

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ГРУПП

С.А. АЛЬТШУЛЕР
В.М. КОЗЫРЕВ

С. А. АЛЬТШУЛЕР, Б. М. КОЗЫРЕВ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ГРУПП

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Кафедра
теоретической
физики
К Г У



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1972

Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. С. А. Альтшуллер и Б. М. Козырев, изд. 2-е, переработанное. Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1972.

В книге изложены современная теория и результаты экспериментальных исследований электронного парамагнитного резонанса в соединениях элементов промежуточных групп. Подробно и систематически рассмотрены спектры парамагнитного резонанса, спин-спиновые и спин-фононные взаимодействия и акустический парамагнитный резонанс. Большая часть книги посвящена парамагнитным кристаллам. Значительное место отведено также электронному парамагнитному резонансу в стеклах и жидких растворах. Наконец, в книге имеется большое количество таблиц, содержащих результаты экспериментальных исследований спектров парамагнитного резонанса и парамагнитной релаксации.

Рис. 59. Табл. 102. Библ. 2580 назв

Альтшуллер Семен Александрович, Козырев Борис Михайлович

Электронный парамагнитный резонанс
соединений элементов промежуточных групп

М., 1972 г., 672 стр. с илл.

Редактор П. В. Боярский

Техн. редактор В. Н. Кондакова

Корректоры О. А. Сигал, И. Б. Мамулова

Сдано в набор 28/II 1972 г. Подписано к печати 12/IX 1972 г. Бумага 60×90^{1/16}.
Физ. печ. л. 42. Условн. печ. л. 42. Уч. изд. л. 47,26. Тираж 6650 экз.
Т-03385. Цена книги 3р. Заказ № 77

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР, Измайловский проспект, 29,

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	7
Из предисловия к первому изданию	8
Основные обозначения	9
Глава I. Введение	11
§ 1.1. Элементарный магнитный резонанс	11
§ 1.2. Парамагнитный резонанс	13
§ 1.3. Величина эффекта	20
§ 1.4. Парамагнитный резонанс как часть учения о магнетизме	23
§ 1.5. Парамагнитный резонанс и спектроскопия	26
§ 1.6. Уравнение Блоха	27
§ 1.7. История открытия парамагнитного резонанса	29
Глава II. Методы измерения	31
§ 2.1. Микроволновые спектрометры	31
§ 2.2. Методы измерений в радиочастотном диапазоне	45
§ 2.3. Импульсные методы	48
Глава III. Спектры ЭПР ионных кристаллов	54
§ 3.1. Введение	54
§ 3.2. Матричные элементы кристаллического поля	58
§ 3.3. Соединения элементов группы железа	63
§ 3.4. Спиновый гамильтониан	69
§ 3.5. Спектр ЭПР иона никеля в аксиальном кристаллическом поле	74
§ 3.6. Сверхтонкая структура спектров ЭПР	77
§ 3.7. Типичные спектры ЭПР ионов группы железа	81
§ 3.8. Параметры кристаллического поля	87
§ 3.9. Эффект Яна — Теллера	90
§ 3.10. Соединения редкоземельных элементов	98
§ 3.11. Типичные спектры ЭПР редкоземельных ионов	108
§ 3.12. Ионы в S-состоянии	113
§ 3.13. Обобщенный спиновый гамильтониан	116
§ 3.14. Ковалентная связь; 3d-, 4d-, 5d-переходные группы	128
§ 3.15. Актиниды	134
§ 3.16. Влияние обменных и дипольных взаимодействий на вид спектра ЭПР	137
§ 3.17. Запрещенные спектральные линии. Множественные квантовые переходы	146
§ 3.18. Влияние внешнего электрического поля на спектры ЭПР	150
§ 3.19. ЭПР в сильных магнитных полях	152
§ 3.20. Двойной электронно-ядерный резонанс. ЯМР на парамагнитных атомах	153

Глава IV. Спин-спиновые взаимодействия и форма линий ЭПР в ионных кристаллах	159
§ 4.1. Введение	159
§ 4.2. Магнитные дипольные взаимодействия	163
§ 4.3. Теория Ван Флека. Второй момент	167
§ 4.4. Влияние обменных сил. Высшие моменты	171
§ 4.5. Влияние орбитального магнетизма	176
§ 4.6. Спин-спиновые взаимодействия	184
§ 4.7. Сравнение теории спин-спинового уширения с экспериментом	190
§ 4.8. Низкие температуры	195
§ 4.9. Разбавленные парамагнетики	200
§ 4.10. Одночастичные взаимодействия	207
§ 4.11. Форма линий в условиях насыщения	209
§ 4.12. Кроссрелаксация	213
Глава V. Спин-фононные взаимодействия в ионных кристаллах	221
§ 5.1. Время спин-решеточной релаксации и вероятности переходов	221
§ 5.2. Метод расчета A_{ik}	225
§ 5.3. Прямые процессы	230
§ 5.4. Процессы комбинационного рассеяния фононов	232
§ 5.5. Процессы резонансной флуоресценции фононов	235
§ 5.6. Механизм Валлера	238
§ 5.7. Механизм Ван Флека. Редкие земли	241
§ 5.8. Ионы группы железа	247
§ 5.9. Динамический спиновый гамильтониан	256
§ 5.10. Сопоставление теории с экспериментом. Трудности теории спин-решеточной релаксации	261
§ 5.11. Эффект фононной горловины	266
§ 5.12. Влияние однородной деформации кристалла на спектры ЭПР	271
§ 5.13. Уширение линии ЭПР под влиянием неоднородной деформации	275
§ 5.14. Влияние спин-фононных взаимодействий на положение и форму линий ЭПР	277
Глава VI. Акустический парамагнитный резонанс	281
§ 6.1. Введение	281
§ 6.2. Коэффициент поглощения звука	282
§ 6.3. Механизм Ван Флека	283
§ 6.4. Ионы группы железа	285
§ 6.5. Ионы редких земель	289
§ 6.6. Механизм Валлера	292
§ 6.7. Форма линий акустического парамагнитного резонанса (АПР)	294
§ 6.8. Методы измерения АПР	297
§ 6.9. Результаты экспериментальных исследований	301
§ 6.10. Металлы	305
§ 6.11. Дисперсия звука	309
§ 6.12. Эффект Манделъштама — Бриллюэна в парамагнитных кристаллах	311
§ 6.13. Двойной резонанс. Квантовые усилители и генераторы звука	313
§ 6.14. Нерезонансное парамагнитное поглощение звука	315
Глава VII. Электронный парамагнитный резонанс в растворах солей и в стеклах	317
§ 7.1. Спектры ЭПР в жидких растворах солей	317
§ 7.2. Теория времен парамагнитной релаксации в жидких растворах солей	323

§ 7.3. Парамагнитная релаксация в растворах солей. Метод нерезонансного парамагнитного поглощения	339
§ 7.4. Экспериментальные результаты измерения парамагнитной релаксации	344
§ 7.5. Экспериментальные данные по ширине линий ЭПР в растворах солей	353
§ 7.6. Электронный парамагнитный резонанс в стеклообразных системах (расчеты формы линий ЭПР)	358
§ 7.7. Экспериментальные данные по ЭПР в стеклах	365
§ 7.8. Замороженные растворы	367

ПРИЛОЖЕНИЯ

Введение. Кристаллографические данные	373
---	-----

Приложение I. Экспериментальные данные о параметрах спинового гамильтониана в кристаллах	380
--	-----

§ 1. Соединения титана	380
§ 2. Соединения ванадия	382
§ 3. Соединения хрома	387
§ 4. Соединения марганца	399
§ 5. Соединения железа	420
§ 6. Соединения кобальта	429
§ 7. Соединения никеля	436
§ 8. Соединения меди	442
§ 9. Соединения элементов переходной группы палладия	458
§ 10. Соединения элементов переходной группы платины	463
§ 11. Соединения La, Ce, Pr	465
§ 12. Соединения Nd, Pm, Sm	468
§ 13. Соединения европия	474
§ 14. Соединения гадолиния	478
§ 15. Соединения Tb, Dy, Ho, Er	487
§ 16. Соединения Tm и Yb	495
§ 17. Соединения элементов группы актинидов	500

Приложение II. Экспериментальные данные о параметрах спинового гамильтониана в жидкостях и стеклах	514
--	-----

A. Жидкие растворы	514
------------------------------	-----

§ 1. Соединения Ti, V, Cr	514
§ 2. Соединения Mn, Fe, Co, Ni	520
§ 3. Соединения меди	522
§ 4. Соединения элементов переходной группы палладия	530
§ 5. Соединения W, Pt, Au, Eu и Gd	533

B. Стекла	534
---------------------	-----

B. Замороженные растворы	533
------------------------------------	-----

§ 1. Соединения Ti, V, Cr	533
§ 2. Соединения Mn, Fe, Co, Ni	541
§ 3. Соединения меди	543
§ 4. Соединения элементов переходной группы палладия	549
§ 5. Соединения элементов переходной группы платины	552
§ 6. Соединения элементов группы редких земель	554

Приложение III. Спины атомных ядер, определенные методом ЭПР	555
Приложение IV. Результаты измерений времен спин-решеточной релаксации в кристаллах	556
Приложение V. Таблицы матричных элементов спиновых операторов	591
Литература	607
К главе I	607
К главе II	608
К главе III	609
К главе IV	614
К главе V	616
К главе VI	619
К главе VII	622
К приложению I	625
К приложению II	662
К приложению III	668
К приложению IV	668

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В первом издании нашей книги мы сделали попытку дать полный обзор исследований в области электронного парамагнитного резонанса. За прошедшие после этого девять лет объем исследований в данной области необычайно возрос, к тому же появился целый ряд монографий, посвященных отдельным проблемам: ЭПР в свободных радикалах; квантовые парамагнитные усилители; динамические методы поляризации ядер и т. д. Охватить в одной книге все стороны парамагнитного резонанса и его приложений теперь не представляется возможным. Поэтому мы решили ограничиться рассмотрением лишь общих проблем и специально остановиться на главной области приложения ЭПР — на соединениях элементов промежуточных групп.

В настоящем издании мы существенно перестроили весь план и содержание книги; в ней сохраниено меньше четверти старого текста.

Глава I написана обоими авторами, главы II, VII и приложения I, II, III написаны Б. М. Козыревым, главы III, IV, V, VI, приложения IV, V — С. А. Альтшулером.

В заключение авторы приносят свою благодарность за существенную помощь в составлении таблиц и подготовке книги к печати А. А. Егоровой и Э. Х. Ивойловой. Кроме того, они считают своим долгом поблагодарить за полезные дискуссии Л. К. Аминова, Г. П. Вишневу, Н. С. Гарифьянова, Р. А. Даутова, М. М. Зарипова, Н. Г. Колоскову, Б. И. Кочелова, И. Н. Куркина, А. М. Леушина, В. Г. Степанова и Ю. В. Яблокова.

С. А. Альтшулер и Б. М. Козырев

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Электронный парамагнитный резонанс, открытый в 1944 г. Е. К. Завойским, стал одним из самых мощных методов физического исследования. Область применения электронного парамагнитного резонанса очень широка. В ионных кристаллах он позволяет определять структуру энергетических уровней магнитных центров, тонкие детали строения кристаллической решетки и параметры, характеризующие кинетику намагничивания; весьма интересны исследования дефектов кристаллических решеток. В жидких растворах солей электронный парамагнитный резонанс дает возможность исследовать строение сольватных оболочек. Получены интересные данные о свойствах электронов проводимости в металлах и полупроводниках. Для физики ядра парамагнитный резонанс ценен как метод определения ядерных моментов и как один из наиболее эффективных способов поляризации ядер.

Особенно плодотворен метод парамагнитного резонанса в химии. Он впервые позволил детектировать свободные радикалы в количествах до 10^{-10} — 10^{-19} моля. Успешно начато изучение парамагнитного резонанса в биологических объектах. В самое последнее время парамагнитный резонанс нашел важные применения в радиотехнике для конструирования нового типа маломощных усилителей. Все это определило большой интерес, проявляемый в настоящее время к парамагнитному резонансу не только физиками, но и химиками, биологами и радиотехниками.

Предлагаемая книга является первой попыткой дать по мере возможности полный обзор исследований в области электронного парамагнитного резонанса. Будучи ограничены размерами книги, авторы вынуждены были отказаться в большинстве случаев от проведения подробных выкладок, а также от детального описания экспериментальных методов; последние, впрочем, в значительной степени уже изложены в имеющейся литературе на русском языке. Подробнее всего освещены теоретические и экспериментальные результаты, относящиеся к ионным кристаллам, поскольку последние наиболее изучены методами парамагнитного резонанса.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — константа сверхтонкого магнитного взаимодействия;
 a — константа спин-гамильтониана;
 a_0 — радиус Бора;
 B — константа сверхтонкого магнитного взаимодействия;
 c — скорость света;
 D } — константы спин-гамильтониана;
 E }
 e — заряд электрона;
 $e_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд;
 F — константа спин-гамильтониана;
 g — фактор спектроскопического расщепления;
 g_0 — фактор Ланде;
 g_x, g_y, g_z — главные значения g -тензора;
 g_N — ядерный g -фактор;
 $g(v)$ — функция формы линии парамагнитного резонансного поглощения;
 H_0 — напряженность статического магнитного поля;
 H_r — амплитуда осциллирующего магнитного поля;
 $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ — энергия электронов в электрическом поле кристалла;
 $h \equiv 2\pi\hbar$ — постоянная Планка;
 I — квантовое число спина ядра;
 J — квантовое число полного момента электронной оболочки;
 J, J_{ik} — обменный интеграл;
 k — постоянная Больцмана;
 L — квантовое число орбитального момента электронной оболочки;
- M — квантовое число проекции момента;
 M_k — k -й момент резонансной линии;
 M — число ионов в единичной ячейке;
 M_m — число магнитно неэквивалентных ионов в единичной ячейке;
 m_e — масса электрона;
 N_0 — число парамагнитных центров в 1 см^3 ;
 N_k — число парамагнитных центров на уровне k в 1 см^3 ;
 n — разность заселенностей двух соседних спиновых подуровней;
 n_0 — разность заселенностей двух соседних спиновых подуровней в равновесном состоянии;
 P — константа сверхтонкого квадрупольного взаимодействия;
 P — мощность радиочастотного поля, поглощаемая в 1 см^3 парамагнетика;
 $P_{MM'}$ — вероятность перехода системы с уровня M на уровень M' под влиянием осциллирующего магнитного поля;
 Q — добротность;
 q — квадрупольный момент ядра;
 q_{ik} — фактор насыщения;
 R — равновесное расстояние от центра до ближайшего лиганда;
 S — квантовое число спина электрона;
 S' — эффективный спин;
 T — абсолютная температура;

T_1 — время продольной парамагнитной релаксации;	χ — комплексная парамагнитная восприимчивость;
T_2 — время поперечной парамагнитной релаксации;	χ' — действительная часть χ ;
T_{21} — время кроссрелаксации;	χ'' — мнимая часть χ ;
v — средняя скорость звука;	μ — магнитный момент частицы;
Z — заряд ядра;	ν — частота осциллирующего магнитного поля;
β_0 — магнетон Бора;	ν_0 — частота ларморовой прецессии;
β_N — ядерный магнетон;	ρ — плотность вещества;
γ — гиромагнитное отношение;	σ — коэффициент поглощения ультразвука;
$\Delta\nu$ — ширина линии парамагнитного резонанса в герцах;	τ — время спин-решеточной релаксации;
ΔH — ширина линии в эрстедах;	τ' — время спин-спиновой релаксации.
θ — температура Дебая;	
χ_0 — статическая парамагнитная восприимчивость;	

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1.1. Элементарный магнитный резонанс

Многие современные методы исследования свойств частиц, обладающих отличными от нуля магнитными моментами, основываются на явлении, которое можно назвать элементарным магнитным резонансом. Использование этого явления позволило Раби предложить известный метод определения ядерных моментов [1], Альварецу и Блоху [2] провести измерения магнитного момента нейтрона, Детчу [3] определить величину тонкой структуры основного энергетического уровня позитрония, Кастлеру [4] открыть новый оптический эффект и т. д. Это же явление лежит в основе парамагнитного резонанса и некоторых других родственных эффектов, имеющих место в веществах, которые содержат частицы с отличными от нуля магнитными моментами.

Существо элементарного магнитного резонанса может быть понято при помощи простых классических представлений. Пусть частица, обладающая магнитным моментом μ , помещена в магнитное поле с напряженностью H_0 . Тогда момент μ будет прецессировать вокруг H_0 с ларморовой частотой $\nu_0 = g_0 \frac{eH_0}{4\pi m_0 c}$, где g_0 — фактор Ланде, равный 2 для частиц с чисто спиновым и 1 — с чисто орбитальным электронным магнетизмом.

Допустим, что перпендикулярно к полю H_0 наложено слабое магнитное поле H_1 (рис. 1.1), вращающееся вокруг H_0 с частотой ν . Если $\nu = \nu_0$, то дополнительный вращательный момент, возникающий под действием поля H_1 , всегда направлен так, что магнитный момент μ стремится расположиться в экваториальной

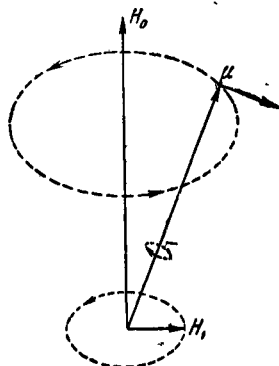


Рис. 1.1. Элементарный магнитный резонанс.

плоскости. В результате происходит быстрое изменение ориентации момента μ .

Если частоты ν и ν_0 заметно отличаются друг от друга, то действие поля H_1 будет ничтожным, ибо вызываемое им движение момента μ быстро разойдется по фазе с его прецессией. По той же причине влияние поля будет также малым, если $\nu = \nu_0$, но направление вращения H_1 противоположно прецессии. Последнее обстоятельство используется практически для того, чтобы вместо вращающегося поля употреблять поле осциллирующее, которое можно себе представить как результат сложения двух полей одинаковой величины, вращающихся с одинаковой частотой в противоположных направлениях.

Может возникнуть вопрос, в какой мере величина резонансного эффекта зависит от точности совпадения частот ν и ν_0 . Острота магнитного резонанса будет тем большей, чем меньше отношение H_1/H_0 .

Перейдем к рассмотрению квантовой картины элементарного магнитного резонанса. Пусть частица обладает механическим и магнитным моментами, максимальные компоненты которых по направлению H_0 обозначим через $J\hbar$ и μ соответственно. Как известно, $\mu = g_0\beta J$ и, следовательно, в магнитном поле H_0 возникнут $2J + 1$ эквидистантных уровней энергии¹⁾, а именно:

$$E_M = g_0\beta H_0 M, \quad (1.1)$$

где M — магнитное квантовое число $J \geq M \geq -J$.

Под действием переменного магнитного поля $H_1 \cos 2\pi\nu t$ возможны магнитные дипольные переходы между соседними уровнями энергии ($\Delta M = \pm 1$), если это поле перпендикулярно к H_0 ²⁾ и если выполнено резонансное условие

$$E_M - E_{M-1} = g_0\beta H_0 = h\nu. \quad (1.2)$$

Это условие тождественно с классическим: $\nu = \nu_0$.

Переменное поле с одинаковой вероятностью будет вызывать переходы с нижних уровней энергии на верхние, и наоборот. Вероятности этих неадиабатических переходов рассчитывались Гюттингером [5], Майораной [6] и Раби [1].

Частота ларморовой прецессии, как это легко подсчитать при помощи (1.2), при всех встречающихся в современных экспериментах напряженностях магнитного поля лежит в радиоча-

¹⁾ Если магнитный момент частицы состоит как из спиновой, так и из орбитальной части, то мы предполагаем, что поле H_0 не способно нарушить спин-орбитальную связь

²⁾ Если магнитная частица не изолирована, а находится, например, в кристаллической решетке, то в некоторых случаях резонансные переходы возможны при параллельном расположении переменного и статического магнитных полей (см. гл. III).

стотной или микроволновой областях. Этот факт имеет большое практическое значение, ибо позволяет в экспериментах, основанных на элементарном магнитном резонансе, использовать весьма чувствительную и очень удобную радиотехническую аппаратуру.

§ 1.2. Парамагнитный резонанс

От рассмотрения изолированной магнитной частицы перейдем к макроскопическим телам, содержащим большое число таких частиц. Мы будем называть эти тела парамагнитными независимо от величины диамагнитной слагающей суммарного магнитного момента вещества. Поведение парамагнетика в магнитном поле будет существенно зависеть от взаимодействия парамагнитных частиц друг с другом и с окружающими их диамагнитными частицами. Эти взаимодействия будут способствовать установлению термодинамического равновесия, если почему-либо оно окажется нарушенным. Поэтому в статическом магнитном поле H_0 , если достигнуто равновесное состояние и допустимо пользование законами распределения классической статистики, заселенности отдельных энергетических уровней определяются больцмановским множителем $e^{-g_0 \beta H_0 M / kT}$. Заселенности нижних энергетических уровней больше, чем верхних, и поэтому, если включить переменное магнитное поле резонансной частоты, число вызываемых актов поглощения превысит число актов вынужденного излучения, в результате вещество будет поглощать энергию радиочастотного поля. Таким образом, в парамагнетике идут два противоположных процесса: радиочастотное поле выравнивает заселенности различных магнитных уровней, а внутренние взаимодействия стремятся восстановить больцмановское распределение, переводя поглощенную энергию радиочастотного поля в тепло.

В конце концов установится стационарное состояние: заселенности магнитных уровней перестанут меняться, радиочастотная энергия будет равномерно поглощаться парамагнетиком. Если при этом напряженность переменного магнитного поля очень велика, то заселенности различных магнитных уровней в стационарном состоянии выровняются, после чего увеличение поглощаемой энергии с ростом мощности радиочастотного поля прекратится (наступит так называемое насыщение).

Как мы видим, эффект резонансного парамагнитного поглощения самым тесным образом связан с процессами, определяющими кинетику намагничивания парамагнетиков, иначе говоря, с парамагнитной релаксацией. В теории парамагнитной релаксации весьма плодотворным оказалось предложение Казимира и дю Пре [7, 8] рассматривать процесс намагничивания

парамагнетика как двухступенчатый: сначала равновесие устанавливается внутри «спин-системы» — системы магнитных моментов всех парамагнитных частиц, а затем происходит обмен энергией между спин-системой и «решеткой», к которой относятся все остальные степени свободы парамагнетика. Понятно, что такое рассмотрение возможно, если взаимодействия спин-системы (спин-спиновые взаимодействия) намного сильнее взаимодействий спин-системы с решеткой (спин-решеточные взаимодействия).

Если исключить из рассмотрения сверхнизкие температуры, то температуру решетки можно считать неизменной, ибо теплоемкость решетки намного больше теплоемкости спин-системы. Решетка, следовательно, представляет собой термостат, в который погружена спин-система. Спин-системе также можно приписать некоторую температуру, вообще говоря, отличную от температуры решетки. Процесс установления равновесия между спин-системой и решеткой можно рассматривать как обмен энергией между этими системами, приводящий к выравниванию их температур. Скорость этого процесса может быть охарактеризована временем спин-решеточной релаксации, которое мы обозначим через τ . Механизмы спин-решеточной релаксации у разных веществ могут очень сильно отличаться друг от друга. Поэтому, помимо сильной зависимости от температуры парамагнетика, для величины τ характерны изменения в самых широких пределах при переходе от одного вещества к другому.

Скорость установления равновесия внутри спин-системы может быть охарактеризована временем спин-спиновой релаксации τ' . Очевидно, сама возможность разделения парамагнетика на спин-систему и решетку предполагает, что $\tau' \ll \tau$. В отличие от времени τ величина τ' очень слабо зависит от температуры решетки. Отметим еще следующее различие между спин-спиновой и спин-решеточной релаксациями. Процесс установления равновесия внутри спин-системы заключается в обмене энергией между различными ее частями, в целом же энергия спин-системы при этом сохраняется. Напротив, спин-решеточная релаксация связана с изменением энергии спин-системы.

Блох [9] в своей феноменологической теории парамагнитного резонанса ввел два времени релаксации: продольное T_1 и поперечное T_2 . Пусть парамагнетик помещен в статическое поле H_0 ; тогда время T_1 характеризует скорость установления равновесного состояния, если мгновенно изменить величину поля H_0 , сохранив его направление; время T_2 определяет релаксацию, если мгновенно изменить направление поля H_0 , сохранив его абсолютную величину. Время T_1 характеризует процесс установления равновесия, связанный с изменением энергии спин-системы, и поэтому может быть отождествлено с временем спин-

решеточной релаксации τ . Время T_2 характеризует скорость релаксационного процесса, при котором энергия спин-системы не меняется; оно может быть отождествлено с временем τ' . Однако эквивалентность между временами τ , τ' и T_1 , T_2 не всегда будет иметь место, ибо понятие времен продольной и поперечной релаксаций T_1 и T_2 может быть введено всегда, а временам же τ и τ' имеет смысл говорить, если только $\tau \gg \tau'$. Мы здесь совершенно не касаемся вопроса о том, достаточны ли два параметра T_1 и T_2 для описания сложного процесса парамагнитной релаксации. Ниже мы увидим, что в некоторых случаях требуется введение большего числа параметров (см. гл. IV).

Внутренние взаимодействия в парамагнетике не только служат причиной поглощения им энергии радиочастотного поля, но вызывают также расширение линии парамагнитного резонанса. Если для изолированной частицы острота магнитного резонанса зависит от отношения H_1/H_0 , то для парамагнетика острота резонанса и связанная с ней ширина линии поглощения, если нет насыщения, определяются спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями. Допустим, что спин-спиновые взаимодействия намного сильнее спин-решеточных. Возьмем две соседние магнитные частицы. Считая их в первом приближении изолированными, мы можем приписать каждой из них систему энергетических уровней (1.1). Пусть первая частица находится на уровне с магнитным квантовым числом M_1 , а вторая — с магнитным квантовым числом M_2 . Благодаря спин-спиновым взаимодействиям возникнет некоторая вероятность A' того, что за 1 сек частицы обменяются энергией; при этом, если первая частица совершит переход на уровень с магнитным квантовым числом $M_1 + 1$, то вторая перейдет на уровень $M_2 - 1$. Время спин-спиновой релаксации τ' будет иметь порядок $1/A'$; оно, как мы видим, определяет время жизни частицы на определенном магнитном уровне энергии, и поэтому ширина линии поглощения, обязанная спин-спиновым взаимодействиям, может быть оценена как $1/\tau'$.

Если спин-решеточные взаимодействия являются преобладающими, то понятие времени τ' теряет смысл, но время спин-решеточной релаксации τ может быть введено, если рассматривается вероятность перехода индивидуальной парамагнитной частицы под влиянием теплового движения с одного магнитного уровня энергии на другой. Если эта вероятность, отнесенная к 1 сек, равна A , то $\tau \sim 1/A$ и ширина линии поглощения будет иметь порядок $1/\tau$. В общем же случае ширина линии поглощения может быть оценена величиной $1/\tau + 1/\tau'$. Строгое соотношение между шириной и временами релаксаций не может быть дано в общем виде, ибо оно сильно зависит от формы линии поглощения,

Из того, что мы знаем о температурной зависимости времен релаксации, вытекает, что если ширина линии резонансного парамагнитного поглощения определяется спин-решеточными взаимодействиями, то она будет быстро уменьшаться с понижением температуры; если же определяющую роль играют спин-спиновые взаимодействия, то зависимость ширины от температуры будет весьма слабой.

От внутренних взаимодействий в парамагнетике зависят также положение и число линий парамагнитного резонансного поглощения. Если бы внутренние взаимодействия не влияли на вид энергетического спектра, возникающего под действием поля H_0 , то система энергетических уровней по-прежнему определялась бы формулой (1.1); если бы также сохранились правила отбора для переходов между этими уровнями под влиянием переменного магнитного поля, то существовала бы только одна линия поглощения, положение которой при заданной напряженности H_0 определялось бы величиной фактора Ланде g_0 . В действительности же, если у многих парамагнетиков и сохраняется система эквидистантных магнитных уровней энергии, то g -фактор благодаря внутренним взаимодействиям отклоняется от своего значения для свободной частицы. На рис. 1.2 изображена кривая резонансного парамагнитного поглощения в хлориде

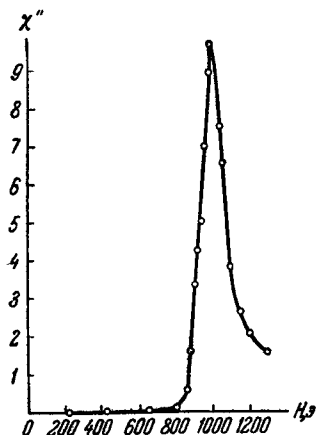


Рис. 1.2. Кривая парамагнитного резонансного поглощения в CrCl_3 , при $\lambda = 10,87$ см., $T = 298^\circ \text{K}$ (Е. К. Завойский, Сов. физ. 10, 197, 1946).

хрома; максимум поглощения соответствует, как это легко вычислить при помощи (1.2), фактору $g \approx 2$, между тем как для основного состояния ${}^4F_{3/2}$ свободного иона Cr^{3+} фактор Ланде равен $2/5$. Кривая поглощения на рис. 1.2 изображает величину поглощенной парамагнетиком за 1 сек энергии радиочастотного поля как функцию напряженности статического магнитного поля H_0 , ибо в огромном большинстве случаев эксперименты ставятся при фиксированной частоте ν и изменяющемся поле H_0 .

