g$ -факторы ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  примерно одинаковы во всех трех матрицах  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{LiTmF}_4$ ).

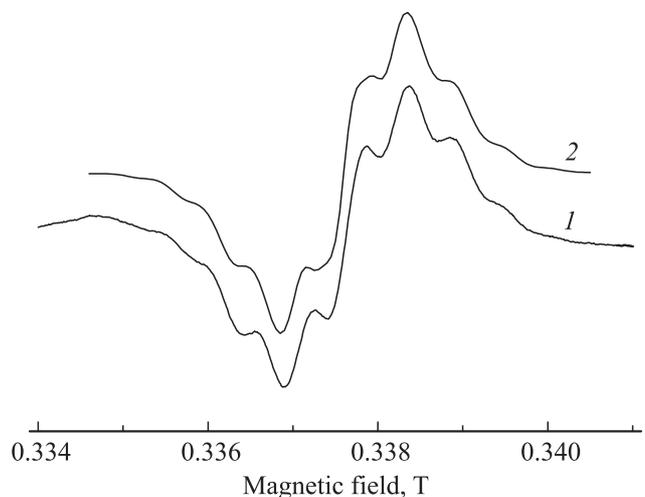
Отметим некоторые особенности наблюдавшихся спектров. Условия наблюдения и внешний вид ССТС спектров иона  $\text{Yb}^{3+}$  одинаковы во всех трех исследованных матрицах. В качестве примера на рис. 6 приведен спектр системы  $\text{LiYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$  [4,56]. Структура состоит из  $\sim 17$  компонент с интервалами между ними  $\sim 0.364 \text{ mT}$  (столько же в  $\text{LiTmF}_4 : \text{Yb}^{3+}$ ,  $\sim 0.343 \text{ mT}$  в  $\text{LiLuF}_4 : \text{Yb}^{3+}$ ), и она в значительной мере сходна со структурой спектра  $\text{Yb}^{3+}$  во флюорите [9]. Структура исчезает при отходе от ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  всего на  $2^\circ$ . Очевидно, что во всех трех кристаллах ССТС практически целиком обусловлена взаимодействием парамагнитного центра с ядрами ионов фтора из ближайшего окружения, а влиянием ядер тулия в  $\text{LiTmF}_4 : \text{Yb}^{3+}$  можно пренебречь.

Известно, что в кристаллах, активированных конкретными редкоземельными ионами или ионами актинидов, часто в качестве посторонних неконтролируемых примесей содержатся другие ионы из тех же групп. На рис. 1, а приведен спектр ЭПР образца  $\text{LiYF}_4 + 0.1 \text{ wt.}\% \text{ U}$ , где помимо линии, обусловленной ураном, в спектре наблюдаются достаточно интенсивные линии, принадлежащие ионам  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . Измеренная концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  равна  $0.037 \text{ at.}\%$  и сопоставима с концентрацией ионов  $\text{U}^{3+}$  ( $\sim 0.05\%$ ). В результате имеется хорошая возможность сопоставить ССТС спектров ЭПР разных ионов в одной и той же матрице. На рис. 7 приведены спектры ионов  $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$  и  $\text{U}^{3+}(5f^3)$  в монокристалле  $\text{LiYF}_4$  в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Как видно, при сходных электронных конфигурациях ССТС спектра иона урана разрешена, а неодима нет.

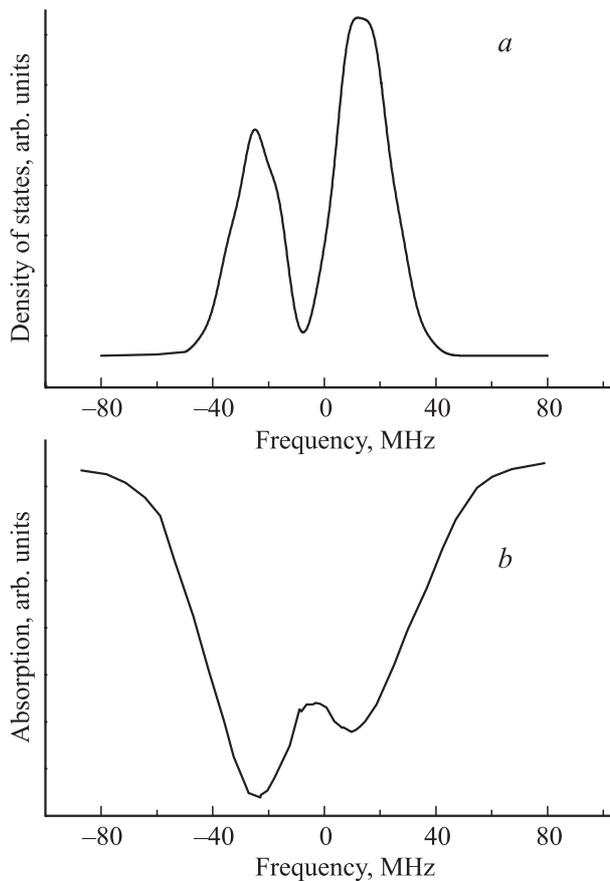
ССТС спектров ЭПР ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , как и ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , в  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  наблюдается лишь в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (рис. 8). Структура в обеих матрицах состоит из девяти компонент с расстоянием между ними  $0.55 \text{ mT}$  ( $15.4 \text{ MHz}$ ), но ширина отдельных линий в  $\text{LiTmF}_4$  значительно больше, чем в  $\text{LiYF}_4$ . Таким образом, влияние ядер тулия на спектр ионов  $\text{Nd}^{3+}$  уже вполне заметно в отличие от ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Очевидно, это можно связать с большим ионным радиусом неодима ( $0.111 \text{ nm}$  по сравнению с  $0.0985 \text{ nm}$  у иттербия в восьмикратной координации [58]), в результате чего при замещении  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  кристаллическое поле на окружающих примесный центр ионах  $\text{Tm}^{3+}$  искажается более существенно, чем при замещении  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  [30], и возрастает коэффициент усиления  $\tilde{\alpha}$  магнитного момента ядер тулия.



