

# Локальные решеточные искажения и лигандные сверхтонкие взаимодействия во флюоритах с примесью $\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Gd}^{3+}$

© А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия  
E-mail: Anton.Zaharov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 1998 г.  
В окончательной редакции 11 мая 1998 г.)

Проведено компьютерное моделирование искажений кристаллической решетки вокруг примесного иона  $\text{Eu}^{2+}$  во флюоритах  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). С помощью данных по смещениям достаточно удаленных от примесного центра ионов  $\text{F}^-$ , полученных из экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу (ДЭЯР), были определены параметры потенциала близкоедействующего взаимодействия  $\text{Eu}^{2+} - \text{F}^-$ . Теоретически исследовано влияние гидростатического давления на локальную структуру примесного центра. Сравнение с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о надежности рассчитанных смещений лигандов. Проведены экспериментальные ДЭЯР-исследования лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) в кристаллах  $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$ ). Результаты моделирования используются для описания ЛСТВ примесных ионов с ближайшим фторовым окружением. Показано, что вклады в ЛСТВ, связанные с поляризацией лигандов, составляют 10–50% от экспериментальных констант ЛСТВ. Учет такого рода вкладов приводит к практически линейным зависимостям оставшейся близкоедействующей части ЛСТВ от расстояний.

Многие важные физические свойства примесных кристаллов, например механизмы люминесценции примесных ионов, особенности взаимодействия примесных ионов с колебаниями кристаллической решетки, существенным образом связаны с локальными решеточными искажениями, вызванными введением в кристалл примеси. Однако экспериментальное определение положений ионов ближайшего окружения примесного центра представляется весьма затруднительным. С другой стороны, анализ экспериментальных результатов по двойному электронно-ядерному резонансу (ДЭЯР) представляет возможность измерять лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ) как для ближайших, так и для далеких ионов. В последнем случае ЛСТВ обусловлено диполь-дипольным магнитным взаимодействием электронного момента примеси и ядерных моментов ионов кристалла, что дает возможность определить расстояние до этих ионов. В случае ближайших ионов ЛСТВ в существенной степени определяется эффектами перекрывания и ковалентности, что не позволяет выделить диполь-дипольный вклад в ЛСТВ и определить расстояние металл-лиганд. В данной работе в рамках модели парных потенциалов с использованием экспериментальных данных по ЛСТВ для далеких ионов фтора была определена структура ближайшего окружения примесного иона  $\text{Eu}^{2+}$  во флюоритах. Поскольку в литературе имеется некоторое разногласие в экспериментально определенных параметрах ЛСТВ с ближайшими ионами фтора для примесного центра  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах флюоритов, они были определены в нашей работе заново. Рассчитанные расстояния и дипольные моменты, наведенные на лигандах, позволяют построить феноменологическую модель ЛСТВ во флюоритах с примесью ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ , учитывающую важный вклад в ЛСТВ, связанный с поляризацией электронных оболочек лигандов.

## 1. Расчет релаксации решетки вокруг примесного иона

Равновесные положения ионов, окружающих примесный центр, могут быть найдены путем минимизации энергии решетки с примесью. При этом кристалл делится на две части: дефектную область и остаток кристалла. Дефектная область состоит из примесного иона и ионов ближайшего окружения, которым разрешается сдвигаться из их положений в чистом кристалле. Для уменьшения вычислительной сложности задачи в ходе минимизации разрешаются только те смещения ионов, которые не меняют локальной симметрии примесного центра. В случае примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  во флюоритах необходимо учитывать только смещения, преобразующиеся по  $A_{1g}$ -представлению группы  $O_h$ . При этом дефектная область распадается на наборы ионов, именуемые в дальнейшем орбитами [1], такие, что все ионы данной орбиты можно получить, применяя к любому исходному иону орбиты все операции симметрии точечной группы примесного кристалла. В дальнейшем все орбиты нумеруются по мере удаления от примесного иона. В остатке кристалла ионы остаются неподвижными. Соответственно размер дефектной области кристалла должен выбираться так, чтобы его дальнейшее увеличение не приводило к существенным изменениям в положении ионов дефектной области. В наших расчетах в дефектную область включались 247 ионов, что, судя по полученным нами результатам, является вполне достаточным.