В конденсированных средах, на что обратил внимание Киттель [10], g -фактор, определяющий величину расщеплений энергетических уровней в магнитном поле, не совпадает с фактором, дающим гиромагнитное отношение, который получается из измерений магнитомеханических эффектов. Поэтому, следуя Киттелю, мы будем g -фактор, получающийся из опытов по па-

рамагнитному резонансу, называть фактором спектроскопического расщепления.

Система зеемановских уровней энергии у многих парамагнетиков, в особенности у тех, магнетизм которых не является чисто спиновым, перестает быть эквидистантной. Благодаря этому вместо одной линии поглощения возникает несколько — обнаруживается, как говорят, тонкая структура спектра парамагнитного резонанса. У монокристаллов вид спектра может сильно зависеть от их ориентации по отношению к полю H_0 .

Для примера на рис. 1.3 приведена схема расщеплений основного энергетического уровня иона Cr^{3+} , входящего в состав кристалла Al_2O_3 , в зависимости от напряженности магнитного поля H_0 , приложенного параллельно тригональной оси кристалла.

На этом рисунке $\epsilon = E_M/D$, $x = g\beta H_0/D$, а $2D$ — начальное расщепление. На рис. 1.4 приведены фотографии тонкой структуры спектра парамагнитного резонанса для двух различных ориентаций кристалла: тригональная ось параллельна и перпендикулярна к полю H_0 .

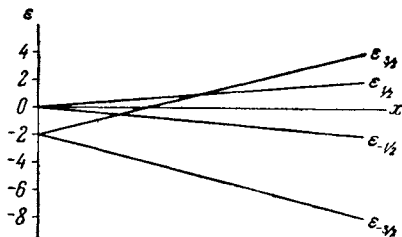


Рис. 1.3. Схема расщепления основного энергетического уровня иона Cr^{3+} , находящегося в тригональном кристаллическом поле и приложенном параллельно тригональной оси магнитном поле H_0 .



а)



б)

Рис. 1.4. Фотографии тонкой структуры спектра Cr^{3+} в Al_2O_3 .

а) H_0 параллельно тригональной оси кристалла; б) H_0 перпендикулярно к тригональной оси кристалла.

Из рис. 1.3 видно, что и в отсутствие поля H_0 имеется расщепление основного энергетического уровня парамагнитной частицы, лежащее в радиочастотной области. Таким образом, резонансное поглощение энергии радиочастотного поля во многих случаях может иметь место под влиянием магнитных дипольных переходов между подуровнями, существующими и в отсутствие статического магнитного поля.

Наконец отметим, что благодаря внутренним взаимодействиям изменяются правила отбора. Возможными, например,

становятся переходы не только между соседними зеемановскими уровнями энергии, что для парамагнетика, у которого эти уровни эквидистантны, приводит к тому, что, помимо главной линии поглощения, соответствующей ларморовой частоте ν_0 , появляются спутники на частотах $2\nu_0$, $3\nu_0$ и т. д.

Вид спектра парамагнитного резонанса зависит от наличия магнитных моментов у ядер парамагнитных атомов (молекул). Взаимодействие магнитных моментов ядра и электронной оболочки между собой и со статическим магнитным полем H_0 создает новую систему энергетических уровней парамагнетика; при этом существенно, является ли поле H_0 настолько сильным, что связь между электронным и ядерным моментами разрушается, или же поле H_0 настолько слабо, что эта связь сохраняется. В первом случае положение линий парамагнитного резонансного поглощения, обремененных магнитным моментам электронных оболочек атомов (молекул), сохраняется, но появляется сверхтонкая структура: каждая линия распадается на несколько компонент, число которых зависит от спина ядра. Во втором случае картина спектра совершенно меняется, ибо g -факторы, определяющие положение линий поглощения, принимают совсем другие значения.

На рис. 1.5 показан спектр поглощения, наблюдаемый в водном растворе $MnCl_2$ при $\nu = 9345$ Мгц в сильных полях H_0 ,

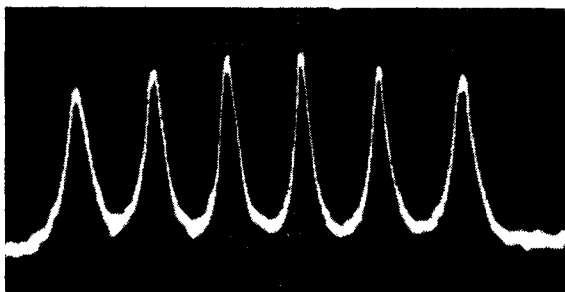


Рис. 1.5. Сверхтонкая структура спектра Mn^{2+} в водном растворе $MnCl_2$ при $\nu = 9345$ Мгц

изменяющихся в пределах от 2900 до 3400 э. Центр спектра соответствует $g = 2,000$; этот g -фактор определил бы положение линии поглощения, если бы она не была расщеплена благодаря наличию магнитного момента у ядра марганца. На рис. 1.6 показан спектр поглощения, состоящий из одной линии и наблюдаемый в том же растворе $MnCl_2$ при частоте 147 Мгц в слабых полях H_0 , изменяющихся в пределах от -175 до $+175$ э. Максимум поглощения соответствует здесь величине g ,

почти точно равной 1. Таким образом, взаимодействие с ядром в слабых полях в нашем случае уменьшает g -фактор вдвое. На рис. 1.7 изображена типичная тонкая и сверхтонкая структура спектра Mn^{2+} , наблюдаемая в монокристалле апатита.



Рис. 1.6 Влияние спина ядра на спектр Mn^{2+} в водном растворе $MnCl_2$ при $\nu = 147$ Мгц. $\alpha - ^{55}Mn^{2+}$ ($g=1$), β — свободный радикал ($g=2$); σ — примеси Fe^{3+} в стекле ампулы ($g \approx 4$).

С парамагнитным резонансным поглощением тесно связаны некоторые другие явления. Легко заключить, что действие переменного магнитного поля на парамагнетик в условиях резонанса должно изменить намагничение его. В результате появляется сильная зависимость парамагнитной восприимчивости от частоты ν ; если ν оказывается близкой к ν_0 , то дисперсия восприимчивости становится аномальной. Аномальный характер

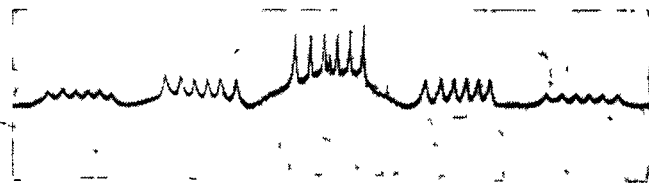


Рис. 1.7. Тонкая и сверхтонкая структура спектра Mn^{2+} в марганцевом апатите при $\nu \approx 10^{10}$ гц, каждая из пяти линий тонкой структуры расщеплена на шесть сверхтонких компонент. (В центре третьей группы узкая линия обязана свободному радикалу.)

носят также вращение плоскости поляризации радиоволн и другие магнитооптические явления, если только условия опыта таковы, что магнитный вектор волны перпендикулярен к приложенному статическому магнитному полю, и частоты ν и ν_0 близки друг к другу.

Мы рассмотрели различные стороны эффекта парамагнитного резонанса и можем теперь дать ему общее определение.

Парамагнитный резонанс представляет собой совокупность явлений, связанных с квантовыми переходами, происходящими между энергетическими уровнями макроскопических систем под влиянием переменного магнитного поля резонансной частоты.

В этом определении мы говорим о совокупности явлений, ибо наряду с резонансным парамагнитным поглощением наблюдается

резонансная парамагнитная дисперсия, резонансное парамагнитное вращение и т. п. Кроме того, здесь подчеркнута, что явления наблюдаются в макросистемах, где имеют место спин-спиновые, спин-решеточные и тому подобные взаимодействия, что отличает парамагнитный резонанс от резонансных опытов Раби с молекулярными пучками, Альвареца и Блоха — с пучками нейтронов и т. п.

Наконец, если дебаевская дисперсия и поглощение электромагнитных волн в диэлектриках происходят благодаря электрическим дипольным переходам, вызываемым электрической компонентой волны, то изучаемые нами явления обязаны магнитным дипольным переходам, которые возбуждаются переменным магнитным полем.

В огромном большинстве случаев изучение парамагнитного резонанса проводится путем наложения на парамагнетик двух магнитных полей: сильного статического и слабого переменного. Но на примере иона Cr^{3+} мы видели, что магнитные дипольные переходы под влиянием радиочастотного поля возможны и в отсутствие статического магнитного поля. Связанные с такого рода переходами явления естественно также относить к парамагнитному резонансу.

Большое различие в величине магнитных моментов электронов и ядер делает естественным подразделение парамагнитного резонанса на электронный и ядерный, хотя как экспериментальные методы исследования, так и теория обоих эффектов имеют много общего. К ядерному парамагнитному резонансу следует отнести и ядерный квадрупольный резонанс — явление, обязанное магнитным дипольным переходам, происходящим в отсутствие внешнего статического магнитного поля между энергетическими уровнями, возникающими благодаря взаимодействию ядерных квадрупольных моментов с электрическими полями внутри конденсированных сред.

§ 1.3. Величина эффекта

Перейдем к установлению некоторых количественных соотношений. Пусть основной энергетический уровень магнитной частицы расщеплен благодаря действию внешнего магнитного поля и внутренних сил на η подуровней, которые будем нумеровать квантовыми числами M и M' . Согласно квантовой теории излучения вероятность того, что за 1 сек под влиянием осциллирующего магнитного поля $H_r \cos 2\pi\nu t$ произойдет переход с уровня M на уровень M' , равна

$$P_{MM'} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\langle M | \mu_x | M' \rangle|^2 \rho_\nu, \quad (1.3)$$

где $\langle M | \mu_x | M' \rangle$ — матричный элемент компоненты магнитного момента частицы в направлении переменного магнитного поля, ρ_ν — средняя спектральная плотность электромагнитной энергии, для которой в нашем случае можно принять выражение

$$\rho_\nu = \frac{H_r^2}{8\pi} g(\nu). \quad (1.4)$$

Мы здесь ввели фактор формы, при помощи которого учитываем, что линия поглощения не бесконечно узка, а имеет заметную ширину. Функция $g(\nu)$ воспроизводит форму линии поглощения и нормирована так, что

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1. \quad (1.5)$$

Если температура парамагнетика достаточно высока, так что $E_M - E_{M'} = h\nu \ll kT$, то для объема в 1 см^3 , содержащего N_0 магнитных частиц, разность заселенностей пары уровней M и M' будет равна

$$N_M - N_{M'} = \frac{N_0}{\eta} \frac{h\nu}{kT}. \quad (1.6)$$

При помощи (1.3), (1.4) и (1.6) получаем для мощности, поглощаемой единицей объема парамагнетика при переходах с уровня M на уровень M' , следующее выражение:

$$P_{MM'} = (N_M - N_{M'}) \rho_{MM'} h\nu = \pi^2 \frac{N_0}{\eta kT} |\langle M | \mu_x | M' \rangle|^2 H_r^2 \nu^2 g(\nu). \quad (1.7)$$

Для получения полной мощности P , поглощаемой в результате переходов между всеми подуровнями, необходимо просуммировать по всем возможным значениям M и M' . Так как статическая парамагнитная восприимчивость равна [11]

$$\chi_0 = \frac{2N_0}{\eta kT} \sum_{M > M'} |\langle M | \mu_x | M' \rangle|^2, \quad (1.8)$$

то

$$P = \frac{\pi^2}{2} \chi_0 H_r^2 \nu^2 g(\nu). \quad (1.9)$$

Полная мощность представляет интерес тогда, когда матричные элементы $\langle M | \mu_x | M' \rangle \neq 0$ для тех пар уровней, интервалы между которыми одинаковы, ибо в этом случае переходы между различными парами уровней дают одну и ту же линию поглощения.

Добротность Q нагруженного парамагнетиком контура может быть определена из уравнения

$$\frac{1}{Q} = \frac{\left(\frac{P}{\nu}\right)}{2\pi(H_r^2/8\pi)} = 2\pi^2\chi_0\nu g(\nu). \quad (1.10)$$

Максимальное поглощение, имеющее место при частоте $\nu = \nu_0$, можно связать с шириной $\Delta\nu$, ибо если записать

$$g(\nu_0) = \frac{q}{\Delta\nu}, \quad (1.11)$$

то из (1.5) видно, что $q \approx 1$. Точное значение q зависит от формы линии поглощения; если линия имеет гауссову форму, то $q = 0,939$; если же форма лоренцева, то $q = 0,636$ (см. § 1.4).

Формула (1.7) справедлива, если считать поле H_r настолько малым, что оно не нарушает равновесного распределения частиц по энергетическим уровням. С ростом интенсивности радиочастотного излучения эти нарушения могут наступить, что приведет к эффекту насыщения. Установим количественный критерий существования этого эффекта. Рассмотрим простейший случай парамагнитных частиц, обладающих лишь двумя энергетическими подуровнями. Избыток заселенности нижнего подуровня над заселенностью верхнего обозначим через n ; в равновесном состоянии пусть $n = n_0$. Из определения времени спин-решеточной релаксации можно заключить, что в отсутствие радиочастотного поля переход к равновесному состоянию будет определяться уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{\tau}. \quad (1.12)$$

При наличии радиочастотного поля уравнение для n примет вид

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{\tau} - 2np_{MM'}. \quad (1.13)$$

После установления стационарного режима имеем

$$\frac{n}{n_0} = [1 + 2\tau p_{MM'}]^{-1}. \quad (1.14)$$

Если уровень энергии в магнитном поле расщепляется на два подуровня, то с ним всегда можно связать эффективный спин $S' = 1/2$ и фактор спектроскопического расщепления g , способы расчета которого указаны в главе III. Мы можем поэтому положить

$$\langle M | \mu_x | M' \rangle = \left\langle -\frac{1}{2} \left| g\beta S'_x \right| + \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} g\beta. \quad (1.15)$$

Подставляя (1.3) в (1.14) и используя (1.4), (1.11) и (1.15), получаем

$$\frac{n}{n_0} = \left[1 + \frac{\pi^2 q g^2 \beta^2 \tau H_r^2}{2 \hbar^2 (\Delta \nu)} \right]^{-1}. \quad (1.16)$$

Отношение $n/n_0 = 1$ в равновесном состоянии и стремится к нулю по мере наступления насыщения. Величину $q_n = n/n_0$ принято называть фактором насыщения. Если частоту ларморовой прецессии в поле напряженности H_r обозначить через $\nu_r = g\beta H_r/\hbar$, то критерием насыщения будет следующее условие:

$$\nu_r^2 \gg \Delta \nu \frac{1}{\tau}. \quad (1.17)$$

§ 1.4. Парамагнитный резонанс как часть учения о магнетизме

Для современного этапа учения о парамагнетизме характерен переход от исследования магнитных свойств вещества в статических условиях к явлениям, наблюдаемым в переменных магнитных полях. Современное учение о динамическом парамагнетизме развивается по трем направлениям: 1) адиабатическое размагничивание; 2) парамагнитная релаксация и 3) парамагнитный резонанс.

Между этими направлениями имеется настолько глубокая связь, что некоторые авторы [12] считают, например, парамагнитный резонанс частью учения о парамагнитной релаксации, тогда как другие [13], наоборот, рассматривают парамагнитную релаксацию как парамагнитный резонанс, обязанный переходам нулевой частоты. Эта тесная связь позволяет давать общее теоретическое рассмотрение ряда вопросов, относящихся ко всем трем направлениям, получать дополняющие друг друга сведения о различных физических константах, таких, как магнитная теплоемкость веществ, времена релаксации и т. п.

Если при изучении поведения веществ в постоянных магнитных полях основной характеристикой является статическая восприимчивость χ_0 , то при переходе к динамическим явлениям восприимчивость удобно рассматривать как комплексную величину: $\chi = \chi' - i\chi''$. Изменяющаяся синфазно с полем часть намагничивания определяется динамической восприимчивостью χ' , а поглощение энергии переменного поля парамагнетиком — коэффициентом χ'' . Задачей теории парамагнитного поглощения и дисперсии является установление зависимости коэффициентов χ'' и χ' от частоты переменного поля и напряженности приложенного статического поля. Общая связь между коэффициен-

тами χ' и χ'' дается соотношениями Крамерса — Кронига [14]

$$\chi'(v) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v_1 \chi''(v_1)}{v_1^2 - v^2} dv_1 + \text{const}, \quad \chi''(v) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v \chi'(v_1)}{v_1^2 - v^2} dv_1. \quad (1.18)$$

Дисперсионные формулы в замкнутой форме были получены только для газов [15]. Естественно, что для конденсированных систем с их весьма сложными внутренними взаимодействиями простое решение этой задачи вряд ли возможно. Поэтому приходится пользоваться приближенными формулами. Сопоставление (1.18) при $v=0$ с (1.5) дает связь между величиной χ'' и функцией формы линии $g(v)$:

$$\chi''(v) = \frac{\pi}{2} v \chi_0 g(v). \quad (1.19)$$

При сравнении с экспериментом для описания $g(v)$ принимают обычно либо функции гауссова типа, например

$$g(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left\{ e^{-\frac{(v-v_0)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(v+v_0)^2}{2\sigma^2}} \right\} = g_1(v) + g_2(v), \quad (1.20)$$

либо лоренцева типа

$$g(v) = \frac{\Delta v}{2\pi} \left\{ \frac{1}{(v-v_0)^2 + \frac{1}{4}\Delta v^2} + \frac{1}{(v+v_0)^2 + \frac{1}{4}\Delta v^2} \right\} = g_1(v) + g_2(v). \quad (1.21)$$

Здесь $v_0 = \frac{g\beta H_0}{h}$, $\sigma = \frac{\Delta v}{2\sqrt{2 \ln 2}}$, Δv — ширина линии поглощения на высоких частотах. Вторые члены правых частей формул (1.20) и (1.21) при $v \gg \Delta v$ исчезают; необходимость же их введения определяется четностью эффекта поглощения по отношению к полю H_0 [16].

Эксперименты по электронному парамагнитному резонансу проводятся путем изучения зависимостей χ' и χ'' от величины поля H_0 при $v = \text{const}$. Поэтому соотношения Крамерса — Кронига должны быть видоизменены [16]:

$$\chi_0 - \chi'(H_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{F(H_0 + H) - F(H_0 - H)}{H} dH, \quad (1.22)$$

$$F(H_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(H_0 + H) - \chi'(H_0 - H)}{H} dH,$$

где обозначено $F(H_0) = \chi''(H_0) - \pi v \chi_0 g_2(v)$; $g_2(v)$ представляет собой монотонно убывающую функцию, поэтому мало су-

щественно, какие выражения для нее принять. Парамагнитный резонанс в большинстве случаев изучается путем измерения $\chi''(H_0)$. Парамагнитная дисперсия в резонансных условиях была впервые наблюдаема Завойским [17] на соли $MnSO_4$; дальнейшие измерения $\chi'(H_0)$ описаны в работах [18]. На рис. 1.8 приведены типичные кривые резонансного парамагнитного поглощения и дисперсии.

Парамагнитный резонанс может быть обнаружен не только с помощью измерений χ' и χ'' , но и путем наблюдения вращения плоскости поляризации микроволн в парамагнетиках под влиянием статического магнитного поля. Рядом авторов была рассмотрена теория этого эффекта [19] и проведены соответствующие измерения [20]. Типичная кривая $\varphi(H_0)$ приведена на рис. 1.9.

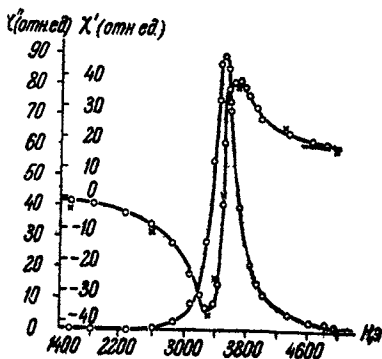


Рис. 1.8. Кривая парамагнитного резонансного поглощения и дисперсия восприимчивости в $MnSO_4$ при $\nu = 9620$ Мц (Б. М. Козырев, С. Г. Салихов, Ю. Я. Шамолин, ЖЭТФ 22, 56, 1952).

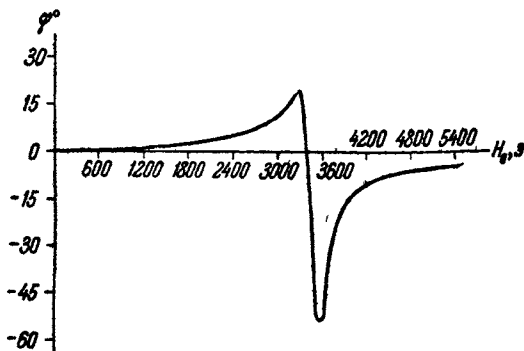


Рис. 1.9. Кривые резонансного парамагнитного вращения в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Н. Н. Непримеров, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 368, 1954).

Между углом поворота плоскости поляризации φ и парамагнитным поглощением существует простая интегральная связь [21]:

$$\varphi = \frac{4\pi\nu\sqrt{\epsilon}l}{c} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(H_0 + H) - \chi''(H_0 - H)}{H} dH; \quad (1.23)$$

здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость парамагнетика, а l — путь, проходимый электромагнитной волной.

Приведенные интегральные соотношения (1.22) и (1.23) позволяют контролировать правильность формы экспериментальных кривых парамагнитного резонанса. В последнее время начаты исследования и других аналогов магнитооптических явлений на микроволнах в условиях магнитного резонанса, например эффекта Коттона — Мутона [22].

Совокупность результатов, полученных с помощью парамагнитного резонанса, дает важные характеристики различных веществ. Достаточно назвать определение магнитных и механических моментов атомов, молекул, атомных ядер; времена парамагнитной релаксации и т. п.

§ 1.5. Парамагнитный резонанс и спектроскопия

Парамагнитный резонанс является составной частью спектроскопии, поскольку дает возможность определять положение энергетических уровней магнитных частиц. Представляет интерес рассмотреть особенности парамагнитного резонанса сравнительно со спектроскопией в области оптических частот.

1. Отметим прежде всего, что диапазон применяемых в опытах по магнитному резонансу частот находится между 10^6 и 10^{11} гц. Использование этих частот, лежащих за пределами инфракрасной части спектра, позволяет с большой точностью исследовать такие малые расщепления энергетических уровней, которые недоступны или почти недоступны оптическим методам.

2. Для радиочастотной области вероятность спонтанных переходов очень мала, так как она пропорциональна ν^3 . Поэтому при изучении парамагнитного резонанса приходится иметь дело только с вынужденными поглощением и испусканием.

3. Если оптические спектры в громадном большинстве случаев обязаны электрическим дипольным переходам между энергетическими уровнями, то линии парамагнитного резонансного поглощения возникают исключительно за счет магнитных дипольных переходов. Благодаря этому коэффициенты Эйнштейна для вынужденного поглощения и испускания в случае парамагнитного резонанса примерно на 4 порядка ниже.

4. Вследствие сказанного эффект парамагнитного резонанса является весьма тонким; возможность его наблюдения, помимо высокой чувствительности радиотехнических методов детектирования, связана с огромным числом вступающих в игру фотонов. Так, мощности 1 мвт соответствует $n \approx 10^{20}$ фотонов в 1 сек частоты 10^{10} гц.

5. Из соотношений неопределенности между числом фотонов и фазой электромагнитной волны вытекает, что в нашем случае благодаря огромной величине n фаза будет определена с весьма большой точностью. Следствием этого является воз-

возможность рассматривать электромагнитное поле в радиоспектроскопии как классическую величину.

6. В области оптических частот ширина линии всегда очень мала по сравнению с основной частотой. В исследованиях парамагнитного резонанса соотношение между этими величинами становится совсем другим, так как взаимодействия, вызывающие расширение линий, могут иметь одинаковый порядок с энергетическими расщеплениями, определяющими резонансные частоты. Поэтому у линий парамагнитного резонанса ширина нередко сравнима с основной частотой и может быть измерена с большой точностью. Это открывает широкие возможности исследования различных типов взаимодействий в парамагнетиках путем анализа формы и ширины линий парамагнитного резонанса и характера их зависимости от различных факторов.

7. Важнейшими факторами, определяющими ширину линии, являются магнитные дипольные взаимодействия, обменные силы, локальные электрические поля, создаваемые окружением магнитных частиц, и, наконец, тепловое движение; естественная ширина линий радиочастотных спектров совершенно ничтожна.

8. В отличие от условий оптических экспериментов, в радиоспектроскопии обычно пользуются излучением настолько монохроматичным, что генерируемая полоса частот оказывается несравненно уже ширины линии поглощения.

9. Спектры парамагнитного резонанса изучаются не путем изменения частоты падающего излучения, а посредством изменения собственных частот поглощающих систем. Это изменение производится путем вариации статического магнитного поля.

§ 1.6. Уравнение Блоха

Глубокая аналогия, имеющаяся между электронным и ядерным резонансами, позволяет нередко результаты, полученные в одной области, перенести на другую. В исследованиях формы ядерных резонансных линий большую роль играет феноменологическое уравнение Блоха [32].

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{H}] - i \frac{M_x}{T_2} - j \frac{M_y}{T_2} - k \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (1.24)$$

$$\mathbf{H} = kH_0 + iH_r \cos 2\pi\nu t,$$

где \mathbf{M} — намагниченность в момент времени t , M_0 — равновесное значение намагниченности, соответствующее статическому магнитному полю H_0 , γ — гиромагнитное отношение, T_1 и T_2 — времена продольной и поперечной релаксации соответственно, i , j и k — орты осей координат. Если взаимодействия между магнитными моментами частиц в условиях неподвижной решетки (спин-спи-

новые взаимодействия) много сильнее их взаимодействий с колебаниями решетки (спин-решеточных взаимодействий), то время продольной релаксации T_1 может быть отождествлено с временем спин-решеточной релаксации τ , а время поперечной релаксации T_2 может быть названо временем спин-спиновой релаксации. Если спин-решеточные взаимодействия сильнее спин-спиновых, то как продольное, так и поперечное время релаксации определяются спин-решеточными взаимодействиями, и поэтому $T_1 = T_2 = \tau$.

Решение уравнения (1.24) в условиях стационарного режима приводит к следующим выражениям для действительной и мнимой частей парамагнитной восприимчивости:

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \nu_0 T_2 \frac{\pi^2 T_2 (\nu_0 - \nu)}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_r^2 T_1 T_2}, \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \nu_0 T_2 \frac{2\pi}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_0 - \nu)^2 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_r^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

В большинстве случаев наблюдение электронного парамагнитного резонанса производится в таких условиях, что фактор насыщения мал ($\frac{1}{4} \gamma^2 H_r^2 T_1 T_2 \ll 1$) и им можно пренебречь.

Следует иметь в виду, что в формулах (1.25) учитывается влияние лишь поляризованной по кругу в направлении ларморовой прецессии составляющей переменного магнитного поля. Поэтому величины χ' и χ'' зависят от знака статического магнитного поля и, следовательно, от знака ν_0 . Из (1.25) вытекает также, что $\chi'' = 0$, если $\nu_0 = 0$. Это, конечно, неверно, ибо поглощение имеется и в отсутствие статического магнитного поля. Данный недостаток был устранен Гарстенсом [33], который получил для линейно поляризованной волны следующие формулы:

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \left[\frac{1 + 4\pi^2 \nu_0 (\nu - \nu_0) T_2^2}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 T_2^2} + \frac{1 - 4\pi^2 \nu_0 (\nu + \nu_0) T_2^2}{1 + 4\pi^2 (\nu + \nu_0)^2 T_2^2} \right], \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \nu T_2 \left[\frac{4\pi^2}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 T_2^2} + \frac{4\pi^2}{1 + 4\pi^2 (\nu + \nu_0)^2 T_2^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Заметим, что эти выражения совпадают с известными дисперсионными формулами Ван Флека и Вейскопфа [34].

Шапошников [35] развил термодинамический метод изучения релаксационных явлений. Рассматривая парамагнитный резонанс [36], он пришел к формулам Ван Флека и Вейскопфа в результате решения дифференциальных уравнений для намагниченности парамагнетика, получающихся средствами термодина-

мики, если допустить существование спин-системы, слабо взаимодействующей с колебаниями решетки. Скороцкий и Курбатов [87], следуя методу Шапошникова, дали общую термодинамическую теорию релаксационных и резонансных явлений в двух-спиновых системах. Такого рода системы часто встречаются среди парамагнетиков, ибо многие вещества содержат магнитные частицы двух сортов.

Вангснес и Блох [38] развили статистическую квантовую теорию динамических явлений в парамагнетиках, исходя из уравнения движения соответствующего статистического оператора. Выяснилось, что феноменологическое уравнение Блоха (1.24) справедливо, если нет спин-спиновых взаимодействий и если парамагнетизм является чисто спиновым (нет расщеплений энергетических спиновых уровней электрическими полями). Таким образом, феноменологическое уравнение Блоха (как и различные его модификации) применимо в весьма ограниченной области. Однако оно используется довольно широко, ибо дает качественное объяснение различных сторон явления парамагнитного резонанса: 1) из уравнения вытекает, что форма резонансной линии определяется временем $T_2 = \tau'$ и не зависит от $T_1 = \tau$, если спин-спиновые взаимодействия сильнее спин-решеточных, и наоборот, форма линии определяется временем $T_2 = T_1 = \tau$ и не зависит от спин-спиновых взаимодействий, если они слабее спин-решеточных; 2) уравнение позволяет учесть зависимость формы линии от интенсивности переменного магнитного поля, могущего вызвать эффект «насыщения»; 3) уравнение позволяет количественно рассмотреть различные переходные процессы в радиотехнических устройствах, содержащих парамагнетики.

