

Суперсверхтонкое взаимодействие в тригональном центре $\text{BaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ и анализ искажений решетки в окрестности примесного иона

© А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2000 г.)

В окончательной редакции 1 августа 2000 г.)

Из экспериментальных спектров ДЭЯР тригонального центра $\text{BaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ определены константы суперсверхтонкого взаимодействия Gd^{3+} с ядерными спинами ^{19}F первых четырех координационных сфер. Эти данные использованы для анализа искажений кристаллической решетки в окрестности примесного иона. Получено, что наибольшие смещения ядер фтора наблюдаются вблизи иона-компенсатора и примесного иона. Для расчета положения анионов первой координационной сферы, электронно-ядерное взаимодействие которых с Gd^{3+} существенным образом зависит от химических связей в комплексе $\text{Gd}^{3+}\text{F}_8^-$, использована эмпирическая модель для изотропных констант суперсверхтонкого взаимодействия Gd^{3+} с ядрами фтора в кубических центрах с учетом поляризации примесного иона.

Тригональные примесные центры Gd^{3+} в BaF_2 возникают при выращивании кристаллов из-за компенсации избыточного положительного заряда примеси ионом F^- в ближайшем междоузлии кристалла по оси C_3 . Локальные искажения ближайшего анионного окружения (первая координационная сфера) Gd^{3+} , обусловленные компенсатором (F^k), были проанализированы нами в работе [1] на основе модели суперпозиции для констант спинового гамильтониана (СГ) второго и четвертого рангов [2], описывающих штарковское расщепление основного состояния тригональных центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в SrF_2 и BaF_2 , с использованием некоторых результатов наших исследований суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) Gd^{3+} с лигандами в BaF_2 . В данной работе мы подробно рассматриваем локальную структуру тригонального центра Gd^{3+} в BaF_2 , опираясь на результаты ДЭЯР исследований ССТВ Gd^{3+} с ядрами ^{19}F (ядерный спин $I = 1/2$) первых четырех координационных сфер и ионом-компенсатором. ССТВ, исследуемое методом ДЭЯР, определяется для индивидуальной пары $\text{Gd}^{3+} - ^{19}\text{F}$, что позволяет в случае взаимодействия этих ионов как двух точечных магнитных диполей рассчитать координаты лигандов относительно примесного иона. Для определения координат ближайших лигандов, для которых вклады близкого действия (ковалентность и перекрывание электронных оболочек примеси и окружающих ионов) в ССТВ велики, необходима модель, описывающая радиальные зависимости констант электронно-ядерного взаимодействия. Эмпирическая модель, учитывающая вклады в ССТВ ковалентности и перекрывания электронных оболочек Gd^{3+} и F^- , поляризованного электрическим полем окружения, была предложена в [3] и использована нами в [4] для определения радиальных зависимостей констант ССТВ кубических центров Eu^{2+} и Gd^{3+} в кристаллах со структурой флюорита. В данной работе такая модель, учитывающая еще и поляризацию

примесного иона, использована для описания изотропных констант тригонального центра Gd^{3+} в BaF_2 .

1. Результаты ДЭЯР-исследований и их обсуждение

В кристаллах BaF_2 с примесью GdF_3 (0.01% по весу в шихте), выращенных методом Стокбаргера, наблюдались тригональные и кубические спектры ЭПР Gd^{3+} (электронный спин $S = 7/2$) с соотношением интенсивностей 20:1. ЭПР тригонального центра при температуре $T = 4.2\text{K}$ хорошо описывался стандартным СГ с параметрами, приведенными в работе [5], в системе координат (называемой далее лабораторной), где главная ось симметрии центра $C_3 \parallel Z \parallel [111]$, а оси $X \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$, $Y \parallel [\bar{1}10]$.

ДЭЯР-измерения проводились в основном в ориентациях внешнего магнитного поля вдоль осей симметрии кристалла (C_3 , C_2 , C_4), а также при необходимости исследовались фрагменты угловых зависимостей вблизи этих осей. Из-за наличия иона-компенсатора локальная симметрия некоторых анионов понижается от C_{3v} до C_s , изменяются их расстояния до Gd^{3+} , что значительно увеличивает число сигналов ДЭЯР по сравнению с кубическим центром Gd^{3+} в BaF_2 , усложняя расшифровку и описание спектров.

