

Модели тетраэдрических „редкоземельных“ кластеров в кристаллах фторида кадмия и парамагнитный резонанс

© В.А. Вазенин, В.А. Чернышев, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2007 г.)

В суперпозиционном приближении проведена оценка параметров начального расщепления ионов Gd^{3+} , локализованных в трех типах тетраэдрических кластеров, структура которых определялась путем минимизации энергии кристалла со встроенным кластером. На этой основе интенсивный моноклинный спектр с $b_{20} = -345$ MHz отнесен к кластеру $[CdY_2CdF_{26}]$, менее интенсивный ($b_{20} \approx -600$ MHz) — к $[Cd_2YGdF_{26}]$. Различие в абсолютных значениях расчетных и экспериментальных параметров b_{20} объясняется формированием экспериментального спектра ионами гадолиния в кластерах, входящих в ассоциации.

Работа выполнена при поддержке грантов программы CRDF BRHE и Рособразования (Y3-EP-05-10, Y4-P-05-01).

PACS: 76.30.-v, 76.30.Kg

1. Известно, что спектр электронного парамагнитного резонанса содержит уникальную информацию о структуре ближайшего окружения примесного иона в кристалле. Объем этой информации, заключенный в величинах начальных расщеплений (или тонкой структуры), растет с увеличением спина парамагнитного дефекта. Симметричный анализ высокоспинового ЭПР-спектра (построение спинового гамильтониана) позволяет определить класс, а в присутствии анизотропных внешних воздействий — и группу симметрии позиции парамагнитного иона.

К сожалению, именно для высокоспиновых редкоземельных ионов с основным S -состоянием существует большое количество микроскопических механизмов начальных расщеплений как в ионной модели [1,2], так и обусловленных эффектами перекрытия и ковалентности [3,4]. Эти механизмы, приводящие к сравнимой величине расщеплений, дают разные знаки расщеплений, поэтому построение адекватной микроскопической модели, описывающей связь между структурой окружения дефекта и величиной параметров его начальных расщеплений, в настоящее время проблематично. В связи с этим уже давно делаются попытки иного, хотя бы частичного, решения указанной задачи. К ним надо отнести создание эмпирических моделей начального расщепления основного состояния [5–8], а также исследования топологических свойств экспериментального спинового гамильтониана с целью определения направлений связей металл–лиганд и локализации наблюдаемых низкосимметричных центров в кристаллической решетке [9–12]. Все перечисленные подходы требуют знания координат релаксировавшего окружения парамагнитного дефекта.

2. В наших работах [13,14] при исследовании спектра ЭПР монокристаллов фторида кадмия, легированного иттрием и гадолинием, $Y_xGd_yCd_{1-x-y}F_{2+x+y}$ ($x = 0.03$, $y \leq 0.001$), были обнаружены (наряду с известным ку-

бическим спектром) тригональный и два моноклинных центра Gd^{3+} , не наблюдавшиеся ранее в кристаллах структуры флюорита с примесью гадолиния. Параметры спиновых гамильтонианов вида [15], но записанных в системе координат $z \parallel C_3$, $y \parallel C_2$ и поэтому содержащих операторы Стивенса только типа O_{nm} , приведены в табл. 1. Для малоинтенсивного моноклинного спектра (C_s-2) удалось оценить лишь величину b_{20} . Знак диагонального параметра b_{20} интенсивного моноклинного спектра определен из низкотемпературных измерений, о выборе знаков b_{20} других центров см. далее.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана наблюдаемых в $Y_xGd_yCd_{1-x-y}F_{2+x+y}$ центров Gd^{3+} (среднеквадратичное отклонение f и параметры b_{nm} приведены в MHz, $T = 300$ K)

	C_s-1	C_{3v}	C_s-2
g_x	1.988(6)	1.992(5)	1.992
g_y	1.991(6)	1.992(5)	1.992
g_z	1.991(3)	1.992(5)	1.992
b_{20}	-345(4)	-200(6)	-600
b_{21}	287(24)		
b_{22}	87(14)		
b_{40}	25(2)	80(3)	
b_{41}	3(12)		
b_{42}	17(10)		
b_{43}	-554(40)	2300(60)	
b_{44}	-30(15)		
b_{60}	-2.4(15)	-17(3)	
b_{61}	-7(14)		
b_{62}	-4(14)		
b_{63}	1(30)	-270(50)	
b_{64}	-5(20)		
b_{65}	-60(80)		
b_{66}	7(25)	490(50)	
f	12	25	

