

# 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  $\text{Gd}^{3+}$  с ядерными спинами  $^{19}\text{F}$  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  $\text{Gd}^{3+}$  существенным образом зависит от химических связей в комплексе  $\text{Gd}^{3+}\text{F}_8^-$ , использована эмпирическая модель для изотропных констант суперсверхтонкого взаимодействия  $\text{Gd}^{3+}$  с ядрами фтора в кубических центрах с учетом поляризации примесного иона.

Тригональные примесные центры  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$  возникают при выращивании кристаллов из-за компенсации избыточного положительного заряда примеси ионом  $\text{F}^-$  в ближайшем междоузлии кристалла по оси  $C_3$ . Локальные искажения ближайшего анионного окружения (первая координационная сфера)  $\text{Gd}^{3+}$ , обусловленные компенсатором ( $\text{F}^k$ ), 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  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , с использованием некоторых результатов наших исследований суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ)  $\text{Gd}^{3+}$  с лигандами в  $\text{BaF}_2$ . В данной работе мы подробно рассматриваем локальную структуру тригонального центра  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$ , опираясь на результаты ДЭЯР исследований ССТВ  $\text{Gd}^{3+}$  с ядрами  $^{19}\text{F}$  (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  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ , поляризованного электрическим полем окружения, была предложена в [3] и использована нами в [4] для определения радиальных зависимостей констант ССТВ кубических центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах со структурой флюорита. В данной работе такая модель, учитывающая еще и поляризацию

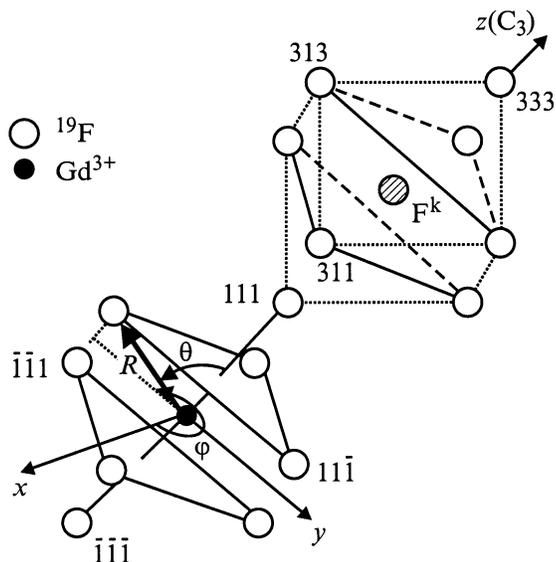
примесного иона, использована для описания изотропных констант тригонального центра  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$ .

## 1. Результаты ДЭЯР-исследований и их обсуждение

В кристаллах  $\text{BaF}_2$  с примесью  $\text{GdF}_3$  (0.01% по весу в шихте), выращенных методом Стокбаргера, наблюдались тригональные и кубические спектры ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  (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  $\text{Gd}^{3+}$ , что значительно увеличивает число сигналов ДЭЯР по сравнению с кубическим центром  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$ , 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  $Gd^{3+}-^{19}F$ , 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 ( $\geq 5$  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  $\Theta$  и  $\varphi$ , 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  $Gd^{3+}-^{19}F$  (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  $\varphi$  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  $Gd^{3+}-^{19}F$  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  $\Theta$  ближайших к  $Gd^{3+}$  ядер фтора в их локальных системах координат.  $A_s$  однозначно связываются с ядрами фтора в треугольниках по величинам углов  $\Theta$ , так как из-за кулоновского отталкивания должно быть  $\Theta > \Theta_{cub}$ , 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  $\Theta \cong \Theta_{cub}$ . 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	$\Theta$ , degree	$\Delta R$ , 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)
$\Theta$ , 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  $\alpha$  — 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  $n$

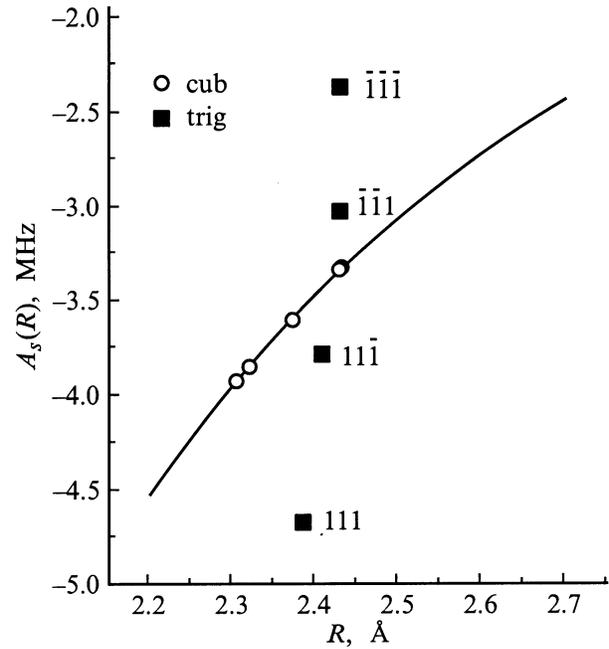


Рис. 2. Значения  $A_s(R)$  для ближайших к  $Gd^{3+}$  ядер фтора в кубических примесных центрах в кристаллах  $CaF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $BaF_2$  и тригональном центре в  $BaF_2$ . Показана кривая, соответствующая найденной функциональной зависимости для кубических центров.

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 перекрытие 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  $\Delta A_s$  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  $^{19}F(111)$  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  $0.87 \text{ \AA}^3$  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  $^{157}Gd^{3+} : BaF_2$  [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  $CaF_2 : Gd^{3+}$ . 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  $^{19}\text{F}$  с нашим параметром  $K'_s(R)$  дает  $\Delta A_s \geq 8 \text{ MHz}$ . Добавив к нему значение  $\Delta A_s$  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  $\text{Gd}^{3+}$  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  $^{157}\text{Gd}$  в тригональном центре по сравнению с кубическим в  $\text{BaF}_2$ , 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  $\text{BaF}_2$ .

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  $\sigma$ - так и от  $\pi$ -связей [3,6,8,10–12], мы же учли только изменения  $\sigma$ -связей, так как пока неясно, как должны меняться  $\pi$ -связи. Кроме того, возможно, надо учитывать вклад в  $A_p$  мультипольных поправок, связанных с отклонением от сферичности поляризованного  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{Gd}^{3+}$  (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  $^{19}\text{F}$  вблизи компенсатора и  $\text{Gd}^{3+}$ , 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  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{BaF}_2$ .

4) Равенство в пределах экспериментальных погрешностей констант собственного электронно-ядерного взаимодействия для изотопа  $^{157}\text{Gd}$  в кубическом и тригональном центрах в  $\text{BaF}_2$  указывает на то, что поляризация  $\text{Gd}^{3+}$  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).