Практически во всех ориентациях сигналы ДЭЯР, обусловленные ближайшими к примесному иону симметрично-эквивалентными ядрами фтора (на рис. 1 они объединены в правильные треугольники), имели тонкую структуру, связанную с косвенным ядерно-ядерным взаимодействием через примесный ион [6,7]. Наши расчеты такой структуры показали, что ее центр совпадает с положением сигналов ДЭЯР при отсутствии косвенного взаимодействия, поэтому при определении констант ССТВ использованы частоты, соответствующие положению центров структуры.

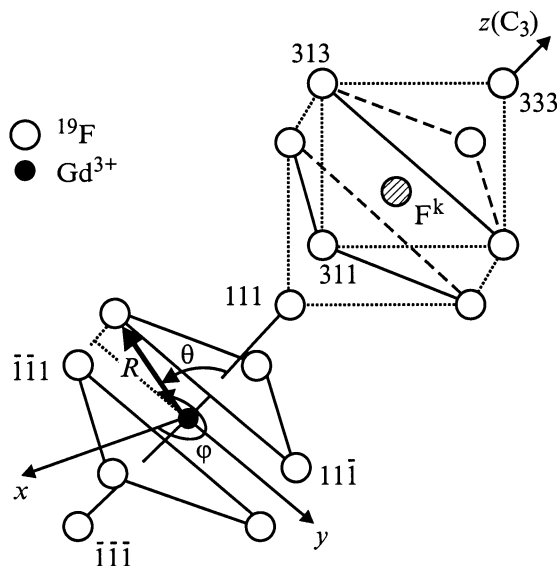


Рис. 1. Часть локального окружения тригонального примесного центра в BaF_2 . Показаны ближайшие к Gd^{3+} лиганды и те ядра фтора двух-четырёх координационных сфер, которые смещены по сравнению с кубическим центром.

В соответствии с симметрией восемь ближайших к Gd^{3+} ядер фтора разбиваются на две группы. На рис. 1 показаны два неэквивалентных ядра на оси C_3 с локальной симметрией C_{3v} (тип ядер — $111, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и два равносторонних неэквивалентных треугольника с плоскостями, перпендикулярными оси C_3 , составленные из ядер фтора типа $11\bar{1}, \bar{1}1\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$ и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (локальная симметрия ядер — C_s). Здесь и далее цифры, определяющие тип ядер, связаны с координатами F^- в неискаженной решетке.

Часть СГ, необходимая для описания ССТВ лигандов с симметрией C_s в локальной системе координат любого выделенного ядра (ось z параллельна оси связи $\text{Gd}^{3+}-^{19}\text{F}$, ось x лежит в плоскости, содержащей ось связи и C_3), имеет вид

$$\begin{aligned}
 H_n = & (A_s + 2A_p) \cdot O_1^0(S)O_1^0(I) + (A_s - A_p - A_E) \\
 & \times O_1^1(S)O_1^1(I) + (A_s - A_p + A_E) \cdot \Omega_1^1(S)\Omega_1^1(I) \\
 & + (A_1 + 4A_2) \cdot O_3^0(S)O_1^0(I) + (A_1 - 3A_2) \\
 & \times (O_3^1(S)O_1^1(I) + \Omega_3^1(S)\Omega_1^1(I)) - g_n\beta_n \cdot (HI). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Все обозначения в (1) общепринятые [6,7]. Отметим, что в гамильтониане оставлены лишь те члены типа S^3I , вклады которых в частоты ДЭЯР больше ошибок измерений ($\geq 5 \text{ KHz}$). Соответствующий СГ для лигандов с симметрией C_{3v} получается из (1) при $A_E = (A_{yy} - A_{xx})/2 = 0$.

Константы ССТВ определялись из численной минимизации среднеквадратичного отклонения по набору экспериментальных и расчетных частот ДЭЯР каждого

ядра для всех ориентаций магнитного поля одновременно. Проводилась компьютерная диагонализация матрицы энергии, полученной из гамильтониана, включающего в себя как часть, описывающую расщепление основного состояния [5], так и H_n , приведенный к лабораторной системе координат. Углы Θ и φ , переводящие локальную систему координат любого ядра фтора в лабораторную, а по сути угловые координаты лиганда, стандартным способом [6] входили в выражения для частот ДЭЯР и также определялись в процессе минимизации.