Следует отметить, что при повороте системы координат вокруг оси y величина $(b_{21}^2 + b_{22}^2)$ интенсивного моноклинного спектра демонстрирует минимум в районе ориентации с углами Эйлера $\alpha = 0$, $\beta = -7.2^\circ$, $\gamma = 0$ (b_{21} меняет знак), тогда как $|b_{20}|$ при этом имеет максимум (354 МГц). Обращение в нуль параметра спинового гамильтониана b_{21} и максимизация абсолютной величины b_{20} определяют ориентацию оси псевдосимметрии тензора тонкой структуры второго ранга. Близость этой оси к C_3 свидетельствует, скорее всего, о том, что наблюдаемый моноклинный центр представляет собой результат искажения центра с симметрией C_{3v} , например из-за компенсации заряда дефектом, локализованным вне оси C_3 , но в плоскости симметрии.

Авторами [16,17] методами рентгеноструктурного анализа было показано, что в кристаллах CdF_2 с примесью 10 mol% RF_3 ($R = Sm \div Lu, Y$) образуются тетраэдрические редкоземельные (или иттриевые) кластеры (см. рисунок). При этом в кластере возможно неполное замещение катионов матрицы редкоземельными (или иттриевыми) ионами, в результате чего для части кластеров решается проблема компенсации избыточного заряда.

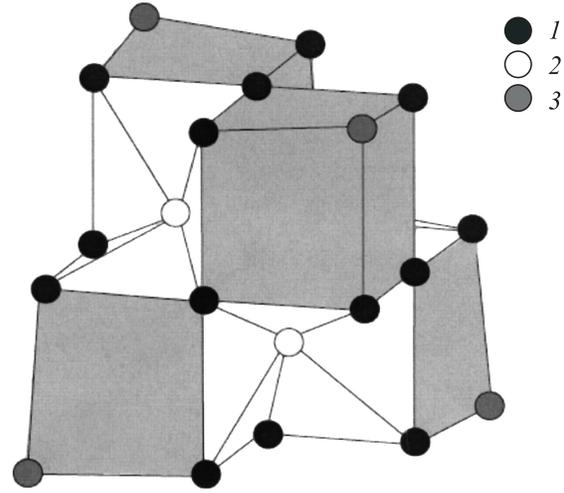
На основании этих результатов и с учетом ориентации плоскости симметрии моноклинных центров ($\sigma \perp C_2$) нами был сделан вывод, что обнаруженные центры обусловлены ионами Gd^{3+} в тетрамерных кластерах типа $[Y_3GdF_{26}]^+$ (C_{3v}), $[CdY_2GdF_{26}]^0$ (C_s), $[Cd_2YGdF_{26}]^-$ (C_s), где в круглых скобках приведена группа симметрии иона Gd^{3+} , а верхние индексы указывают разность зарядов дефектного кластера и замещаемого им фрагмента решетки. Наблюдаемый тригональный центр Gd^{3+} естественно отнести к кластеру $[Y_3GdF_{26}]$, тогда как решить вопрос о соответствии между двумя моноклинными центрами и двумя типами кластеров (и следовательно, определить, какой тип кластера в исследованных кристаллах вероятнее) без расчетов параметров тонкой структуры невозможно.

При решении такой задачи для тетраэдрических кластеров в работе [14] нами была использована суперпозиционная модель начального расщепления основного состояния в аппроксимации работы [6], в которой обосновывается аддитивность лигандных вкладов в параметры второго ранга редкоземельных ионов в S -состоянии,

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

$$\bar{b}_2(R_d) = Z_d \bar{b}_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + \bar{b}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^n, \quad (1)$$