Подробный анализ уравнений Блоха дан в монографии Абрагама [39].

§ 1.7. История открытия парамагнитного резонанса

Парамагнитный резонанс был открыт Е. К. Завойским [23] в 1944 г. в Казани; первые его эксперименты относились к резонансному поглощению в солях ионов группы железа. Открытию Завойского предшествовали некоторые теоретические предположения о природе ожидаемого эффекта. После известных опытов Штерна и Герлаха по пространственному квантованию Эйнштейн и Эренфест [24] высказали ряд соображений о квантовых переходах между магнитными подуровнями атомов под влиянием равновесного излучения. Опираясь на эти соображения, Дорфман в 1923 г. высказал мысль о возможности резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнетиками, назвав это явление фотомангнитным эффектом [25].

В 1932 г. появилась выполненная по предложению Паули фундаментальная работа И. Валлера [26], содержащая квантовую теорию парамагнитной релаксации в твердых телах. Эта работа послужила основанием для дальнейшего развития теории динамических явлений в парамагнетиках, в частности парамагнитного резонанса.

С середины 30-х годов Гортер и его сотрудники [8] начали систематическое изучение поглощения и дисперсии радиочастотных электромагнитных волн парамагнетиками на частотах 10^6 — $3 \cdot 10^7$ *гц* в присутствии статических магнитных полей. Однако попытки Гортера обнаружить парамагнитный резонанс оказались бесплодными [27] вследствие несовершенства методики и применения недостаточно высоких частот.

Завойский [23] разработал новые высокочувствительные методы изучения парамагнитного резонанса: вместо учета количества тепла, выделяемого парамагнетиком, как это делал Гортер, он стал измерять ослабление энергии высокочастотного поля в результате поглощения. Для получения вполне разрешенных линий парамагнитного резонансного поглощения он расширил диапазон применяемых частот до $3 \cdot 10^9$ *гц*. Ему не только удалось открыть явление парамагнитного резонанса, но и изучить ряд его закономерностей, а также значительно расширить область исследования парамагнитной релаксации.

Первая теоретическая интерпретация опытов Завойского была предложена Я. И. Френкелем [28].

Естественным продолжением изучения парамагнитного резонанса, обусловленного магнитными моментами электронов, явилось открытие аналогичного эффекта на атомных ядрах, сделанное Парселлом [29] и Блохом с сотрудниками [30] через два года после опубликования работы Завойского. Наконец, в 1950 г. парамагнитный резонанс, обусловленный переходами между квадрупольными энергетическими уровнями ядер в кристаллах в отсутствие внешнего магнитного поля, был открыт Демельтом и Крюгером [31].

В послевоенные годы в связи с большим прогрессом микроволновой техники, с одной стороны, и с обнаружившимися весьма ценными приложениями метода парамагнитного резонанса к решению некоторых вопросов физики твердого тела, физики атомного ядра, химии и, наконец, техники — с другой, появилось огромное количество работ, основанных на этом методе.

ГЛАВА II

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

§ 2.1. Микроволновые спектрометры

Современная методика измерения парамагнитного резонанса основывается на определении изменений какого-либо параметра колебательной системы, содержащей парамагнетик, происходящих вследствие парамагнитного поглощения, дисперсии восприимчивости или вращения плоскости поляризации в изучаемом веществе.

Методы такого типа впервые были разработаны Завойским как для частотного диапазона 10^7 — 10^8 гц [1], так и для более высоких частот порядка 10^9 гц [2], приближающихся к микроволновому диапазону.

Производившиеся до открытия парамагнитного резонанса опыты Гортера и его школы [3] по изучению парамагнитных потерь нерезонансного характера на частотах до 10^7 гц ставились с помощью калориметрического измерения выделяемой в парамагнетике теплоты. Последняя определялась по скорости нагревания образца вследствие потерь, происходящих в нем. Такой способ в силу его малой чувствительности и трудности отделения парамагнитного поглощения от других видов потерь (диэлектрические потери, потери на электропроводность) не мог быть использован для изучения парамагнитного резонанса. Методика же измерения динамической восприимчивости χ' , применявшаяся Гортером, хотя и относилась к категории косвенных электрических методов, но была пригодна лишь для очень низких частот. Таким образом, именно Завойским были заложены основы современных методов магнитной радиоспектроскопии.

Техника измерений, естественно, различна для микроволнового диапазона частот ($\nu \approx 10^{10}$ гц), с одной стороны, и для радиочастотного диапазона ($\nu \approx 10^8$ — 10^9 гц) — с другой. Это дает основание некоторым авторам делать различие между радиочастотной и микроволновой магнитной спектроскопией. Такое разделение представляется, однако, мало обоснованным

поскольку природа изучаемых явлений в обоих случаях одна и та же.

Остановимся сначала на методах, применяемых в микроволновом диапазоне. Каждый микроволновый магнитный спектрометр состоит из следующих основных частей: 1) генератора микроволновых колебаний со стабилизированной частотой и питанием и с контролем частоты и мощности; 2) поглощающей ячейки, выполненной в виде резонансной полости цилиндрического или прямоугольного сечения; 3) детектирующего устройства; 4) усилительного и регистрирующего устройства и 5) источника постоянного магнитного поля. В большинстве случаев к указанным частям добавляется 6) устройство для модуляции постоянного магнитного поля (см., например, рис. 2.2).

Резонансная полость с образцом исследуемого вещества помещается между полюсами электромагнита таким образом, чтобы действующие на вещество статическое и микроволновое магнитные поля были взаимно перпендикулярны. Для образца выбирается такое место в полости, где микроволновое магнитное поле максимально, а электрическое — для ослабления немагнитных потерь — минимально. В процессе измерений частота микроволнового генератора, возбуждающего электромагнитные колебания в полости, поддерживается постоянной, изменяется же напряженность статического магнитного поля. Выбор такой формы опыта обуславливается тем, что изучение зависимости коэффициента парамагнитного поглощения от частоты микроволнового поля при $H_0 = \text{const}$ вносило бы дополнительные экспериментальные трудности, связанные с изменением мощности генератора при изменении частоты создаваемого им излучения.

Существует два основных типа микроволновых магнитных спектрометров. В первом из них парамагнитное резонансное поглощение изучается по изменению мощности, проходящей через резонансную полость с веществом (метод проходящей волны), а во втором — по изменению мощности, отраженной от полости с веществом (метод отраженной волны).

Метод проходящей волны впервые был экспериментально применен Кэммероу, Холидеем и Муром [4], которые показали, что коэффициент парамагнитного поглощения может быть определен путем измерения мощности на выходе объемного резонатора.

Второй метод позволяет судить о коэффициенте парамагнитного поглощения по коэффициенту отражения от резонансной полости, содержащей изучаемое вещество. Уитнер, Уэйднер, Хсианг и Вейсс [5] построили микроволновый магнитный спектрометр, работающий по принципу T-моста с использованием двойного тройника. По измеренной мощности P , возникающей

в результате разбалансирования моста за счет парамагнитных потерь, можно определить коэффициент отражения γ , который связан с динамической восприимчивостью парамагнетика:

$$P \sim \gamma^2 = \text{const} (\chi'^2 + \chi''^2). \quad (2.1)$$

В современных спектрометрах находят применение как метод проходящей, так и метод отраженной волны.

Прежде чем переходить к рассмотрению отдельных конкретных установок, отличающихся главным образом способами индикации проходящей или отраженной мощности, остановимся на некоторых факторах, определяющих чувствительность магнитного спектрометра. В силу (1.9) и (1.19) образец парамагнетика, помещенный в осциллирующее магнитное поле $H_r \cos 2\pi\nu t$, поглощает мощность $P = \pi\nu\chi''H_r^2$. Мощность же, поглощаемая самой резонансной полостью, может быть выражена через $P_0 = \frac{1}{Q_0} \nu \frac{H_r^2}{4} V$, где Q_0 есть добротность ненагруженной полости, а V — ее эффективный объем. Поэтому отношение мощности, поглощенной исследуемым образцом, к мощности, рассеиваемой самой полостью, равно

$$\frac{P}{P_0} = \frac{4\pi\chi''Q_0}{V}. \quad (2.2)$$

Отсюда видно, что максимальная чувствительность установки для измерения коэффициента парамагнитного поглощения χ'' будет достигнута при наибольшей добротности ненагруженной резонансной полости и при наименьшем объеме ее.

Для образца, содержащего парамагнитные частицы со спином $S = 1/2$, коэффициент поглощения будет $\chi'' \approx \chi_0\nu/\Delta\nu$, где χ_0 есть статическая магнитная восприимчивость образца, ν — частота осциллирующего магнитного поля и $\Delta\nu$ — ширина резонансной линии поглощения, выраженная в частотных единицах. При $S = 1/2$ и $g = 2$ статическая магнитная восприимчивость 1 моля вещества равна $\chi_0 = 0,38/T$. Если длина волны микроволнового генератора есть $\lambda \approx 3$ см, а ширина линии парамагнитного резонанса имеет порядок 1 э^1 , т. е. $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, то при комнатной температуре $\chi''_{\text{моль}} \approx 4$. Поэтому, для того чтобы добротность полости Q уменьшилась вдвое против ее значения Q_0 в отсутствие нагрузки, мы для $Q_0 \approx 5000$ должны поместить в полость $\sim 10^{-5}$ моля нашего парамагнетика, если положить, что эффективный объем $V \approx 2-3 \text{ см}^3$.

Для оценки предельной чувствительности спектрометра, согласно Блини и Стивенсу [6], мы можем рассмотреть эквивалентную схему, в которой резонансная полость представлена

¹⁾ Такова ширина линий, наблюдаемых обычно в свободных радикалах.

настроенным контуром с сопротивлением r (рис. 2.1). Микро-волновая радиация поступает в контур через взаимную индукцию M от генератора, имеющего мощность P_1 и внутреннее сопротивление R . Излучение детектируется приемником, также имеющим сопротивление R . Если генератор имеет угловую частоту ω

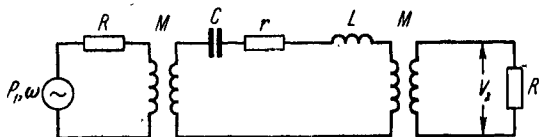


Рис. 2.1. Эквивалентная схема (к определению чувствительности микроволнового спектрометра).

и точно настроен на частоту резонансного контура, то напряжение на индикаторе равно

$$V_2 = \frac{(r'RP_1)^{1/2}}{r + r'}$$

где $r' = 2\omega^2 M^2 / R$.

Пусть благодаря парамагнитному поглощению величина r изменяется на δr ; тогда изменение в напряжении будет

$$\delta V_2 = \frac{r'(RP_1)^{1/2} \delta r}{(r + r')^2}$$

Так как r' зависит от связи с резонансным контуром, мы можем подстроить его, изменяя связь (т. е. величину M). Чувствительность будет наибольшей, когда напряжение δV_2 достигнет максимума, что будет иметь место при $r = r'$. Выразим δV_2 через мощность P_2 , поступающую в приемник. Мы

имеем $\delta V_2 = \frac{\delta r (RP_2)^{1/2}}{r + r'}$. Это выражение показывает, что доля изменения $\frac{\delta V_2}{(RP_2)^{1/2}}$ равна $\frac{\delta r}{r + r'}$. Хотя при возрастании связи P_2 растет, но зато значение Q падает при нагрузке. В макси-

муме изменение напряжения на индикаторе, обусловленное парамагнитным поглощением, будет равно

$$\delta V_2 = (RP_1)^{1/2} \frac{\delta r}{4r}$$

Если приемник имеет фактор шума N и ширину полосы пропускания df , то сигнал на выходе будет равен шуму на выходе при соблюдении условия $\delta V_2 = (NkTdfR)^{1/2}$.

С другой стороны, $\delta r/r$ представляет собой отношение мощности, поглощенной образцом, к мощности, рассеиваемой полостью, которое, как мы видели, равно $4\pi\chi''Q_0/V$; таким обра-

зом, для минимального значения χ'' , которое может быть отмечено установкой, имеет место условие

$$\chi''_{\min} = \frac{V}{\pi Q_0} \left(\frac{NkT df}{P_1} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Если положить, как раньше, что $Q_0 = 5000$ и $\lambda = 3$ см, то при $N = 10$, $df = 1$ гц, при мощности генератора 40 мвт и $V = 2 - 3$ см³ теоретическое минимальное значение χ''_{\min} будет $\sim 10^{-12}$ при комнатной температуре. При ширине линии поглощения $\sim 10^{-4}$ см⁻¹ это должно соответствовать возможности получения сигнала на уровне шума от $\sim 2,5 \cdot 10^{-13}$ моля парамагнитных частиц с $S = 1/2$ (при 300° K). Фактически достигаемая в установках чувствительность, как правило, гораздо ниже указанной величины и сильно зависит от многих факторов, в частности от применяемого в установке способа измерения сигнала.

По методам индикации микроволновых спектров парамагнитного резонанса существующие спектрометры можно разделить на несколько групп: 1) индикация на постоянном токе; 2) детектирование с последующим усилением на низкой частоте; 3) метод двойной модуляции и 4) супергетеродинный метод. В последнее время появились работы [7], в которых для исследования весьма узких линий электронного парамагнитного резонанса используется метод спинового эха, применявшийся ранее лишь для ядерного парамагнитного резонанса (см. ниже, § 2.3).

Первый метод наиболее прост для осуществления, но в силу его малой чувствительности он применялся лишь на первых этапах развития магнитной радиоспектроскопии, когда дело заключалось в исследовании относительно грубых эффектов, имеющих место в неразбавленных парамагнетиках с широкими и интенсивными линиями поглощения. В этом методе микроволновый сигнал, прошедший измерительную полость (или отраженный от нее), выпрямляется и через компенсационную схему подается на чувствительный гальванометр. Кривая парамагнитного поглощения строится «по точкам»: отклонения гальванометра, пропорциональные мощности, прошедшей через детектор, отмечаются для различных значений напряженности постоянного магнитного поля H_0 . Для каждого значения H_0 полость предварительно настраивается на частоту генератора.

При переходе к исследованию более узких и слабых линий поглощения, наблюдаемых в разведенных парамагнетиках, необходимы методы, дающие большую чувствительность и позволяющие получить осциллографическое изображение спектральной картины или запись ее на рекордере.

Удовлетворяющий этим требованиям метод заключается в использовании модуляции статического поля H_0 магнитным

полем звуковой частоты; такая модуляция впервые была применена Завойским [1] в 1944 г. при работе в радиочастотном диапазоне. Если амплитуда модулирующего поля H при заданной напряженности статического магнитного поля захватывает область парамагнитного резонанса, то должна иметь место соответствующая модуляция мощности, проходящей через полость (или отраженной от нее). Эта модуляция мощности может быть усилена и подана на осциллограф, горизонтальная развертка которого синхронизирована с полем модуляции. За один период модуляции резонансные значения поля H_0 будут проходиться дважды; поэтому охваченная амплитудой

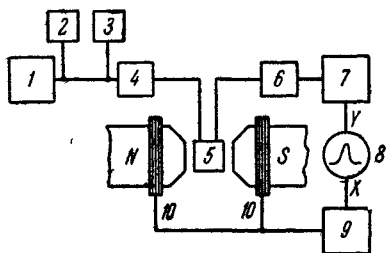


Рис. 2.2. Микроволновый спектрометр с низкочастотной модуляцией магнитного поля (метод проходящей волны).

1 — генератор микроволновых колебаний; 2 — контроль частоты, 3 — контроль мощности, 4 — аттенюатор, 5 — резонансная полость с веществом, 6 — кристаллический детектор, 7 — усилитель низкой частоты, 8 — осциллограф, 9 — фазовращатель 10 — катушки модуляции.

модуляции часть спектра (или — при достаточно большой амплитуде — весь спектр) будет изображена на экране осциллографа в виде удвоенной и симметричной относительно центра

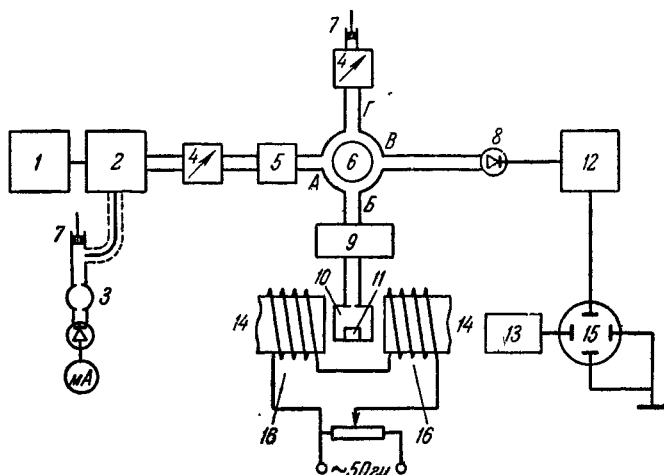


Рис. 2.3. Микроволновый спектрометр с низкочастотной модуляцией магнитного поля (метод отраженной волны) [8].

1 — источник стабилизированного напряжения, 2 — клистронный генератор, 3 — вольтмер, 4 — аттенюатор, 5 — фазовращатель, 6 — гибридное кольцо, 7 — поршень, 8 — кристаллический детектор, 9 — шлейф, 10 — резонатор, 11 — образец, 12 — усилитель низкой частоты, 13 — развертка, 14 — электромагнит, 15 — осциллограф, 16 — катушки модуляции.

картины, представляющей зависимость $\chi''(H_0)$. Такой способ изучения парамагнитного резонанса существенно удобен для

первоначального обследования парамагнитных спектров; изучение же деталей этих спектров удобнее производить, используя амплитуду модуляции, весьма малую сравнительно с шириной изучаемой линии. В этом случае при постепенном прохождении поля H_0 в области резонанса мы получим кривую зависимости производной $d\chi''/dH_0$ от H_0 ; она обычно записывается на рекордере.

Блок-схема микроволнового спектрометра с низкочастотной модуляцией магнитного поля и с резонансной полостью проходного типа изображена на рис. 2.2.

Установка с такой же модуляцией поля, но работающая по методу отраженной волны, описана Маненковым и Прохоровым [8]. Она изображена на рис. 2.3.

Основным фактором, ограничивающим чувствительность спектрометров этого типа, являются низкочастотные шумы кристаллического детектора. Чтобы избежать этих шумов и тем самым добиться большей чувствительности, Берингер и Кастл [9] построили спектрометр, в котором в качестве детектора был использован болометр. С помощью последнего возможно детектирование мощностей порядка милливольт без сколько-нибудь значительных низкочастотных шумов. В установке Берингера и Кастла применен метод проходящей волны. Генератор микроволновых колебаний стабилизирован по частоте; узкополосный фазочувствительный усилитель управляется частотой 30 гц, служащей для модуляции поля H_0 . Экспериментально оцененная чувствительность этого спектрометра не слишком сильно отличается от теоретически достижимой. Блок-схема спектрометра Берингера и Кастла приведена на рис. 2.4. Этот спектрометр был сконструирован для изучения весьма слабых линий парамагнитного резонанса, наблюдаемых в разреженных газах.

Другой способ повышения чувствительности радиоспектрометров был впервые использован для измерения парамагнитного резонанса Смоллером и Ясайтисом [10]. Он заключается в применении двойной модуляции магнитного поля. Построенный на этом принципе спектрометр Бакмейстера и Сквилла [11] обладает чувствительностью не меньшей, чем спектрометр с болометром. Принцип двойной модуляции заключается в следующем. Спектральная плотность шумов кристаллического детектора

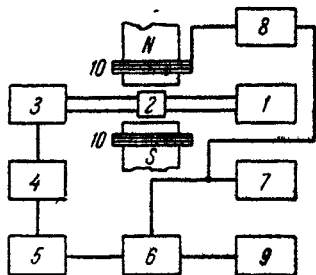


Рис 2.4 Микроволновый спектрометр с использованием болометра [9]

1 — микроволновый стабилизированный генератор, 2 — резонатор, 3 — болометр, 4 — мост постоянного тока, 5 — усилитель на 30 гц с большим коэффициентом усиления, 6 — синхронный усилитель, 7 — генератор на 30 гц, 8 — усилитель мощности на 30 гц, 9 — гальванометр с большой постоянной времени, 10 — катушки модуляции

обратно пропорциональна частоте (по крайней мере в интервале $1-24 \cdot 10^9$ гц). Поэтому, если кроме модуляции большой амплитуды на звуковой частоте ν_1 осуществить вторую модуляцию магнитного поля на частоте ν_2 , достаточно высокой, чтобы доля избыточных над тепловыми низкочастотных шумов в кристаллическом детекторе стала пренебрежимо малой, и если вести усиление на частоте ν_2 , то чувствительность (по сравнению с усилением на звуковой частоте) должна резко возрасти. Отметим, что амплитуда высокочастотной модуляции

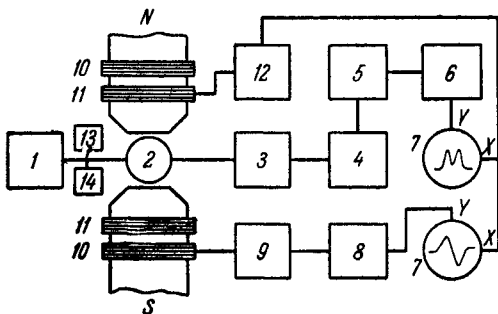


Рис. 2.5. Микроволновый спектрометр с двойной модуляцией поля [11].

1 — стабилизированный генератор, 2 — резонансная полость с веществом, 3 — детектор, 4 — усилитель частот $\nu_2 + \Delta\nu$, 5 — линейный детектор, 6 — усилитель ν_1 , 7 — осциллографы, 8 — фазочувствительный детектор, 9 — фазовращатель ν_2 , 10 — катушки модуляции ν_2 , 11 — катушки модуляции ν_1 , 12 — фазовращатель ν_1 , 13 — контроль частоты, 14 — контроль мощности.

не должна превосходить полуширины изучаемой спектральной линии [12].

В спектрометре Бакмейстера и Сквилла применена цилиндрическая полость, в которой возбуждается волна типа H_{111} ; источником микроволновой мощности служит генератор на $\lambda = 1,2$ см. Частота первой модуляции $\nu_1 = 60$ гц, частота второй модуляции $\nu_2 = 462,5$ кгц. Блок-схема этого спектрометра приведена на рис. 2.5. Микроволновая мощность от отражательного клистрона через проходную

резонансную полость подается на диодный кристаллический детектор. Перед полостью имеются устройства для регулирования и контроля поступающей микроволновой мощности и для измерения длины волны. Видеосигнал, получаемый на выходе кристаллического детектора, проходит через усилитель, настроенный на 462 кгц с коэффициентом усиления 10^6 и шириной полосы пропускания 8 кгц; усиление производится до уровня, когда сигнал может быть детектирован линейно. Выход детектора (обычного линейного или фазочувствительного) подается на осциллограф. В первом случае осциллограмма изображает модуль производной формы линии, а во втором — производную. Напряжение временной развертки на осциллограф подается через фазовращатель от источника мощности низкочастотной модуляции магнитного поля (катушек Гельмгольца). При использовании метода узкополосного усиления вместо наложения магнитного поля частоты ν_1 осуществляется медленное и линейное прохождение поля H_0 .

Наибольшую трудность составляет осуществление высокочастотной модуляции, ибо для этого нужно ввести радиочастотное магнитное поле внутрь резонансной полости. Для этой цели резонансная полость частично разрезается в плоскости, проходящей через ее ось. Если ширина щели мала сравнительно с длиной волны λ , то добротность полости изменяется мало. Для создания радиочастотного поля эффективен лишь ток модуляции, текущий по внутренней поверхности полости. Его удается сделать достаточно большим, чтобы обеспечить в месте расположения изучаемого вещества радиочастотное магнитное поле амплитуды до 50 э.

Экспериментальная оценка чувствительности спектрометра Бакмейстера и Сквилла при усилении на частоте 462 кГц с шириной полосы пропускания усилителя 8 кГц показала, что 10^{-11} моля свободного радикала с шириной линии 3,5 э при 290° К дает для модуля производной от формы линии отношение сигнал/шум = 2/1. Подсчет показывает, что при использовании усиления на очень узкой полосе (1 гц) предельная чувствительность должна быть порядка 10^{-13} моля свободного радикала при 290° К.

На принципе двойной модуляции основан также микроволновый магнитный спектрометр Семенова и Бубнова [13]. В нем применена высокочастотная модуляция при 975 кГц и низкочастотная модуляция при 50 гц. Глубина низкочастотной модуляции имеет порядок 300 э. Спектрометр снабжен системой автоматической подстройки частоты колебаний клистронного генератора по рабочему резонатору. На отражатель клистрона подается напряжение ~ 15 мв от генератора автоматической подстройки частоты (630 кГц). Это напряжение создает частотную модуляцию микроволновых колебаний, создаваемых клистроном. При расстройке частоты колебаний клистрона относительно резонатора возникает амплитудная модуляция микроволновых колебаний. Фаза этого «сигнала автоматической подстройки частоты» определяется знаком расстройки, а амплитуда пропорциональна величине расстройки. После детектирования микроволновых колебаний сигнал подстройки усиливается резонансным усилителем (630 кГц, усиление $\sim 10^5$) и подается на фазочувствительный детектор, откуда поступает на отражательный электрод клистрона. В итоге осуществляется подстройка частоты клистрона под резонансную частоту полости, содержащей исследуемое вещество.

Благодаря описанному устройству микроволновый спектрометр Семенова и Бубнова обладает весьма высокой стабильностью в работе. Поэтому он особенно удобен для исследования хода химических реакций. Чувствительность его при применении осциллографической регистрации сигналов соответствует

$\sim 4 \cdot 10^{-10}$ моля дифенилпикрилгидразила и $\sim 8 \cdot 10^{-12}$ моля того же вещества при использовании медленной записи на рекордере. Блок-схема спектрометра приведена на рис. 2.6.

Разрешающая способность радиоспектрометров с двойной модуляцией оказывается не всегда достаточной вследствие ограничений, накладываемых на нее действием высокочастотного модулирующего поля. Поэтому наилучшие в смысле разрешения приборы строятся по супергетеродинному методу.

Супергетеродинный метод измерения был впервые применен для изучения парамагнитного резонанса Ингландом и Шнейдером [14]. Он основан на использовании сбалансированного Т-моста (или гибридного кольца), на который подается мощность от измерительного клистрона с частотой f_1 и от вспомогательного клистрона с частотой f_2 . Разность частот $f_1 - f_2$ выбирается равной не-

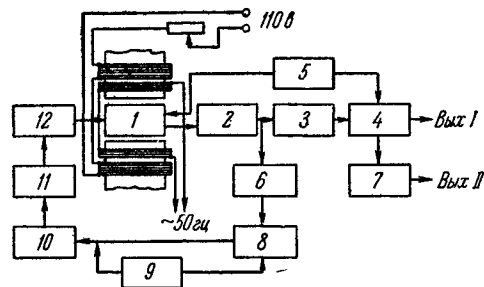


Рис. 2.6. Микроволновый спектрометр с двойной модуляцией и автоматической подстройкой частоты [13].

1 — резонатор с образцом, 2 — кристаллический детектор СВЧ, 3 — усилитель ($\nu=975$ кГц), 4 — синхронный детектор ($\nu=975$ кГц), 5 — ВЧ генератор ($\nu=975$ кГц), 6 — усилитель сигнала автоматической подстройки частоты АПЧ ($\nu=630$ кГц), 7 — усилитель постоянного тока, 8 — фазочувствительный детектор АПЧ, 9 — генератор АПЧ ($\nu=630$ кГц), 10 — клистрон-генератор ($\nu=3,2$ см), 11 — ферритовая развязка, 12 — переменный аттенуатор.

скольким десяткам мегагерц. По этой промежуточной частоте и ведется усиление сигнала, возникающего в результате разбалансировки моста при парамагнитном поглощении. Низкочастотные шумы кристаллического детектора, таким образом, делаются пренебрежимо малыми. Однако с ростом $f_1 - f_2$ увеличиваются шумы усилителя промежуточной частоты. При учете обоих факторов теоретический оптимум для частоты $f_1 - f_2$ лежит около 30 мГц [15].

Пример блок-схемы спектрометра с супергетеродинным детектированием [16] приведен на рис. 2.7.

В отсутствие парамагнитного поглощения сигнал в четвертом плече моста при точной настройке и сбалансировании должен отсутствовать. Поглощение, вызвав вследствие изменения коэффициента отражения разбалансировку, приводит к тому, что мощность от клистрона 1 начинает поступать в четвертое плечо и смешивается в кристаллическом смесителе с мощностью от вспомогательного клистрона, давая сигнал промежуточной частоты, который поступает на усилитель.

Следует иметь в виду, что мощность δP , отраженная в четвертое плечо, не равна поглощенной мощности ΔP , а составляет

лишь часть ее; согласно Горди [17],

$$\frac{\delta P}{\Delta P} = \frac{\Delta P}{P},$$

где P — полная мощность в резонансной полости.