**Рис. 7.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{U}^{3+}$  в монокристалле  $\text{LiYF}_4$  в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ,  $\nu = 9.36 \text{ GHz}$ ,  $T = 16 \text{ K}$ .



**Рис. 8.** Измеренный (1) и рассчитанный (2) сигналы ЭПР ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в монокристалле  $\text{LiYF}_4$  в магнитном поле  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  на частоте  $9.36 \text{ GHz}$ ,  $T = 15 \text{ K}$ .

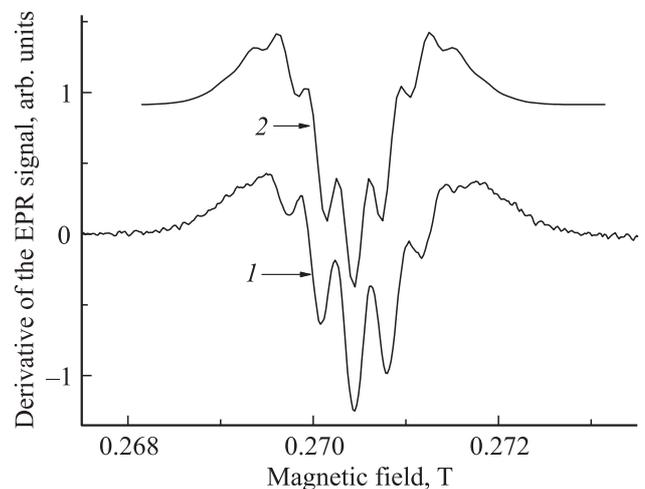


**Рис. 9.** Плотность электронно-ядерных состояний, принадлежащих основному электронному состоянию иона  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  (а), и спектральная линия поглощения изотопом  $^{150}\text{Nd}$  на переходе между нижними электронными подуровнями мультиплетов  $^4I_{9/2}$  и  $^4F_{3/2}$  с разностью энергий  $11\,536\text{ cm}^{-1}$  при температуре  $1.6\text{ K}$  [14] (б).

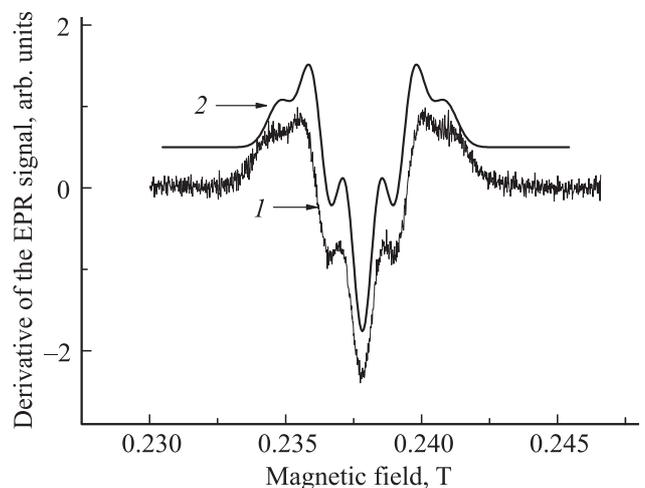
В отсутствие внешнего магнитного поля ССТВ обуславливает формирование квазиконтинуума электронно-ядерных состояний вблизи каждого электронного уровня энергии. Поскольку преобладающую роль играют наиболее сильные взаимодействия с ядрами ближайших соседей парамагнитного иона, плотность состояний этого континуума может иметь структуру, которая, в частности, наблюдалась при температуре  $1.6\text{ K}$  на переходах из основного состояния на нижний подуровень мультиплета  $^4F_{9/2}$  в спектре возбуждения люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  (рис. 9) [14].