где первый и второй члены отвечают за вклады электростатического поля точечного заряда лиганда и близкодствующего взаимодействия металл–лиганд соответственно, $K_{2m}(\theta_d, \varphi_d)$ — угловой структурный фактор, R_d, θ_d, φ_d — сферические координаты лигандов, $\bar{b}_{2p} = -\chi_p \bar{A}_{2p}$, $\bar{b}_{2s} = \chi_s \bar{A}_{2s}$ — внутренние параметры модели, $n \approx 10$ [6,7], $\chi_p = -2.14$, для фторового окружения $\chi_s = -2.70$, Z_d — заряд лиганда. Величины $\bar{A}_{2p,2s}$,



Тетраэдрический редкоземельный кластер. В искаженных согласно [16] кубах располагаются ионы Y^{3+} , Gd^{3+} или Cd^{2+} . В общей для четырех кубов вершине ион F^- отсутствует. 1 — основные ионы фтора, 2 — междуузельные, 3 — релаксирующие [16].

согласно [6], определяют параметры кристаллического поля

$$A_{2m} = \sum_d K_{2m}(\theta_d, \varphi_d) \times [\bar{A}_{2p}(R_0)/(R_0/R_d)^3 + \bar{A}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^n]. \quad (2)$$

Корреляция штарковских расщеплений основного и возбужденного состояний редкоземельных ионов в S -состоянии, отражающаяся в выражениях (1), (2), подробно обсуждается авторами [6,8].

По данным работы [6] параметры модели, учитывающей кроме близкодствия только точечные заряды ближайших ионов F^- , следующие: $\bar{b}_{2p} = 6210$ МГц, $\bar{b}_{2s} = 4273$ МГц при $R_0 = 2.37 \text{ \AA}$. Отрицательный знак \bar{A}_{2p} в работе [6] обусловлен включением в этот параметр знака заряда иона фтора. Расчеты, проведенные нами в [14], не позволили объяснить измеренные параметры начального расщепления, что неудивительно, поскольку в них не учитывались ни эффект заряженных дефектов в катионном окружении, ни сильная поляризация ионов. Необходимость учета катионного окружения в заметно более простых и симметричных дефектных структурах обосновывается, например, в работе [10].

3. В настоящей работе, как и в [14], структура тетрамерных кластеров во фториде кадмия, в которых локализованы ионы Gd^{3+} , была получена в результате минимизации энергии решетки со встроенным кластером. Расчет проводился с использованием приближения парных ионных взаимодействий [18] и в оболочечной модели, позволяющей учесть поляризацию решетки, что особенно важно в случае заряженных примесных дефектов. Следует отметить, что такой подход к моделированию структуры октаэдрических иттриевых кластеров

Таблица 2. Результаты расчета констант начального расщепления b_{20} (в МГц) ионов Gd^{3+} с внутренними параметрами работы [6]

Кластер	b_{20} (точечные заряды 11 ионов фтора)	b_{20} (точечные заряды и диполи 11 ионов фтора)	b_{20} (точечные заряды и диполи 11 ионов фтора и 12 катионов)
CdY_3F_{26} (C_{3v})	820	-3191	-93
GdY_2CdF_{26} (C_s)	1086	-2732	-120
$GdYCd_2F_{26}$ (C_s)	1328	-2236	-121

во фториде кальция успешно использовался авторами [19,20].

Расчет энергии кулоновского взаимодействия ионов выполнялся методом Эвальда. Параметры взаимодействия $F^- - F^-$ получены неэмпирически [21], близкое взаимодействие ионов металла между собой вследствие значительной их удаленности не учитывалось. Параметры близкого взаимодействия отталкивания $Cd^{2+} - F^-$, а также параметр взаимодействия остов-оболочка k для Cd^{2+} были определены из условия наилучшего совпадения рассчитанных и экспериментальных характеристик CdF_2 , включающих постоянную решетки, диэлектрические проницаемости ϵ_0 и ϵ_∞ , упругие постоянные C_{11} , C_{12} и C_{44} , частоты фундаментальных колебаний ω_{TO} и ω_R . Аналогичные параметры для Y^{3+} получены в результате оптимизации расчетной кристаллической структуры YF_3 относительно экспериментальной. Параметры взаимодействия $Cd^{3+} - F^-$ определены из условия наилучшего воспроизведения положений анионов второй-четвертой координационных сфер простых кубических центров, найденных в ДЭЯР-экспериментах [18]. Для зарядов остовов использовались следующие значения: $X_F = +5$, $X_{Cd} = +8$, $X_{Y,Gd} = +11$. При моделировании дефекта использовался метод Мотта-Литтлтона, вблизи парамагнитной примеси допускалась релаксация ≈ 500 ионов. Используемые параметры парных взаимодействий и полученные координаты анионного окружения Gd^{3+} в кластерах типа $[Y_3GdF_{26}]$, $[CdY_2GdF_{26}]$ приведены в работе [14]. Самый большой электрический дипольный момент (≈ 0.3 еА) индуцируется на четырех междоузельных ионах фтора, образующих тетраэдрическую группировку вокруг центра кластера (см. рисунок). Среди катионов наибольшую поляризацию ($0.03-0.08$ еА) обнаруживают ионы иттрия в кластере $[Y_3GdF_{26}]$, а также ионы Y^{3+} и ионы Cd^{2+} , замещающие место иттрия в кластерах $[CdY_2GdF_{26}]$, $[Cd_2YGdF_{26}]$.