Расчеты показали, что ССТВ Gd^{3+} с ядрами фтора второй и более далеких координационных сфер, включая и F^k (вне зависимости от локальной симметрии лиганда), описывается аксиально симметричными тензорами ССТВ (в локальных системах координат), причем константы $A_s = 0, A_E = 0, A_1 = A_2 = 0$, а компоненты $A_{zz} = -2A_{xx} = -2A_{yy} = 2A_p$. Такая ситуация возникает в случае, когда ССТВ определяется диполь-дипольным взаимодействием примесного иона и ^{19}F . Следовательно, величина $A'_p = A_p - A_d$, связанная с близкодйствием в паре $\text{Gd}^{3+}-^{19}\text{F}$ (для фторидов обычно $A_s > A'_p$ [3,4,6-9]), равна нулю. Тогда анизотропная константа $A_p = A_d = gg_n\mu\mu_n/R^3$ [3,4,6], где A_d — константа диполь-дипольного взаимодействия, R — расстояние от Gd^{3+} до ^{19}F .

В табл. 1 представлены константы ССТВ компенсатора и анионов двух-четырёх координационных сфер примесного иона, приведены рассчитанные координаты этих лигандов в лабораторной системе координат, а также отклонения от соответствующих значений для кубического центра Gd^{3+} в BaF_2 . Азимутальные углы φ не приведены, так как в пределах ошибок расчетов не замечено их отличий от соответствующих величин для кубического центра. Из данных табл. 1 видно, что наиболее заметно сдвигаются близкие к компенсатору лиганды типа $311, 313$ и 333 (рис. 1), увеличивая расстояние в паре $\text{Gd}^{3+}-^{19}\text{F}$ и полярные углы $\Theta \neq 0, 180^\circ$, а остальные ионы фтора с точностью до ошибок, связанных с разбросом экспериментальных частот ДЭЯР, локализованы в тех же положениях, что и в кубическом примесном центре [4]. Следовательно, можно считать, что Gd^{3+} , замещая Ba^{2+} , не смещается к компенсатору, а F^k сдвинут к примесному иону относительно центра междоузлия в чистой решетке BaF_2 . Аналогичные результаты получены в работе [9], где изучались тригональные центры Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2 .

В табл. 2 приведены полученные из спектров ДЭЯР константы ССТВ и углы Θ ближайших к Gd^{3+} ядер фтора в их локальных системах координат. A_s однозначно связываются с ядрами фтора в треугольниках по величинам углов Θ , так как из-за кулоновского отталкивания должно быть $\Theta > \Theta_{\text{cub}}$, что и реализуется для ядер типа $11\bar{1}$ (рис. 1) в верхнем треугольнике. Для ядер типа $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ в нижнем треугольнике $\Theta \cong \Theta_{\text{cub}}$. Заметные угловые и радиальные смещения ядер первой координационной сферы обычно сопровождаются сдвигами во второй координационной сфере [3,8,9], однако все ^{19}F , близкие к

Таблица 1. Константы ССТВ и координаты ядер фтора двух–четырёх координационных сфер, включая компенсатор, в тригональном центре Gd^{3+} в BaF_2 и отклонения $\Delta R = R - R_{cub}$, $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_{cub}$ от координат соответствующих ядер в кубическом центре Gd^{3+} в BaF_2 [1]

Номер сферы	Тип ядер (количество ядер)	A_p , kHz	R , Å	Θ , degree	ΔR , Å	$\Delta\Theta$, degree
2	311(3)	534(3)	5.18(1)	31.0(2)	0.10(1)	1.9(3)
	$1\bar{1}3(3), 31\bar{1}(3)$	573(4)	5.06(1)	58.8(2)	-0.02(2)	0.4(3)
	$\bar{1}\bar{1}3(3)$	567(3)	5.08(1)	80.5(2)	0.00(2)	0.3(3)
	$1\bar{3}1(3)$	565(3)	5.08(1)	100.0(2)	0.01(1)	0.3(3)
	$1\bar{3}\bar{1}(3), \bar{1}1\bar{3}(3)$	566(4)	5.08(1)	121.7(2)	0.01(1)	0.3(3)
	$\bar{1}\bar{3}\bar{1}(3)$	576(3)	5.08(2)	150.6(2)	-0.01(2)	-0.1(3)
3	313(3)	232(2)	6.83(2)	22.7(2)	0.14(3)	0.7(3)
	$3\bar{1}3(3)$	246(2)	6.70(2)	48.6(4)	0.00(3)	0.0(6)
	$1\bar{3}3(3), 3\bar{3}1(3)$	247(2)	6.70(2)	82.5(3)	0.00(3)	0.1(4)
	$\bar{1}\bar{3}3(3), 3\bar{3}\bar{1}(3)$	247(2)	6.70(1)	97.5(5)	0.00(3)	-0.1(6)
	$\bar{3}\bar{3}1(3)$	246(4)	6.70(1)	131.5(4)	0.00(3)	0.0(6)
	$\bar{3}\bar{3}\bar{1}(3)$	249(2)	6.68(3)	157.9(5)	-0.02(5)	-0.2(6)
4	333(1)	137(1)	8.15(2)	0	0.16(5)	0
	511(3)	145(2)	8.00(3)	38.0(3)	0.01(7)	0.1(5)
	$5\bar{1}1(3), \bar{1}51(3)$	144(2)	8.01(3)	56.4(4)	0.02(7)	0.1(6)
	$\bar{1}\bar{1}5(3), 3\bar{3}3(3)$	145(4)	8.00(7)	70.5(9)	0.0(1)	0(1)
	$1\bar{1}\bar{5}(3), 3\bar{3}\bar{3}(3)$	145(4)	8.00(7)	109.5(9)	0.0(1)	0(1)
	$\bar{1}\bar{5}1(3), 5\bar{1}\bar{1}(3)$	144(2)	8.01(3)	123.6(4)	0.02(7)	-0.1(6)
	$\bar{1}\bar{5}\bar{1}(3)$	144(2)	8.00(3)	141.0(3)	0.01(7)	-0.1(5)
	$\bar{3}\bar{3}\bar{3}(1)$	145(2)	7.99(4)	180	0.00(7)	0
	F^k	533(3)	5.18(1)	0	-	-