Спектры ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на частоте  $9\text{ GHz}$  по структуре и условиям наблюдения ССТС существенно отличаются от спектров  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Это связано как с тем, что ионный радиус  $\text{Ce}^{3+}$  ( $0.1143\text{ nm}$  [58]) превышает радиус иона  $\text{Nd}^{3+}$ , так и с тем, что зеемановская энергия ядер фтора при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  в резонансном поле  $B = 0.238\text{ T}$  ( $g_{\parallel}(\text{Ce}) \approx 2.74$ ) значительно меньше, чем в случаях  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  ( $B = 0.507$  и  $0.337\text{ T}$  соответственно). В  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  ССТС спектра ЭПР иона  $\text{Ce}^{3+}$  в

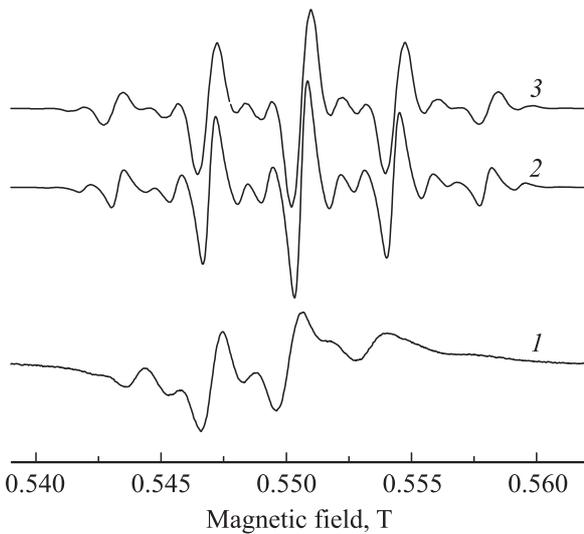
поле  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  не разрешается, но она разрешается при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , а также в наклонной ориентации в интервале углов между полем и осью  $c$  кристалла  $\theta \sim 29\text{--}37^\circ$ . На рис. 10 приведена производная измеренного сигнала ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  в ориентации  $\theta = 33.4^\circ$ . В структуре сигнала прослеживаются пять линий с интервалами между ними  $\sim 0.36\text{ mT}$  и шириной каждой компоненты  $\sim 0.29\text{ mT}$ . В кристалле  $\text{LiTmF}_4$  в отличие от  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  ССТС наблюдается только при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Соответствующий спектр (вторая производная) представлен на рис. 11. Число наблюдаемых компонент (пять) и соотношение их интенсивностей ( $1:4:6:4:1$ ) в данном случае однозначно связаны с взаимодействием с четырьмя ядрами тулия, а роль ближайших к центру ионов фтора сводится к уширению отдельных линий.



**Рис. 10.** Производные измеренного (1) и вычисленного (2) сигналов ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$ . Магнитное поле отклонено от оси  $c$  на угол  $\theta = 33.4^\circ$ .  $T = 14\text{ K}$ ,  $\nu = 9.18\text{ GHz}$ .



**Рис. 11.** Производные измеренного (1) и вычисленного (2) сигналов ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiTmF}_4$ .  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ,  $T = 5\text{ K}$ ,  $\nu = 9.39\text{ GHz}$ .



**Рис. 12.** Спектры ЭПР в  $\text{LiTmF}_4 : \text{U}^{3+}$  при температурах 13 (1) и 6 К (2),  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\nu = 9.35 \text{ GHz}$ . Вычисленный низкотемпературный спектр представлен кривой 3.

Спектры ЭПР ионов  $\text{U}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  имеют разрешенную ССТС как при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , так и при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , причем в  $\text{LiLuF}_4$  разрешение улучшалось при отходе от перпендикулярной ориентации и становилось наиболее четким при  $\theta \sim 80^\circ$ . Как видно из рис. 7, при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  наблюдаются 11 компонент с интервалом между ними  $\sim 0.6 \text{ mT}$  (21.1 MHz). На рис. 1, *b* представлен спектр ЭПР иона  $\text{U}^{3+}$  в  $\text{LiLuF}_4$ , измеренный при  $\nu \sim 9.42 \text{ GHz}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , а на рис. 1, *c* приведена центральная часть этого спектра при меньшем усилении, соответствующая четному изотопу  $^{238}\text{U}^{3+}$ . На рисунке достаточно уверенно различаются семь компонент ССТС с интервалами между ними 1.27 mT (27 MHz).

Наиболее своеобразная картина ССТС наблюдается в системе  $\text{LiTmF}_4 : \text{U}^{3+}$  [12]. Спектры ЭПР четного изотопа  $^{238}\text{U}^{3+}$  при двух значениях температуры (6 и 13 К) приведены на рис. 12. Спектр состоит из пяти групп линий, обусловленных усиленным сверхтонким взаимодействием с ядрами ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Каждая группа в свою очередь обладает структурой, сходной с изображенной на рис. 1, *c* и обусловленной взаимодействием с ближайшими ионами фтора. Температурная зависимость спектра при этом естественно объясняется температурной зависимостью коэффициента усиления  $\alpha$ : с увеличением температуры  $\alpha_\perp$  уменьшается, группы линий сближаются, структура групп размывается вследствие наложения компонент соседних групп. Изменение энергетического спектра ядер ван-Флековских ионов ( $\text{Eu}^{3+}$ ), входящих в состав кристалла-матрицы, вследствие их взаимодействия с электронными магнитными моментами примесных ионов ( $\text{Nd}^{3+}$ ) наблюдалось в работе [59] при исследовании монокристалла  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.1\% \text{ Nd}$  методом двойного оптико-магнитного резонанса.