Для описания энергии решетки мы использовали приближение парных взаимодействий и оболочечную модель, в рамках которой каждый ион рассматривается состоящим из положительно заряженного остова и отрицательно заряженной оболочки. Тогда энергия решетки

может быть записана в виде

$$U_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \delta_i^2. \quad (1)$$

Здесь  $k_i \delta_i^2$  — энергия взаимодействия остов–оболочка  $i$ -го иона,  $V_{ik}$  — энергия взаимодействия между  $i$ -м и  $k$ -м ионами, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{r_{ik}} + \frac{Y_i X_k}{|r_{ik} - \delta_i|} + \frac{X_i Y_k}{|r_{ik} + \delta_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|} + f_{ik}(r_{ik}) + g_{ik}(|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|), \quad (2)$$

где функция

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik}r)/r \quad (3)$$

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r) - \lambda_{ik}/r^6 \quad (4)$$

описывает близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса,  $X_i$ ,  $Y_i$  — заряды остова и оболочки  $i$ -го иона,  $\delta_i$  — сдвиг оболочки  $i$ -го иона по отношению к его остову,  $r_{ik}$  — расстояние между остовами  $i$ -го и  $k$ -го ионов. В нашей работе были использованы следующие значения для зарядов остовов:  $X_F = +5$ ,  $X_{\text{Ca, Sr, Ba, Eu}} = +8$ . Параметры взаимодействия  $F^- - F^-$  были получены неэмпирически с использованием метода Хартри–Фока и метода конфигурационного взаимодействия [2]. Параметры потенциала близкодействующего отталкивания  $\text{Me}^{2+} - F^-$  ( $\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) были получены путем подгонки рассчитанных свойств чистых кристаллов  $\text{MeF}_2$  к экспериментальным данным (постоянным решетки, диэлектрическим проницаемостям  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , упругим постоянным  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ , частотам фундаментальных колебаний  $\omega_{TO}$  и  $\omega_R$ ), а параметры электростатической экранировки были рассчитаны численным интегрированием взаимодействия электронных плотностей свободных ионов. Близкодействующее взаимодействие ионов металлов между собой не учитывалось из-за значительной удаленности их друг от друга. Найденные параметры потенциалов межионного взаимодействия  $F^- - F^-$  и  $\text{Me}^{2+} - F^-$  приведены в [3]. Расчет энергии кулоновского взаимодействия ионов дефектной области с ионами остатка кристалла выполнялся с использованием метода Эвальда.

Для проверки надежности полученных потенциалов  $\text{Me}^{2+} - F^-$  нами был проведен расчет дисперсионных кривых кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  вдоль некоторых высокосимметричных направлений в зоне Бриллюэна. Сравнение рассчитанных дисперсионных кривых и результатов экспериментов по рассеянию медленных нейтронов [4–6] показало, что в рамках нашей модели удается достаточно хорошо описать экспериментальные данные.

Основной особенностью данной работы является использование экспериментальных данных по радиальным смещениям второй–пятой анионных орбит в рассматриваемых примесных кристаллах, полученных из анализа экспериментальных данных по ДЭЯР [7], для нахождения параметров потенциала близкодействующего отталкивания  $\text{Eu}^{2+} - F^-$ . Параметры  $C$  и  $D$  были определены из условия оптимального совпадения рассчитанных и экспериментально определенных радиальных смещений ионов второй–пятой анионных орбит, при этом принимались во внимание экспериментальные ошибки определения смещений ионов. Угловые смещения ионов  $F^-$  второй орбиты, хотя и были определены экспериментально, при подгонке параметров  $C$  и  $D$  не учитывались из-за плохого совпадения экспериментально определенных и рассчитанных значений (см. далее). В результате подгонки