В настоящее время в ряде стран (СССР, США, Япония, Англия и др.) выпускаются серийные спектрометры ЭПР различных типов; многие из них предназначены для исследования специальных объектов, например для свободных радикалов в растворах или же для разведенных монокристаллов. В последнем

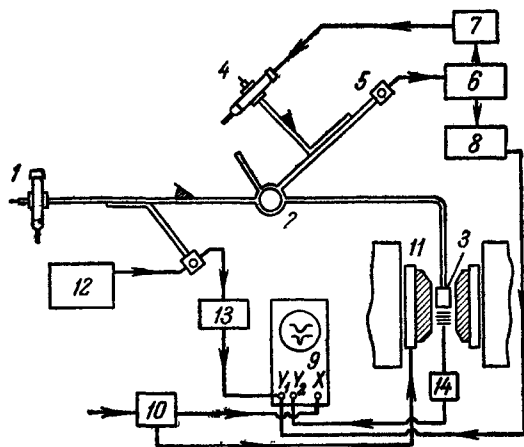


Рис. 2.7. Микроволновый спектрометр, работающий по супергетеродинному методу [16]. 1 — клайстрон, 2 — гибридное кольцо (или T-мост), 3 — резонансная полость, 4 — местный гетеродин, 5 — смеситель, 6 — усилитель промежуточной частоты, 7 — автоматическая подстройка частоты, 8 — видеоусилитель, 9 — осциллограф, 10 — фазовращатель, 11 — катушки модуляции, 12 — умножитель частоты, 13 — приемник, 14 — протонный флюксметр.

случае добавляются особые устройства для ориентации кристаллических осей образца относительно внешнего магнитного поля.

В СССР пока единственным серийным спектрометром ЭПР служит прибор марки РЭ-1301, являющийся вариантом установки Семенова и Бубнова; в свое время он сыграл очень важную роль в широком распространении метода ЭПР при изучении различных физических и в особенности химических проблем. В настоящее время для многих целей этот прибор устарел и ведется разработка ряда новых серийных радиоспектрометров, в частности основанных на супергетеродинном методе. Из зарубежных спектрометров ЭПР наиболее распространены приборы, выпускаемые американской фирмой «Вариан» и японской фирмой JEOL.

Наряду с 3-сантиметровым диапазоном длин волн применяются спектрометры 8-миллиметрового диапазона, а в отдельных

случаях и еще более коротковолновые. Конструированию таких сверхвысокочастотных приборов для универсального использования (в частности, при малых значениях g -факторов) препятствует трудность получения требуемых в таком случае весьма высоких напряженностей постоянного магнитного поля. Скажем, для $\lambda \approx 3,2$ мм при $g \approx 1$ сигнал ЭПР должен детектироваться в поле $\sim 66\,000$ гс. Но начавшееся уже использование сверхпроводящих материалов для изготовления источников магнитного поля дает надежды на возможность существенного

прогресса и в области конструирования спектрометров ЭПР на сверхвысоких частотах.

Рассмотренные вкратце различные виды микроволновых магнитных спектрометров позволяют изучать с большой точностью положение и с несколько меньшей — форму линий парамагнитного резонанса.

Точность определения положения линий в основном зависит от точности измерения напряженности постоянного магнитного

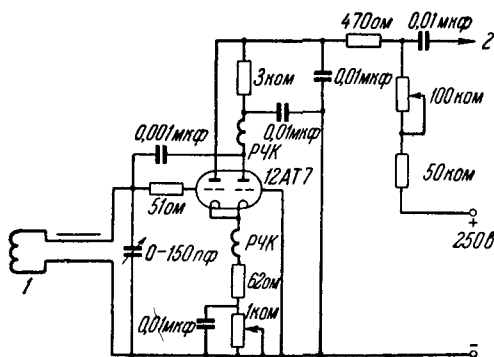


Рис. 2.8. Протонный флюксметр [18].

1 — катушка с образцом в магнитном поле, 2 — к усилителю и осциллографу, РЧК — радиочастотные катушки.

поля H_0 в резонансе, поскольку измерение резонансной частоты ν обычно может быть осуществлено без больших погрешностей.

Определение напряженности магнитного поля, как правило, сводится также к измерению некоторой частоты, а именно частоты протонного парамагнитного резонанса, наблюдаемого при данном магнитном поле. Флюксметры, построенные на принципе протонного резонанса, в настоящее время находят себе применение во всех случаях, когда требуется прецизионное измерение магнитного поля. Один из способов использования протонного резонанса для определения положения линий парамагнитного резонанса ясен из рис. 2.7. Частота протонного флюксметра плавно изменяется до тех пор, пока положения максимумов, наблюдаемых на экране двухлучевого осциллографа от электронного и протонного резонансов, не станут отвечать одной и той же абсциссе. Одна из возможных схем протонного флюксметра [18] приведена на рис. 2.8.

Понятно, что определение положения линии может быть сделано тем точнее, чем уже сама линия и чем выше частота, на которой производится измерение парамагнитного резонанса.

Для линий с $\Delta H \approx 1$ э и при частотах, отвечающих миллиметровому диапазону, точность определения эффективного g -фактора достигает сотых долей процента. В неразведенных же парамагнитных солях с широкими линиями эффективный g -фактор может быть определен лишь с точностью не выше десятых долей процента, а обычно даже с меньшей.

Изучение формы линий парамагнитного резонанса представляет собой более трудную задачу. Благодаря тому, что парамагнитному поглощению χ'' всегда сопутствует дисперсия магнитной восприимчивости χ' , наблюдаемая линия $\chi''(H_0)$, вообще говоря, должна быть в той или иной степени деформирована за счет примеси χ' . Нетрудно, однако, показать [8], что влиянием дисперсии на форму линии можно пренебречь, если соблюдены два условия: 1) собственная частота резонансной полости в условиях парамагнитного резонанса строго равна частоте генератора микроволновых колебаний и 2) взятое для измерений количество парамагнетика достаточно невелико, чтобы парамагнитные потери в образце были малы сравнительно с общими потерями в резонаторе.

Разработан и ряд специальных методов, позволяющих выделить чистый эффект $\chi''(H_0)$ или $\chi'(H_0)$ [19—21]. Они существенны в тех случаях, когда по тем или иным причинам не может быть выполнено условие 2).

Методика измерений парамагнитного вращения плоскости поляризации изложена в работе [22].

За недостатком места мы не останавливаемся на описании отдельных узлов и деталей аппаратуры, применяемых при конструировании микроволновых спектрометров. Эти описания можно найти в книгах Горди, Смита и Трамбаруло [23], Стрендберга [23], Инграма [16], а также в специальной радиотехнической литературе.

Мы ограничимся здесь лишь рассмотрением устройств, связанных с низкотемпературными и высокотемпературными измерениями парамагнитного резонанса.

Впервые широкие исследования спектров парамагнитного резонанса в области водородных и гелиевых температур были поставлены Блини и его сотрудниками в Оксфорде [6]. Они применяли для работы на $\lambda = 1,25$ см при температурах жидкого азота и жидкого водорода специального вида цилиндрическую резонансную полость с внутренним диаметром 12 мм и высотой от 6 до 11 мм с отверстиями входной и выходной связей, сделанными в верхней крышке резонатора для удобства помещения последнего в дьюар. Изучаемый кристалл закреплялся на маленькой платформе, закрывающей третье отверстие, расположенное в центре той же верхней крышки резонатора. Эта платформа укреплена на длинной тонкостенной трубке из серебра,

позволяющей поворачивать кристалл в избранной плоскости на любой угол относительно внешнего магнитного поля. Волноводы, проводящие микроволновую мощность в резонатор, выполнены из тонкостенного серебра¹⁾, имеют внутренний размер $2,5 \times 6$ мм и заполнены дистроном почти до верхнего неохлаждаемого конца, где они постепенно сужаются. Разрез такого резонатора представлен на рис. 2.9. Аналогичные устройства используются и для других длин волн.

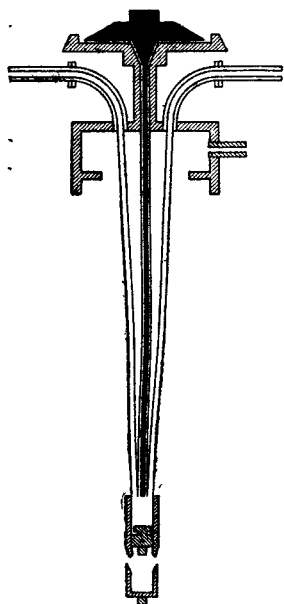


Рис. 2.9. Резонатор для измерений при низких температурах на длине волны 1,25 см [16].

Кроме указанного метода измерений при низких температурах, употребляются и другие, в частности очень большие удобства представляет использование прямоугольного резонатора, в котором возбуждается волна типа H_{012} , или цилиндрического (волна H_{011}). Распределение магнитных силовых линий микроволнового поля в таких резонаторах указано на рис. 2.10. В узкой стенке (или в торце цилиндра) резонатора прорезается отверстие, в которое вставляется сосуд из пенопласта с исследуемым веществом [13]. При соблюдении необходимых условий в смысле положения и размеров отверстия наличие его не слишком сильно сказывается на добротности резонатора

и следовательно, на чувствительности установки. Разумеется, необходимым условием для любых измерений с дьюаром или с сосудом из пенопласта, помещенным внутри резонатора, является высокая стабильность работы спектрометра, чтобы кипение охлаждающей жидкости не вызывало искажения наблюдаемого спектра. Подобная методика позволяет производить измерения как при пониженных, так и при повышенных температурах [25]. Исследования при повышенных температурах могут производиться также с помощью специального нагревательного устройства, описанного в работе [26]. В работе [7] предложен очень

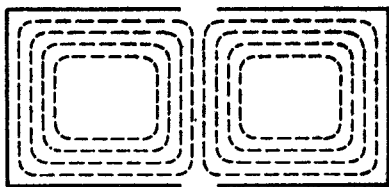


Рис. 2.10. Резонатор с отверстием для измерений при низких температурах.

¹⁾ В последнее время для этой цели чаще всего применяют сплавы с малой теплопроводностью (мельхиор, нержавеющей сталь и т. д.).

простой в обращении гелиевый криостат для измерения ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1301, позволяющий легко производить смену образцов. Схема криостата приведена на рис. 2.11.

Необходимо упомянуть, что в некоторых случаях (например, при исследовании времен релаксации методом насыщения линий парамагнитного резонанса) оказывается необходимым применять высокие амплитуды микроволнового магнитного поля.

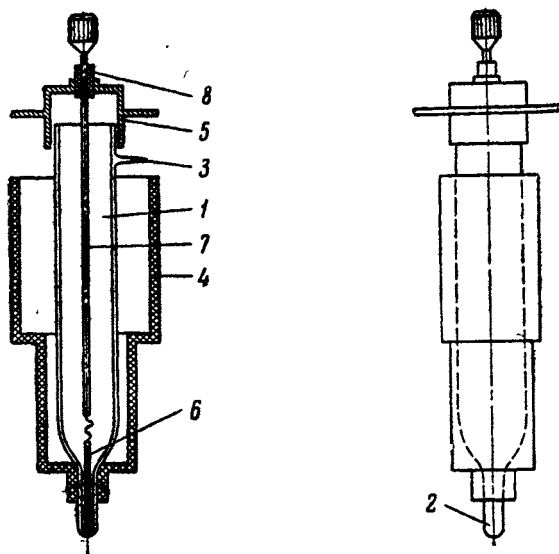


Рис. 2.11. Схема гелиевого криостата для радиоспектрометра РЭ-1301.

1—стеклянный гелиевый дьюар, 2—сосок, 3—отвод для вакуумной откачки, 4—пенопластовый азотный дьюар, 5—капка гелиевого дьюара, 6—тонкостенный капилляр с образцом, 7—плексигласовый стержень или капилляр из нержавеющей стали, плавно движущийся в пробке 2.

Для такого рода работ обычно используется импульсная техника [27, 28] (см. ниже, § 2.3).

§ 2.2. Методы измерений в радиочастотном диапазоне

В радиочастотном диапазоне в настоящее время применяется в основном два типа методов измерения $\chi''(H)$: один из них можно назвать методом реакции на генератор; другой основан на определении изменения добротности колебательного контура (или резонансной полости) вследствие парамагнитных потерь.

Как уже упоминалось, первые работы Гортера по нерезонансному парамагнитному поглощению, наблюдаемому на низких частотах, производились прямым калориметрическим

методом. Неудобство этого метода и неприменимость его для более высоких частот заставила Завойского перейти к косвенным электрическим способам учета парамагнитных потерь. Им был разработан метод реакции на генератор [1, 2], широко используемый и в настоящее время при изучении как электронного, так и ядерного парамагнитного резонанса [29, 30].

При работе в радиочастотном диапазоне исследуемое вещество помещается обычно не в резонансную полость, а в катушку

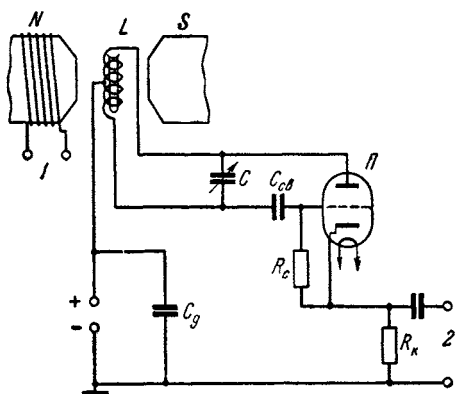


Рис. 2.12. Блок-схема радиоспектрометра, работающего по методу реакции на генератор [1]. 1 — модуляционная обмотка электромагнита, 2 — к усилителю низкой частоты.

самоиндукции, составляющую часть контура электронного автогенератора или индуктивно связанную с ним. Методика радиочастотных измерений Завойского основана на том, что изменение ваттной нагрузки ΔW на генератор, создающий электромагнитные колебания, вызывает при соблюдении известных условий пропорциональное этому изменению изменение сеточного ΔI_g или анодного ΔI_a тока генератора. Пропорциональность между ΔW и ΔI_g или ΔI_a должна иметь место, если мощность, рассеиваемая

веществом за счет парамагнитного поглощения, мала сравнительно с общими потерями в контуре.

Работа на магнитных спектрометрах радиочастотного диапазона становится гораздо удобнее, и чувствительность их сильно повышается при использовании модуляции постоянного магнитного поля полем низкой частоты. Эта модуляция, о которой уже говорилось в предыдущем параграфе, была впервые применена Завойским именно для радиочастотного диапазона.

Простейшая принципиальная схема установки, работающей по методу Завойского, приведена на рис. 2.12.

Для измерения абсолютных значений парамагнитного поглощения в радиочастотном диапазоне очень простой метод был использован в работе [31]. Он заключается в определении изменения добротности катушки индуктивности колебательного контура с помощью несколько видоизмененного Q-метра. Эти изменения добротности пропорциональны величине χ'' :

$$\Delta Q = -4\pi\eta\chi''Q^2,$$

где η — коэффициент заполнения катушки. Аналогичные установки были предложены ранее для измерений ядерного магнитного резонанса [30].

Радиоспектрометры, в которых поглощающей ячейкой служит катушка индуктивности колебательного контура, имеют преимущество в смысле удобства помещения исследуемого вещества в высокочастотное поле и легкой возможности осуществлять измерения при низких или повышенных температурах. Однако низкая добротность катушек делает такие установки не всегда достаточно чувствительными. Поэтому в некоторых

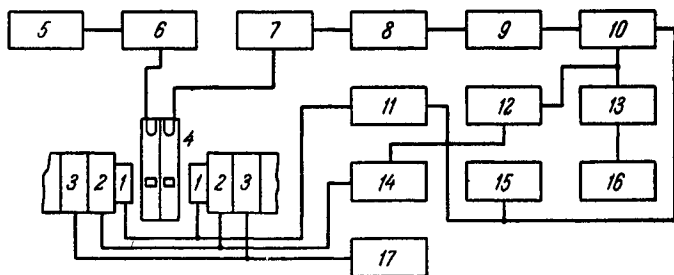


Рис. 2.13. Блок-схема радиоспектрометра, работающего по методу измерения добротности, с фазочувствительным детектором [32].

1 — катушки модуляции для получения синусоидального магнитного поля, 2 — катушки модуляции для получения медленно изменяющегося магнитного поля, 3 — катушки для получения постоянного магнитного поля, 4 — резонатор высокой добротности ($Q = 1000 - 1500$), 5 — генератор высокой частоты, 6, 7 — согласующие трансформаторы, 8 — ламповый детектор, 9 — узкополосный усилитель, 10 — синхронный детектор, 11 — усилитель для питания катушек, 12 — осциллограф с усилителем постоянного тока, 13 — усилитель для самописца, 14 — генератор пилообразного тока, 15 — генератор опорного синусоидального напряжения, 16 — самописец, 17 — источник питания катушек 3.

случаях, когда требуется особенно высокая чувствительность, катушку индуктивности радиоспектрометра заменяют резонатором с высокой добротностью. Такого рода радиоспектрометр был сконструирован Фехером и Кипом [32] для измерений парамагнитного резонанса в металлах. Блок-схема этого спектрометра представлена на рис. 2.13. В этой установке улучшение отношения сигнал/шум достигалось также и вследствие применения синхронного детектора.

В заключение остановимся вкратце на источниках постоянного магнитного поля, используемых при изучении электронного парамагнитного резонанса. В опытах, проводимых в микроволновом диапазоне, где резонансные значения H_0 обычно имеют величину от 3000 э и выше, единственным подходящим источником для создания этих полей являются электромагниты. Поскольку в большинстве случаев ширина линий парамагнитного резонанса составляет десятки, а иногда и сотни эрстед, особенно жестких требований к однородности магнитного поля не

предъявляется. В отдельных случаях, однако, могут наблюдаться и очень узкие линии, порядка десятых долей эрстеда. Для таких измерений используются электромагниты типа, применяемого в ядерном магнитном резонансе с соответствующей стабилизацией [29].

При измерениях электронного парамагнитного резонанса на радиочастотах для создания постоянного магнитного поля могут быть использованы наряду с электромагнитами катушки Гельмгольца, поскольку в этом случае требуемая напряженность поля невелика. Определение положения линий парамагнитного резонанса в радиочастотном диапазоне производится или с помощью измерения резонансной напряженности поля H_0 протонным флюксметром, или с помощью стандартного вещества, например дифенилпикрилгидразида, для которого значение g -фактора известно с достаточной точностью.

§ 2.3. Импульсные методы

В заключение кратко остановимся на применении импульсной техники при изучении некоторых вопросов электронного парамагнитного резонанса, например при измерении времен парамагнитной релаксации. В последние годы большое внимание уделяется для этой цели методу электронного спинового эха.

Явление спинового эха, предсказанное Блохом, экспериментально было впервые обнаружено Ханом [33] на системе ядерных магнитных моментов. Сущность явления спинового эха и его применения к проблемам ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса изложена в ряде обзоров и монографий [34]. Мы остановимся, естественно, лишь на приложениях спинового эха к вопросам ЭПР.

Если на образец, содержащий парамагнитные центры, дающие неоднородно-уширенную линию ЭПР¹⁾, в резонаторе радиоспектрометра действует не непрерывная свч-мощность, а пара импульсов длительности t_1 и t_2 с временем τ задержки второго импульса относительно первого, то для образования эха (при настройке на так называемые «90°» и «180°» импульсы) необходимо выполнение условий

$$\gamma H_1 t_1 = \frac{\pi}{2}, \quad \gamma H_1 t_2 = \pi, \quad t_1, t_2, \tau < T_1, T_2, \quad H_1 > \Delta H. \quad (2.4)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение для данного парамагнетика, T_1 — время спин-решеточной и T_2 — спин-спиновой релаксации в изучаемом веществе, ΔH — ширина линии ЭПР, H_1 —

¹⁾ Неоднородное уширение линий может создаваться как вследствие наличия градиента внешнего постоянного поля в объеме образца, так и вследствие присущих самому образцу свойств.

амплитуда обоих импульсов, поддерживаемая постоянной, условия (2.4) реализуются подбором величин t_1 , t_2 и τ .

Последовательность протекающих в системе процессов видна из рис. 2.14.

В начальном состоянии равновесия намагниченность так называемых «спиновых пакетов», образующих неоднородно уширенную линию ЭПР, лежит вдоль оси z (направление поля H); первый импульс поворачивает эту намагниченность на 90° в направлении оси y ; после выключения импульса намагниченности

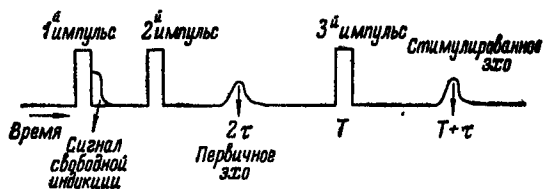


Рис. 2.14. Схема временных эффектов в спиновом эхе.

каждого «пакета» прецессируют с различными скоростями вокруг оси z и результирующая намагниченность постепенно распадается до нуля. Этот распад и приводит к появлению сигнала свободной индукции вслед за задним фронтом первого импульса. Второй импульс поворачивает векторы намагниченностей спиновых пакетов (на 180°) около оси x и в результате опять-таки постепенного вторичного появления совершающей прецессию результирующей намагниченности в резонатор излучается сигнал спинового эха, максимум которого соответствует времени 2τ . Если подать третий импульс в момент времени T , то появляется так называемая стимулированная индукция с максимумом в момент $T + \tau$.

Форма и число сигналов эха определяются не только числом, длительностью и частотой импульсов, но зависят и от природы изучаемого образца. Любой процесс, нарушающий фазовые соотношения между прецессирующими магнитными моментами «спиновых пакетов», ослабляет амплитуду спинового эха. Важнейшими факторами такого рода являются: а) спин-спиновая и спин-решеточная релаксация; б) диффузионные явления, в частности, явление спиновой диффузии в образце. Благодаря этому и возможны определения параметров парамагнитной релаксации и диффузионных процессов методом спинового эха.

Трудность изучения электронной парамагнитной релаксации рассматриваемым методом в первую очередь определяется малостью соответствующих времен T_1 и T_2 . Первые определения этих величин в электронных парамагнетиках с помощью спинового эха были сделаны в работах [35] в аммиачных растворах

металлического натрия и в кремнии с присадками фосфора или лития. Для опытов был приспособлен стандартный супергетеродинный спектрометр, поскольку времена релаксации в указанных системах для электронных парамагнетиков весьма длинны.

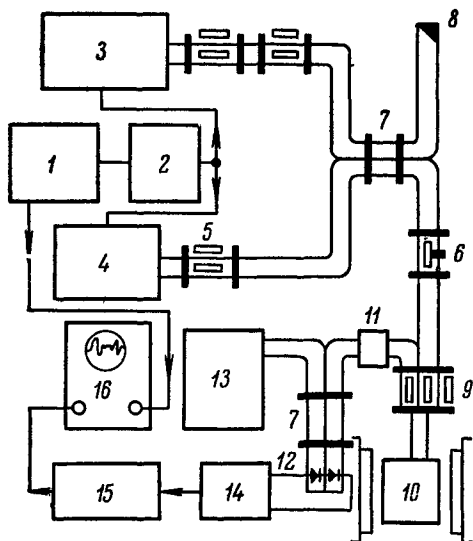


Рис. 2.15. Блок-схема релаксометра спинового эха. 1 — генератор задающих импульсов, 2 — модулятор, 3 — магнетрон 90°-ных импульсов, 4 — магнетрон 180°-ных импульсов, 5 — ферритовый вентиль, 6 — аттенюатор, 7 — щелевой мост, 8 — поглотитель, 9 — ферритовый циркулятор, 10 — рабочий резонатор, 11 — усилитель высокой частоты, 12 — балансный смеситель, 13 — гетеродин с автоматической подстройкой частоты, 14 — усилитель промежуточной частоты, 15 — второй детектор, 16 — осциллограф.

Релаксометр работает в диапазоне трех сантиметров. В приемнике его используется усилитель высокой частоты (на рисунке обозначен 11) из трех последовательных каскадов на ЛБВ. В первом каскаде стоит лампа с низким уровнем шумов. Каскады на ЛБВ ограничивают зондирующие импульсы настолько, что усилитель низкой частоты 14 уже не перегружается. К выходу УВЧ подсоединен СВЧ смеситель балансного типа (для уменьшения влияния импульсных наводок). Усилитель низкой частоты имеет ширину полосы пропускания 30 Мгц при несущей частоте 100 Мгц. Клистрон гетеродина 13 имеет автоматическую подстройку частоты по эталонному резонатору. Сигнал спинового эха с выхода второго детектора подается на осциллограф 16. Амплитуда сигнала определяется визуально (или фотографически) по экрану осциллографа.

Релаксометр позволяет производить измерения по двух- и трехимпульсной методике. Генератор задающих импульсов 1

Специальный импульсный ЭПР-спектрометр 3-сантиметрового диапазона был описан Коуэном и Капланом [36]. Он обладает высокой временной разрешающей способностью, позволяющей наблюдать резонансные сигналы длительностью не более 10^{-8} сек.

В качестве примера релаксометра, основанного на принципе спинового эха, мы приводим блок-схему установки, разработанной Семеновым и Хмелинским по предложению Воеводского [37] для изучения процессов парамагнитной релаксации в свободных радикалах (рис. 2.15).

Релаксометр работает в диапазоне трех сантиметров. В приемнике его используется усилитель высокой частоты (на рисунке обозначен 11) из трех последовательных каскадов на ЛБВ. В первом каскаде стоит лампа с низким уровнем шумов. Каскады на ЛБВ ограничивают зондирующие импульсы настолько, что усилитель низкой частоты 14 уже не перегружается. К выходу УВЧ подсоединен СВЧ смеситель балансного типа (для уменьшения влияния импульсных наводок). Усилитель низкой частоты имеет ширину полосы пропускания 30 Мгц при несущей частоте 100 Мгц. Клистрон гетеродина 13 имеет автоматическую подстройку частоты по эталонному резонатору. Сигнал спинового эха с выхода второго детектора подается на осциллограф 16. Амплитуда сигнала определяется визуально (или фотографически) по экрану осциллографа.

Релаксометр позволяет производить измерения по двух- и трехимпульсной методике. Генератор задающих импульсов 1

обеспечивает создание двух или трех зондирующих импульсов с интервалами в пределах $0-10^{-4}$ сек.

Схема состоит из собственно генератора, задающего частоту повторения от 500 до 5000 гц, и двух фантастронных схем задержки. После усиления в модуляторе импульсы подаются на магнетроны 3 и 4. Длительность генерируемых магнетронами импульсов СВЧ одинакова и может устанавливаться в пределах $10-100$ нсек (на уровне 0,5 от амплитуды). Импульсы 180 и 90° отличаются только по мощности. Импульсы от магнетронов суммируются при помощи щелевого моста 7 и через циркулятор 9 поступают в резонатор 10, в котором находится изучаемый образец.

Резонатор — прямоугольный (отражательный или проходной) с колебаниями типа TM_{012} и добротностью $200-1000$. В резонаторе предусмотрена регулировка резонансной частоты, добротности и связи с волноводом.

Мощность, поступающая в резонатор, может достигать $2-3$ квт в импульсе, что достаточно для создания 180° -ного импульса длительностью 10^{-8} сек при добротности 150.

Диапазон измеряемых времен $10^{-7}-10^{-3}$ сек. Точность измерения 10% . Пороговая чувствительность соответствует 10^{15} парамагнитных центров. Объем образца до 1 см³.

Кроме исследования времен релаксации, метод спинового эха нашел себе и ряд других интересных применений в ЭПР-спектроскопии. В частности, с его помощью можно изучать так называемую «спектральную диффузию», обуславливающую перераспределение энергии возбуждения, первоначально полученной лишь некоторыми «спиновыми пакетами», по всей линии ЭПР за время, меньше времени спин-решеточной релаксации. Причины спектральной диффузии различны, и мы здесь на них не останавливаемся. Экспериментально она изучалась в работах [38].

Далее, спиновое эхо позволяет изучать даже очень малые сравнительно с шириной ΔH сдвиги линий ЭПР во внешнем постоянном электрическом поле (такие сдвиги, линейные по напряженности поля, возможны, если парамагнитный ион в кристалле находится в центре симметрии). Эксперименты по изучению сдвигов методом спинового эха изложены в работах [39].

Наконец, электронное спиновое эхо нашло себе применение и для изучения сверхтонких взаимодействий электронов с магнитными ядрами [40].

Наряду с электронным спиновым эхом все более заметную роль в решении ряда вопросов парамагнитного резонанса, в частности в изучении релаксационных явлений и природы сверхтонких взаимодействий, начинают играть различные методы двойного резонанса. Мы не будем останавливаться на методиках

измерений, используемых для изучения всех видов двойного резонанса, ибо это вышло бы за рамки настоящей книги. Укажем лишь на метод динамической поляризации ядер, известный под названием эффекта Оверхаузера, поскольку он находит себе применение к изучению парамагнитной релаксации в растворах свободных радикалов и даже электролитов.