Таблица 2. Константы ССТВ и угловые координаты ближайших лигандов в тригональном центре Gd^{3+} в BaF_2 , а также рассчитанные в предложенной модели значения расстояний, индуцированных дипольных моментов и изотропных констант

Тип ядра	111	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
Локальная симметрия лиганда	C_{3v}	C_s	C_s	C_{3v}
A_s , MHz	-2.447(5)	-1.755(4)	-1.755(5)	-1.560(4)
A_p , MHz	5.118(3)	4.625(3)	4.598(3)	4.638(2)
A_E , kHz	-	-1(4)	2(4)	-
A_1 , kHz	-0.9(3)	-1.1(4)	-0.9(5)	-0.8(3)
A_2 , kHz	-0.27(9)	-0.17(7)	-0.12(7)	-0.26(9)
Θ , degree	0	71.0(1)	109.6(1)	180
R , Å (расчет)	2.388	2.408	2.431	2.431
d_z , eÅ (расчет)	0.143	0.097	0.070	0.055
d_x , eÅ (расчет)	0	0.04	0.017	0
A_s , MHz (расчет)	-2.467	-1.751	-1.744	-1.574

анионам типа $\bar{1}\bar{1}1$ и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, имеют в пределах ошибок те же координаты, что и в кубическом центре. Учитывая это, а также тот факт, что и сам примесный ион не смещен, можно предполагать, что координаты ближайших к Gd^{3+} ядер фтора, удаленных от компенсатора и расположенных ниже плоскости XY (рис. 1), те же, что и в кубическом примесном центре. Следовательно, локальное анионное окружение Gd^{3+} можно разбить на две области относительно плоскости $XY \parallel \{111\}$, проходящей через примесный ион (рис. 1). В первой, содержащей ион-компенсатор, по сравнению с кубиче-

ским центром Gd^{3+} в BaF_2 смещения ^{19}F заметны вплоть до четвертой координационной сферы, а во второй — нет. Тогда $R(\bar{1}\bar{1}1) = R(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 2.431 \text{ Å}$ (расстояния от Gd^{3+} до ядер типа $\bar{1}\bar{1}1$ и $1\bar{1}\bar{1}$) [3]. Для оставшихся двух типов ближайших анионов оценить R значительно сложнее, так как соседние с ними ядра фтора смещены по сравнению с кубическим примесным центром, а константы A_s (табл. 2), определяемые близкодействием, велики и различны. Следовательно, вклады той же природы в анизотропные константы ССТВ, скорее всего, не равны нулю [3,4,8,9].

Из полученных результатов следует, что ближайшие лиганды с локальной симметрией C_3 описываются СГ более высокой симметрии, так как $A_E \approx 0$. Мы считаем, что это связано не только с ограничениями в экспериментальной точности, но и с малой величиной тригонального искажения. Это, кстати, подтверждается близкими величинами параметра b_4^0 для тригонального и кубического центров [1]. Следовательно, ССТВ в паре $Gd^{3+} - ^{19}F$ можно анализировать как и в кубическом примесном центре, учитывая лишь небольшие изменения в химических связях с малыми изменениями электронной структуры этих ионов при переходе от кубического примесного центра к тригональному.