Результаты расчетов аксиальных констант b_{20} спектров ионов Gd^{3+} , локализованных в кластерах трех ти-

пов, по формулам (1) с использованием внутренних параметров работы [6] и найденных координат анионного и катионного окружения приведены в табл. 2. Вклад дипольных полей учитывался суммированием по зарядам остовов и оболочек. Недиагональные параметры спинового гамильтониана, значения которых зависят и от азимутальных координат лигандов, не рассчитывались. Вообще говоря, использование в расчетах, оперирующих с поляризованным анионным и катионным окружением, суперпозиционных параметров [6], полученных для модели, учитывающей лишь неполяризованные ближайшие анионы, неправомерно. Однако данные табл. 2 очень наглядно показывают соотношение вкладов от точечных зарядов, дипольных полей и катионного окружения. При этом обращает на себя внимание существенное влияние на результаты расчетов поляризации анионного окружения. Вклад в b_{20} от близкого действия для трех типов центров меняется в пределах 1500-1680 МГц. Существенный вклад поляризации ионов в константу кристаллического поля второго ранга (2) отмечался авторами [2,3]. В то же время результаты вычисления ковалентного вклада в b_{20} центров Gd^{3+} [4] в кристаллах $LiCaAlF_6$ и $YBa_2CuO_{6.91}$ хорошо коррелировали с экспериментальными величинами начального расщепления, свидетельствуя о компенсации остальных вкладов.

4. Для определения эмпирических (и, надеемся, более адекватных) параметров модели (1) нами использовались экспериментальные данные о начальных расщеплениях хорошо исследованных тетрагональных и тригональных центров Gd^{3+} , возникающих во фторидах кальция, стронция, бария вследствие компенсации избыточного заряда ионом F^- в ближайшем или следующем междоузлиях [22-25]. Структура этих центров была рассчитана описанным в разделе 3 методом, координаты ближайшего анионного окружения для двух типов центров Gd^{3+} в сравнении со структурой бездефектного кристалла приведены в табл. 3. Характер релаксации окружения при реализации тетрагонального центра качественно согласуется с результатами работ [2,26].

Таблица 3. Расчетные координаты анионного окружения позиции M^{2+} в чистом кристалле и иона Gd^{3+} , заместившего M^{2+} , в присутствии междоузельного иона фтора

Материал	M^{2+}	$Gd^{3+} - F^-$	
	θ , deg	R , Å	θ , deg
CaF_2 ($R = 2.37$ Å, $z \parallel C_4$)	54.7 (4 иона)	2.45	63.2
	125.3 (4 иона)	2.35	129.3
	Междоузлие	2.43	0
SrF_2 ($R = 2.50$ Å, $z \parallel C_3$)	0	2.24	0
	70.6 (3 иона)	2.42	70.4
	109.4 (3 иона)	2.37	108.8
	180	2.37	180
Междоузлие	4.80	4.80	0

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные константы начального расщепления центров $\text{Cd}^{3+}-\text{F}^-$ с суперпозиционными параметрами $\bar{b}_{2p} = 13670 \text{ MHz}$, $\bar{b}_{2s} = 5670 \text{ MHz}$