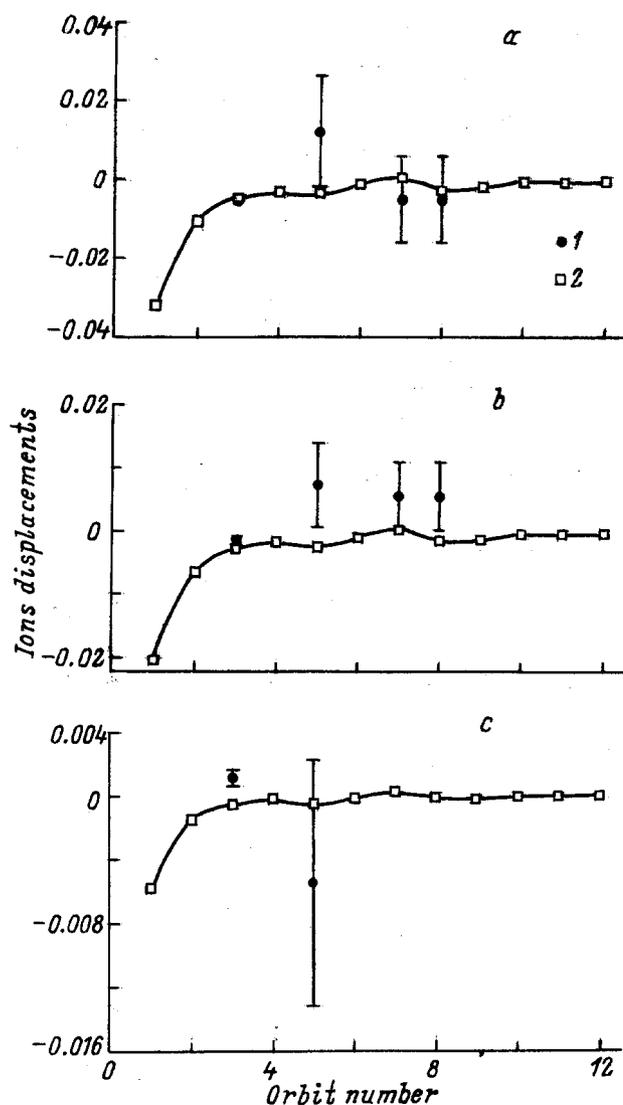


Рис. 1. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) радиальные смещения ионов вокруг примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  (в единицах постоянных решеток). a —  $\text{CaF}_2$ , b —  $\text{SrF}_2$ , c —  $\text{BaF}_2$ .

были получены следующие значения:  $C = 268.3 \text{ at.}\mu\text{.}$ ,  $D = 1.921 \text{ at.}\mu\text{.}$

Результаты расчетов радиальных смещений ионов кристаллической решетки вокруг примесного иона  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными ДЭЯР. Поскольку значения экспериментально определенных и рассчитанных в нашей модели постоянных решеток отличаются друг от друга, величины смещений ионов приведены в единицах постоянных решеток (экспериментальных и рассчитанных соответственно [3]). Анализ экспериментальных данных ДЭЯР позволяет определить с достаточно высокой точностью расстояния только до второй анионной орбиты. Для более далеких анионных орбит экспериментальная ошибка возрастает более чем на порядок, а в кристалле  $\text{BaF}_2$  измерить расстояние до четвертой и пятой анионных орбит вообще не удалось. При этом видно, что для второй анионной орбиты совпадение рассчитанных и экспериментальных смещений достаточно хорошее, в то время как для более далеких орбит, хотя рассчитанные смещения ионов и лежат в пределах экспериментальной ошибки, расчет значительно хуже описывает экспериментальные данные. Однако к экспериментальным данным по далеким анионным орбитам, по нашему мнению, следует относиться с достаточной степенью осторожности, в особенности к предсказываемому экспериментом поведению смещений ионов по мере удаления от примесного центра. Например, в кристалле  $\text{SrF}_2$  смещения ионов третьей–пятой анионных орбит существенно больше, чем ионные смещения второй орбиты. Также интересно отметить, что, согласно экспериментальным данным, наблюдается одинаково малое и противоположное по знаку смещение ионов второй анионной орбиты в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , в то время как модельные соображения, основанные на понятии ионных радиусов, а также результаты расчета модифицированным методом Канзаки [8] предсказывали, что лишь в случае  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$  должны наблюдаться очень небольшие искажения решетки.

Согласно проведенным расчетам, радиальные смещения во всех исследуемых кристаллах носят в целом монотонный характер (за исключением седьмой орбиты) и уменьшаются в глубь кристалла. Наибольшие смещения ионов наблюдаются в кристалле  $\text{CaF}_2$ , а наименьшие — в  $\text{BaF}_2$ , при этом величина смещений ионов в  $\text{BaF}_2$  не превышает величины порядка  $0.006$  в единицах постоянной решетки. Монотонный характер смещений ионов, а также тот факт, что во всех кристаллах смещения ионов, начиная с десятой орбиты, фактически отсутствуют, на наш взгляд, являются следствием изовалентного замещения. В табл. 1 приведены результаты нашего расчета положения лигандов в кристаллах  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$ , а также результаты расчетов полнопотенциальным линейаризованным методом muffin-tin-орбиталей (ПП-ЛМТО) с реальной формой кристаллического потенциала и зарядовой плотности [9] и модифицированным методом Канзаки [8]. Видно, что результаты нашего расчета

**Таблица 1.** Смещения ионов  $\text{F}^-$  первой анионной орбиты в кристаллах  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (в единицах постоянных решеток)

Кристалл	Расчет	Метод ПП–ЛМТО	Метод Канзаки [8]
$\text{CaF}_2$	–0.0318	–0.0288	–0.0176
$\text{SrF}_2$	–0.0204	–0.0232	–0.0009
$\text{BaF}_2$	–0.0058	0.0	0.0209

Примечание. Отрицательный знак означает смещение от примесного иона.