Таким образом, можно констатировать, что ССТС спектров ЭПР изученных ионов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{U}^{3+}$ ) в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  практически одинаковы, но при переходе к ван-Флековскому парамагнетизму  $\text{LiTmF}_4$ , в котором ССТС наблюдается лишь при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , эта структура заметно меняется, за исключением иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Для  $\text{Nd}^{3+}$  это изменение выражается лишь в уширении компонент ССТС по сравнению с диамагнитными матрицами, для  $\text{Ce}^{3+}$  ССТС при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  разрешается только в  $\text{LiTmF}_4$ , где она связана как раз с ядрами ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Для  $\text{U}^{3+}$  структура, связанная с тулием, дополняется еще более тонкой структурой, связанной со фтором. Ионный радиус  $\text{U}^{3+}$  больше радиусов редкоземельных ионов [10], поэтому искажение кристаллического поля вблизи примесного иона  $\text{U}^{3+}$ , а следовательно, и связь его с матричными ионами  $\text{Tm}^{3+}$  должны быть больше, чем для примесных редкоземельных ионов.

В завершение обзора экспериментальных данных отметим оптимальные условия для регистрации ССТС в спектрах ЭПР в монокристаллах. Очевидно, должна иметься возможность максимально точной ориентации образца относительно внешнего магнитного поля. Это достигается с помощью устройства двойного вращения образца относительно двух взаимно перпендикулярных осей. Необходима малая концентрация парамагнитных центров, чтобы не было уширения компонент ССТС из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия. Температура не должна быть слишком высокой, чтобы избежать уширения линий из-за коротких времен спин-решеточной релаксации. Температура не должна быть слишком низкой, чтобы избежать эффекта насыщения линий ЭПР. Для этой же цели используется и уменьшение СВЧ-мощности. Необходима малая величина высокочастотной модуляции магнитного поля ( $B_{hf} < 0.1 \text{ mT}$  для компонент ССТС с шириной  $\sim 0.1 \text{ mT}$ ). Необходима также медленная протяжка магнитного поля ( $\lesssim 1 \text{ mT/min}$ ).

Результаты моделирования сигналов ЭПР с разрешенной ССТС сравниваются с измеренными сигналами на рис. 1, *c*, 6, 8, 10–12. Форма линии поглощения микроволнового поля с фиксированной частотой  $\nu$  в зависимости от постоянного магнитного поля  $B$  при температуре  $T$  вычислялась по формуле (форма линии индивидуальных электронно-ядерных переходов предполагается гауссовой с шириной, определяемой варьируемым параметром  $\Delta$ )

$$I(B) = \sum_{\substack{m \neq n \\ j=1,2}} \frac{|\mu_{j,mn}|^2}{2(2\pi\Delta^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\epsilon_m - \epsilon_n - 2\pi\hbar\nu)^2}{2\Delta^2}\right] \times \left[ \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_B T}\right) \right]. \quad (48)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\epsilon_n$  — собственные значения ( $n$ ) — соответствующие собственные функции) гамильтониана (23),  $\mu_{j,mn}$  — матричные элементы

Таблица 5. Параметры ССТВ (MHz) и  $g$ -тензоры (см. уравнение (23))

		LiYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup>			LiYF <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>			LiLuF <sub>4</sub> :U <sup>3+</sup>			LiYF <sub>4</sub> :Ce <sup>3+</sup>		
$g_{\alpha\beta}$		1.93	3.4	0	2.547	-0.07	0	-1.261	2.177	0	0.77	-1.273	0
		3.4	-1.93	0	-0.07	-2.547	0	2.177	1.261	0	-1.273	-0.77	0
		0	0	1.325	0	0	-1.98	0	0	-1.228	0	0	-2.735
$\alpha\beta$	$\gamma_F T_{\alpha\beta}$												
		F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2		
$xx$		18.91	-10.36	-10.07	-7.16	14.43	-3.29	-4.21	-1.46				
$xy$		-16.80	-6.54	-13.80	7.85	-0.60	-8.09	-0.44	3.30				
$xz$		1.46	9.10	-6.87	-10.78	-3.81	-7.00	-6.18	-9.74				
$yx$		26.70	-14.11	14.24	-7.76	-3.09	-4.19	0.19	2.77				
$yy$		12.58	2.29	-2.99	11.21	13.14	-10.61	-4.12	2.33				
$yz$		2.48	-7.23	-10.53	8.15	-5.89	5.59	-9.78	6.88				
$zx$		19.46	-3.20	7.80	13.83	5.86	-14.76	-3.75	6.54				
$zy$		0.96	15.03	-12.37	9.96	11.66	6.17	-7.62	-3.22				
$zz$		-7.21	13.37	7.09	-1.89	4.72	1.74	9.82	-6.14				

Таблица 6. Параметры кристаллического поля  $B_p^k$  (см<sup>-1</sup>) в кристаллах LiRF<sub>4</sub>

$p$	$k$	LiYF <sub>4</sub> :U <sup>3+</sup>	LiYF <sub>4</sub> :Ce <sup>3+</sup>	LiYF <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	LiTmF <sub>4</sub>	LiYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup>
2	0	350	180	212	184	180
4	0	-356	-175	-116	-90	-67
4	4	-2510	-950	-885	-727	-547
4	-4	-1820	-1181	-863	-628	-474
6	0	-10.6	-4.2	-0.5	-4.06	1.2
6	4	-1790	-612	-570	-328	-380
6	-4	-1020	-564	-493	-284	-313