Материал	b_{20} (exp), MHz	b_{20} (cal), MHz
CaF_2 (C_{4v})	-4452 (3) [22]	-4500
SrF_2 (C_{4v})	-3367 (25) [23]	-3200
SrF_2 (C_{3v})	-406 (2) [24]	-280
BaF_2 (C_{3v})	-407 (3) [25]	-470

Таблица 5. Результаты расчета констант b_{20} (в MHz) ионов Gd^{3+} в тетраэдрических кластерах с эмпирическими суперпозиционными параметрами $\bar{b}_{2p} = 13670 \text{ MHz}$, $\bar{b}_{2s} = 5670 \text{ MHz}$ (значения b_{20} для структуры, полученной с параметрами парных потенциалов из [27], приведены в скобках)

Кластер	b_{20} (точные заряды 11 ионов фтора)	b_{20} (точные заряды и диполи 11 ионов фтора)	b_{20} (точные заряды и диполи 11 ионов фтора и 12 катионов)
$\text{CdY}_3\text{F}_{26}$ (C_{3v})	483	-8342	-1525 (-1567)
$\text{GdY}_2\text{CdF}_{26}$ (C_s)	950	-7450	-1704 (-1825)
$\text{GdYCd}_2\text{F}_{26}$ (C_s)	1450	-6393	-1740 (-1822)

Уравнения, полученные с помощью формул (1) при учете близкого действия и электростатического взаимодействия с поляризованными 11 ионами фтора, а также вкладов остовов и оболочек 12 катионов с полученными координатами, удалось решить (методом наименьших квадратов) при следующих значениях внутренних параметров: $\bar{b}_{2p} = 13670 \text{ MHz}$, $\bar{b}_{2s} = 5670 \text{ MHz}$. Качество описания этими параметрами экспериментов [22–25] отображено в табл. 4. Результаты расчетов с этими параметрами констант b_{20} тонкой структуры ионов Gd^{3+} , локализованных в трех тетрамерных кластерах, приведены в табл. 5. Параметры, рассчитанные без учета влияния катионного окружения и дипольного взаимодействия, в табл. 5 приведены для сравнения и оценки величины вкладов. Следует отметить, что величина близкого действия находится в диапазоне 2000–2230 MHz.

В работе [27] при моделировании когерентных гетероструктур на основе CdF_2 и CaF_2 параметры близкого действия отталкивания между оболочками ионов Cd^{2+} и F^- $g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r)$ и параметр взаимодействия остов-оболочка иона Cd^{2+} в отличие от подхода раздела 3 ($C_{ij} = 268.940$, $D_{ij} = 2.0342$, $k = 8.2402$, в атомных единицах) находились из условия воспроизведения в первую очередь постоянной решетки CdF_2 . В результате были получены следующие значения: $C_{ij} = 254.516$, $D_{ij} = 2.0574$, $k = 10.6329$.

Расчеты с этими параметрами привели к структурам тетраэдрических кластеров с отличающимися от полученных в разделе 3 как радиальными ($\approx 0.03 \text{ \AA}$), так и угловыми координатами ($\leq 2^\circ$) ионов ближайшего окружения. Константы b_{20} , вычисленные для ионов Gd^{3+} в кластерах такой структуры, приведены в табл. 5 в скобках, вклад близкого действия в этом случае $\approx 3000 \text{ MHz}$. Видно, что заметные изменения параметров парных взаимодействий и, следовательно, координат лигандов не привели к существенным возмущениям величин b_{20} .

Наборы расчетных параметров b_{20} ионов Gd^{3+} в трех типах кластеров, приведенные в табл. 2 и 5, демонстрируют небольшой диапазон абсолютных значений и постоянство знаков. В связи с этим параметрам b_{20} (табл. 1) слабоинтенсивных центров Gd^{3+} , у которых вряд ли возможно прямое определение порядка энергетических уровней, нами был присвоен отрицательный знак.