**Таблица 2.** Угловые смещения ионов  $\text{F}^-$  второй анионной орбиты в кристаллах  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (в градусах)

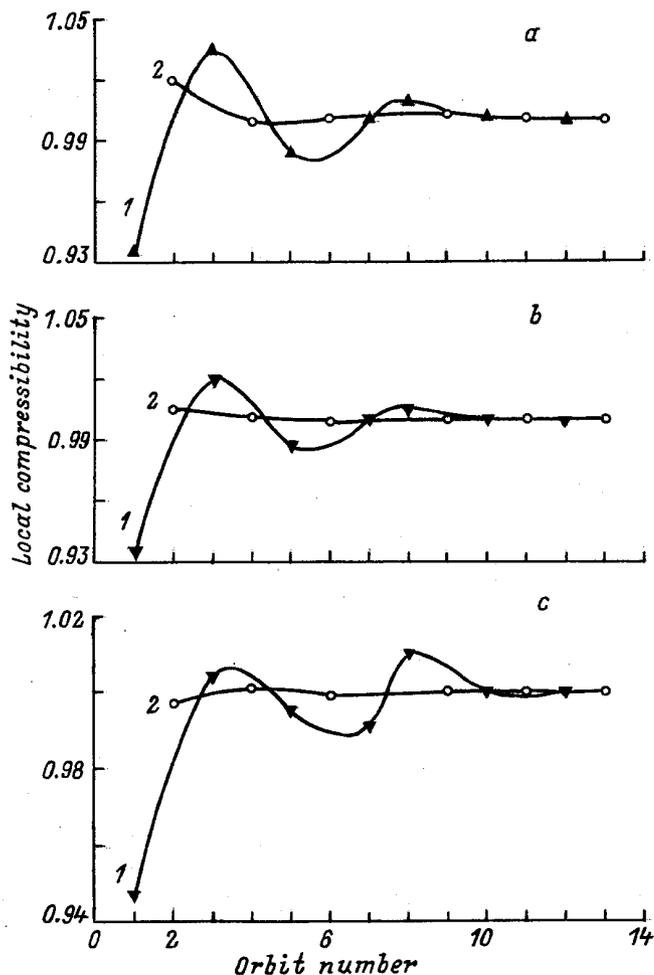
Кристалл	Расчет	Эксперимент [7]
$\text{CaF}_2$	–0.16	0.07 (9)
$\text{SrF}_2$	–0.08	0.12 (15)
$\text{BaF}_2$	–0.01	0.07 (6)

Примечание. Отрицательный знак означает уменьшение угла между направлением на ион и ось  $C_4$ .

достаточно хорошо совпадают с результатами расчета методом ПП-ЛМТО и существенно отличаются от результатов работы [8]. Принципиально важно то, что, согласно нашему расчету и результатам расчета методом ПП-ЛМТО, наименьшие изменения введение примеси  $\text{Eu}^{2+}$  должно вызвать в кристалле  $\text{BaF}_2$ .

В табл. 2 представлены результаты расчета и экспериментальные данные по угловым смещениям ионов  $\text{F}^-$  второй анионной орбиты [7]. Как было уже упомянуто выше, результаты расчета угловых смещений плохо согласуются с экспериментальными данными, что, на наш взгляд, может быть связано с отсутствием учета многочастичных взаимодействий в использованной нами модели энергии кристаллической решетки. С другой стороны, полученные нами данные по угловым смещениям ионов хорошо укладываются в общую картину искажений кристаллической решетки вокруг примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  во флюоритах, когда при переходе от кристалла с меньшей постоянной решетки к кристаллу с большей постоянной решетки для всего ряда флюоритов наблюдается монотонное уменьшение как радиальных, так и угловых смещений ионов. Экспериментальные значения угловых смещений такой монотонности не проявляют. Для более далеких орбит расчет предсказывает лишь очень незначительные угловые смещения ионов, поэтому отсутствие экспериментальных данных по угловым положениям этих орбит связано, по всей видимости, с невозможностью их экспериментального определения.