операторов двух взаимно перпендикулярных компонент электронного магнитного момента, перпендикулярных магнитному полю  $\mathbf{B}$ . Матрица оператора (23) строилась в полном базисе из  $2^{N+1}$  электронно-ядерных состояний, где  $N$  — число лигандов ( $N = 8$  либо  $4$  при расчете структуры, обусловленной ядрами ионов фтора и тулия соответственно). Расчеты были выполнены с шагом изменения магнитного поля  $0.01$  мТ, с измеренными сигналами сравниваются производные  $dI(B)/dB$ .

Недипольные вклады в параметры ССТВ были вычислены в рамках модели, рассмотренной в разделе 2, в которой учитываются только процессы переноса электронов с лигандов на  $f$ -орбитали парамагнитного иона. Расчет постоянных ковалентной связи  $\lambda_s$ ,  $\lambda_\sigma$  и  $\lambda_\pi$  для двух групп неэквивалентных лигандов представляет собой самостоятельную нетривиальную задачу. С целью уменьшения числа неизвестных параметров мы использовали линейные соотношения между постоянными ковалентной связи и соответствующими интегралами перекрытия  $4f$ -функций редкоземельных ионов с волновыми функциями внешних  $2s$ - и  $2p$ -электронов лигандов  $S_s = \langle 4f, l_z = 0 | 2s \rangle$ ,  $S_\sigma = \langle 4f 0 | 2p 0 \rangle$ ,  $S_\pi = \langle 4f 1 | 2p 1 \rangle$ :

$$\lambda_{si} = k_s S_s(r_{0i}), \quad \lambda_{\sigma i} = k_p S_\sigma(r_{0i}), \quad \lambda_{\pi i} = -k_p S_\pi(r_{0i}). \quad (49)$$

Выбор знаков в (49) соответствует стандартному определению структуры антисвязывающих орбиталей. Интегралы перекрытия в зависимости от расстояния между ионами были вычислены с использованием соответствующих радиальных волновых функций из работ [60–62]. Таким образом, при моделировании ССТС использовались только три варьируемых параметра:  $\Delta$ ,  $k_s$  и  $k_p$ , выбираемых из условия наилучшего описания формы измеренного сигнала ЭПР. Отметим, что измеренная в [9] ССТС в спектрах ЭПР кубических центров Yb<sup>3+</sup> в CaF<sub>2</sub> очень хорошо воспроизводится в рамках данной модели при использовании параметров  $\Delta = 3.5$  MHz,  $k_s = 3.05$  и  $k_p = 4.6$ .

Расчеты параметров ССТВ и  $g$ -факторов (табл. 5) были выполнены с волновыми функциями основных крамеровских дублетов ионов Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и U<sup>3+</sup>, полученными в результате численной диагонализации матриц гамильтонианов редкоземельных ионов, включающих энергию свободных ионов и энергию взаимодействия  $4f$ -электронов с кристаллическим полем (ранг соответствующих матриц, построенных в пространстве состояний соответствующих основных электронных конфигураций, равен 14 (для Ce<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>) и 364 (для Nd<sup>3+</sup> и U<sup>3+</sup>)). В кристаллах LiRF<sub>4</sub> гамильтониан взаимодей-

ствия  $4f$ -электронов с кристаллическим полем в кристаллографической системе координат имеет вид

$$H_{cf} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4}, \quad (50)$$

где  $O_p^k$  ( $|k| \leq p$ ) — линейные комбинации сферических тензорных операторов, в частности совпадающие с операторами Стивенса, включающими соответствующие приведенные матричные элементы, в подпространствах собственных функций углового момента [63]. Использованные в расчетах величины параметров кристаллического поля (табл. 6) были найдены из анализа оптических спектров кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$  [17] и  $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$  [64]. Отметим, что для согласования вычисленных  $g$ -факторов с данными измерений были введены факторы редукции орбитального момента  $4f$ -электронов  $k = 0.98, 0.97$  и  $0.95$  для ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{U}^{3+}$  соответственно.