Как видно (табл. 5), расчетные параметры b_{20} , абсолютные значения которых в несколько раз превышают данные табл. 1, не могут объяснить эксперимент. Тем не менее можно предполагать, что естественные погрешности используемых моделей в первую очередь приводят к сильному общему сдвигу вычисляемых параметров, оставляя постоянной тенденцию изменения по ряду кластеров. Тогда интенсивный моноклинный спектр Gd^{3+} с $b_{20} = -345 \text{ MHz}$ следует отнести к кластеру $[\text{CdY}_2\text{GdF}_{26}]$, заряд которого совпадает с зарядом замещаемого фрагмента флюоритовой структуры, а менее распространенный моноклинный центр — к $[\text{Cd}_2\text{YGdF}_{26}]$. Этот вывод в части концентрации кластеров противоречит результатам [17], полученным на других и сильнолегированных кристаллах $\text{Y}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{F}_{2.1}$ и $\text{Gd}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{F}_{2.1}$, но согласуется с измерениями на $\text{Tb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1$) [16].

В работе [13] было показано, что существование в кристаллах $\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{F}_{2+x+y}$ ($x = 0.03$, $y \leq 0.001$) кубического центра Gd^{3+} , характерного для слаболегированного CdF_2 , можно объяснить только в предположении достаточно больших ассоциаций кластеров. В этом случае в первую очередь будут детектироваться ЭПР-спектры, принадлежащие ионам гадолиния в кластерах, имеющих в ближайшем окружении другие кластеры. При моделировании структуры тетраэдрических кластеров учет влияния соседних кластеров весьма нетривиален, поскольку кроме решения вычислительных проблем требует построения модели ассоциации. В настоящей работе эти задачи не решались, и, по-видимому, именно это является главной причиной плохого согласия результатов раздела 4 и эксперимента.

5. Автор [10], обсуждая использование суперпозиционного приближения для объяснения начального расщепления основного состояния парамагнитного иона, локально компенсированного дефектом в катионной сфере окружения, предложил вводить два типа внутренних параметров: для первой и второй сферы. Это

было сделано для расширения возможностей модели [5], в которой не разделяются вклады электростатики и близкодействия, в связи с чем радиальный диапазон аппроксимации парных взаимодействий крайне мал. Тем не менее мы и в рамках модели [6], разделяющей вклады, попробовали ввести дополнительный внутренний параметр $\bar{b}_{2p,c}$, отвечающий за взаимодействие с катионами,

$$b_{20} = \sum_a K_{20}(\theta_a) Z_a \bar{b}_{2p,a}(R_0)(R_0/R_a)^3 + \sum_a K_{20}(\theta_a) \bar{b}_{2s}(R_0)(R_0/R_a)^{10} + \sum_c K_{20}(\theta_c) Z_c \bar{b}_{2p,c}(R_0)(R_0/R_c)^3. \quad (3)$$

В первом и последнем слагаемых приведенного выражения суммирование ведется по остовам и оболочкам ионов фтора и катионов соответственно.

Система четырех уравнений, построенных на основе формулы (3) и включающих, как и в разделе 4, аксиальные константы тетрагональных и тригональных фторовых центров, хорошо удовлетворяется, параметры имеют следующие значения: $\bar{b}_{2p,a} = 11\,188$, $\bar{b}_{2s} = 4776$, $\bar{b}_{2p,c} = 5812$ МГц. Однако указанные центры, не имея в окружении катионных дефектов, не могут быть качественными объектами для оценки величины $\bar{b}_{2p,c}$. Для более эффективного учета в процедуре определения внутренних параметров влияния заряженных катионных дефектов упомянутая система уравнений была расширена за счет использования экспериментальных данных [28–30]. В этих работах исследованы центры Gd^{3+} в CaF_2 , ассоциированные с ионами Na^+ ($b_{20} = 28.4$ МГц) и K^+ ($b_{20} = 699$ МГц), расположенными в позиции ближайшего иона Ca^{2+} на оси C_2 .