Также нами было проведено исследование влияния гидростатического давления (до 3 GPa) на локальную структуру примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  во флюоритах. Для анализа полученных результатов удобно ввести понятие локальной сжимаемости кристалла, определяемой для любой ионной орбиты. Все ионы любой орбиты можно представить лежащими на некой воображаемой сфере, радиус которой равен расстоянию до ионов данной орбиты. При всестороннем сжатии кристалла расстояние до



**Рис. 2.** Коэффициенты локальной сжимаемости для анионных (1) и катионных (2) орбит (в единицах коэффициентов объемной сжимаемости чистых кристаллов). *a* — CaF<sub>2</sub>; *b* — SrF<sub>2</sub>, *c* — BaF<sub>2</sub>.

ионов произвольной орбиты будет изменяться с сохранением симметрии орбиты. При этом будет происходить изменение объема воображаемой сферы, на поверхности которой лежат все ионы орбиты. Тогда коэффициент локальной сжимаемости *n*-й орбиты, который обозначим через *k<sub>n</sub>*, можно ввести через изменение объема сферы *V<sub>n</sub>(p)*, вызванное приложением гидростатического давления *p*, следующим образом:

$$k_n = -\frac{1}{V_n(0)} \frac{V_n(p) - V_n(0)}{p}. \tag{5}$$

Выражая объем сферы *V<sub>n</sub>(p)* через расстояние до ионов орбиты *r<sub>n</sub>(p)*, получим

$$k_n = -\frac{1}{r_n^3(0)} \frac{r_n^3(p) - r_n^3(0)}{p}. \tag{6}$$

Очевидно, что в случае чистого кристалла для любой орбиты коэффициент *k<sub>n</sub>* будет одним и тем же и равным

коэффициенту объемной сжимаемости для чистого кристалла. Введение примеси позволяет избирательно исследовать упругие свойства отдельных орбит. Рассчитав искажения кристаллической решетки вокруг примесного иона при различных значениях гидростатического давления, значения коэффициента локальной сжимаемости для любой орбиты мы определяли подгонкой к формуле (6). Результаты моделирования представлены на рис. 2. Следует отметить, что введение примеси приводит лишь к незначительным изменениям коэффициента локальной сжимаемости по сравнению с коэффициентом объемной сжимаемости чистых кристаллов (в особенности по сравнению со случаем примесного центра Gd<sup>3+</sup> в этих же материалах [3]). Для более глубокого анализа полученных данных необходимо произвести разделение коэффициентов локальной сжимаемости для катионных и анионных орбит. Из рис. 2 видно, что в кристаллах флюоритов упругие свойства катионных и анионных орбит меняются существенно разным образом при введении примесного иона. Коэффициенты локальной сжимаемости для катионных орбит фактически остаются неизменными. Анионные орбиты оказываются гораздо более восприимчивыми к введению примесного иона. Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями о решетке кристаллов MeF<sub>2</sub>, согласно которым катионная подрешетка является жесткой, а анионная подрешетка считается подвижной, что, в частности, используется при объяснении явления суперионной проводимости в данных материалах [10]. Полученные коэффициенты локальной сжимаемости могут быть использованы при проведении экспериментов по ДЭЯР в данных кристаллах при приложении гидростатического давления [11].

## 2. Лигандное сверхтонкое взаимодействие Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> в модели локальных искажений во флюоритах

Известно [7,12–14], что экспериментально измеренное ЛСТВ примесных центров Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> в кристаллах со структурой флюорита немонотонно зависит от постоянной решетки чистых кристаллов. С другой стороны, ЛСТВ, согласно известным нам расчетам [13], должно быть монотонной функцией от *R<sub>1</sub>* (расстояние между примесным ионом и ближайшим фтором). Далее попытаемся описать ЛСТВ, основываясь на рассчитанных нами значениях *R<sub>1</sub>* как для Eu<sup>2+</sup>, так и для Gd<sup>3+</sup> [3].

ЛСТВ кубических центров Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> описывается изотропным *A<sub>s</sub>* и аксиально-симметричными *A<sub>p</sub>* вкладками. Все вклады в ЛСТВ, кроме магнитного диполь-дипольного взаимодействия *A<sub>d</sub>*, определяются ковалентностью и перекрытием 5*s*-, 5*p*-электронов Eu<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> с 1*s*-, 2*s*-, 2*p*-оболочками F<sup>-</sup>, а также с наведенной спиновой плотностью на 3*s*- и 3*p*-орбиталях F<sup>-</sup> [11–15]. Спиновая плотность на ранее пустых орбиталях фтора

появляется из-за смешивания четных и нечетных состояний низкосимметричным кристаллическим полем, которое также вызывает появление электрического дипольного момента  $D$ . Этот момент индуцируется как примесным центром (в случае неизовалентного замещения), так и, что особенно важно, смещениями ионов из их равновесных положений, причем искажения кристаллической решетки вокруг примесного иона, согласно нашим расчетам, индуцируют на лигандах  $D$  порядка 10–50% от величины дипольного момента, наводимого примесью.