Из сравнения результатов расчета формы сигналов ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (четные изотопы) в  $\text{LiYF}_4$  и  $^{238}\text{U}^{3+}$  в  $\text{LiLuF}_4$  с измеренными спектрами (рис. 1, с, 6, 8, 10) были определены следующие значения параметров предложенной модели:  $\Delta = 3.35$  МГц,  $k_s = 2.6$ ,  $k_p = 4.2$  ( $\text{Yb}^{3+}$ );  $\Delta = 3.5$  МГц,  $k_s = 1.1$ ,  $k_p = 2.5$  ( $\text{Nd}^{3+}$ );  $\Delta = 4.2$  МГц,  $k_s = 0.5$ ,  $k_p = 1.75$  ( $\text{Ce}^{3+}$ );  $\Delta = 2$  МГц,  $k_s = 0.7$ ,  $k_p = 1.8$  ( $\text{U}^{3+}$ ). В расчетах учитывалась локальная деформация решетки вблизи примесных ионов  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , ионные радиусы которых существенно больше радиусов замещаемых ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ . Вследствие радиальных смещений лигандов на  $(6-8) \cdot 10^{-3}$  нм от парамагнитного иона вклады в параметры ССТВ, обусловленные магнитным дипольным взаимодействием, уменьшаются примерно на 10%. Следует подчеркнуть, что, поскольку коэффициенты пропорциональности  $k_s$  и  $k_p$  между постоянными ковалентных связей и интегралами перекрытия являются подгонными параметрами, их уменьшение с увеличением радиуса электронной  $4f$ -оболочки свидетельствует не об ослаблении ковалентных связей, а, как отмечалось ранее в работе [18], о возрастающей роли поляризации заполненных  $5s^2$ - и  $5p^6$ - ( $6s^2$ - и  $6p^6$ -) оболочек в формировании ССТС в случае ионов легких лантаноидов (актиноидов). В табл. 5 приведены параметры ССТВ с ядрами двух неэквивалентных лигандов, для остальных шести лигандов соответствующие параметры можно легко получить, используя операции симметрии группы  $S_4$ . Отметим, что вычисленная с полученными параметрами ССТВ форма сигнала ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  поле  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , как и измеренный спектр, соответствует лишь одной широкой линии с неразрешенной ССТС. Из результатов расчетов следует, что форма сигналов ЭПР редкоземельных ионов и ионов  $\text{U}^{3+}$  должна существенно меняться при вращении постоянного магнитного поля в плоскости, перпендикулярной оси  $\mathbf{c}$ . Соответствующие измерения эволюции ССТС при условии достаточно

точной ориентации поля в  $ab$ -плоскости могли бы, несомненно, предоставить дополнительную существенную информацию о параметрах ССТВ.

Наблюдаемые особенности ССТС в спектрах ЭПР примесных парамагнитных ионов в ван-Флекковском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4$  обусловлены влиянием „усиленных“ ядерных моментов ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . В работе [13] был выполнен расчет спектра ЭПР системы, состоящей из иона  $\text{Ce}^{3+}$  и четырех ближайших ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , с учетом взаимодействия между электронным магнитным моментом иона  $\text{Ce}^{3+}$  и электронными и ядерными моментами ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Для согласования формы вычисленного спектра с измеренным в магнитном поле  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (рис. 11) потребовалось учесть изменение кристаллического поля, действующего на ионы  $\text{Tm}^{3+}$ , вследствие деформации решетки примесным ионом  $\text{Ce}^{3+}$  [30]. В частности, дополнительные слагаемые в гамильтониане иона  $\text{Tm}^{3+}$  с координатами  $(0, a/2, c/4)$  относительно иона  $\text{Ce}^{3+}$  имеют вид

$$\Delta H_{cf} = B_2^1 O_2^1 + B_2^{-1} O_2^{-1} + B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2}, \quad (51)$$

где  $B_2^1 = -25.3$ ,  $B_2^{-1} = 18.5$ ,  $B_2^2 = 30.9$ ,  $B_2^{-2} = 34.4$  см $^{-1}$ . Результат свертки пятикомпонентного эквидистантного спектра поглощения с интервалами 32 МГц, обусловленными ядрами четырех ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , с широкой линией с неразрешенной ССТС за счет ядер фтора, наблюдаемой в  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ , представлен на рис. 11. В магнитном поле  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  вклад ядер тулия в спектр поглощения сводится к сравнительно близко расположенным линиям с интервалами около 3.1 МГц (подобным средней группе на рис. 5), меньшими ширины линий. Наложение этого спектра на наблюдаемый спектр ЭПР в  $\text{LiY(Lu)F}_4:\text{Ce}^{3+}$  при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  приводит к расплыванию и исчезновению ССТС. Таким образом, различие спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  удовлетворительно объясняется усиленным ван-Флекковским парамагнетизмом ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

„Усиленная“ ССТС наблюдалась также, как уже отмечалось выше, в кристалле  $\text{LiTmF}_4:\text{U}^{3+}$  [12], и для описания ее оказалось необходимым предположить, что ионы  $\text{U}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  связаны обменным взаимодействием, приводящим в свою очередь к дополнительному суперсверхтонкому взаимодействию иона  $\text{U}^{3+}$  с ядром иона  $\text{Tm}^{3+}$ .

## 5. Заключение

Спектроскопические характеристики примесных ионов групп редких земель и актиноидов в кристаллах в основном определяются незаполненными  $4f$ - и  $5f$ -электронными оболочками этих ионов. Волновые функции  $4f$ - и  $5f$ -электронов близки к нулю в месте расположения ядер лигандов и слабо перекрываются с волновыми функциями локализованных на лигандах

электронов. Однако при рассмотрении ССТВ недостаточно ограничиваться диполь-дипольными взаимодействиями точечных электронных магнитных моментов парамагнитных ионов и ядер лигандов. Результаты вычислений удастся согласовать с экспериментом лишь при учете вклада в ССТВ ковалентной связи электронов примесного иона с лигандами. ССТС спектров ЭПР парамагнитных  $4f$ -,  $5f$ -ионов определяется еще и зеемановской энергией ядер лигандов. Различные вклады в ССТС сопоставимы по величине, их знаки, относительные величины зависят от условий эксперимента (резонансных частот, ориентации внешних магнитных полей). Поэтому при расчете спектров все эти вклады должны учитываться одновременно, и практически невозможно предсказать заранее, при каких условиях будет наблюдаться разрешенная ССТС.