2. Определение расстояний до ближайших лигандов

Прежде чем перейти к определению расстояния до ближайших к Gd^{3+} лигандов в тригональном центре, попытаемся избавиться от недостатков в эмпирической модели ССТВ, предложенной Бейкером [3] и использованной нами в [4] для описания констант A_S и A_P пяти кубических центров Gd^{3+} в кристаллах со структурой флюорита. Некорректные представления Бейкера об источниках индуцированных на лигандах электрических дипольных моментов D были устранены в работе [4], однако при этом предполагалось, что вклады в A_S и A_P , связанные с поляризацией лигандов, явно не зависят от расстояния R в паре $Gd^{3+} - ^{19}F$ и определяются лишь величиной $D = d_z = \alpha E_z$ [3] (здесь α — поляризуемость ионов фтора в конкретном кристалле, E_z — электрическое поле на ^{19}F , направленное по оси связи пары, определяемое избыточным положительным зарядом примеси и смещениями окружающих лигандов). Это приближение также можно исключить, если основываясь на теоретических выражениях для констант ССТВ в линейном по E_z приближении [3], A_S (как и A_P) для кубических центров представить в виде

$$A_S = A_S(R) \cdot (1 + K_S \cdot D). \quad (2)$$

Здесь $A_S(R) = A_S(R_0) \cdot (R_0/R)^n$ — вклад в изотропную константу, зависящий от расстояния до лиганда и определяемый параметрами ковалентности и интегралами перекрытия $4f$ -, поляризованных $5s$ - и $5p$ -состояний Gd^{3+} с $1s$ -, $2s$ -состояниями F^- [3,8,10–12], $A_S(R_0)$ — параметр модели, равный этому вкладу при $R = R_0 = 2.37 \text{ \AA}$ (R_0 взято как в [1]). $A_S(R) \cdot K_S \cdot D$ представляет собой второй вклад, где K_S — параметр модели, связанный со смешиванием $2p$ - и $3s$ -состояний иона фтора. Поскольку такое p - s -смешивание определяется матричным элементом $\langle 2p_z | d_z | 3s \rangle / |E_{3s} - E_{2p}|$, этот вклад пропорционален D .

Для оценки характера радиальной зависимости A_S , которая должна быть единой для всех кубических центров Gd^{3+} в изоструктурных кристаллах, необходимо исключить зависимость от D . Варьируя величины K_S и n

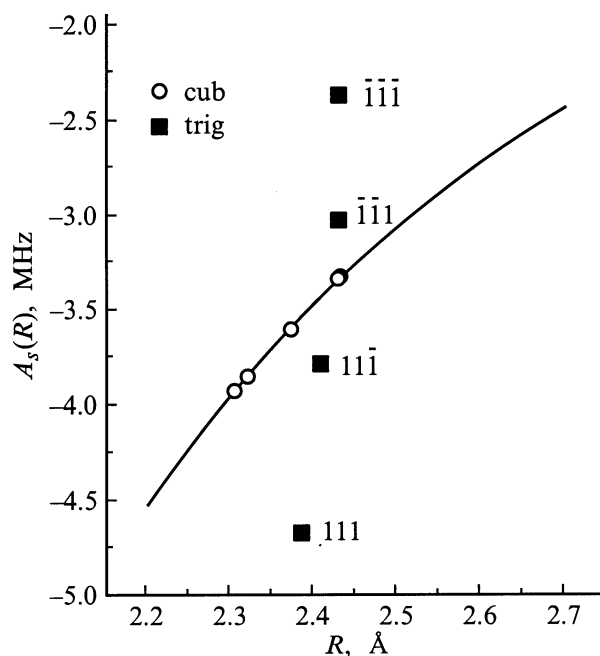


Рис. 2. Значения $A_S(R)$ для ближайших к Gd^{3+} ядер фтора в кубических примесных центрах в кристаллах CaF_2 , CdF_2 , SrF_2 , PbF_2 , BaF_2 и тригональном центре в BaF_2 . Показана кривая, соответствующая найденной функциональной зависимости для кубических центров.

так, чтобы одна функция $A_S(R) = A_S/(1 + K_S \cdot D)$ описывала все пять отношений, получаем $K_S = -4.4(1)/e \text{ \AA}$, $n = 3.0(2)$, при $A_S(R_0) = -3.62(6) \text{ МГц}$ (e — заряд электрона по модулю).