Мы будем описывать ЛСТВ лишь с ближайшими к примесному центру ионами фтора, как взаимодействие с более далекими анионами определяется только магнитодипольным взаимодействием, пропорциональным  $R^{-3}$ , и экспериментально легко измеряется в ДЭЯР. В отличие от Бейкера [7,12] мы учитываем вклады в  $A_s$  и  $A_p$ , обусловленные поляризацией лигандов, не предполагая, что они линейно зависят от смещений ближайших лигандов.

Феноменологическое выражение для экспериментальных параметров ЛСТВ можно записать в том же виде, что и в [12],

$$A_s^{\text{exp}} = A_{s,p}(R) + A'_{s,p}(D), \quad (7)$$

где  $A_{s,p}(R)$  — вклад, зависящий лишь от расстояния (он определяется радиальными зависимостями параметров ковалентности и перекрытия в кластере, состоящем из примесного иона и ближайших к нему ионов фтора, в предположении, что  $D = 0$ ),  $A'_{s,p}(D) = K_{s,p}D(\text{MeF}_2)$  — вклад, пропорциональный индуцированным дипольным моментам. Поскольку оба примесных центра имеют сферически-симметричное распределение электронов и одинаковое основное состояние, мы считаем, что коэффициенты  $K_{s,p}$  должны быть близки для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

На рис. 3 приведены зависимости  $A_s(R)$  и  $A_p(R) - A_d(R)$  для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{MeF}_2$ . Видно, что  $A_s(R)$  и  $A_p(R) - A_d(R)$  являются линейными функциями от  $R$ . Аналогичные зависимости получаются и для всех кристаллов  $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$ . При этом как для  $\text{Eu}^{2+}$ , так и для  $\text{Gd}^{3+}$  параметры  $K_s = 12.3(3) \cdot 10^{-2} \text{ MHz}/(e \cdot \text{pm})$ ,  $K_p = 7.1(3) \cdot 10^{-2} \text{ MHz}/(e \cdot \text{pm})$  ( $e$  — заряд электрона по модулю). Отметим, что параметры ЛСТВ для примесных кристаллов  $\text{CdF}_2$  и  $\text{PbF}_2$  в пределах экспериментальных ошибок и погрешностей расчета также хорошо укладываются на эти зависимости, хотя, как видно из табл. 3, экспериментальные значения  $A_s$  и  $A_p$  для этих материалов выпадают из общей тенденции изменений  $A_s$  и  $A_p$  в зависимости от  $R$ .

В табл. 3 приведены экспериментальные значения  $A_s$  и  $A_p$ , измеренные нами и взятые из [12,14], а также рассчитанные величины  $R_1$  и  $D$  для всех кристаллов. Заметим, что наши данные для  $\text{Gd}^{3+}$  отличаются от приведенных в [7]. Причина этого в том, что в этих работах результаты экспериментов по ДЭЯР обрабатывались без учета вкладов начального расщепления в положение электронно-ядерных уровней. Поэтому, как отмечалось в [7,12], наборы параметров ЛСТВ, определенные в разных ориентациях магнитного поля, были различными. Обработка

экспериментов была нами проведена с использованием численной диагонализации полной энергетической матрицы, и для каждого кристалла был получен единый набор  $A_s$  и  $A_p$ , описывающий все угловые зависимости.

Экспериментальные параметры ЛСТВ для  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$  взяты из [12,14]. Дипольные моменты на лигандах были рассчитаны в представленной выше модели релаксации решетки.