В изучавшихся чаще других системах — активированных редкоземельными ионами кубических кристаллах  $\text{CaF}_2$  — ССТС наблюдалась при ориентациях постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей. В двойных фторидах ионы фтора занимают общие позиции, не обладающие никакой симметрией. По-видимому, по этой причине в данных системах возникают ситуации, при которых наиболее четкая ССТС спектров ЭПР наблюдается при промежуточных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям. Именно такая ситуация имеет место в исследованной нами системе  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ , в которой ССТС не разрешается при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ , но наблюдается при  $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$  и наиболее четко при ориентации  $\mathbf{V}$  под углом  $33^\circ$  по отношению к оси  $\mathbf{c}$ . В  $\text{LiLuF}_4:\text{U}^{3+}$  ССТС наблюдается при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ , но разрешение улучшается при отходе от перпендикулярной ориентации и становится наиболее четким при угле  $\theta \approx 80^\circ$  между  $\mathbf{V}$  и  $\mathbf{c}$ .

ССТС спектров ЭПР в примесных двойных фторидах, активированных парамагнитными примесями, обусловлена в основном ядрами ионов фтора, составляющих ближайшее окружение примесных ионов. Взаимодействие этих ионов с ядрами более удаленных ионов фтора и лития намного слабее и проявляется лишь в уширении компонент спектра ЭПР. Особая ситуация имеет место в ван-Флекковском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4$  с усиленным за счет сверхтонкого взаимодействия эффективным магнитным моментом ядер ионов тулия. Наиболее отчетливо эта особенность проявилась в системе  $\text{LiTmF}_4:\text{U}^{3+}$ , в спектре которой при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  ясно прослеживаются пять групп линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием иона урана с ядрами ионов тулия, причем каждая группа обладает структурой, обусловленной взаимодействиями с ядрами ионов фтора. В то же время ССТС спектров ЭПР в системах  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{LiTmF}_4:\text{Yb}^{3+}$  мало отличаются друг от друга.

Таким образом, формирование ССТС спектров ЭПР примесных ионов групп редких земель и актинидов в кристаллах представляет собой сложное явление, зависящее от большого числа внешних факторов, и практически невозможно предсказать внешний вид спектров в

случае их разрешения. Это относится и к кубическим кристаллам типа флюоритов или перовскитов, и тем более к двойным фторидам, в которых ближайшие соседи парамагнитных ионов занимают несимметричные позиции. Однако наблюдаемые в экспериментах спектры удастся воспроизвести с помощью численных расчетов на основе простой модели примесных парамагнитных центров в кристаллах с небольшим числом параметров теории. Это позволяет считать, что достигнут удовлетворительный уровень понимания суперсверхтонких взаимодействий в таких центрах.

## Список литературы

- [1] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [2] А. Абрагам, Б. Блيني, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [3] R.P. Penrose. Nature (London) **163**, 992 (1949).
- [4] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, D.G. Zverev, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin. Appl. Magn. Res. **33**, 351 (2008).
- [5] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, С.Л. Кorableva, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов. ФТТ **53**, 2129 (2011).
- [6] J. Owen, K.W.H. Stevens. Nature **171**, 836 (1953).
- [7] J.H.E. Griffiths, J. Owen. Proc. Roy. Soc. (London) A **226**, 96 (1954).
- [8] Л.К. Аминов, D.G. Zverev, G.V. Mamin, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, R.V. Yusupov, A.A. Shakhov. Appl. Magn. Res. **30**, 175 (2006).
- [9] U. Ranon, J.S. Hyde. Phys. Rev. **141**, 259 (1966).
- [10] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [11] К.А. Валиев. Вестн. РАН **70**, 688 (2000).
- [12] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, A.A. Rodionov, B.Z. Malkin, Письма в ЖЭТФ **87**, 362 (2008).
- [13] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, В.Н. Ефимов, С.Л. Кorableva, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов. ФТТ **52**, 1931 (2010).
- [14] R.M. Macfarlane, R.S. Meltzer, B.Z. Malkin. Phys. Rev. B **58**, 5692 (1998).
- [15] Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф. Квантовая механика молекул. Мир, М. (1972). 384 с.
- [16] G. Feher. Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
- [17] Л.К. Аминов, B.Z. Malkin, M.A. Teplov. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 22 / Eds K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring. Elsevier Sci., Amsterdam (1996). P. 295.
- [18] B.R. McGarvey. J. Chem. Phys. **65**, 955 (1976).
- [19] R.E. Watson, A.J. Freeman. Phys. Rev. Lett. **6**, 277, 388 (1961).
- [20] R.E. Watson, A.J. Freeman. Phys. Rev. **156**, 251 (1967).
- [21] М.В. Еремин. Опт. и спектр. **41**, 257 (1976).
- [22] О.А. Аникеенок, М.В. Еремин. ФТТ **23**, 706 (1981).
- [23] О.А. Аникеенок, М.В. Еремин. ФТТ **23**, 1798 (1981).
- [24] О.А. Аникеенок, М.В. Еремин, M.L. Falin, V.P. Meiklyar. J. Phys. C **15**, 1557 (1982).
- [25] О.А. Аникеенок, М.В. Еремин, M.L. Falin, A.L. Konkin, V.P. Meiklyar. J. Phys. C **17**, 2813 (1984).