Вид функции $A_S(R)$ для кубических примесных центров показан на рис. 2. Ее слабая степенная зависимость с $n = 3$, видимо, связана с тем, что константа A_S зависит от близких по величине, но разных по знаку слагаемых, связанных с различными электронными оболочками взаимодействующих ионов. Действительно, по оценкам [3,8] $4f$ -электроны вносят положительный вклад в A_S , а $5s$ - и $5p$ -электроны — отрицательный, если учитывать их перекрывание с $2s$ -электронами F^- , а учет $1s$ -оболочки приводит к положительным добавкам в изотропную константу [3,6,8,10]. Хотя все эти слагаемые имеют разные радиальные зависимости [8], их суммарное действие на малом диапазоне изменения расстояний может слабо зависеть от R .

Подтверждением адекватности выбранного описания A_S могут служить результаты аналогичного анализа изотропной константы ССТВ для кубических примесных центров Eu^{2+} в тех же кристаллах, где величина индуцированного дипольного момента D на ионах фтора определяется лишь смещениями лигандов [4]. Получено: $K_S = -4.2(2)/e \text{ \AA}$, $n = 5.7(3)$, $A_S(R_0) = -3.94(6) \text{ МГц}$. Видно, что значения K_S , связанные с изменением электронной структуры F^- (т.е. с частичным заполнением $3s$ -состояния), близки для изоэлектронных примесных

ионов, что, на наш взгляд, подтверждает достоверность выбранной модели.

При анализе тригонального центра Gd^{3+} в BaF_2 сначала предположим, что расстояния до всех ближайших ионов фтора $R = 2.431 \text{ \AA}$ (как в кубическом центре). Расчеты показывают, что дипольный момент, индуцированный на ядре типа $11\bar{1}$, больше, чем на ближайших ядрах в кубическом центре, т.е. $\Delta D = D_{\text{trig}} - D_{\text{cub}} > 0$ (для $11\bar{1}$ $\Delta D < 0$), причем такое неравенство сохраняется в диапазоне $2.44 > R > 2.38 \text{ \AA}$. Это обусловлено тем, что в тригональном центре для ядер фтора с локальной симметрией C_s появляется d_x -компонента индуцированного дипольного момента, что приводит дополнительно к смещению $2p_x$ - и $3s$ -состояний F^- . В линейном приближении по D для тригональных примесных центров в (2) в отличие от кубических центров должна использоваться величина $D = d_z + d_x$.

Сравним величины изотропных констант для ядер типа $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ (см. табл. 2) со значением $A_s = -1.808(6) \text{ MHz}$ для кубического примесного центра в BaF_2 [4]. Согласно (2), для $11\bar{1}$ должно быть $\Delta A_s = A_s(\text{trig}) - A_s(\text{cub}) > 0$ ($\Delta A_s < 0$ для $\bar{1}\bar{1}1$). Мы же имеем $\Delta A_s > 0$ и практически одинаковые величины A_s (см. табл. 2) для обоих типов ядер фтора. Отметим также, что рассчитанные значения $A_s(R)$ для всех четырех типов ядер разбиваются на группы по два выше и ниже полученной для кубических примесных центров зависимости $A_s(R)$ (рис. 2) даже при одинаковых R . В рамках малых изменений только электронной структуры лигандов за счет их поляризации такой разброс значений $A_s(R)$ невозможно объяснить. Следовательно, существует по крайней мере еще один вклад в A_s , определяемый изменениями в электронной структуре Gd^{3+} при переходе от кубических к тригональным центрам. Аналогичный вывод можно сделать из сравнения констант ССТВ для ядер фтора, расположенных на оси C_3 (локальная симметрия C_{3v}), где характер химических связей тот же, что и в кубическом центре Gd^{3+} в BaF_2 .

С другой стороны, ясно, что Gd^{3+} тоже поляризован и имеет индуцированный электрический дипольный момент $D_1 \parallel C_3$, возникший из-за электрических полей компенсатора и несимметричного смещения лигандов. Это приводит к смешиванию электронных состояний Gd^{3+} [6,7,10–12], и в результате — к изменению неспаренной спиновой плотности на лигандах.