Если имеется вещество, содержащее частицы, обладающие как электронным, так и ядерным магнитными моментами, то во

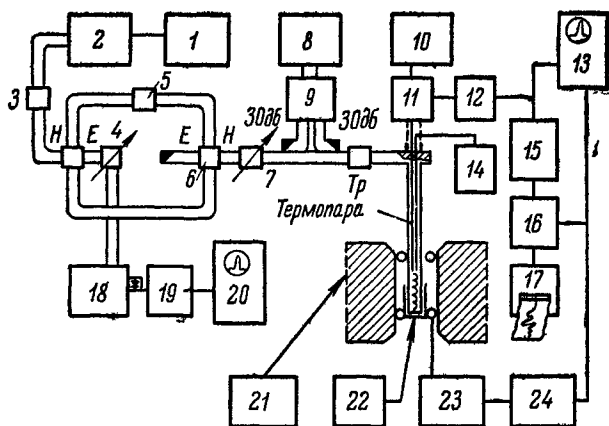


Рис. 2.16. Блок-схема прибора для изучения эффекта Оверхаузера в жидких растворах свободных радикалов и слабых электролитов.

1 — источник стабилизированного питания, 2 — магнетрон, 3 — ферритовый вентиль, 4 — аттенюатор, 5 — фазовращатель, 6 — согласованная нагрузка, 7 — аттенюатор, 8 — измеритель мощности МЗ-2А, 9 — волноводный переключатель, 10 — частотомер ЧЗ-4, 11 — генератор ЯМР, 12 — калиброванный аттенюатор, 13 — осциллограф, 14 — контроль температуры образца, 15 — узкополосный усилитель 473 гц, 16 — синхронный детектор, 17 — самописец, 18 — волномер, 19 — усилитель низкой частоты, 20 — осциллограф, 21 — стабилизатор тока питания магнита, 22 — установка термостатирования образца, 23 — звуковой генератор, 24 — фазовращатель.

многих случаях оказывается, что насыщение электронного парамагнитного резонанса может привести к заметной поляризации ядер. Теория этого эффекта была построена Оверхаузером [41] для металлов, но Абрагам [42] показал, что эффект может иметь место и в неметаллах, в частности в растворах свободных радикалов. В растворах парамагнитных ионов он впервые был наблюден на ионе Mn^{2+} в слабых магнитных полях 5—20 э [40].

Ниже приводится краткое описание установки, предназначенной для наблюдения динамической поляризации ядер в растворах как свободных радикалов, так и слабых электролитов [43].

Насыщение линий ЭПР производится на частоте 9360 Мгц. Поляризованный сигнал ядерного магнитного резонанса наблюдается на частотах вблизи 14,25 Мгц (для парамагнетиков

с $g \approx 2$). Установка состоит из следующих основных элементов: а) СВЧ-системы для насыщения линий ЭПР; б) устройства для термостатирования образца; в) аппаратуры для измерения интенсивности сигнала ЯМР; г) электромагнита, создающего однородное стабильное поле. Блок-схема установки приведена на рис. 2.16.

Короткие времена электронной релаксации в растворах парамагнитных ионов требуют для насыщения электронных переходов значительной амплитуды СВЧ полей (H_1). Это требование удовлетворяется применением мощного источника СВЧ энергии и использованием для связи с образцом спиральной замедляющей системы, дающей большую напряженность H_1 на единицу СВЧ мощности источника сравнительно с резонансной полостью. Это позволяет повысить отношение H_1^2/P , которое в максимуме стоячей волны достигает приблизительно $5 \text{ э}^2/\text{вт}$.

Стабилизация температуры образца осуществляется путем помещения его в ванну, заполненную CCl_4 , которая для компенсации нагрева, вызванного облучением, охлаждается парами жидкого азота. Катушкой индуктивности контура генератора ЯМР служит спираль замедляющей системы с внутренним объемом $1,2 \text{ мм}^3$. Генератор ЯМР представляет собой широкополосный усилитель с ограничителем и петлей обратной связи. Синхронное детектирование производится на частоте 475 кгц . Постоянное магнитное поле создается электромагнитом.

ГЛАВА III

СПЕКТРЫ ЭПР ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 3.1. Введение

Среди различных классов парамагнетиков наиболее изученными являются ионные кристаллы. Парамагнитные свойства присущи ионным кристаллам, содержащим элементы переходных групп, ибо только атомы этих элементов сохраняют в процессе кристаллообразования недостроенные электронные оболочки.

При построении теории энергетических спектров ионных парамагнитных кристаллов прежде всего необходимо учесть взаимодействие электронов друг с другом и с ядром внутри каждого иона, затем электростатические, магнитные и обменные взаимодействия между различными ионами и, наконец, действие внешнего магнитного поля. Магнитные и обменные силы создают узкие квазинепрерывные энергетические полосы, ибо силы эти в несlišком магнитно-концентрированных веществах малы, а число возможных ориентаций моментов магнитных частиц кристалла по отношению друг к другу огромно. В результате магнитные и обменные взаимодействия, как правило, не влияют на вид спектра парамагнитного резонанса¹⁾, а вызывают лишь расширение отдельных линий. Поэтому на этих взаимодействиях мы остановимся в главе IV, посвященной форме линий поглощения.

Взаимодействие между свободными ионами мы будем приближенно учитывать, считая, что каждый ион находится в некотором электростатическом поле, создаваемом всеми окружающими частицами. Это поле будем коротко называть кристаллическим.

Идея о кристаллическом поле, выдвинутая Бекерелем [1], благодаря трудам Бете [2], Крамерса [3], Ван Флека [4] и других превратилась в хорошо разработанную теорию, позволившую

¹⁾ На некоторых исключениях мы остановимся ниже (см. § 3.16).

объяснить разнообразные физические и химические свойства соединений элементов переходных групп. Теория кристаллического поля подробно изложена в прекрасных монографиях Бальхаузена [5], Гриффитса [6] и Ватанабе [208]. Мы лишь коротко остановимся на этой теории, имея в виду ее применения к расчетам спектров ЭПР и релаксационных процессов в парамагнитных ионных кристаллах.

Действие кристаллического поля всегда слабее кулоновского взаимодействия между электронами внутри атома. Поэтому мы можем пользоваться методом самосогласованного поля и говорить о конфигурации электронов, образующих незаполненную оболочку парамагнитного иона. Различным переходным группам соответствуют следующие электронные конфигурации ионов: группа железа (от Ti до Cu) $3d^n$, группа палладия (от Zr до Ag) $4d^n$, редкие земли (от Ce до Yb) $4f^n$, группа платины (от Hf до Au) $5d^n$, актиниды (от U и далее) $6d5f^n$.

Метод самосогласованного поля не учитывает полностью электростатическое взаимодействие между электронами. Поэтому для расчетов, проводимых обычно методом возмущений, необходимо знать, в каком соотношении находятся между собой неучтенная часть электростатического отталкивания между электронами, магнитные связи между их спиновыми и орбитальными моментами и силы кристаллического поля. Различают три случая. Кристаллическое поле называют слабым, если оно не в состоянии нарушить связь между орбитальными и спиновыми моментами всей незаполненной электронной оболочки. Поле считают средним, если его действие сильнее спин-орбитальной связи электронов, но намного слабее взаимодействия между отдельными электронами. Наконец, поле называют сильным, если его действие значительнее связи между электронами недостроенной оболочки. Первые два случая реализуются в соединениях редкоземельных элементов и элементов группы железа соответственно. Случай сильного поля в чистом виде не встречается, ибо если кристаллическое поле становится значительнее взаимодействия между отдельными электронами, то вместо ионной связи всегда заметную роль начинает играть ковалентная связь парамагнитного атома с его ближайшим окружением.

Характер расщепления энергетических уровней парамагнитных ионов кристаллическим полем в сильной степени зависит от симметрии этого поля.

Рассмотрим простой пример. Возьмем ион с одним d -электроном на внешней оболочке. Из пяти волновых функций этого электрона

$$f_m = R(r) Y_2^m(\theta, \varphi), \quad m = 2, 1, 0, -1, -2, \quad (3.1)$$

образуем следующие действительные ортонормированные комбинации:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(f_2 - f_{-2}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_{-1}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_{-1}), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(f_2 + f_{-2}), \quad f_0. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Если ввести декартовы координаты d -электрона, то угловые части функций (3.2) примут вид

$$xy, \quad yz, \quad zx, \quad (3.3a)$$

$$x^2 - y^2, \quad 3z^2 - r^2. \quad (3.3b)$$

Пусть на парамагнитный ион действует кристаллическое поле, обладающее кубической симметрией. Легко видеть, что преобразования кубической симметрии переводят функции (3.3a) друг в друга; то же относится к функциям (3.3b). Последнее становится более ясным, если иметь в виду, что (3.3b) представляют собой линейные комбинации следующих линейно зависящих функций:

$$x^2 - y^2, \quad y^2 - z^2, \quad z^2 - x^2.$$

Из наших рассуждений вытекает, что в поле кубической симметрии пятикратно вырожденный уровень d -электрона расщепляется на два подуровня: один трехкратно вырожденный с функциями (3.3a), другой двукратно вырожденный с функциями (3.3b). Подобного рода задачи легко решаются теоретико-групповыми методами. В классической работе Бете [2] задача о расщеплении атомного уровня энергии в кристаллических полях разнообразной симметрии решена для различных значений квантового числа момента вращения J . Полученные в [2] и [7] результаты подытожены в табл. 3.1 и 3.2, которые относятся к случаям целого и полуцелого квантового числа J соответственно. В третьем и следующих столбцах таблиц показано, сколько подуровней энергии возникает в поле соответствующей симметрии; при этом числа в скобках означают степень вырождения этих подуровней. В литературе используются две системы обозначений состояний, возникающих под действием кристаллического поля. Бете обозначает эти состояния через Γ_4 . Согласно Малликену [8], одномерные представления (и соответствующие им состояния) с характером $+1$ при вращении вокруг главной оси симметрии обозначаются через A ; одномерные представления с характером -1 — через B . Для дву-, трех- и четырехмерных представлений используются буквы E , T и G соответственно. Чтобы различить представления одинаковой размерности, применяется нижний численный индекс. Кроме того,

ТАБЛИЦА 3.1

J	Степень вырождения уровня свободного атома	Расщепление в поле				
		икосаэдрической симметрии *)	кубической симметрии	тригональной симметрии	тетрагональной симметрии	ромбической симметрии
0	1	1 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	Полное расщепление
1	3	1 (3)	1 (3)	2=1 (1)+1 (2)	2=1 (1)+1 (2)	
2	5	1 (5)	2=1 (2)+1 (3)	3=1 (1)+2 (2)	4=3 (1)+1 (2)	
3	7	2=1 (3)+1 (4)	3=1 (1)+2 (3)	5=3 (1)+2 (2)	5=3 (1)+2 (2)	
4	9	2=1 (4)+1 (5)	4=1 (1)+1 (2)+2 (3)	6=3 (1)+3 (2)	7=5 (1)+2 (2)	
5	11	3=2 (3)+1 (5)	4=1 (2)+3 (3)	7=3 (1)+4 (2)	8=5 (1)+3 (2)	
6	13	4=1 (1)+1 (3)+1 (4)+1 (5)	6=2 (1)+1 (2)+3 (3)	9=5 (1)+4 (2)	10=7 (1)+3 (2)	
7	15	4=2 (3)+1 (4)+1 (5)	6=1 (1)+1 (2)+4 (3)	10=5 (1)+5 (2)	11=7 (1)+4 (2)	
8	17	4=1 (3)+1 (4)+2 (5)	7=1 (1)+2 (2)+4 (3)	11=5 (1)+6 (2)	13=9 (1)+4 (2)	

*) Об икосаэдрической симметрии в ионных кристаллах см. стр. 106.

ТАБЛИЦА 3.2

J	Степень вырождения уровня свободного атома	Расщепление в поле		
		икосаэдрической симметрии	кубической симметрии	более низкой симметрии
1/2	2	1 = 1 (2)	1 (2)	1 (2)
3/2	4	1 = 1 (4)	1 (4)	2 (2)
5/2	6	1 = 1 (6)	2 = 1 (2) + 1 (4)	3 (2)
7/2	8	2 = 1 (2) + 1 (6)	3 = 2 (2) + 1 (4)	4 (2)
9/2	10	2 = 1 (4) + 1 (6)	3 = 1 (2) + 2 (4)	5 (2)
11/2	12	3 = 1 (2) + 1 (4) + 1 (6)	4 = 2 (2) + 2 (4)	6 (2)
13/2	14	4 = 2 (2) + 1 (4) + 1 (6)	5 = 3 (2) + 2 (4)	7 (2)
15/2	16	3 = 1 (4) + 2 (6)	5 = 2 (2) + 3 (4)	8 (2)

как обычно, индексы g и u используются для обозначения четных и нечетных представлений. Так в рассмотренном примере состояние, описываемое функциями (3.3а), образующими базис трехмерного неприводимого представления группы кубической симметрии, обозначается через Γ_5 или T_2 , а состояние (3.3б) — через Γ_3 или E .

Из табл. 3.2 мы видим, что в случае полуцелого спина энергетические подуровни остаются всегда по крайней мере двукратно вырожденными. Этот факт является следствием общей

теоремы Крамерса [3], имеющей фундаментальное значение для теории парамагнетизма. Теорема гласит: электрические силы не в состоянии полностью снять вырождение энергетического уровня системы, содержащей нечетное число электронов. Отсюда вытекает, что парамагнитный резонанс, как правило, может быть наблюден на парамагнитных ионах, содержащих нечетное число электронов, ибо магнитное поле, снимая вырождение основного энергетического уровня, может вызвать расщепления, лежащие в радиочастотной области. Необходимо лишь, чтобы переходы между магнитными подуровнями не были запрещены. Если число электронов четно, то уже в отсутствие магнитного поля все уровни могут оказаться простыми и так далеко отстоящими друг от друга, что никакие практически достижимые магнитные поля не смогут сблизить их настолько, чтобы стало возможно резонансное поглощение радиочастотного излучения.

Детальные расчеты влияния кристаллического поля на статическую восприимчивость парамагнитных солей впервые были проведены Пенни и Шлапом для ряда солей редких земель [9] и элементов группы железа [10]. Аналогичные расчеты выполнялись затем и другими авторами [11], но только после накопления экспериментального материала по парамагнитному резонансу в ионных кристаллах стало возможно последовательное построение теории энергетических спектров парамагнитных ионов.

§ 3.2. Матричные элементы кристаллического поля

Для расчета методом возмущений действия кристаллического поля на энергетические уровни парамагнитных ионов необходимо сначала вычислить матричные элементы энергии $\mathcal{H}_{кр}$ электронов недостроенной оболочки в электрическом поле кристалла. Энергию $\mathcal{H}_{кр}$ можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{кр} = \sum_i -eV(x_i, y_i, z_i), \quad (3.4)$$

где V — потенциал кристаллического поля, x_i, y_i, z_i — координаты i -го электрона незаполненной оболочки. Допуская, что электронные оболочки парамагнитного атома и окружающих его частиц не перекрывают друг друга и что, следовательно, потенциал V удовлетворяет уравнению Лапласа, мы можем разложить его в ряд по шаровым функциям:

$$V = \sum_{n,m} A_n^m r^n Y_n^m(\vartheta, \varphi). \quad (3.5)$$

Это выражение можно намного упростить, сохранив в нем лишь несколько членов ряда. В ионных кристаллах могут быть недостроены только d - и f -оболочки парамагнитных атомов. При

вычислении матрицы возмущения $\mathcal{H}_{\text{кр}}$ при помощи волновых функций d -электронов шаровые функции, у которых $n > 4$, дадут равные нулю матричные элементы [12]. Это легко понять, если принять во внимание, что разложение в ряд произведения двух волновых функций d -электрона по шаровым функциям будет содержать гармоники не выше четвертого порядка. Точно так же в случае f электронов могут быть опущены члены ряда (3.5) с $n > 6$. Следует также отбросить члены ряда с нечетным n . Матричный элемент

$$\langle Y_l^i(\theta, \varphi) | Y_n^m(\theta, \varphi) | Y_l^k(\theta, \varphi) \rangle = 0,$$

если n нечетно, ибо при преобразовании инверсии шаровая функция $Y_n^m(\theta, \varphi)$ приобретает множитель $(-1)^n$. Следует, однако, иметь в виду, что если у кристаллического поля нет центра инверсии, то нечетные члены ряда (3.5) могут стать существенными, ибо благодаря им к основной электронной конфигурации примешиваются электронные конфигурации возбужденных состояний. Несущественную аддитивную константу, которая может быть положена равной нулю, дает член с $n = 0$. Наконец, из вещественности V вытекает, что $A_n^m = (A_n^{-m})^*$. Дальнейшие упрощения выражения (3.5) могут быть получены, если учесть симметрию кристаллического поля. Заметим, что поверхностная шаровая функция $Y_n^m(\theta, \varphi)$ обладает аксиальной симметрией, если $m = 0$, симметрией тетрагональной, если $m = \pm 4$, симметрией тригональной, если $m = \pm 3$, симметрией гексагональной, если $m = \pm 6$, и, наконец, ромбической симметрией, если $m = \pm 2$. Отсюда вытекает, что если мы обозначим $A_n^0 r^n Y_n^0(\theta, \varphi)$ через U_n^0 и $[A_n^m Y_n^m(\theta, \varphi) + A_n^{-m} Y_n^{-m}(\theta, \varphi)]$ через $U_n^{|m|}$, то потенциалы полей различных симметрий будут иметь вид:

$$V_{\text{тетр}} = U_2^0 + U_4^0 + U_4^4 + U_6^0 + U_6^4, \quad (3.6a)$$

$$V_{\text{триг}} = U_2^0 + U_4^0 + U_4^3 + U_6^0 + U_6^3 + U_6^6, \quad (3.6б)$$

$$V_{\text{гекс}} = U_2^0 + U_4^0 + U_6^0 + U_6^6, \quad (3.6в)$$

$$V_{\text{ромб}} = U_2^0 + U_2^2 + U_4^0 + U_4^2 + U_4^4 + U_6^0 + U_6^2 + U_6^4 + U_6^6, \quad (3.6г)$$

$$V_{\text{трикл}} = \sum_{m=0}^2 U_2^m + \sum_{m=0}^4 U_4^m + \sum_{m=0}^6 U_6^m. \quad (3.6д)$$

Для поля кубической симметрии, если полярная ось (ось Z) совпадает с осью симметрии четвертого порядка, потенциал принимает вид

$$V_{\text{куб}} = \pm A_4^0 r^4 \left\{ Y_4^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_4^4(\theta, \varphi) + Y_4^{-4}(\theta, \varphi)] \right\} + \\ + A_6^0 r^6 \left\{ Y_6^0(\theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}} [Y_6^4(\theta, \varphi) + Y_6^{-4}(\theta, \varphi)] \right\}. \quad (3.7a)$$

Если же полярная ось параллельна объемной диагонали куба и является поэтому осью симметрии третьего порядка, то

$$V_{\text{куб}} = D_4 r^4 \left\{ Y_4^0(\theta, \varphi) \pm \sqrt{\frac{10}{7}} [Y_4^3(\theta, \varphi) + Y_4^{-3}(\theta, \varphi)] \right\} + \\ + D_6 r^6 \left\{ \pm Y_6^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{3}} [Y_6^3(\theta, \varphi) + Y_6^{-3}(\theta, \varphi)] + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{77}{3}} [Y_6^6(\theta, \varphi) + Y_6^{-6}(\theta, \varphi)] \right\}. \quad (3.76)$$

Верхние знаки относятся к октаэдрическому окружению, нижние — к тетраэдрическому окружению и к случаю, когда координационное число равно 8. Тетрагональное поле представляет собой сумму аксиального поля и поля кубического, задаваемого выражением типа (3.6а); точно так же тригональное поле можно разложить на сумму аксиального поля и поля кубического, задаваемого выражением (3.6б).

Для дальнейших расчетов удобно перейти к декартовым координатам. Если через V_n^m обозначить следующие однородные полиномы степени n координат x, y, z :

$$V_0^0 = 3z^2 - r^2, \quad V_2^1 = xz, \quad V_2^2 = x^2 - y^2, \\ V_4^0 = 35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4, \quad V_4^1 = (7z^2 - 3r^2)xz, \\ V_4^2 = (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2), \quad V_4^3 = (x^2 - 3y^2)xz, \\ V_4^4 = x^4 - 6x^2y^2 + y^4, \quad V_6^0 = 231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6, \\ V_6^1 = 33xz^5 - 30xz^3r^2 + 5r^4xz, \\ V_6^2 = 16z^4(x^2 - y^2) - 16(x^4 - y^4)z^2 + x^6 + x^4y^2 - y^4x^2 - y^6, \\ V_6^3 = (11z^2 - 3r^2)(x^2 - 3y^2)xz, \quad V_6^4 = (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4), \\ V_6^5 = x^5z - 10x^3y^2z + 5xy^4z, \quad V_6^6 = x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6, \quad (3.8)$$

то мы будем иметь $U_n^m = B_n^m V_n^m$, где

$$B_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} |A_2^0|, \quad B_2^1 = \sqrt{\frac{15}{2\pi}} |A_2^1|, \quad B_2^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} |A_2^2|, \\ B_4^0 = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} |A_4^0|, \quad B_4^1 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} |A_4^1|, \quad B_4^2 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} |A_4^2|, \\ B_4^3 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{\pi}} |A_4^3|, \quad B_4^4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} |A_4^4|, \quad B_6^0 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} |A_6^0|, \\ B_6^1 = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{13 \cdot 21}{2\pi}} |A_6^1|, \quad B_6^2 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13 \cdot 105}{\pi}} |A_6^2|, \\ B_6^3 = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13 \cdot 105}{\pi}} |A_6^3|, \quad B_6^4 = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{13 \cdot 14}{\pi}} |A_6^4|, \\ B_6^5 = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{13 \cdot 77}{\pi}} |A_6^5|, \quad B_6^6 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13 \cdot 21 \cdot 11}{\pi}} |A_6^6|. \quad (3.9)$$

Потенциал кубического поля (3.7а) в декартовых координатах имеет вид

$$V_{\text{куб}} = C_4 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) + \\ + C_6 [2(x^6 + y^6 + z^6) - 15(x^4 y^2 + y^4 x^2 + \\ + z^4 x^2 + x^4 z^2 + z^4 y^2 + y^4 z^2) + 180x^2 y^2 z^2], \quad (3.10)$$

где $C_4 = \frac{15}{4\sqrt{\pi}} A_4^0 = 20B_4^0$, $C_6 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{13}{\pi}} A_6^0 = 8B_6^0$.

Теперь, когда получены аналитические выражения для потенциала кристаллического поля, остановимся на некоторых общих положениях, касающихся вычисления матричных элементов возмущения. Пусть ψ_M ($M = J, J-1, J-2, \dots, -J$) — волновые функции основного состояния свободного атома в предположении, что учтены только такие взаимодействия электронов, которые намного больше $\mathcal{H}_{\text{кр}}$. Через J и M обозначены квантовые числа сохраняющихся при этом величин момента вращения и его проекции на ось Z соответственно. Легко показать, что матричные элементы

$$\langle JM | \sum V_n^m | JM' \rangle \equiv \int \psi_M^* \sum V_n^m \psi_{M'} d\tau$$

равны нулю, если $M \neq m + M'$. Знак \sum в соответствии с (3.4) означает суммирование по всем электронам незаполненной оболочки.

Для нахождения отличных от нуля матричных элементов, связывающих состояния с одним и тем же J , обычно пользуются методом эквивалентных операторов [13, 14]. Совокупность функций Y_n^m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$) образует базис неприводимого представления группы вращения размерности $2n + 1$. Каждой из функций электронных координат $\sum V_n^m$ можно сопоставить эквивалентный оператор, т. е. аналогичную функцию операторов проекций момента вращения $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, обладающую теми же трансформационными свойствами. Так, например, функциям $\sum (x^2 - y^2)$ и $\sum (3z^2 - r^2)$ соответствуют операторы $\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2$ и $3\hat{J}_z^2 - J(J+1)$. Заметим, что нахождение эквивалентных операторов осложняется тем, что, в отличие от x, y, z , операторы J_x, J_y, J_z не коммутативны. Поэтому при нахождении оператора, эквивалентного выражению $x^k y^l z^m$, приходится брать среднее арифметическое из $\frac{(k+1+m)!}{k! l! m!}$ возможных перестановок операторов $\hat{J}_x \dots \hat{J}_x \hat{J}_y \dots \hat{J}_y \hat{J}_z \dots \hat{J}_z$. Например, функций $\sum xy$ соответствует оператор $\frac{1}{2}(\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x)$.

ТАБЛИЦА 3.3

$$\begin{aligned}
\hat{V}_2^0 &= \overline{\alpha r^2} [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)]; \\
\hat{V}_2^1 &= \frac{\overline{\alpha r^2}}{2} [\hat{J}_x \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_x] = \frac{\overline{\alpha r^2}}{4} \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \hat{J}_z \}; \\
\hat{V}_2^2 &= \frac{\overline{\alpha r^2}}{2} [\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2]; \\
\hat{V}_4^0 &= \overline{\beta r^4} [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]; \\
\hat{V}_4^1 &= \frac{\beta}{4} \overline{r^4} \{ [7\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - \hat{J}_z] (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + \\
&\quad + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) [7\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - \hat{J}_z] \}; \\
\hat{V}_4^2 &= \frac{\beta}{4} \overline{r^4} \{ [7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5] (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) [7\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5] \}; \\
\hat{V}_4^3 &= \frac{\beta}{4} \overline{r^4} \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \hat{J}_z \}; \\
\hat{V}_4^4 &= \frac{\beta}{2} \overline{r^4} (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4); \\
\hat{V}_6^0 &= \overline{\gamma r^6} \{ 231\hat{J}_z^6 - 315J(J+1)\hat{J}_z^4 + 735\hat{J}_z^4 + 105J^2(J+1)^2\hat{J}_z^2 - \\
&\quad - 525J(J+1)\hat{J}_z^2 + 294\hat{J}_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \}; \\
\hat{V}_6^1 &= \frac{\gamma}{4} \overline{r^6} \{ [33\hat{J}_z^5 - 30J(J+1)\hat{J}_z^3 + 15\hat{J}_z^3 + 5J^2(J+1)^2\hat{J}_z - \\
&\quad - 10J(J+1)\hat{J}_z + 12\hat{J}_z] (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) + (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) [33\hat{J}_z^5 - 30J(J+1)\hat{J}_z^3 + 15\hat{J}_z^3 + \\
&\quad + 5J^2(J+1)^2\hat{J}_z - 10J(J+1)\hat{J}_z + 12\hat{J}_z] \}; \\
\hat{V}_6^2 &= \frac{\gamma}{4} \overline{r^6} \{ [33\hat{J}_z^4 - 18J(J+1)\hat{J}_z^2 - 123\hat{J}_z^2 + J^2(J+1)^2 + \\
&\quad + 10J(J+1) + 102] (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) [33\hat{J}_z^4 - 18J(J+1)\hat{J}_z^2 - \\
&\quad - 123\hat{J}_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] \}; \\
\hat{V}_6^3 &= \frac{\gamma}{4} \overline{r^6} \{ [11\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - 59\hat{J}_z] (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) + \\
&\quad + (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) [11\hat{J}_z^3 - 3J(J+1)\hat{J}_z - 59\hat{J}_z] \}; \\
\hat{V}_6^4 &= \frac{\gamma}{4} \overline{r^6} \{ [11\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 38] (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + \\
&\quad + (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) [11\hat{J}_z^2 - J(J+1) - 38] \}; \\
\hat{V}_6^5 &= \frac{\gamma}{4} \overline{r^6} \{ \hat{J}_z (\hat{J}_+^5 + \hat{J}_-^5) + (\hat{J}_+^5 + \hat{J}_-^5) \hat{J}_z \}; \\
\hat{V}_6^6 &= \frac{\gamma}{2} \overline{r^6} \{ \hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6 \}, \\
\text{где } \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y.
\end{aligned}$$

Матричные элементы функций $\sum V_n^m$ и соответствующих эквивалентных операторов совпадают с точностью до некоторого общего множителя, одинакового для всех функций с равными n .

Таким образом, громоздкие прямые расчеты матричных элементов потенциала кристаллического поля могут быть заменены простыми вычислениями матричных элементов полиномов второй, четвертой и шестой степени $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$. Прямые расчеты все же необходимы для определения общих множителей α, β, γ , но для этого достаточно провести вычисления одного лишь матричного элемента $\sum V_n^m$ для каждой электронной конфигурации и для одной лишь потенциальной функции с заданным n .

В табл. 3.3 приведены линейно независимые эквивалентные операторы полиномов V_n^m второй, четвертой и шестой степени. При этом знак суммы в выражениях $\sum V_n^m$ нами всюду опущен, а через r обозначено расстояние электрона от ядра.

Вопрос о расчете матричных элементов, связывающих состояния с различными J , требует особого рассмотрения, ибо в этом случае метод эквивалентных операторов значительно усложняется. Результаты некоторых расчетов приведены в § 3.10.