- [26] R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman, T.K. Keenan. *Inorg. Chem.* **9**, 1096 (1970).
- [27] X. Vishwamittar, S.P. Puri. *J. Phys. C* **7**, 1337 (1974).
- [28] J. Als-Nielsen, L.M. Holmes, F.K. Larsen, H.J. Guggenheim. *Phys. Rev. B* **12**, 191 (1975).
- [29] E. Garcia, R.R. Ryan. *Acta Cryst. C* **49**, 2053 (1993).
- [30] Л.К. Аминов, Б.З. Малкин, М.А. Корейба, С.И. Сахаева, В.Р. Пекуровский. *Опт. и спектр.* **68**, 835 (1990).
- [31] M. Stephan, M. Zachau, M. Groting, O. Karplak, V. Eyert, K.C. Mishra, P.C. Schmidt. *J. Lumin.* **114**, 255 (2005).
- [32] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика. Мир, М.* (1976) 604 с.
- [33] B. Bleaney, P.M. Llewellyn, D.A. Jones. *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 858 (1956).
- [34] J.M. Baker, W. Hayes, M.C.M. O'Brien. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **254**, 273 (1960).
- [35] G. Feher. *Phys. Rev.* **103**, 500, 843 (1956).
- [36] Б.Г. Борулава, Т.И. Санадзе, О.Г. Хаханашвили. *ЖЭТФ* **48**, 437 (1965).
- [37] R.G. Bessent, W. Hayes. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **285**, 430 (1965).
- [38] C.M. Bowden, J.E. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **19**, 4 (1967).
- [39] D.N. Chambers, R.C. Newman. *J. Phys. C* **5**, 997 (1972).
- [40] C.-C. Yang, S. Lee, A.J. Bevelo. *Phys. Rev. B* **12**, 4687 (1975); *Phys. Rev. B* **13**, 2762 (1976).
- [41] V. Lupei, C. Stoicescu, I. Ursu. *J. Phys. C* **9**, L317 (1976).
- [42] A. Lupei, V. Lupei. *J. Phys. C* **11**, 2861 (1978).
- [43] V. Lupei, C. Stoicescu. *J. Phys. C* **12**, 4585 (1979).
- [44] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, I. Ursu, *J. Phys. C* **9**, 2619 (1976).
- [45] A. Lupei, V. Lupei, I. Ursu. *J. Phys. C* **15**, 5489 (1982).
- [46] M.M. Abraham, C.B. Finch, J.L. Kolopus, J.T. Lewis. *Phys. Rev. B* **3**, 2855 (1971).
- [47] M.L. Falin, V.P. Meiklyar, A.L. Konkin. *J. Phys. C* **13**, 1299 (1980).
- [48] M.L. Falin, V.A. Latypov, B.N. Kazakov, A.M. Leushin, H. Bill, D. Lovy. *Phys. Rev. B* **61**, 9441 (2000).
- [49] З.Н. Зонн, А.Н. Катгышев, Ю.Ф. Митрофанов, Ю.Е. Польский. *ФТТ* **11**, 357 (1969).
- [50] M. Tovar, M.T. Causa, S.B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **36**, 44 (1987).
- [51] J.C. Danner, U. Ranon, D.N. Stamires. *Phys. Rev.* **133**, 2141 (1971).
- [52] F. Mehran, K.W.H. Stevens, T.S. Plaskett. *Phys. Rev. B* **20**, 867 (1979).
- [53] S.K. Misra, S.I. Andronenko. *Phys. Rev. B* **64**, 094435 (2001).
- [54] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров, В.П. Дьяконов, М.Т. Borowies, H. Szymczak. *ФТТ* **44**, 1513 (2002).
- [55] J.A. Hodges. *Hyperfine Interact.* 15/16, 767 (1983).
- [56] J.P. Sattler, J. Nemarich. *Phys. Rev. B* **4**, 1 (1971).
- [57] K. Krambrock, K.J. Guedes, S. Schweizer, J.M. Spaeth, J.Y. Gesland. *J. Alloys Comp.* **344**, 246 (2002).
- [58] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [59] R.L. Ahlefeldt, W.D. Hutchison, M.J. Sellars. *J. Lumin.* **130**, 1594 (2010).
- [60] A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [61] O.J. Sovers. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1073 (1967).
- [62] E. Clementi, A.D. McLean. *Phys. Rev. A* **133**, 419 (1964).
- [63] V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina. *J. Phys.: Conf. Ser.* **324**, 012036 (2011).
- [64] E. Simoni, M. Louis, J.Y. Gesland, S. Hubert. *J. Lumin.* **65**, 153 (1995).