Из рис. 2 видно, что для ядер типа $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ соответствующие значения $A_s(R)$ расположены ниже и выше кривой, а $\Delta A_s = A_s(R)(\text{trig}) - A_s(R)(\text{cub})$, обусловленные поляризацией Gd^{3+} , имеют близкие по модулю, но разные по знаку значения, как и проекции D_1 вдоль осей связи. Оставшиеся два ядра фтора также однозначно связаны с направлением проекции D_1 , и их в соответствии со знаком ΔA_s можно конкретно связать с величинами изотропных констант (см. табл. 2). Поскольку мы рассматриваем вклады в A_s , можно сделать вывод о том, что неспаренная спиновая плотность электронов Gd^{3+} на ^{19}F вдоль оси связи изменяется пропорционально

$D_1 \cdot \cos \Theta$. Следовательно, для описания изотропных констант ближайших лигандов в тригональном примесном центре необходимо добавить к (2) член, учитывающий изменения электронной структуры Gd^{3+} за счет его поляризации

$$A_s = A_s(R) \cdot (1 + K_s \cdot D) + K'_s(R) \cdot D_1 \cdot \cos \Theta. \quad (3)$$

Чтобы получить расстояния R до ближайших ядер фтора, необходимо сравнить расчетные значения A_s из (3) с экспериментальными. Для этого нужно знать параметр модели $K'_s(R)$, D и D_1 . Эти величины оценивались вначале при условии, что все $R = 2.431 \text{ \AA}$. Оказалось, что при этом нет такого $K'_s(R)$, которое дает близкие к экспериментальным значения A_s одновременно для всех четырех типов ядер, но сравнение расчетных и экспериментальных величин показало, что должно быть $R(111) < R(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Такое неравенство соответствует характеру возможного сдвига ближайших лигандов, поскольку F^k , приближаясь к примесному иону, несомненно будет сдвигать и $^{19}\text{F}(111)$ в ту же сторону. Варьируя $R(111)$ и $R(11\bar{1})$, мы получили, что наилучшее согласие с экспериментом реализуется при $R(111) = 2.388 \text{ \AA}$ и $R(11\bar{1}) = 2.408 \text{ \AA}$, $K'_s(R) = -38.3(2) \cdot (R_0/R)^9 \text{ MHz/e\AA}$.

Индукцированные дипольные моменты D и D_1 рассчитывались в модели точечных зарядов и точечных диполей, источниками которых являлись как примесный ион и все анионы в сфере с радиусом $\geq 10 \text{ \AA}$ (центр сферы — ион, на котором определялся дипольный момент), так и ближайшие катионы. Положения анионов двух–четырех координационных сфер нам известны из эксперимента, положения ближайших катионов и далеких F^- принимались равными положениям в кубическом примесном центре [4]. При этом дипольный момент на Gd^{3+} $D_1 = 0.0318 \text{ e\AA}$, если $\alpha = 1$ и 0.87 \AA^3 для F^- в BaF_2 .

Отметим, что определенные здесь расстояния до ближайших лигандов близки к тем, которые получены из суперпозиционной модели для констант начального расщепления и квадрупольного взаимодействия в тригональном центре $^{157}\text{Gd}^{3+} : \text{BaF}_2$ [1].

Дополнительный член в (3), скорее всего, связан с частичным заселением пустой $5d$ -оболочки из-за смешивания четных и нечетных состояний поляризованного Gd^{3+} и пропорционален величинам матричных элементов вида $\langle 4f|D_1|5d \rangle / |E_{4f} - E_{5d}|$ [6,10–12], поскольку энергия E_{5d} , как известно, наименьшая для возбужденных состояний. Ясно, что этот механизм приведет к изменению неспаренной спиновой плотности электронов Gd^{3+} на лигандах в тригональном центре по сравнению с кубическим центром, следовательно, изменит ССТВ. Такой процесс для кубических центров впервые рассмотрен в теоретической работе [10], причем основной его причиной считался перенос электрона с лиганда на пустые $5d$ - и $6s$ -оболочки, вносящий вклад $\Delta A_s = -8 \text{ MHz}$ в изотропную константу для $\text{CaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$. Поскольку в кубических центрах отсутствуют нечетные компоненты кристаллического поля, в [11,12] для смешивания

состояний примеси вводилось нечетное электрическое поле виртуальной дырки, появляющейся на лиганде из-за такого переноса электрона. Расчет вклада в изотропную константу от поля виртуальной дырки на ^{19}F с нашим параметром $K'_s(R)$ дает $\Delta A_s \geq 8 \text{ MHz}$. Добавив к нему значение ΔA_s из [10], получим изменение в A_s , близкое к нулю. Отсюда можно сделать вывод, что обсуждаемый выше механизм практически не изменяет изотропные константы в кубических примесных центрах Gd^{3+} во флюоритах. Отметим, что в [10–12] изменения в электронной структуре лигандов никак не учитывались.