Величины электродипольных моментов, индуцированных на ближайших ионах фтора, и  $R_1$  для кристаллов  $\text{CdF}_2$  и  $\text{PbF}_2$  были рассчитаны, исходя из следующего. Как оказалось, значения константы  $A$  сверхтонкого взаимодействия для нечетных изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  линейно зависят от  $R_1$ , определенных в нашей модели. Считая это верным для  $\text{CdF}_2$  и  $\text{PbF}_2$ , по известным значениям  $A$  мы определили значения  $R_1$  (табл. 3). Такого рода зависимости обсуждались ранее [12] и хорошо известны. Отметим, что  $D(\text{MeF}_2)$  существенно зависит как от смещений окружающих ионов, так и от индуцированных на ближайших ионах дипольных моментов. Это приводит к тому, что  $D$ , а следовательно, и вклады в  $A_s$  и  $A_p$  от поляризации ионов фтора никак не могут быть пропорциональными  $\Delta R = R_1 - R_0$ , как это было постулировано Бейкером [12]. Более того,  $D$  на ближайших ионах фтора в примесных кристаллах  $\text{CdF}_2$  и  $\text{PbF}_2$  вообще выпадают из возможной монотонной зависимости для остальных

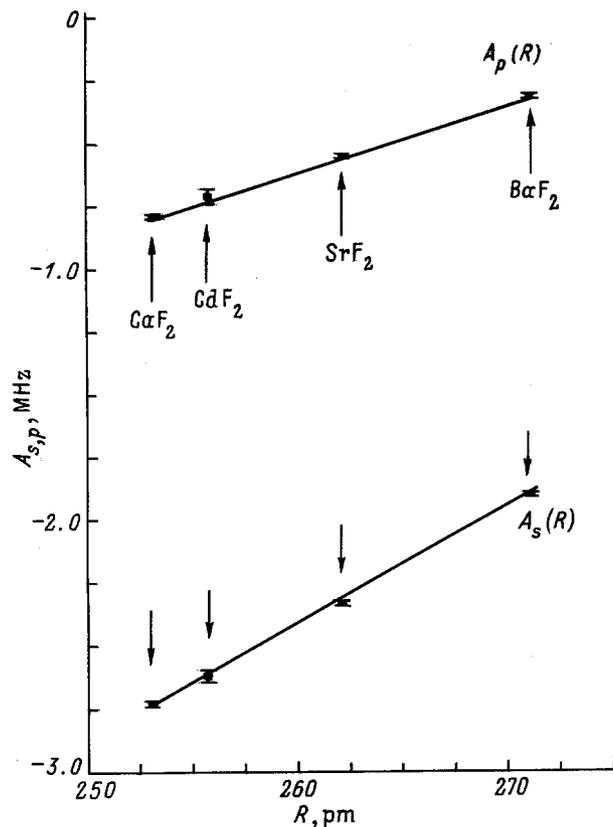


Рис. 3. Зависимости от расстояний  $A_s(R) = A_s^{\text{exp}} - K_s D(\text{MeF}_2)$  и  $A_p(R) = A_p^{\text{exp}} - A_d(R) - K_p D(\text{MeF}_2)$  для кристаллов  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$ .

**Таблица 3.** Экспериментальные значения параметров ЛСТВ  $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$  при температуре 4.2 К, рассчитанные величины расстояний до ближайших ионов фтора и индуцированные на них дипольные моменты в кристаллах  $\text{MeF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$

Параметр	$\text{CdF}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{PbF}_2$	$\text{BaF}_2$
$\text{Gd}^{3+}$					
$A_s, \text{MHz}$	-1.78(3) [12]	-1.876(6)	-1.871(5)	-1.656(4)	-1.808(6)
$A_p, \text{MHz}$	5.16(2) [12]	5.104(4)	4.851(3)	4.771(2)	4.637(4)
$R_1, \text{pm}$	231.9(4)	230.5	237.2	242.9(4)	243.1
$D, e \cdot \text{pm}$	12.8(4)	11.9	11.0	11.7(4)	10.4
$A, \text{MHz} (\text{Gd}^{157})$	16.856(1) [14]	16.8828(13)	16.7534(10)	16.644(2)	16.6398(15)
$\text{Eu}^{2+}$					
$R_1, \text{pm}$	255.7(6)	253.1	262.1		271.1
$D, e \cdot \text{pm}$	5.65	4.00	2.94		1.83