При вычислении матричных элементов функций V_n^m полезно иметь в виду, что

$$\begin{aligned} \langle J+k, J_z-m | V_n^m | J, J_z \rangle &= \\ &= (-1)^{m+k} \langle J+k, m-J_z | V_n^m | J, -J_z \rangle. \end{aligned} \quad (3.11)$$

§ 3.3. Соединения элементов группы железа

Из исследований статической магнитной восприимчивости хорошо известно [15], что действие кристаллического поля в этих веществах обычно сильнее спин-орбитальной связи, но слабее сил, определяющих основной терм иона. Поэтому гамильтониан для парамагнитного иона группы железа целесообразно записать в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{SS} + \hat{\mathcal{H}}_Z. \quad (3.12)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}^0$ — основная часть гамильтониана, включающая все взаимодействия в свободном атоме, не зависящие от спиновых переменных. Остальные члены гамильтониана могут рассматриваться как возмущение:

$$\hat{\mathcal{H}}_{LS} = \lambda \hat{L} \hat{S}$$

— оператор спин-орбитального взаимодействия;

$$\hat{\mathcal{H}}_{SS} = -\rho \left[(\hat{L}\hat{S})^2 + \frac{1}{2}(\hat{L}\hat{S}) - \frac{1}{3}L(L+1)S(S+1) \right]$$

— оператор спин-спинового взаимодействия [16];

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \beta(\hat{L} + 2\hat{S})H_0$$

— энергия электронов во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия).

Константа спин-спинового взаимодействия приближенно может быть оценена по формуле [16]

$$\rho = -\frac{11}{112(2L-1)} \left\{ \left(\frac{5}{S} - 4 \right) + \frac{1}{6} \left(31 - \frac{50}{S} \right) \right\} \beta^2 \frac{1}{r^3}.$$

Расщепления, вызываемые возмущающими силами, имеют порядок

$$\mathcal{H}_{кр} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \mathcal{H}_{LS} \approx 10^2 \text{ см}^{-1}, \quad \mathcal{H}_{SS} \approx 1 \text{ см}^{-1}, \quad \mathcal{H}_Z \approx 1 \text{ см}^{-1}.$$

Если учесть только основной гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}^0$, то полный орбитальный момент L и спиновый момент S , очевидно, будут сохраняющимися величинами. Мы будем считать, что задача о возможных собственных состояниях $\hat{\mathcal{H}}^0$ решена методом самосогласованного поля. В расчетах методом возмущений мы будем исходить из основного состояния $\hat{\mathcal{H}}^0$, характеризующегося определенной электронной конфигурацией и определенными значениями L и S . Высшие приближения, учитывающие влияние возбужденных термов $\hat{\mathcal{H}}^0$, в большинстве случаев оказываются ненужными. В табл. 3.4 приведены конфигурации и термы основных состояний различных ионов элементов группы железа.

Расчет действия возмущений можно разбить на несколько ступеней. Сравнение величин возмущающих сил показывает, что сначала можно провести расчеты расщепления $2L+1$ -кратного орбитального уровня под влиянием кристаллического поля $\mathcal{H}_{кр}$, оставляя пока без внимания остальные взаимодействия.

Поскольку мы имеем дело с d -электронами, выражения (3.6) и (3.7) для потенциалов кристаллического поля можно упростить, опустив члены U_n^m , $n=6$. Матричные элементы потенциальных функций V_n^m могут быть вычислены при помощи эквивалентных операторов табл. 3.3. Остается определить коэффициенты α и β . Для этого достаточно вычислить один матричный элемент какой-нибудь потенциальной функции V_n^m с $n=2$ и один с $n=4$. Мы выберем функции V_2^0 и V_4^0 , потому что они имеют только диагональные матричные элементы. Для

ТАБЛИЦА 3.4

Ион	Конфигурация	Основной терм	$\lambda, \text{см}^{-1}$	α	β	Ион	Конфигурация	Основной терм	$\lambda, \text{см}^{-1}$	α	β
Ti ³⁺	d ¹	² D	154	$-\frac{2}{21}$	$\frac{2}{63}$	Mn ²⁺	d ⁵	⁶ S	—	—	—
V ³⁺	d ²	³ F	104	$-\frac{2}{105}$	$-\frac{2}{315}$	Fe ³⁺	d ⁵	⁶ S	—	—	—
V ²⁺	d ³	⁴ F	55	$\frac{2}{105}$	$\frac{2}{315}$	Fe ²⁺	d ⁶	⁵ D	-100	$-\frac{2}{21}$	$\frac{2}{63}$
Cr ³⁺	d ³	⁴ F	87	$\frac{2}{105}$	$\frac{2}{315}$	Co ²⁺	d ⁷	⁴ F	-180	$-\frac{2}{105}$	$\frac{2}{315}$
Cr ²⁺	d ⁴	⁵ D	57	$\frac{2}{21}$	$-\frac{2}{63}$	Ni ²⁺	d ⁸	³ F	-335	$\frac{2}{105}$	$\frac{2}{315}$
Mn ³⁺	d ⁴	⁵ D	85	$\frac{2}{21}$	$-\frac{2}{63}$	Cu ²⁺	d ⁹	² D	-852	$\frac{2}{21}$	$\frac{2}{63}$

дальнейшего необходимо выразить какую-либо из волновых функций основного терма парамагнитного атома через одноэлектронные d -функции. Это проще всего сделать, если взять состояние с максимальными значениями проекций спинового и орбитального моментов $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \dots \right\}$, которое, очевидно, будет характеризоваться симметричной спиновой функцией и антисимметричной линейной комбинацией одноэлектронных d -функций типа (3.1). Таким образом, из $2L + 1$ различных координатных функций ψ_M , соответствующих основному энергетическому уровню \hat{H}^0 , мы выбираем функцию с наибольшим значением магнитного квантового числа M . Легко убедиться, что если d -электронов меньше пяти, то

$$\int \psi_M^* \sum V_n^0 \psi_M d\tau = \int f_1^* V_n^0 f_1 d\tau + \int f_2^* V_n^0 f_2 d\tau + \dots \quad (3.13)$$

Число интегралов в правой части равенства равно числу d -электронов. Если же их больше пяти, то расчет ведется по числу электронов, недостающих для заполнения d -оболочки, и результат берется с обратным знаком. Вычисленные таким путем значения α и β приведены в табл. 3.4.

В большинстве изученных солей кристаллическое поле можно разложить на две компоненты: сильное поле кубической симметрии и слабое поле более низкой симметрии, например тригональной или тетрагональной. Таким образом, энергия $\hat{H}_{\text{кр}}$ выражается суммой $\hat{H}_{\text{кр}} = \hat{K} + \hat{T}$. Кубическое поле \hat{K} создается

часто шестью молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра, центр которого занимает парамагнитный ион. Это поле мало меняется при переходе от одного элемента группы железа к другому и даже от одной соли к другой. Объясняется это, видимо, тем, что размеры октаэдра определяются диаметром парамагнитного атома.

Поле T имеет двоякую природу: во-первых, оно создается всеми ионами кристалла и имеет симметрию последнего, во-вторых, оно возникает из-за деформации октаэдра, происходящей благодаря эффекту Яна — Теллера. Согласно известной теореме Яна и Теллера [17] устойчивым состоянием нелинейной системы атомов является такое, которое обладает возможно меньшей степенью вырождения.

Прежде всего должен быть решен вопрос о действии кубического поля $V_{\text{куб}}$ (3.10), которому, согласно (3.8) и (3.9), соответствует эквивалентный оператор

$$\hat{K} = \frac{C_4}{20} (V_4^0 + 5V_4^4). \quad (3.14)$$

Для примера рассмотрим действие этого поля на ион, находящийся в D -состоянии. При помощи орбитальных функций ψ_M ($M = 2, 1, \dots$), используя табл. 3.3 и хорошо известные формулы [12]

$$\begin{aligned} \langle M | J_x - iJ_y | M + 1 \rangle &= \langle M + 1 | J_x + iJ_y | M \rangle = \\ &= \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}, \quad (3.15) \\ \langle M | J_z | M \rangle &= M, \end{aligned}$$

нетрудно вычислить матричные элементы возмущения \hat{K} . Решая вековое уравнение

$$\frac{12}{20} \beta r^4 C_4 \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ 1 & & & & 5 \\ & -4 & & & \\ & & 6 & & \\ & & & -4 & \\ 5 & & & & 1 \end{vmatrix} - E = 0,$$

получаем двукратно вырожденный уровень энергии $E_1 = \frac{18}{5} \beta r^4 C_4$ с функциями ψ_0 , $1/\sqrt{2} (\psi_2 + \psi_{-2})$ и трехкратно вырожденный уровень энергии $E_2 = -\frac{12}{5} \beta r^4 C_4$ с функциями ψ_1 , ψ_{-1} , $1/\sqrt{2} (\psi_2 - \psi_{-2})$.

Из табл. 3.4 мы видим, что у свободных ионов элементов группы железа встречаются только S -, D - и F -термы. Ионы, находящиеся в S -состоянии, будут рассмотрены особо. Качественная же картина расщепления D - и F -термов может быть сразу получена из теоретико-групповых соображений (табл. 3.1). F -терм расщепляется в поле кубической симметрии на один синглет и два триплета (рис. 3.1, v и z), D -терм — на дублет и триплет (рис. 3.1, a и b). Количественный расчет методом возмущений дает следующие значения энергий и соответствующие им ψ -функции [14], вычисленные для двух важных случаев:

- 1) Ось квантования совпадает с тригональной осью куба 2) Ось квантования совпадает с тетрагональной осью куба

$$\begin{array}{l}
 L=2 \\
 \Gamma_3(E_g) 6Dq \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{-2} - \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_1 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_2 + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{-1} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \psi_0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_{-2}) \end{array} \right. \\
 \\
 \Gamma_5(T_{2g}) - 4Dq \left\{ \begin{array}{l} \psi_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{-2} + \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_1 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_2 - \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{-1} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \psi_1 \\ \psi_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_{-2}) \end{array} \right. \\
 \Delta = 10 | Dq | \\
 \\
 L=3 \\
 \Gamma_4(T_{1g}) 6Dq \left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \psi_0 + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{2}} (\psi_3 - \psi_{-3}) \\ \sqrt{\frac{5}{6}} \psi_2 + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{-1} \\ \sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{-2} - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_1 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{8}} \psi_{-1} + \sqrt{\frac{5}{8}} \psi_3 \\ \sqrt{\frac{3}{8}} \psi_1 + \sqrt{\frac{5}{8}} \psi_{-3} \\ \psi_0 \end{array} \right. \quad (3.16) \\
 \\
 \Gamma_5(T_{2g}) - 2Dq \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_3 + \psi_{-3}) \\ \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_2 - \sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{-1} \\ \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{-2} + \sqrt{\frac{5}{6}} \psi_1 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{5}{8}} \psi_{-1} - \sqrt{\frac{3}{8}} \psi_3 \\ \sqrt{\frac{5}{8}} \psi_1 - \sqrt{\frac{3}{8}} \psi_{-3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_{-2}) \end{array} \right. \\
 \\
 \Gamma_2(A_{2g}) - 12Dq \left\{ \begin{array}{l} \frac{\sqrt{2}}{3} (\psi_3 - \psi_{-3}) - \frac{\sqrt{5}}{3} \psi_0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_{-2}) \end{array} \right. \\
 \Delta = 18 | Dq |
 \end{array}$$

Величина Δ обозначает полное расщепление в кубическом поле.

В формулах (3.16), следуя [10], энергия орбитальных уровней в кристаллическом поле кубической симметрии выражена через величину $Dq = \frac{2}{105} \bar{r}^4 C_4$, введение которой удобно тем, что она одинакова для всех парамагнитных ионов группы железа, если считать для них одинаковыми величину и потенциал кристаллического поля.

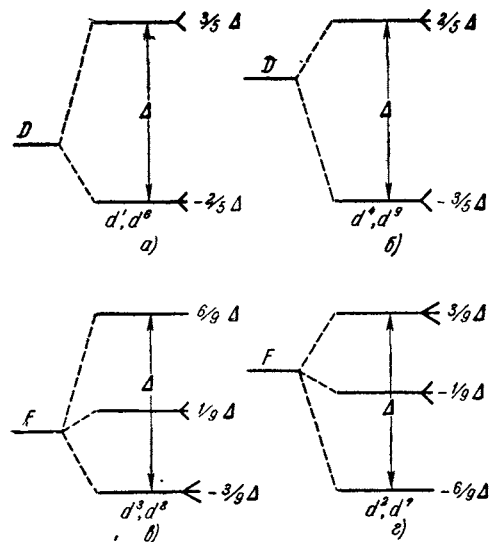


Рис. 3.1. Схема расщепления основных орбитальных уровней ионов группы железа в кубическом поле.

вопрос о знаке величины C_4 . Оказалось, что $C_4 > 0$. Из этого вытекает, что если ион содержит только один d -электрон, то нижним орбитальным уровнем будет триплет, а верхним — дублет. Электронная конфигурация d^6 отличается от d^1 добавлением пяти электронов. Так как конфигурации d^5 соответствует терм 6S , на который действие кубического поля сказывается только при учете высших приближений, то картина расщепления орбитального уровня для обоих случаев d^1 и d^6 будет одинакова (рис. 3.1, а). Конфигурацию d^9 можно рассматривать как заполненную оболочку с одной дыркой или с одним положительным электроном. Аналогичное соответствие будет между конфигурациями d^6 и d^4 . Поэтому в случае d^9 и d^4 последовательность энергетических уровней будет обратной (рис. 3.1, б).

Для конфигураций, образующих F -термы, легко заключить, что в случае d^3 и d^8 нижним орбитальным уровнем будет синглет (рис. 3.1, в); конфигурациям же d^7 и d^2 соответствует об-

Если кристалл в целом имеет симметрию ниже кубической и при этом октаэдр окружающих парамагнитный ион частиц сильно искажен, то нередко поля K и T имеют одинаковый порядок и их необходимо рассматривать вместе. Такой пример приведен в работе [48]. Наоборот, в кубических кристаллах в некоторых случаях (см. § 3.7) поле T отсутствует.

Гортер [18] рассмотрел вопрос о порядке расположения энергетических уровней, возникающих в октаэдре, иначе говоря,

ратная последовательность уровней, и поэтому нижним уровнем является триплет.

Гортер показал также, что в комплексах с координационным числом 8 и в тетраэдрических комплексах $C_4 < 0$. Следовательно, порядок подуровней будет обратным указанному для ионов в октаэдрическом окружении.

§ 3.4. Спиновый гамильтониан

Перейдем к рассмотрению остальных возмущений, которые, согласно (3.12), мы можем записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}' = T + \lambda (\hat{L}\hat{S}) - \rho \left[(\hat{L}\hat{S})^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}\hat{S}) - \frac{1}{3} L(L+1)S(S+1) \right] + \\ + \beta (\hat{L} + 2\hat{S}) H_0. \quad (3.17)$$

Обычно эксперименты ставятся при таких температурах, что заселенными можно считать энергетические уровни, расстояния которых от основного уровня не превышают нескольких десятков cm^{-1} . Поэтому нас может интересовать лишь самый нижний орбитальный уровень, возникающий в кубическом поле. Весьма существенно, является ли данный уровень простым или же вырожденным.

Предположим, что нижний уровень простой. Если принять во внимание спин электронов, то появится $(2S+1)$ -кратное вырождение. Поле T , не действуя на электронный спин, может произвести только несущественный сдвиг уровня. В синглетном орбитальном состоянии средний момент L равен нулю, и поэтому в первом приближении равно нулю также спин-орбитальное взаимодействие \mathcal{H}_{LS} . Следовательно, необходимо учесть второе приближение, которое дает расщепления орбитального уровня, равные примерно $\lambda^2/\Delta \approx 1 \text{ cm}^{-1}$, т. е. по порядку величины одинаковые с зеемановской энергией и спин-спиновым взаимодействием.

В работах [19, 20] развит метод расчета расщеплений основного энергетического уровня магнитного иона, нашедший широкое применение в экспериментальных исследованиях парамагнитного резонанса и получивший название метода спинового гамильтониана. Заключается этот метод в следующем. Обычную процедуру теории возмущений мы выполним в два этапа. Сначала вычисление матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}'$ проведем при помощи координатных волновых функций, что возможно, поскольку невозмущенный гамильтониан не зависит от спиновых переменных. В результате энергия возмущения окажется функцией спинового оператора \hat{S} ; эту функцию и называют спиновым гамильтонианом.

Способ получения спинового гамильтониана проиллюстрируем на простом примере. Пусть нижнему орбитальному уровню соответствует собственная функция $\Phi_0 = (1/\sqrt{2})(\psi_2 + \psi_{-2})$; из верхних уровней рассмотрим только один с собственной орбитальной функцией $\Phi_1 = (1/\sqrt{2})(\psi_2 - \psi_{-2})$. Интервал между двумя орбитальными уровнями обозначим $\Delta = E_1 - E_0$. Нам понадобятся значения матричных элементов вектора L , связывающие состояния Φ_0 и Φ_1 . При помощи (3.15), заменяя J через L , их легко вычислить:

$$\langle \Phi_0 | L | \Phi_0 \rangle = 0, \quad \langle \Phi_0 | L_x | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_0 | L_y | \Phi_1 \rangle = 0, \\ \langle \Phi_0 | L_z | \Phi_1 \rangle = 2.$$

Отбросив для простоты спин-спиновые взаимодействия, придадим оператору (3.16) вид

$$\hat{\mathcal{H}}' = 2\beta H_0 \hat{S} + \hat{L} (\beta H_0 + \lambda \hat{S}). \quad (3.18)$$

В первом приближении энергия возмущения равна

$$E' = \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Phi_0 \rangle = 2\beta H_0 S, \quad (3.19)$$

во втором приближении

$$E'' = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{\mathcal{H}}' | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = - \frac{\{2(\beta H_{0z} + \lambda S_z)\}^2}{\Delta}. \quad (3.20)$$

Суммируя (3.19) и (3.20), мы получаем спиновый гамильтониан:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{\perp} \beta (H_{0x} \hat{S}_x + H_{0y} \hat{S}_y) + g_{\parallel} \beta H_{0z} \hat{S}_z, \quad (3.21)$$

где введены обозначения

$$- \frac{4\lambda^2}{\Delta} = D, \quad 2 \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta} \right) = g_{\parallel}, \quad 2 = g_{\perp}.$$

В (3.21) опущен член, квадратичный по полю H_0 , и добавлен несущественный член $-\frac{1}{3} DS(S+1)$ для того, чтобы сумма расщеплений спиновых уровней в отсутствие магнитного поля равнялась нулю.

Возвращаясь к нашему общему рассмотрению, нетрудно показать, что спиновый гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + \beta g_{ij} H_{0i} \hat{S}_j, \quad (3.22)$$

где тензоры D_{ij} и g_{ij} определяются из формул

$$\begin{aligned} D_{ij} &= -\lambda^2 \Lambda_{ij} - \rho l_{ij}; & g_{ij} &= 2(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}); \\ \Lambda_{ij} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}; & (3.23) \\ l_{ij} &= \frac{1}{2} \langle 0 | L_i L_j + L_j L_i | 0 \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Здесь $i, j = x, y, z$, а E_0 и E_n означают энергии основного и возбужденного орбитальных уровней соответственно.

Если за оси координат принять главные оси тензора g_{ik} , то гамильтониану (3.22) можно придать вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} &= D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \\ &+ g_x \beta H_{0x} \hat{S}_x + g_y \beta H_{0y} \hat{S}_y + g_z \beta H_{0z} \hat{S}_z. \end{aligned} \quad (3.24)$$

В частном случае кристаллического поля тригональной или тетрагональной симметрии $E = 0$, $g_x = g_y$ и выражение (3.24) переходит в (3.21).

Часть спинового гамильтониана, пропорциональная D (и E), определяет расщепление орбитального уровня в отсутствие внешнего магнитного поля. Члены, пропорциональные H_{0x} , H_{0y} , H_{0z} , указывают на анизотропию магнитного момента атома в кристалле; отклонения g -фактора от значения $g = 2$ означают, что к спиновому моменту электронов добавляется небольшая доля момента, связанного с орбитальным движением.

Метод спинового гамильтониана позволяет охарактеризовать спектр парамагнитного резонанса небольшим числом констант: D , E , g_{\parallel} , g_{\perp} , ... Определение этих констант из вида спектра составляет главную задачу экспериментов в области парамагнитного резонанса. Задачей теории является получение этих констант на основе определенной модели кристалла.

Изложенная здесь теория в первую очередь применима к ионам, нижний орбитальный уровень которых в октаэдрическом поле является синглетом. Сюда относятся ионы Cr^{3+} , V^{2+} , Ni^{2+} . К этой же группе ионов следует отнести также Cr^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , ибо у этих ионов $L = 2$ и нижний уровень после действия кубического поля оказывается орбитальным дублетом, на который, согласно (3.16), спин-орбитальная связь \mathcal{H}_{LS} не оказывает никакого действия вследствие того, что все матричные элементы момента L , взятые при помощи функций Γ_3 (3.16), равны нулю. Под влиянием же поля T тетрагональной или более низкой симметрии дублет окажется расщепленным, и, таким образом, опять нижний орбитальный уровень будет простым, его вырождение по спину будет, как и прежде, $(2S+1)$ -кратным.

Под действием поля T тригональной симметрии вырождение дублета Γ_3 не снимается и этот случай требует специального изучения (см. § 3.9).

Рассмотрим более общий случай, когда вырождение нижнего орбитального уровня в кубическом поле делает уже в первом приближении матричные элементы спин-орбитальной связи \mathcal{H}_{LS} отличными от нуля.

Как это видно из (3.16), нас будут интересовать триплеты $D(\Gamma_5)$ и $F(\Gamma_4)$. Абрагам и Прайс [20] обратили внимание на следующую возможность значительного упрощения расчетов. Если при помощи функций $D(\Gamma_5)$ и $F(\Gamma_4)$ вычислить матричные элементы L , то оказывается, что $L = \gamma l'$, где l' может рассматриваться как момент вращения с квантовым числом $l' = 1$, а $\gamma = -1, -3/2$ для D - и F -состояний соответственно. Величину γ можно считать эффективным g -фактором Ланде для орбитального момента вращения. Если учесть, что в высших приближениях теории возмущений к $D(\Gamma_5)$ - и $F(\Gamma_4)$ -функциям примешиваются функции других энергетических уровней, то величину γ придется несколько изменить; больше того, компонентам l' по различным осям координат придется приписать различные значения γ . Приведем матрицы

$$l'_x = \begin{vmatrix} 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad (3.25)$$

$$l'_y = \begin{vmatrix} 0 & -i/\sqrt{2} & 0 \\ i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & -i/\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad l'_z = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Хотя эти матрицы несколько отличаются от обычных, они удовлетворяют необходимым соотношениям коммутативности и имеют собственные значения, равные 1, 0, -1 .

Удобство введения псевдоорбитального момента l' состоит, прежде всего, в том, что компонента полного псевдомомента $\hat{J}'_z = \hat{l}'_z + \hat{S}_z$ коммутирует с $\hat{T} + \hat{\mathcal{H}}_{LS}$ и ее собственные значения M могут быть использованы для классификации возможных состояний.

Подробно рассмотрим ион с одним d -электроном. Допустим, что поле T обладает тетрагональной или тригональной симметрией, и ось z выбрана за ось симметрии, так что эквивалентному оператору можно придать вид $\hat{T} = \delta \hat{l}'^2_z$, где $\delta = 3B_2^0 a r^2$. Матрица возмущения $\hat{T} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} = \delta \hat{l}'^2_z + \gamma \lambda (\hat{l}' \hat{S})$ сообразно воз-

можным значениям M распадается на следующие матрицы второго и первого порядков:

$$M = \pm \frac{1}{2}, \begin{vmatrix} \pm 1, \mp 1/2 & 0, \pm 1/2 \\ -\frac{1}{2} \gamma \lambda + \delta & \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma \lambda \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma \lambda & 0 \end{vmatrix}; \quad M = \pm \frac{3}{2}, \begin{vmatrix} \pm 1, \pm 1/2 \\ \frac{1}{2} \gamma \lambda + \delta \end{vmatrix}. \quad (3.26)$$

Трем крамеровским дублетам соответствуют энергии

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\delta + \frac{1}{2} \lambda \pm t \right), \quad t = \sqrt{\left(\delta + \frac{1}{2} \lambda \right)^2 + 2\lambda^2}, \quad (3.27)$$

$$E_3 = \delta - \frac{1}{2} \lambda.$$

Если $\delta > 0$, то нижним уровнем будет E_2 , которому соответствует пара волновых функций:

$$|\pm\rangle = c_1 |\pm 1, \mp 1/2\rangle + c_2 |0, \pm 1/2\rangle,$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\delta + \frac{1}{2} \lambda}{t} \right)^{1/2}, \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\delta + \frac{1}{2} \lambda}{t} \right)^{1/2}. \quad (3.28)$$

Следующий этап расчета состоит в рассмотрении в качестве возмущения зеемановской энергии $\hat{\mathcal{H}}_z = (\gamma \hat{l}_z + 2\hat{S}) \beta H_0$. Вычисления при помощи функций (3.28) зеемановского расщепления уровня E_2 позволяют определить компоненты g -фактора:

$$g_{\parallel} = 2 \langle + | \gamma l'_z + 2S_z | + \rangle = \frac{3 \left(\delta + \frac{1}{2} \lambda \right)}{t} - 1, \quad (3.29)$$

$$g_{\perp} = 2 \langle + | \gamma l'_x + 2S_x | - \rangle = \frac{\delta - \frac{3}{2} \lambda}{t} + 1.$$

Если $\delta > 0$ и $\delta \geq \lambda$, то нижним уровнем будет E_3 с собственными функциями $|\pm\rangle = |\pm 1, \pm 1/2\rangle$. В этом случае, как легко видеть, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$.

Перейдем к другим ионам с нечетным числом электронов. Из нашего примера можно заключить, что под влиянием возмущения $T + \mathcal{H}_{LS}$ образуется $\frac{3}{2}(2S + 1)$ крамеровских дублета. Расщепление нижнего дублета в магнитном поле может быть рассчитано при помощи спинового гамильтониана с эффективным спином $S' = 1/2$, имеющего следующий простой вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = \beta \{ g_x H_{0x} \hat{S}'_x + g_y H_{0y} \hat{S}'_y + g_z H_{0z} \hat{S}'_z \}, \quad (3.30)$$

где \hat{S}'_i — матрицы Паули.

У ионов с четным числом электронов в полях аксиальной (тригональной или тетрагональной) симметрии под влиянием возмущения $T + \mathcal{H}_{LS}$ образуются простые и двукратно вырожденные уровни. Так как интервалы между ними, как правило, больше 1 см^{-1} , то наблюдение парамагнитного резонанса возможно, если одним из самых нижних уровней окажется дублет. Волновые функции, соответствующие такому дублету, имеют вид $|\pm M\rangle$, $M \neq 0$. Вследствие того, что M является целым числом, $\Delta M > 1$ и магнитные дипольные переходы между подуровнями данного дублета запрещены. Однако имеющаяся обычно слабая ромбическая компонента кристаллического поля перепутывает волновые функции и делает наблюдение эффекта возможным. Если ромбическая компонента поля T является сильной, то расщепление спиновых уровней будет полным и наблюдение парамагнитного резонанса невозможно.

Для того чтобы определить вид спектра парамагнитного резонанса, необходимо знать не только систему нижних энергетических уровней парамагнитных ионов, но и вероятности магнитных дипольных переходов между ними. Вероятность перехода между двумя какими-либо уровнями M и M' пропорциональна квадрату недиагонального матричного элемента проекции магнитного момента электронов на направление переменного магнитного поля $|\langle M | \mu_H | M' \rangle|^2$. Вычисление этих матричных элементов особенно просто, если установлен спиновый гамильтониан. Если положение вектора напряженности переменного магнитного поля определяется направляющими косинусами α_1 , α_2 , α_3 , то оператору компоненты магнитного момента может быть придан вид

$$\hat{\mu}_{H_1} = \alpha_1 g_x \beta \hat{S}_x + \alpha_2 g_y \beta \hat{S}_y + \alpha_3 g_z \beta \hat{S}_z. \quad (3.31)$$

Остается вычислить матричные элементы \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z при помощи собственных спиновых волновых функций уровней M и M' .

§ 3.5. Спектр ЭПР иона никеля в аксиальном кристаллическом поле

Общие методы расчета спектра парамагнитного резонанса рассмотрим на примере иона Ni^{2+} , находящегося в аксиальном поле кристалла. Эти расчеты относятся, в частности, к хорошо изученному фторосиликату никеля, симметрия кристаллического поля в котором является тетрагональной. Нижний орбитальный уровень Ni^{2+} является синглетом (рис. 3.1, з), и поэтому спектр может быть рассчитан при помощи спинового гамильтониана (3.21), если тетрагональную ось направить вдоль Z .

Не равные нулю матричные элементы вектора \mathbf{S} могут быть вычислены по формулам (3.15).