Структура ромбических центров (Gd^{3+} –щелочной ион) моделировалась методом, описанным в разделе 3. Координаты некоторых окружающих парамагнитный дефект лигандов в сравнении с результатами [30], полученными при учете 44 релаксирующих ионов, приводятся в табл. 6. В этих расчетах для окрестностей центра $Gd^{3+} - K^+$ характеры сдвигов ионов очень близки, хотя в среднем величина сдвигов, полученных в [30], больше. В случае центра $Gd^{3+} - Na^+$ небольшие сдвиги иона Na^+ в двух подходах различаются знаком, имеются различия и в направлениях движения ионов F^- , ближайших к оси гадолиний–натрий. Система шести уравнений удовлетворяется параметрами $\bar{b}_{2p,a} = 11\,604$, $\bar{b}_{2s} = 4925$, $\bar{b}_{2p,c} = 7110$ МГц, хуже всего этими параметрами описывается аномально малое начальное расщепление центра $Gd^{3+} - Na^+$ ($b_{20}(\text{cal}) = 144$ МГц). Константы тонкой структуры ионов Gd^{3+} , локализованных в трех типах тетраэдрических кластеров, предсказываемые двумя триадами внутренних параметров, приведены в табл. 7.

Последний вариант заметно хуже, чем результаты табл. 5, согласуется с нашими экспериментальными

Таблица 6. Расчетные сферические координаты некоторых лигандов в дипольных центрах CaF_2 (ион Gd^{3+} в позиции Ca^{2+} при наличии иона M^+ в положении ближайшего Ca^{2+} на оси C_2 ; ось z направлена от Gd^{3+} к M^+ ; координаты аналогичных позиций окружения иона Ca^{2+} в чистом CaF_2 следующие: $R(Ca^{2+}) = 3.86 \text{ \AA}$, $R(F^-) = 2.37 \text{ \AA}$, $\theta(F^-) = 35.26^\circ$)

Центр	Лиганд	[30]		Наст. раб.	
		$R, \text{ \AA}$	$\theta, \text{ deg}$	$R, \text{ \AA}$	$\theta, \text{ deg}$
$Cd^{3+} - K^+$	K^+	3.97	0	3.91	0
	Ca^{2+}	3.99	180	3.89	180
	2 иона F^-	2.26	38.91	2.29	38.97
$Cd^{3+} - Na^+$	Na^+	3.90	0	3.83	0
	Ca^{2+}	4.02	180	3.97	180
	2 иона F^-	2.25	36.78	2.30	33.97

Таблица 7. Расчетные значения констант b_{20} (в МГц) ионов Gd^{3+} в тетраэдрических кластерах для двух наборов суперпозиционных параметров

Кластер	$\bar{b}_{2p,a} = 11\,188$, $\bar{b}_{2s} = 4776$, $\bar{b}_{2p,c} = 5812$ МГц	$\bar{b}_{2p,a} = 11\,604$ $\bar{b}_{2s} = 4925$, $\bar{b}_{2p,c} = 7110$ МГц
	$GdY_3F_{26} (C_{3v})$	–3881
$GdY_2CdF_{26} (C_s)$	–3602	–3292
$GdYCd_2F_{26} (C_s)$	–3200	–2962
Близкодействие	+1800	+1800

данными (табл. 1) как значениями b_{20} , так и тенденцией их изменений в ряду кластеров. Это можно было бы объяснить вероятными ошибками в параметрах ромбических центров [28,29], поскольку в этих работах непонятен способ определения абсолютных знаков b_{nm} . Однако существование набора внутренних параметров и соответствующих им констант b_{20} , достаточно близких к этому варианту (табл. 7), но полученных без учета характеристик ромбических центров, склоняет нас к иному выводу. Естественно, в уравнениях для внутренних параметров кроме экспериментальных ошибок имеются погрешности, обусловленные приближенностью используемых моделей. Скорее всего, увеличение числа неизвестных (за счет сомнительно необходимого $\bar{b}_{2p,c}$) ведет к неоправданной свободе и, следовательно (вместо небольшой корректировки), к сильному изменению искомым параметров.

6. В заключение работы сформулируем основные выводы.

В оболочечной модели и приближении парных ионных взаимодействий в результате минимизации энергии кристалла с дефектным кластером рассчитаны структуры тетрагональных и тригональных центров ($Gd^{3+} - F^-$) во фторидах кальция, стронция и бария, ромбических центров ($Gd^{3+} - M^+$) в CaF_2 , а также тетраэдрических

кластеров $[Y_3GdF_{26}]^{1+}$, $[CdY_2GdF_{26}]^0$, $[Cd_2YGdF_{26}]^{1-}$ во фториде кадмия. Эмпирические параметры суперпозиционной модели, найденные на основе экспериментальных данных для тетрагональных, тригональных и ромбических центров, использованы для расчета величин начального расщепления иона Gd^{3+} в трех типах тетраэдрических кластеров.