В работах [10–12] рассматривались также другие физические механизмы, влияющие на электронную структуру примесных центров при кубической локальной симметрии. Так, например, согласно [10–12], возможны изменения заселенностей $5s$ - и $6s$ -состояний примесных центров. В тригональном центре, обсуждаемом в данной работе, имеется прямое действие нечетного кристаллического поля на заселенности и этих состояний. Однако при этом должно было бы заметно измениться собственное электронно-ядерное взаимодействие ^{157}Gd в тригональном центре по сравнению с кубическим в BaF_2 , тем не менее этого не наблюдается [1,4]. Следовательно, можно утверждать, что спиновая плотность на $5s$ - и $6s$ -состояниях заметно не меняется при переходе от кубического к тригональному примесному центру в BaF_2 .

Для анализа анизотропных констант A_p ближайших ядер можно использовать выражения, аналогичные (3), где все индексы s следует заменить на p , поскольку механизмы изменения этих констант аналогичны обсужденным выше. Получено: $A'_p(R_0) = -1.94(5) \text{ MHz}$, $n = 16(1)$, $K_p = -8(1) 1/e\text{Å}$ (для кубических центров), $K'_p = -7(6) \text{ MHz}/e\text{Å}$. Из-за большой ошибки в K'_p анизотропные константы для четырех типов ближайших ядер фтора в тригональном центре описываются значительно хуже, чем для кубических центров. Видимо, это связано с грубостью модели, поскольку в A'_p должны быть вклады как от σ - так и от π -связей [3,6,8,10–12], мы же учли только изменения σ -связей, так как пока неясно, как должны меняться π -связи. Кроме того, возможно, надо учитывать вклад в A_p мультипольных поправок, связанных с отклонением от сферичности поляризованного Gd^{3+} в паре $\text{Gd}^{3+} - ^{19}\text{F}$ [12].

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Анализ расстояний, рассчитанных из экспериментально определенных констант ССТВ тригонального центра $\text{BaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$, показал, что анионное окружение Gd^{3+} (первые четыре координационные сферы ионов фтора) можно разбить на две области относительно плоскости, проходящей через примесный ион и перпендикулярной главной оси симметрии примесного центра. В первой существуют большие смещения ^{19}F вблизи компенсатора и Gd^{3+} , во второй, далекой от компенсатора, координаты ионов фтора те же, что и в кубическом центре.

2) Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин A_s для ближайших к примесному центру ядер фтора указывает на то, что модель, описывающая константы ССТВ для кубических центров Gd^{3+} во флюоритах, может быть успешно применима и к тригональному центру, если учесть вклад в A_s , связанный с изменением электронной структуры примеси за счет ее поляризации нечетным электрическим полем, создаваемым окружением.

3) Определены расстояния до ядер фтора первой координационной сферы, которые близки к тем же величинам, оцененным в суперпозиционной модели для параметров начального расщепления и квадрупольного взаимодействия в тригональном центре $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в BaF_2 .

4) Равенство в пределах экспериментальных погрешностей констант собственного электронно-ядерного взаимодействия для изотопа ^{157}Gd в кубическом и тригональном центрах в BaF_2 указывает на то, что поляризация Gd^{3+} в тригональном центре не приводит к заметному изменению спиновых плотностей любых s -состояний примесного иона по сравнению с кубическим центром.

Список литературы

- [1] А.Д. Горлов, А.П. Потапов. ФТТ **42**, 1, 49 (2000).
- [2] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 2, 793 (1973).
- [3] J.M. Baker. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 19, 4093 (1979).
- [4] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998).
- [5] L.A. Boatner, R.V. Reynolds, M.M. Abraham. J. Chem. Phys. **57**, 5, 1248 (1970).
- [6] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 651 с.
- [7] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.
- [8] J. Casas, P. Stydziński, J. Andriessen, J.Y. Buzare, J.C. Fayet, J.M. Spaeth. J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 34, 6767 (1986).
- [9] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. Сообщения АН ГССР, **87**, 2, 329 (1977).
- [10] О.А. Аникиенко, М.В. Еремин. ФТТ **23**, 6, 1792 (1981).
- [11] О.А. Аникиенко, М.В. Еремин, М.Л. Фалин, А.Л. Конкин, В.Р. Меикляр. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 15, 2813 (1984).
- [12] О.А. Аникиенко, М.В. Еремин, О.Г. Хуцишвили. ФТТ **28**, 6, 1690 (1986).