В нашем случае $S = 1$, и отличные от нуля матричные элементы \mathbf{S} принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} \langle -1 | S_x | 0 \rangle &= \langle 0 | S_x | 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \langle -1 | S_y | 0 \rangle &= \langle 0 | S_y | 1 \rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}, \\ \langle -1 | S_z | -1 \rangle &= -1; \quad \langle 1 | S_z | 1 \rangle = 1. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Допустим сначала, что статическое магнитное поле H_0 параллельно тетрагональной оси кристалла. Тогда возможные значения энергии спиновых уровней E_i и соответствующие им спиновые волновые функции η_i определяются из уравнения

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} \eta_i \equiv (D \hat{S}_z^2 + g_{\parallel} \beta H_0 \hat{S}_z) \eta_i = E_i \eta_i. \quad (3.33)$$

Удобно за единицу энергии принять величину D . Поэтому введем обозначения:

$$e_i = \frac{E_i}{D}, \quad x_{\parallel} = \frac{g_{\parallel} \beta H_0}{D}, \quad x_{\perp} = \frac{g_{\perp} \beta H_0}{D}. \quad (3.34)$$

Через η_M обозначим собственную функцию \hat{S}_z , соответствующую собственному значению M . Так как мы пользуемся представлением, в котором матрица S_z диагональна, то, очевидно, матрица (3.33) также диагональна и, следовательно, собственные значения $\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}$ и соответствующие собственные функции равны

$$e_a = 0, \quad \eta_a = \eta_0, \quad e_b = 1 - x_{\parallel}, \quad \eta_b = \eta_{-1}, \quad e_c = x_{\parallel} + 1, \quad \eta_c = \eta_1. \quad (3.35)$$

При помощи (3.35), (3.32) и (3.31) легко заключить, что магнитные дипольные переходы между спиновыми уровнями возможны только под действием слагающей переменного магнитного поля, перпендикулярной к оси Z . Согласно (3.32) должны возникнуть две линии поглощения одинаковой интенсивности ($\sim 1/4 g_{\perp}^2 \beta^2$), соответствующие переходам $-1 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$.

Предположим теперь, что магнитное поле H_0 перпендикулярно к оси кристалла. Если принять, что поле H_0 направлено вдоль оси X , то спиновый гамильтониан принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = D S_z^2 + g_{\perp} \beta H_0 \hat{S}_x. \quad (3.36)$$

При помощи (3.15) получаем для нахождения спиновых энергетических уровней следующее вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} 1 - \varepsilon & \frac{x_{\perp}}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{x_{\perp}}{\sqrt{2}} & -\varepsilon & \frac{x_{\perp}}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{x_{\perp}}{\sqrt{2}} & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (3.37)$$

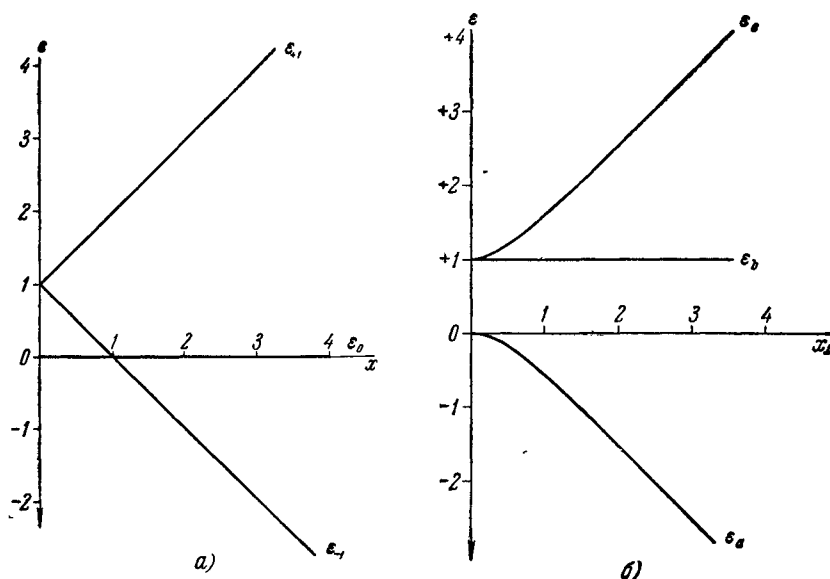


Рис. 3.2. График зависимости энергетических спиновых уровней иона Ni^{2+} во фторосиликате от напряженности магнитного поля H_0 .

а) H_0 параллельно тетрагональной оси кристалла; б) H_0 перпендикулярно к тетрагональной оси.

Решение этого уравнения дает следующие собственные значения и собственные функции:

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \frac{1}{2}(1 - \xi), & \eta_a &= \frac{x_{\perp}}{\sqrt{\xi^2 + \xi}} \left(\eta_{-1} - \frac{\xi + 1}{\sqrt{2} x_{\perp}} \eta_0 + \eta_{+1} \right), \\ \varepsilon_b &= 1, & \eta_b &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\eta_{-1} - \eta_{+1}), \\ \varepsilon_c &= \frac{1}{2}(1 + \xi), & \eta_c &= \frac{x_{\perp}}{\sqrt{\xi^2 - \xi}} \left(\eta_{-1} + \frac{\xi - 1}{\sqrt{2} x_{\perp}} \eta_0 + \eta_{+1} \right), \\ \xi &= \sqrt{1 + 4x_{\perp}^2}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Матричные элементы компонент вектора \mathbf{S} , вычисленные при помощи спиновых функций (3.38), равны

$$\begin{aligned} \langle a | S_x | b \rangle &= \langle b | S_x | c \rangle = 0, & \langle a | S_x | c \rangle &= -\frac{1}{\xi}, \\ \langle a | S_y | b \rangle &= +i \sqrt{\frac{\xi+1}{2\xi}}, & \langle b | S_y | c \rangle &= -i \sqrt{\frac{\xi-1}{2\xi}}, \\ \langle a | S_y | c \rangle &= 0, \\ \langle a | S_z | b \rangle &= -\frac{\sqrt{2} x_{\perp}}{\sqrt{\xi^2 + \xi}}, & \langle b | S_z | c \rangle &= -\frac{\sqrt{2} x_{\perp}}{\sqrt{\xi^2 - \xi}}, \\ \langle a | S_z | c \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Из этих формул видно, что в сильных магнитных полях, когда $x_{\perp} \gg 1$, парамагнитный резонанс имеет место, только если переменное магнитное поле перпендикулярно к полю H_0 . В слабых и промежуточных магнитных полях матричный элемент $\langle a | S_x | c \rangle \neq 0$ и, следовательно, возможно резонансное парамагнитное поглощение между уровнями a и c , если статическое и переменное магнитные поля параллельны друг другу. Схема энергетических уровней и возможных переходов дана на рис. 3.2.

§ 3.6. Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Теория сверхтонкой структуры атомных спектров давно разработана. Новое в ее применении к спектрам парамагнитного резонанса кристаллов заключается в необходимости учета влияния кристаллического поля и некоторых других эффектов, несущественных для оптических исследований. Первые расчеты сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса, относившиеся к солям меди, именно к туттоновой соли [21] и фторосиликату [22], обнаружили явное несогласие с данными опыта. Расхождения между теорией и опытом стали особенно резкими, когда, вопреки предсказаниям теории, была экспериментально установлена сверхтонкая структура линий парамагнитного поглощения в солях Mn^{2+} .

Все эти противоречия были устранены при помощи гипотезы о « s -конфигурационном взаимодействии» [23]. Хорошо известно [24], что магнитное взаимодействие s -электронов с ядром намного сильнее, чем электронов с $l \neq 0$. Было сделано допущение, что в основном состоянии парамагнитного иона, помимо обычно принимаемой конфигурации $3d^n$, имеется небольшая примесь конфигураций, содержащих неспаренный s -электрон. Наиболее вероятно, что сверхтонкая структура объясняется примесью конфигурации $3s^p d^n 4s$, ибо, во-первых, переход $3s$ -электрона на $4s$ -орбиту требует сравнительно небольшой затраты энергии; во-вторых, в данной конфигурации квантовые

числа полного орбитального и спинового угловых моментов могут принять те же значения L и S , вытекающие из правила Гунда для основного состояния иона. s -конфигурационное взаимодействие имеет место в свободных атомах и мало зависит от кристаллического поля.

Поэтому подтверждением гипотезы о s -конфигурационном взаимодействии могут служить изотропность сверхтонкой структуры спектра парамагнитного резонанса и примерно одинаковая величина константы сверхтонкого расщепления для всех изученных солей Mn^{2+} . Следует отметить, что s -конфигурационный эффект особенно важен для солей элементов группы железа, ибо в этих кристаллах орбитальный магнетизм подавлен (орбитальные уровни синглетны), что намного уменьшает сверхтонкое расщепление.

Общая теория сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса соединений элементов группы железа разработана в [20]. Если спин ядра парамагнитного атома отличен от нуля, то к гамильтониану (3.12) добавится следующее выражение:

$$\hat{\mathcal{H}}^N = p \left\{ (\hat{L}\hat{I}) + [\xi L(L+1) - k](\hat{S}\hat{I}) - \frac{3}{2} \xi (\hat{L}\hat{S})(\hat{L}\hat{I}) - \frac{3}{2} \xi (\hat{L}\hat{I})(\hat{L}\hat{S}) \right\} + q' \left\{ (\hat{L}\hat{I})^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}\hat{I}) \right\} - g_N \beta_N (\hat{H}\hat{I}), \quad (3.40)$$

где

$$p = \frac{2g_N \beta \beta_N}{r^3}, \quad q' = \frac{3\eta e^2 q}{2I(2I-1)r^3}, \quad \xi = \frac{(2I+1) - 4S}{S(2I-1)(2I+3)(2L-1)},$$

$$\eta = \pm 2S\xi.$$

Здесь I — спин ядра, $g_N \beta_N$ — его магнитный момент, q — квадрупольный момент ядра; знак $+$ или $-$ для η берется в зависимости от того, заполняется ли первая или вторая половина d -оболочки атома. В выражении (3.40) первый член учитывает взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра, второй член — с квадрупольным ядерным моментом, третий — энергию ядра во внешнем магнитном поле. Коэффициент k введен для того, чтобы учесть влияние s -конфигурационного взаимодействия. Теоретический расчет величины k крайне сложен. Из сравнений же с данными эксперимента обнаружился интересный факт: коэффициент k почти одинаков для всех ионов группы железа.

Способом, описанным в § 3.4, может быть совершен переход от (3.40) к спиновому гамильтониану. Мы знаем, что следует различать два случая в зависимости от того, каким оказывается состояние атома после действия кубического поля кристаллов — простым или вырожденным. В первом случае спиновый гамиль-

тониан, учитывающий взаимодействие моментов ядра с электронной оболочкой и внешним магнитным полем, имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сн}}^N = A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - R_{ij} \beta_N \cdot \mathbf{H}_i \mathbf{I}_j, \quad (3.41)$$

где

$$\begin{aligned} A_{ij} &= -\rho (k \delta_{ij} + 3\xi l_{ij} + 2\lambda \Lambda_{ij} - 3\zeta \lambda u_{ij}), \\ u_{ij} &= -\frac{i}{2} \epsilon_{ikj} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_k L_j + L_j L_k | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$Q_{ij} = q' l_{ij}, \quad R_{ij} = g_N \left(1 + 4\beta^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \Lambda_{ij} \right).$$

Здесь ϵ_{ikj} — символ Леви-Чивита, R_{ij} — ядерный g -тензор, отличие которого от g -фактора свободного ядра учтено в работе [25].

Если результирующее кристаллическое поле имеет аксиальную симметрию, то

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{сн}}^N &= A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) + Q \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) - \\ &\quad - R_{\parallel} \beta_N H_z I_z - R_{\perp} \beta_N (H_x I_x + H_y I_y), \end{aligned} \quad (3.43)$$

де

$$\begin{aligned} A &= \rho (\lambda \Delta g_{\parallel} - 3\xi l_{zz} - k), \\ B &= A + \rho \left(\lambda (g_{\perp} - g_{\parallel}) + \frac{9}{2} \xi l_{zz} \right), \quad Q = \frac{3}{2} l_{zz} q', \\ R_{\parallel} &= g_N \left(1 - 2\beta^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \Delta g_{\parallel} \right), \quad R_{\perp} = g_N \left(1 - 2\beta^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \Delta g_{\perp} \right), \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - 2,0023, \quad \Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2,0023.$$

Во втором случае, когда в кубическом поле нижний уровень оказывается орбитальным триплетом, спиновый гамильтониан будет по-прежнему иметь вид (3.41) или (3.43), но под S следует понимать эффективный спин S' . Формулы для параметров спинового гамильтониана мы приведем только для аксиальной симметрии:

$$\begin{aligned} A &= 2\rho \langle + | \gamma l'_z + [\xi L(L+1) - k] S_z - \\ &\quad - \frac{3}{2} \xi L_z (\mathbf{L}S) - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L}S) L_z | + \rangle, \\ B &= 2\rho \langle + | \gamma l'_x + [\xi L(L+1) - k] S_x - \\ &\quad - \frac{3}{2} \xi L_x (\mathbf{L}S) - \frac{3}{2} \xi (\mathbf{L}S) L_x | - \rangle, \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$Q = \frac{3}{2} q' \left\{ \langle + | L_z^2 | + \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \right\},$$

$$R_{\parallel} = g_N \left(1 + 8\beta^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \langle + | \gamma l'_z | + \rangle \right),$$

$$R_{\perp} = g_N \left(1 + 8\beta^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \langle + | \gamma l'_x | - \rangle \right).$$

Интенсивности отдельных сверхтонких компонент спектра парамагнитного резонанса будут по-прежнему определяться только величиной матричного элемента электронного магнитного момента (3.31), ибо ядерный магнитный момент очень мал. Поэтому в простейших случаях, когда компонента ядерного углового момента I_z является сохраняющейся величиной, для ядерного магнитного квантового числа существует правило отбора $\Delta m = 0$.

Большинство теоретических расчетов и экспериментальных исследований относится к сильным магнитным полям, действие которых на неспаренные электроны парамагнитных атомов намного больше взаимодействия последних с моментами ядра. Расчеты сверхтонких расщеплений в слабых магнитных полях более сложны и выполнены лишь для некоторых частных случаев [26].

С целью обоснования гипотезы о s -конфигурационном взаимодействии в работе [23] проведен анализ экспериментальных данных по оптическим спектрам нейтральных атомов и спектрам парамагнитного резонанса ионов элементов $3d$ -переходной группы, который подтвердил высказанное еще Ферми [24] положение: если в основном состоянии атома отсутствуют s -электроны, то существенная часть сверхтонкого расщепления часто определяется неспаренными s -электронами возбужденных уровней. Была также произведена [27] при помощи функций Хартри—Фока количественная оценка коэффициента k , которая дала величину, примерно в десять раз меньшую наблюдаемой.

Лучшего согласия теории с опытом добились Хейне [28], Вуд и Пратт [29], которые более тщательно учли вклад, вносимый различными ns -электронами.

Маршал, Ходжес и Серви, наблюдая спектры ЭПР на ионах Fe^{3+} в кальците [30] и Sr^{3+} в MgO [30], обнаружили сверхтонкую структуру, обусловленную изотопическим сдвигом резонансных линий. Небольшой сдвиг порядка $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ удалось установить благодаря тому, что резонансные линии в исследованных кристаллах очень узки. Рассмотрев возможные источники обнаруженного эффекта, Маршал и др. пришли к выводу, что главную роль играет следующий механизм изотопического сдвига.

Параметр D , определяющий расщепление спиновых уровней в кристаллическом поле аксиальной симметрии, согласно (3.21) и (3.23), вычисляется во втором приближении теории возмущений при помощи функций основного состояния $|0\rangle$ и возбужденных состояний $|n\rangle$ парамагнитного иона. Если учесть, что система нормальных колебаний решетки несколько зависит от того, находится ли парамагнитный ион в основном или возбужденном состоянии, то ясно, что формула (3.23) должна быть модифицирована и, в частности, вместо интервалов $E_n - E_0$

должны быть введены интервалы $E_n + \hbar\omega'(r + 1/2) - E_0 + \hbar\omega(p + 1/2)$; здесь r и p — колебательные квантовые числа, относящиеся к основному и возбужденному состояниям парамагнитного иона, а ω и ω' — соответствующие частоты одной из мод колебаний решетки. Проводя вычисления, необходимо учесть заселенности различных колебательных уровней, благодаря чему уточненный параметр \bar{D} будет зависеть от температуры кристалла. Расчет показывает, что $\bar{D} - D$ пропорционально ω или, точнее, линейной комбинации частот различных мод колебаний решетки. Пусть M — масса кристалла. Так как $\omega \sim M^{-1/2}$, то изменение изотопического состава кристалла вызовет сдвиг частоты $\delta\omega = -\frac{1}{2}\omega\left(\frac{\delta M}{M}\right)$. Таким образом, изменение массы δM служит причиной относительного изменения \bar{D} , равного

$$\frac{\delta\bar{D}}{D} = -\frac{1}{2} \frac{\bar{D} - D}{D} \frac{\delta M}{M}. \quad (3.46)$$

Эта формула хорошо согласуется с опытными данными: 1) сдвиг линий изотопа Fe^{54} по отношению к Fe^{56} вдвое больше и противоположен по знаку сдвигу Fe^{57} ; 2) изменение с температурой сдвига $\delta\bar{D}$ для изотопов Cr^{52} и Cr^{53} происходит в обратном направлении по сравнению с параметром \bar{D} и 3) количественная оценка дает $\delta\bar{D}/D \sim 10^{-4}$.

§ 3.7. Типичные спектры ЭПР ионов группы железа

В этом параграфе будут рассмотрены типичные примеры применения развитой теории к отдельным ионам группы железа. В основном мы будем следовать работе Абрагама и Прайса [20].

А. Октаэдрическое окружение

1) $3d^1 2D(\text{Ti}^{3+})$. Триплет Γ_5 (рис. 3.1, а) под одновременным воздействием поля T и спин-орбитальной связи расщепляется на три крамерсовых дублета с энергией [32]: $0, \frac{1}{2}(\delta - \frac{3}{2}\lambda + S)$, $S \equiv [(\delta + \frac{1}{2}\lambda)^2 + 2\lambda^2]^{1/2}$, если через δ обозначить расщепление под действием одного лишь поля T . Согласно [32], если $\delta > 0$, то основному состоянию соответствует $g_{\parallel} = g_{\perp} = 0$, если же $\delta < 0$, то параметры спинового гамильтониана для основного уровня равны [32, 20]

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{-S + 3(\delta + \frac{1}{2}\lambda)}{S}, & g_{\perp} &= \frac{S + (\delta - \frac{3}{2}\lambda)}{S}, \\ A &= \rho \left\{ \left(\frac{6}{7} - k\right) \frac{\delta}{S} - \left(\frac{3}{7} + \frac{k}{2}\right) \frac{\lambda}{S} - \frac{10}{7} \right\}, \\ B &= \rho \left\{ \left(\frac{1}{7} - \frac{k}{2}\right) \left(\frac{\delta}{S} + 1\right) - \left(\frac{3}{2} + \frac{k}{4}\right) \frac{\lambda}{S} \right\}, \\ Q &= \frac{3e^2q}{28I(2I-1)r^3} \frac{S + 3(\delta + \lambda/2)}{S}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Измерения ЭПР в цезиево-титановых квасцах [33] дали $g_{\parallel} = 1,25$, $g_{\perp} = 1,14$. Получить эти значения из формулы (3.47) невозможно ни при каком разумном выборе δ и λ . Устранить расхождение между теорией и экспериментом удастся, если допустить, что связь парамагнитного атома с лигандами носит в значительной мере ковалентный характер [34]. Приходится, однако, ввести настолько высокую степень ковалентности, что теория становится мало убедительной. Недавно было найдено более естественное объяснение [209].

Другой интересный пример эффекта ЭПР на ионах Ti^{3+} был получен при исследовании корунда с примесью титана [35]. Теоретическое истолкование экспериментальных результатов оказалось возможным, если считать, что поле T имеет одинаковый порядок с полем K [36]. Под действием этих полей основным оказывается двукратно вырожденный орбитальный уровень с волновыми функциями

$$q\psi_2 + p\psi_{-1}, \quad p\psi_1 + q\psi_{-2}, \quad p^2 + q^2 = 1. \quad (3.48)$$

Параметр q зависит от величины тригонального поля T . При $T = 0$ рассматриваемое состояние переходит в $D\Gamma_3$ и, согласно (3.16), $q = 1/\sqrt{3}$. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет основной уровень энергии на два крамеровских дублета, отделенных интервалом $d = (1 - q^2)\lambda$. Относящийся к нижнему крамеровскому дублету g -тензор равен

$$g_{\parallel} = 6q^2, \quad g_{\perp} = 0. \quad (3.49)$$

Небольшое кристаллическое поле ромбической симметрии, обусловленное несовершенством кристаллической решетки, слегка изменяет g -тензор и делает отличной от нуля интенсивность линии ЭПР. Экспериментальное исследование [35] показало, что наблюдается слабая резонансная линия, которой соответствуют $g_{\parallel} = 1,07$, $g_{\perp} < 0,1$. Отсюда $q = 0,18$. Наличие другого крамеровского дублета на расстоянии $d = 0,46\lambda \approx 70 \text{ см}^{-1}$ нашло подтверждение в измерениях зависимости спин-решеточной релаксации от температуры [37].

2) $3d^2 \ ^3F$ (V^{3+}). Нижний орбитальный триплет Γ_4 (рис. 3.16) под действием поля T расщепляется на синглет и дублет, интервал между которыми обозначен δ . Предположим, что нижним является синглет и что $(\lambda/\delta) \ll 1$. Тогда параметры спинового гамильтониана равны

$$D = -\frac{3}{2} \rho + \frac{9}{4} \frac{\lambda^2}{\delta},$$

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{63}{8} \frac{\lambda^2}{\delta^2}, \quad g_{\perp} = 2 - \frac{9}{2} \frac{\lambda}{\delta}, \quad (3.50)$$

$$A = -p(k + 1/35), \quad B = -p(k - 1/70), \quad Q = \frac{3e^2q}{70I(2I - 1)} \frac{\bar{I}}{r^3}.$$

Спиновый триплет расщепляется в отсутствие магнитного поля на синглет ($S_z = 0$) и вышележащий дублет ($S_z = \pm 1$). Наиболее детально изучен спектр V^{3+} в корунде [38]. Экспериментальное исследование этого спектра связано с большими трудностями, ибо интервал между спиновыми уровнями $S_z = 0$ и $S_z = \pm 1$ очень велик. Измерения дали: $D = 8,29 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 1,915 \pm 0,007$, $|A| = 0,959 \pm 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Было принято специальное теоретическое исследование [39] с целью добиться лучшего согласия с данными опыта.

3) $3d^3 4F$ (Cr^{3+} , V^{2+}). Нижним орбитальным уровнем в октаэдрическом поле является синглет Γ_2 (рис. 3.1, z). Так как спин $S = 3/2$, то, согласно табл. 3.2, кубическое поле не расщепляет спиновых уровней и поэтому должна наблюдаться одна резонансная линия со спектроскопическим фактором

$$g = 2,0023 - \frac{8\lambda}{10Dq}. \quad (3.51)$$

В поле тригональной симметрии во втором приближении теории возмущений, если одновременно учесть спин-орбитальное взаимодействие, вырождение по спину снимается, происходит расщепление на два кramerсовых дублета. При этом из (3.23) легко получить следующее соотношение:

$$2D = \lambda (g_{\parallel} - g_{\perp}). \quad (3.52)$$

Для примера приведем значения параметров спинового гамильтониана для рубина [40]:

$$2D = -0,383 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1},$$

$$g_{\parallel} = 1,9840 \pm 0,0006,$$

$$g_{\perp} = 1,9867 \pm 0,0006.$$

Мы видим, что из (3.52) получается правильный знак D , но для достижения лучшего количественного согласия с опытом, видимо, приближением кристаллического поля нельзя ограничиться.

4) $3d^4 5D$ (Cr^{2+} , Mn^{3+}). Нижний орбитальный дублет Γ_3 (см. рис. 3.1, b) является немагнитным, т. е. в первом приближении теории возмущений он не расщепляется спин-орбитальной связью. Не воздействует на этот дублет и поле тригональной симметрии; связанные с этим обстоятельством особенности спектра ЭПР будут рассмотрены в § 3.9. Тетрагональное поле расщепляет орбитальный дублет, после чего учет спин-орбитального взаимодействия во втором приближении дает следующие

параметры спинового гамильтониана ($S' = 2$):

$$\begin{aligned} D &= \pm 3 \left(\frac{\lambda^2}{10Dq} - \rho \right), & g_{\parallel} &= 2 - \frac{(4 \pm 4)\lambda}{10Dq}, \\ g_{\perp} &= 2 - \frac{(4 \mp 2)\lambda}{10Dq}, \\ A &= \rho \left(\pm \frac{1}{7} - k + g_{\parallel} - 2 \right), & B &= \rho \left(\mp \frac{1}{14} - k + g_{\perp} - 2 \right), \\ Q &= \mp \frac{3e^2q}{7I(2I-1)}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Выбор верхнего или нижнего знака в этих выражениях зависит от знака потенциала тетрагонального поля. Впервые спектр ЭПР рассматриваемого нами типа был изучен на ионах Cr^{2+} в $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [41], для которых измерения дали

$$D = 2,24 \text{ см}^{-1}, \quad g_{\parallel} = 1,95, \quad g_{\perp} = 1,99.$$

Эти величины неплохо согласуются с (3.53).

5) $3d^5 \text{ } ^6S$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}). Ионы в S -состояниях будут рассмотрены особо в § 3.12.

6) $3d^6 \text{ } ^5D$ (Fe^{2+}). Нижним является орбитальный триплет Γ_5 . Под воздействием поля T и спин-орбитальной связи 15-кратное вырождение снимается так, что отделенной от других вышележащих уровней на несколько сот см^{-1} оказывается группа трех уровней, положение которых определяется спиновым гамильтонианом с $S' = 1$. Вычисления параметров гамильтониана очень громоздки. Расчет намного упрощается, если $T = 0$; при этом спиновый гамильтониан принимает вид [42]

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta\mathbf{H}\hat{S}', \\ g &= g_s + g_L - \frac{18\lambda}{5\Delta} = \frac{3}{2}(2,0023) + \frac{1}{2} - \frac{18\lambda}{5\Delta}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Здесь g_s — вклад, вносимый спиновым магнетизмом, g_L — орбитальным; третий член — поправка второго приближения. Измерения ЭПР на ионах Fe^{2+} в MgO [42] показали, что $g = 3,4277 \pm \pm 0,002$.

7) $3d^7 \text{ } ^4F$ (Co^{2+}). Триплетный орбитальный уровень Γ_4 является нижним. Под влиянием поля T и спин-орбитальной связи снимается 12-кратное вырождение и самым нижним уровнем, отделенным от остальных на несколько сот см^{-1} , оказывается крамерсов дублет. Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом с $S' = 1/2$. Ион Co^{2+} потребовал специального теоретического рассмотрения [43] в связи со следующим обстоятельством: основное состояние 4F свободного иона Co^{2+} отделено от возбужденного состояния 4P , соответствующего той же элек-

тронной конфигурации d^7 , небольшим интервалом $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$. Благодаря этому эффективный g -фактор орбитального псевдомомента отличается от установленной в § 3.4 величины $\gamma = -3/2$. Более того, компонентам момента по осям z , x и y приходится приписывать различные значения, которые мы обозначим через γ и γ' . Если к тому же обозначить через E сдвиг самого нижнего уровня, образующийся под влиянием поля T и спин-орбитального взаимодействия, и ввести положительный параметр $x = -\left(\frac{2E}{\gamma\lambda}\right) - 3$, то оказывается

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 + 4N(2 - \gamma)\left(\frac{3}{x^2} - \frac{4}{(x+2)^2}\right), \\ g_{\perp} &= 4N\left(\left(\frac{\gamma}{\gamma'}\right)^2 - \frac{2\gamma}{x+2} + \frac{12}{x(x+2)}\right), \\ N^{-1} &= \left(\frac{\gamma}{\gamma'}\right)^2 + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Величины g -факторов изменяются на несколько процентов, если принять во внимание влияние состояний Γ_5 и Γ_2 .

Для туттоновых солей Co экспериментальные значения $g_{\parallel} = 6,45$ и $g_{\perp} = 3,06$ получаются из (3.55), если положить $x = 1,25$, $\gamma = -1,11$, $\gamma' = -1,38$.

8) $3d^8\ ^3F$ (Ni^{2+}). Свойства этого иона совершенно аналогичны свойствам иона Cr^{3+} , с той лишь разницей, что вместо спина $S = 3/2$ теперь $S = 1$. Для параметров спинового гамильтониана справедливы формулы (3.51) и (3.52); следует лишь иметь в виду, что у Ni^{2+} $\lambda < 0$. В поле октаэдрической симметрии спиновые уровни не расщепляются и должна наблюдаться одна линия ЭПР. Аксиальное поле вызывает небольшое расщепление на синглет и дублет. Ромбическое поле полностью расщепляет спиновые уровни. Для примера приведем результаты измерений ЭПР на ионах Ni^{2+} в корунде [44]: $D = -1,375\text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,196$, $g_{\perp} = 2,187$. В соответствии с (3.51) $g > 2,0023$; хорошо оправдывается также соотношение (3.52).

9) $3d^9\ ^2D$ (Cu^{2+}). Положение аналогично случаю $3d^4$, но теперь спин $S = 1/2$ и спиновый гамильтониан относится к Крамерсову дублету. Параметры этого гамильтониана равны

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 - \frac{(4 \pm 4)\lambda}{10 Dq}, & g_{\perp} &= 2 - \frac{(4 \mp 2)\lambda}{10 Dq}, \\ A &= p\left(\mp \frac{4}{7} - k + g_{\parallel} - 2\right), & B &= p\left(\pm \frac{2}{7} - k + g_{\perp} - 2\right), \\ Q &= \mp \frac{3e^2q}{7I(2I-1)} \frac{\bar{I}}{r^3}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Согласно [45] у соли туттона $g_{\parallel} = 2,4$, $g_{\perp} = 2,1$, что неплохо согласуется с (3.56): g -факторы положительны и при этом $(g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2) \approx 4$.