кристаллов. Вследствие этого в отличие от [12]  $R_1$ , определенное в  $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{CdF}_2:\text{Gd}^{3+}$ , больше, чем в  $\text{CaF}_2$  с теми же примесями, а  $R_1$ , определенное в  $\text{PbF}_2:\text{Gd}^{3+}$ , приблизительно равно  $R_1$  в  $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ . Окончательные выражения для  $A_s(R)$  и  $A_p(R)$  можно записать в следующем виде:

$$A_s(R) = A_s^{\text{exp}} - A'_s(D) = A_s(0)(1 + B_s R), \quad (8)$$

где  $A_s(0) = -14.39(9)$  МГц,  $B_s = -3.200(7) \cdot 10^{-3}$  1/пм для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $A_s(0) = -7.88(7)$  МГц,  $B_s = -2.485(10) \times 10^{-3}$  1/пм для  $\text{Gd}^{3+}$ ;

$$A_p(R) = A_p^{\text{exp}} - A_d(R) - A'_p(D) = A_p(0)(1 + B_p R), \quad (9)$$

где  $A_p(0) = -7.42(10)$  МГц,  $B_p = -3.53(5) \cdot 10^{-3}$  1/пм для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $A_p(0) = -11.75(20)$  МГц,  $B_p = -3.668(12) \times 10^{-3}$  1/пм для  $\text{Gd}^{3+}$ .

Таким образом, как нам представляется, мы получили неплохое феноменологическое описание изменения параметров ЛСТВ для всего набора кристаллов в простейшей модели, базируясь на полученных расстояниях и, что важно, индуцированных на ближайших ионах фтора дипольных моментах. Заметим, что такая модель радиальных изменений  $A_s$  и  $A_p$  никоим образом не связана с одним из главных предположений [7,8,12] о том, что  $R_1$  не может быть меньше суммы ионных радиусов примесного иона и иона фтора. Она неплохо описывает и наши ДЭЯР-результаты для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$  и  $\text{PbF}_2$ , что также подтверждает наше предположение о близости параметров, связанных с поляризационными вкладами в ЛСТВ.

Мы можем сравнить значения производных, полученных из экспериментов по электрополевому эффекту и гидростатическому давлению в ДЭЯР  $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ . Так, в [15] получено  $dA_s/dR = 1.0(12) \cdot 10^{-3}$  МГц/пм,  $dA_p/dR = 7.69(2.5) \cdot 10^{-2}$  МГц/пм; наши значения —  $1.96(70) \cdot 10^{-2}$  и  $4.4(25) \cdot 10^{-2}$  МГц/пм соответственно. Величины производных, зависящих от дипольных моментов, также близки к данным [15]. Из данных работы [11] можно получить  $dA_p/dP = 5.5(2.5)$  кГц/кбар; наше значение —  $2.4(1.5)$  кГц/кбар.

В заключение можно отметить, что рассчитанные в модели релаксации кристаллической решетки смещения ближайших к примесному центру ионов фтора, а также индуцированные на них дипольные моменты позволяют описать экспериментальные данные по ЛСТВ как для  $\text{Eu}^{2+}$ , так и для  $\text{Gd}^{3+}$  во всех изоструктурных кристаллах, не привлекая дополнительных предположений, связанных с ионными радиусами и с линейной зависимостью индуцированных диполей лишь от смещений ближайших лигандов. Заметим, что полученные нами линейные зависимости, скорее всего, являются лишь частью более сложных кривых, которые на малых участках изменений  $R_1$  можно аппроксимировать линейно.

### Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М. (1984). С. 248.
- [2] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1989). С. 274.
- [3] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Niki-forov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shahskin, A.Yu. Zaharov. Appl. Magn. Res. **14**, 1, 37 (1998).
- [4] M.M. Elcombe, A.W. Pryor. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **3**, 3, 492 (1970).
- [5] M.M. Elcombe. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **5**, 19, 2702 (1972).
- [6] J.P. Hurrell, V.J. Minkiewicz. Solid State Commun. **8**, 6, 463 (1970).
- [7] J.M. Baker, L.J.C. Bluck. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 21, 7537 (1990).
- [8] Y.Y. Yeung. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 4, L549 (1988).
- [9] А.Ю. Захаров, Ю.Е. Медведева, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Вопросы спектроскопии и спектрометрии. Изд-во УГТУ, Екатеринбург (1998). В печати.
- [10] Физика суперionных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Зинатне, Рига (1982). С. 315.
- [11] С.В. Касаточкин, Е.Н. Яковлев. ФТТ **17**, 2, 520 (1975).
- [12] J.M. Baker. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **12**, 19, 4039 (1979).
- [13] J. Casas-Gonzales, P. Studzinski, J. Andriessen, J.K. Buzare, J.C. Fayet, J.M. Spaeth. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **19**, 34, 6767 (1986).
- [14] R.H. Borcherts, T. Cole, T. Horn. J. Chem. Phys. **49**, 11, 4880 (1968).
- [15] С.М. Архипов, Н.В. Легких, Б.З. Малкин, Ю.А. Шерстков. ЖЭТФ **74**, 5, 1717 (1978).