В результате сравнения поведения рассчитанных и экспериментальных величин b_{20} центров, наблюдаемых в $Y_xGd_yCd_{1-x-y}F_{2+x+y}$ ($x = 0.03$, $y \leq 0.001$), сделан вывод, что тригональный спектр Gd^{3+} принадлежит кластеру $[Y_3GdF_{26}]$, интенсивный моноклинный — $[CdY_2GdF_{26}]$, а слабый моноклинный — $[Cd_2YGdF_{26}]$.

Предполагается, что основной причиной весьма приблизительного описания абсолютных значений b_{20} наблюдаемых центров используемым подходом является неучтенное влияние кластеров, ассоциированных с рассматриваемым.

Получены аргументы в пользу отсутствия необходимости в случае аппроксимации суперпозиционного приближения, предложенной в [6], введения отдельного параметра модели для катионов.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Д. Горлову и А.Е. Никифорову за полезные дискуссии, а А.В. Фокину за помощь в обработке результатов.

Список литературы

- [1] B.G. Wybourne. *Phys. Rev.* **148**, 317 (1966).
- [2] Э.Х. Ивойлова, А.А. Корниенко, А.М. Леушин. *ФТТ* **20**, 1403 (1978).
- [3] М.В. Ерёмин. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1989). С. 30.
- [4] M.V. Eremin, I.I. Antonova. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 5567 (1998).
- [5] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [6] L.I. Levin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **134**, 275 (1986).
- [7] Л.И. Левин, В.И. Черепанов. *ФТТ* **25**, 700 (1983).
- [8] L.I. Levin, A.D. Gorlov. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 1981 (1992).
- [9] Czeslaw Rudovicz. *Phys. Rev. B* **37**, 27 (1988).
- [10] Czeslaw Rudovicz. *Solid State Commun.* **65**, 631 (1988).
- [11] И.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. *Кристаллография* **32**, 695 (1987).
- [12] И.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. *Кристаллография* **34**, 893 (1989).
- [13] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, А.Е. Никифоров, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **47**, 1398 (2005).
- [14] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **48**, 644 (2006).
- [15] М.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. Наука, М. (1972). С. 121.
- [16] Е.А. Рыжова, В.Н. Молчанов, А.А. Артюхов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **49**, 1 (2004).
- [17] Е.А. Сульянова, А.П. Щербаков, В.Н. Молчанов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **50**, 235 (2005).

- [18] V.A. Chernychev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shashkin, A.Yu. Zaharov. *Appl. Magn. Res.* **14**, 37 (1998).
- [19] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **47**, 1381 (2005).
- [20] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M.Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov. *Phys. Rev. B* **72**, 014 127 (2005).
- [21] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1989). С. 44.
- [22] K. Zdansky, A. Edgar. *Phys. Rev.* **3**, 2133 (1971).
- [23] J. Sierro. *Helv. Phys. Acta* **36**, 505 (1963).
- [24] A. Edgar, D.J. Newman. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 4023 (1975).
- [25] L.A. Boatner, R.W. Reynolds, M.M. Abraham. *J. Chem. Phys.* **52**, 1248 (1970).
- [26] И.Б. Айзенберг, М.П. Давыдов, Б.З. Малкин, А.И. Смирнов, А.Л. Столов. *ФТТ* **15**, 1345 (1973).
- [27] В.А. Чернышев, А.В. Абросимов, В.П. Володин. В сб.: *Проблемы спектроскопии и спектрометрии*. УГТУ-УПИ, Екатеринбург (2006). В. 21. С. 33.
- [28] E.J. Bijvank, H.W. den Hartog, J. Andriessen. *Phys. Rev. B* **16**, 1008 (1977).
- [29] A.N. Lefferts, E.J. Bijvank, H.W. den Hartog. *Phys. Rev. B* **17**, 4214 (1978).
- [30] E.J. Bijvank, H.W. den Hartog. *Phys. Rev. B* **22**, 4133 (1980).