Б. Тетраэдрическое и кубическое окружение

Сравним октаэдрический, тетраэдрический и кубический комплексы, считая, что во всех трех случаях лиганды расположены на одном и том же расстоянии от парамагнитного иона. Если произвести расчет электростатического поля, заменив лиганды одинаковыми точечными зарядами, расположенными в вершинах октаэдра, тетраэдра и куба, то мы для всех трех комплексов получим выражения типа (3.10), различающиеся только коэффициентом пропорциональности C_4 . Результат может быть выражен следующим соотношением:

$$Dq_{\text{окт}} = -\frac{9}{4} Dq_{\text{тетр}} = -\frac{9}{8} Dq_{\text{куб}}. \quad (3.57)$$

Отсюда вытекает, что возникающая в поле K система уровней у ионов с тетраэдрическим и кубическим окружением имеет порядок, обратный ионам в октаэдрическом окружении. Поэтому в случае тетраэдрического или кубического окружения конфигурациям d^1 и d^6 , d^4 и d^9 , d^2 и d^7 , d^3 и d^8 будут соответствовать схемы уровней, изображенные на рис. 3.1, б, 3.1, а, 3.1, г и 3.1, в соответственно.

Из (3.57) также следует, что поле K у тетраэдрических комплексов примерно вдвое слабее, чем у октаэдрических. Это также должно сказаться на спектре ЭПР, ибо возрастает относительная роль поля T и спин-орбитальной связи. Наконец, тетраэдрические комплексы, в отличие от октаэдрических и комплексов с координационным числом 8, не обладают центром инверсии. Благодаря этому в выражении для потенциала поля k (3.10) должен быть добавлен следующий член:

$$V_{\text{тетр}} = C_3 x y z. \quad (3.58)$$

Наличие этого потенциала непосредственно на энергии комплекса не сказывается, ибо матричные элементы $V_{\text{тетр}}$, вычисляемые при помощи d -функций, равны нулю. Однако благодаря $V_{\text{тетр}}$ к d -функциям основной конфигурации примешиваются нечетные функции возбужденных конфигураций. Поэтому одноэлектронные $3d$ -функции должны быть заменены следующими:

$$\begin{aligned} \psi_{xy} &= (3d_{xy}) - \omega_1(4p_z) - \omega_2(4f_z), \\ \psi_{yz} &= (3d_{yz}) - \omega_1(4p_x) - \omega_2(4f_x), \\ \psi_{zx} &= (3d_{zx}) - \omega_1(4p_y) - \omega_2(4f_y), \\ \psi_{x^2-y^2} &= (3d_{x^2-y^2}), \quad \psi_{3z^2-r^2} = (3d_{3z^2-r^2}), \end{aligned} \quad (3.59)$$

где

$$\omega_1 = \frac{C_3}{E_p^0 - E_d^0} (3d_{xy} | xyz | 4p_z), \quad \omega_2 = \frac{C_3}{E_f^0 - E_d^0} (3d_{xy} | xyz | 4f_z).$$

Численная оценка [46] в пределах точечной модели дает $\omega_1 = 0,08$. Замена $3d$ -функций функциями (3.59) при расчете спин-орбитального взаимодействия и сверхтонкой структуры приводит к новым результатам. Но насколько в действительности существенна гибридизация состояний (3.59) из имеющихся экспериментальных данных, заключить трудно. Однако авторы некоторых исследований утверждают, что эта гибридизация очень важна. Так, в работе [47] был изучен спектр ЭПР иона Cu^{2+} в дипиррометане; при этом не было обнаружено никакой сверхтонкой структуры. Авторы считают, что к состоянию $3d^9$ примешивается заметная доля состояния $3d^8 4p$. Электроны в состояниях $3d_{xy}$ и $4p_z$ создают в ядре магнитные поля противоположных направлений. С другой стороны, при исследовании Cu^{2+} в ZnO обнаружена большая сверхтонкая структура [48]. Возможно, дело в том, что в первом случае на поле K накладывается тетрагональное поле, во втором случае поле тригональное и к тому же более слабое [49].

§ 3.8. Параметры кристаллического поля

В расчетах энергетических спектров парамагнитных ионов в кристаллах методом «кристаллического поля» параметры A_n^m , как правило, определяются путем сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными по парамагнитному резонансу, по температурной зависимости статической парамагнитной восприимчивости, по оптическим спектрам поглощения и т. п. Интересно было бы произвести теоретическую оценку величины кристаллического поля и прежде всего его главной кубической компоненты. Ван Флек [54] и Польдер [11] произвели численный расчет, считая, что кубическое поле создается шестью точечными зарядами $e_{\text{эфф}}$ или шестью диполями с моментом μ_e , расположенными в вершинах октаэдра на расстоянии R от центра. Из этой модели вытекает, что параметр C_4 , введенный в (3.10), равен

$$C_4 = -\frac{35}{4} \frac{e e_{\text{эфф}}}{4R^5}, \quad \text{или} \quad C_4 = \frac{175}{4} \frac{e \mu_e}{R^6}. \quad (3.60)$$

Рентгеноструктурный анализ квасцов [50] показал, что $R = 2,0 \text{ \AA}$. Для вычисления расщепления Δ необходимо знать еще для $3d$ -электрона величину $\overline{r^4}$. Если воспользоваться $3d$ -водородными функциями, то получается

$$\overline{r^2} = 126 a_0^2 Z^{-2} = 4,40 a_0^2, \quad \overline{r^4} = 25,515 a_0^4 Z^{-4} = 31,2 a_0^4. \quad (3.61)$$

Мы здесь приняли $Z = 5,35$, что следует из экспериментального значения 43 эВ для ионизационного потенциала Ti^{3+} . Если принять $e_{\text{эфф}} \approx -e$ или $\mu_e = 2 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$, то вычисленные интервалы между энергетическими уровнями в кубическом поле хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Это совпадение все же приходится признать случайным, ибо принятая модель очень груба. Клейнер [51] выполнил для хромовых квасцов более тонкие расчеты, приняв во внимание распределение электронного облака в ионе кислорода. Молекулы воды обращены к центру октаэдра кислородными атомами, которые можно принять за ионы O^- . Результаты расчетов оказались в полном противоречии с данными опыта, ибо даже знак параметра C_4 оказался неправильным.

По мнению Филлипса [52], неудача Клейнера вызвана тем, что в его расчетах волновая функция d -электронов парамагнитного иона ψ_{Cr} и функции Φ_{jnlm} окружающих диамагнитных ионов не были ортогональны друг другу; число j нумерует лиганды. Филлипс вместо ψ_{Cr} использует для вычисления Dq функцию

$$\psi = \psi_{\text{Cr}} + \sum_{j, n, l, m} a_{jnlm} \Phi_{jnlm}, \quad (3.62)$$

где

$$a_{jnlm} = -(\psi_{\text{Cr}}, \Phi_{jnlm}). \quad (3.63)$$

Энергетические уровни в кристаллическом поле могут быть вычислены из уравнения Шредингера

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \mathcal{H}_{\text{кр}} + V_R) \psi_{\text{Cr}} = E \psi_{\text{Cr}}, \quad (3.64)$$

в которое формально входит некоторый потенциал отталкивания

$$V_R = \sum_I V_R^I = \sum_{j, n, l, m} \frac{a_{jnlm} (\hat{\mathcal{H}}_0 + \mathcal{H}_{\text{кр}} - E) \Phi_{jnlm}}{\psi_{\text{Cr}}}. \quad (3.65)$$

Потенциал кристаллического поля запишем в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{\text{кр}} = - \sum_j \left(\frac{ee_{\text{эфф}}}{|r - r_j|} + V_L^j \right). \quad (3.66)$$

Согласно оценке Филлипса $V_L^I + V_R^I = 0$. Таким образом, оказывается, что модель точечных зарядов должна давать хорошие результаты. Однако это далеко не всегда так. Как мы увидим ниже, в § 3.12, очень часто заметную роль играет ковалентная связь между атомом металла и лигандами. Учет этой связи требует весьма сложных расчетов, которым посвящен целый ряд работ [53]. Хорошие результаты, получаемые в приближе-

нии кристаллического поля, объясняются, вероятно, тем, что эта теория носит полуэмпирический характер, ибо содержащиеся в ней параметры кристаллического поля определяются из опыта.

Мы уже указывали, что только в первом приближении в полях элементов группы железа кристаллическое поле, окружающее парамагнитную частицу, обладает кубической симметрией. В действительности же имеются существенные отклонения. На сильное кубическое поле накладывается слабое поле более низкой симметрии, происхождение которого связано с тремя следующими различными причинами [54].

1. Прямое действие на парамагнитную частицу электрического поля удаленных частиц, находящихся вне октаэдрического комплекса. В квасцах, например, это поле имеет тригональную симметрию и может быть представлено в следующем виде:

$$V_{\text{триг}} = (G + 30Hr^2)(xy + yz + zx) - 35H(x^3y + xy^3 + y^3z + yz^3 + zx^3 + z^3x) + C. \quad (3.67)$$

Здесь x, y, z — декартовы координаты электрона, относящиеся к главным кубическим осям, G и H — константы, не зависящие от r , C — многочлен, имеющий кубическую симметрию и поэтому не имеющий значения для наших целей. Если ввести сферические координаты R_i, α_i, β_i , определяющие положение заряда e_i относительно парамагнитного центра, то для констант G и H получаются следующие выражения:

$$G = - \sum e_i e R_i^{-3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \alpha_i - \frac{1}{2} \right),$$

$$H = - \frac{1}{63} \sum e_i e R_i^{-5} [35 \cos^4 \alpha_i - 30 \cos^2 \alpha_i + 3 + 7 \sqrt{2} \cos \alpha_i \sin^3 \alpha_i \cos 3\beta_i]. \quad (3.68)$$

Расчет показывает, что для титановых квасцов, например, расщепление нижнего энергетического уровня полем (3.67) равно $\sim 350 \text{ см}^{-1}$.

2. Косвенное действие удаленных частиц. Под влиянием удаленных частиц октаэдрический комплекс деформируется и создаваемое им кубическое поле искажается. Если мы имеем три точечных заряда a, b и c , то прямое действие заряда a на заряд c сильнее косвенного действия, возникающего благодаря движению заряда b под влиянием заряда a . Однако в нашем случае косвенное действие может быть значительнее прямого, ибо электронные облака частиц, образующих парамагнитный октаэдрический комплекс, перекрываются друг с другом. Одним из доказательств значимости косвенного действия

может служить хорошо известный факт. увеличения начальных расщеплений спиновых уровней железных квасцов при магнитном разбавлении путем замены ионов железа ионами алюминия. Прямой эффект при этом не может заметно измениться, ибо ионы железа и алюминия несут один и тот же заряд, а радиусы этих ионов очень малы по сравнению с расстояниями между трехвалентными атомами. Деформация же октаэдра может существенно зависеть от того, находится ли в центре его ион железа или алюминия.

3. Эффект Яна — Теллера. Эта причина деформации решетки, приводящая к понижению симметрии кристаллического поля, часто очень существенна и будет подробно рассмотрена в следующем параграфе.

§ 3.9. Эффект Яна — Теллера

Первоначально теорема Яна — Теллера была доказана для молекул [17], позднее она была распространена на кристаллы [54, 55]. Согласно этой теореме, если электронное состояние молекулы является вырожденным, то геометрическая конфигурация ядер не может быть устойчивой, за исключением следующих двух случаев: а) молекула линейна, т. е. ядра расположены на одной прямой; б) молекула содержит нечетное число электронов, и вырождение ее электронного состояния является двукратным крамерсовым вырождением, т. е. таким, которое не может быть снято никаким изменением электростатических сил.

Понижение симметрии конфигурации ядер, если исключить два указанных случая, вызовет снятие вырождения электронного состояния. Можно доказать, что после расщепления энергетического уровня среднее значение энергии различных электронных состояний сохранится. Таким образом, по крайней мере один электронный уровень после деформации молекулы будет лежать ниже первоначального.

Не останавливаясь на общем доказательстве теоремы Яна — Теллера, мы проиллюстрируем ее на примере, взятом из [17]. Рассмотрим комплекс, представляющий собой квадрат, в центре которого находится атом с одним p -электроном, а в углах лиганды. Из табл. 3.1 видно, что в тетрагональном поле энергетический уровень центрального атома расщепится на простой и двукратно вырожденный подуровни, к которым относятся волновые функции p_z и p_x, p_y соответственно. Нас будет интересовать только вырожденный уровень. Если комплекс деформировать и придать ему форму ромба, то вырождение снимается. Обозначим отношение вертикальной диагонали к горизонтальной через $1 + \eta$; параметр η характеризует степень деформации комплекса. Для расчета действия кристаллического поля на

p -электрон в разложении потенциала по гармоникам можно положить $A_n^m = 0$ для $n > 2$ и, следовательно, согласно (3.6), (3.8), потенциал имеет вид

$$V_{\text{тетр}} = B_2^0 V_2^0, \quad V_{\text{ромб}} = B_2^0 V_2^0 + B_2^2 V_2^2.$$

Коэффициент B_2^2 является функцией η ; при $\eta = 0$, очевидно, $B_2^2 = 0$. Так как поворот на $\pi/2$ меняет знак функции $V_2^2 = x^2 - y^2$, то $B_2^2(-\eta) = -B_2^2(\eta)$ и, следовательно,

$$\langle p_x | B_2^2 V_2^2 | p_x \rangle = -\langle p_y | B_2^2 V_2^2 | p_y \rangle.$$

Таким образом, след матрицы возмущения $B_2^2 V_2^2$ равен нулю, и поэтому после снятия вырождения среднее значение энергии сохранится.

Переход от молекулы к кристаллу Ван Флек [54] совершил, рассмотрев поведение октаэдрического парамагнитного комплекса во внешнем тригональном поле. Гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ электронного состояния в качестве параметров будет содержать расстояние между центрами частиц (атомов, молекул), образующих комплекс. Произвольное смещение этих частиц может быть описано при помощи 21 нормальной колебательной координаты Q_i . Разлагая функцию Гамильтона в ряд по степеням Q_i , получим

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}_{\text{триг}} + \sum_i \hat{V}_i Q_i. \quad (3.69)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}_0$ содержит все взаимодействия внутри правильного октаэдрического комплекса, не зависящие от электронного спина парамагнитного иона; $\hat{V}_{\text{триг}}$ учитывает действие удаленных атомов кристаллической решетки. Пусть W_0 — одно из собственных значений $\hat{\mathcal{H}}_0$. С энергией W_0 связана одна из совокупностей волновых функций, приведенных в (3.16). Рассматривая второй и третий члены (3.69) как возмущение, мы можем составить и решить вековое уравнение, решение которого даст нам в первом приближении поправку к энергии W_0 . Таким образом, энергия всей системы окажется некоторой функцией смещений Q_i . Решая систему уравнений

$$\frac{\partial W}{\partial Q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (3.70)$$

мы можем найти такие смещения Q_i^0 , которым соответствует минимум энергии W и, следовательно, наиболее устойчивая конфигурация парамагнитного комплекса. Ван Флек провел детальные расчеты для титановых, ванадиевых и хромовых (возбужденное состояние) квасцов. Оказалось, что Q_i^0 имеют порядок 10^{-9} см.

В дальнейшем теория эффекта Яна — Теллера в парамагнетиках была существенно развита в работах Прайса, Берсукера и других [55—63]. Прежде всего была произведена оценка величины эффекта для различных термов. Оказалось, что в $D\Gamma_3$ -состоянии эффект наибольший ($Q_i^0 \sim 0,5 - 1,0\text{\AA}$); несколько меньшие смещения ($Q_i^0 \sim 0,2 - 0,5\text{\AA}$) имеют место в состоянии $D\Gamma_5$ и, наконец, эффект совсем мал ($Q_i^0 \sim 0,02\text{\AA}$) в состоянии $F\Gamma_4$. Таким образом, в случае октаэдрического окружения парамагнитного атома различные электронные конфигурации можно расположить по величине эффекта в следующий ряд:

$$d^9, d^4 > d^1, d^6 > d^2, d^7 > d^3, d^8, d^5 = 0. \quad (3.71)$$

Практически эффект Яна — Теллера имеет значение лишь для атомов, находящихся в D -состоянии. При этом в случае $D\Gamma_3$ -состояния деформация окружения произойдет вдоль оси (100) и, следовательно, кристаллическое поле приобретет тетрагональную симметрию. В состоянии $D\Gamma_5$ кристаллическое поле может приобрести тетрагональную, тригональную или ромбическую симметрию. Сказать, какая из этих возможностей реализуется в тех или иных случаях трудно, ибо решение вопроса сложным образом зависит от соотношения между силовыми константами, характеризующими взаимодействие парамагнитного иона с окружением.

До сих пор мы не обращали внимания на следующее обстоятельство. В результате ян-теллеровской деформации комплекса образуется несколько эквивалентных конфигураций атомов с совершенно одинаковой энергией. Число таких эквивалентных конфигураций $N = 3$ в случае тетрагонального искажения октаэдра, $N = 4$, если деформация происходит вдоль тригональных осей. Таким образом, уровни энергии парамагнитного комплекса оказываются трехкратно и четырехкратно вырожденными. Аналогичная ситуация хорошо изучена для молекулы аммиака NH_3 . Атом азота может расположиться либо по одну, либо по другую сторону от плоскости, образуемой тремя атомами водорода. Эти две эквивалентные конфигурации атомов, получающиеся одна из другой путем инверсии относительно плоскости, в которой лежат атомы водорода, отделены друг от друга некоторым потенциальным барьером. Двукратное вырождение снимается благодаря туннельным переходам через этот барьер. Таким путем возникает так называемое «инверсионное расщепление», энергетические уровни удваиваются. Частота перехода между этими уровнями — инверсионная частота — лежит в радиочастотной области. Наблюдение резонансного поглощения обусловленного инверсионным расщеплением, положило начало радиоспектроскопии.

У парамагнитных комплексов, как мы видели, число равновесных эквивалентных конфигураций, вообще говоря, больше двух. Как и у молекулы NH_3 , через барьеры, отделяющие эти ямы, происходят туннельные переходы¹⁾. Оценка величины возникающего благодаря этим переходам «инверсионного» или туннельного расщепления произведена Берсукером [59]. Пользуясь соображениями симметрии, он показал, что вследствие «инверсионного расщепления» N -кратный уровень раздваивается на нижний синглет и верхний дублет ($N = 3$) или триплет ($N = 4$). Вырождение верхнего подуровня снимается, если приложено магнитное поле. Величина «инверсионного расщепления» существенно зависит от колебаний комплекса. Если энергия колебаний сравнима или превышает высоту потенциального барьера, то не приходится говорить о туннельных переходах и, следовательно, также об «инверсионном расщеплении». Обозначим высоту потенциального барьера, т. е. разность энергии комплекса в конфигурации правильного октаэдра и в равновесной (тетрагональной или тригональной) конфигурации, через E_a , а частоту некоторого нормального колебания комплекса через ω_a . Наши рассуждения об «инверсионном расщеплении» будут иметь смысл, если

$$E_a > \hbar\omega_a. \quad (3.72)$$

Пусть $\chi_x^{(\alpha)}(Q)$ — колебательная волновая функция, относящаяся к равновесной конфигурации α , x означает совокупность колебательных квантовых чисел, а Q — совокупность нормальных координат Q_i . Интеграл наложения колебательных функций двух равновесных конфигураций равен

$$\gamma_x = \int \chi_x^{(1)}(Q) \chi_x^{(2)}(Q) dQ. \quad (3.73)$$

Вычисления, проведенные при помощи волновых функций электронного состояния $D\Gamma_3$ и колебательного состояния x , показывают, что «инверсионное расщепление» равно

$$\delta_x = 3E_a \gamma_x. \quad (3.74)$$

Если комплекс совершает нулевые колебания, то

$$\gamma_0 = \exp(-3E_a/2\hbar\omega_a). \quad (3.75)$$

¹⁾ Поскольку здесь рассматривается стационарное состояние всей электронно-колебательной системы, о переходах можно говорить лишь условно. В действительности речь идет о том, что электронно-колебательное взаимодействие снимает вырождение, обусловленное симметрией парамагнитного комплекса.

Для электронного состояния $D\Gamma_5$ в случае тригональной деформации комплекса

$$\delta_x = \frac{8}{3} E_a \gamma_x. \quad (3.76)$$

При этом

$$\gamma_0 = \exp(-4E_a/3\hbar\omega_a). \quad (3.77)$$

Если деформация комплекса является тетрагональной, то расчет при помощи $D\Gamma_5$ -функций дает отличную от нуля величину лишь во втором приближении теории возмущений, так что $\delta_x \sim \gamma_x^2$.

В кристалле нормальные колебания парамагнитного комплекса являются составной частью колебаний всей кристаллической решетки, и поэтому «инверсионное расщепление» сильно зависит от температуры. С ростом температуры оно быстро растет.

Вследствие того, что значения ω_a недостаточно хорошо известны, сколь-нибудь точная оценка δ_x невозможна. Произведенные численные расчеты показали, что для ω_a , изменяющегося от 200 до 350 $см^{-1}$, величина δ лежит в пределах 10^{-7} — 10^2 $см^{-1}$. Таким образом, «инверсионная частота» может оказаться в радиочастотном диапазоне, что, очевидно, должно существенно повлиять на вид спектра ЭПР.

Наиболее ярко эффект Яна—Теллера проявляется на октаэдрических комплексах меди, находящихся в кристаллах кубической или тригональной симметрии. Как мы видели в § 3.4, тригональное поле оставляет уровень $D\Gamma_3$ вырожденным. Еще Ван Флек [54] обратил внимание на то, что расщепление уровня $D\Gamma_3$, обусловленное произвольной деформацией комплекса, пропорционально $Q_2^2 + Q_3^2$, если через Q_2 и Q_3 обозначить некоторые колебательные нормальные координаты октаэдра четного типа. Удобно ввести новые переменные ρ и α :

$$Q_2 = \rho \sin \alpha, \quad Q_3 = \rho \cos \alpha. \quad (3.78)$$

Ясно, что расщепление не зависит от α . Таким образом, существует бесконечное множество конфигураций, соответствующих одному и тому же значению энергии. Между этими эквивалентными конфигурациями будут легко совершаться переходы. Именно этим «динамическим эффектом Яна—Теллера» Абрагам и Прайс [22] объяснили некоторые особенности спектра ЭПР солей меди, обладающих тригональной решеткой. С тех пор термин «динамический эффект Яна—Теллера» широко используется в литературе для обозначения явлений, связанных с переходами между эквивалентными равновесными конфигурациями комплексов.

В работах [55, 56] показано, что если принять во внимание ангармонические эффекты, то из бесконечного множества эквивалентных равновесных конфигураций останутся только три, соответствующие деформации октаэдра вдоль тетрагональных осей. Вытекающие отсюда следствия для спектра ЭПР подробно рассмотрены в работах [59, 63].

Вид спектра существенно зависит от соотношения между величиной σ_x и напряженностью магнитного поля H . В сильных магнитных полях ($\frac{\lambda}{\Delta} \beta H \gg \delta_x$) спектр

таков, как будто поглощают одновременно три парамагнитных иона, находящихся в тетрагональных полях, оси которых взаимно перпендикулярны. При этом, если поле H параллельно тригональной оси кристалла, положение трех резонансных линий определяется g -факторами (рис. 3.3):

$$\begin{aligned} g_1 &= 2 - 8\lambda/\Delta, & g_2 &= 2 - (2 + 3\gamma_x)\lambda/\Delta, \\ g_3 &= 2 - (2 - 3\gamma_x)\lambda/\Delta. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Вхождение γ_x в эту формулу вносит небольшие поправки, ибо $\gamma_x \ll 1$. В слабых магнитных полях ($\frac{\lambda}{\Delta} \beta H \ll \delta_x$) и при том же направлении H

$$\begin{aligned} g_1 &= 2 - 4\lambda/\Delta, & g_2 &= 2 - (6 + 3\gamma_x)\lambda/\Delta, \\ g_3 &= 2 - (2 - 3\gamma_x)\lambda/\Delta. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Линия с фактором g_1 изотропна, ее положение не зависит от направления поля H . Вид спектра должен сильно меняться при нагревании кристалла, ибо с ростом температуры быстро увеличивается δ_x . При высоких температурах необходимо также принять во внимание релаксационные переходы между различными колебательными уровнями. Благодаря этим переходам происходит усреднение g -факторов (3.80), так что наблюдается только одна изотропная линия с фактором g_1 . Процесс усреднения можно себе представить следующим образом. Комплекс, находящийся в одной из возможных равновесных конфигураций, совершает релаксационный переход с основного на возбужденный колебательный уровень. В возбужденном состоянии с большой вероятностью возможен туннельный переход из рассматриваемой потенциальной ямы в соседнюю. После такого

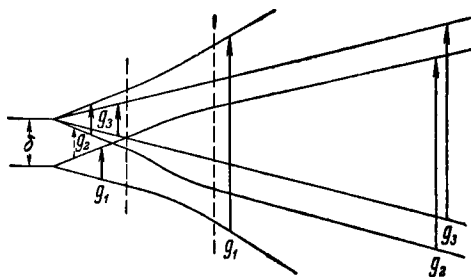


Рис. 3.3. «Инверсионное» расщепление уровней иона Cu^{2+} [59].

перехода снова происходит скачок на основной колебательный уровень, но уже другой равновесной конфигурации.

Динамический эффект Яна — Теллера сказывается также на сверхтонкой структуре линий ЭПР меди. В частности, релаксационными процессами объясняется также изотропная сверхтонкая структура при высоких температурах. Выводы излагаемой теории подтверждают экспериментальные исследования Блини и др. [64, 66].

Можно ожидать, что подобно Cu^{2+} будет вести себя Ti^{3+} в тетрагональных комплексах или в окружении с координационным числом 8. Ведь все выводы этого параграфа, относящиеся к октаэдрическим комплексам, согласно § 3.3, легко переносятся на другие комплексы кубической симметрии.

До сих пор, рассматривая эффект Яна — Теллера, мы обсуждали, как снимается вырождение орбитального электронного уровня при деформации парамагнитного комплекса, совершенно не учитывая при этом спин-орбитальное взаимодействие, которое при наличии орбитального вырождения отлично от нуля, как правило, уже в первом приближении теории возмущений (исключение составляет состояние $D\Gamma_3$). Между тем, спин-орбитальное взаимодействие, конкурируя с ян-теллеровским расщеплением орбитального уровня, может совершенно изменить его. Опик и Прайс [55] показали, что достаточно сильное спин-орбитальное взаимодействие стабилизирует конфигурацию высокой симметрии парамагнитного комплекса, препятствуя его деформации. Мы остановимся на двух характерных примерах, рассмотренных Ван-Флеком [58], ионах Co^{2+} и Fe^{2+} в октаэдрическом окружении.

У иона Co^{2+} , как мы отмечали, ян-теллеровское расщепление орбитального уровня ($F\Gamma_4$) должно быть мало. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие должно быть учтено в первую очередь. Удобнее всего это сделать при помощи введенных в § 3.4 псевдомоментов l' и J' . Так как в нашем случае $\gamma < 0$ и $\lambda < 0$, то, согласно правилу Гунда, для нижнего уровня $J' = S - l' = 1/2$. Крамерсов дублет не может быть подвержен ян-теллеровскому расщеплению, и, таким образом, ионы Co^{2+} в кубических кристаллах должны давать изотропную линию ЭПР с g -фактором, соответствующим кристаллическому полю чисто кубической симметрии. Опыт [65] подтверждает это заключение теории.

У иона Fe^{2+} нижний орбитальный уровень ($D\Gamma_5$) под влиянием ян-теллеровской тетрагональной деформации испытывает расщепление, пропорциональное нормальной координате Q_3 . Поэтому энергия $W^0(D\Gamma_5)$ становится равной

$$W(D\Gamma_5) = W^0(D\Gamma_5) + a \{3m'_l - l'(l' + 1)\} Q_3 \quad (m'_l = 0, \pm 1). \quad (3.81)$$

Здесь a — некоторая константа. Если спин-орбитальное взаимодействие достаточно велико, то вместо m'_l, m'_s -представления удобнее пользоваться j', m'_j -представлением. Тогда, учитывая спин-орбитальное взаимодействие, вместо (3.81) получим

$$W(D\Gamma_5) = W^0(D\Gamma_5) + \frac{1}{2} \lambda \gamma [j'(j' + 1) - 2 - S(S + 1)] + \\ + A_j [3m_j^2 - j'(j' + 1)] Q_3 \quad (m_j = j', j' - 1, \dots, -j'). \quad (3.82)$$

Так как $\gamma < 0$ и $\lambda < 0$, то низшему уровню соответствует $j' = 1$. Принимая во внимание инвариантность диагональных сумм, легко вычислить

$$A_1 = \frac{1}{10} a. \quad (3.83)$$

Зависящая от Q_3 часть энергии комплекса содержит $A_1 Q_3$ и колебательную энергию $c Q_3^2/2$. Согласно (3.70), найдя минимум всей энергии, получим равновесное значение $Q_3^0 = -A/c$, а отсюда изменение энергии, обусловленное эффектом Яна-Теллера,

равно $\frac{1}{2} \frac{A_1^2}{c}$. Таким образом, высота потенциального барьера, отделяющая соседние равновесные конфигурации, благодаря спин-орбитальной связи уменьшается в 100 раз. Если же потенциальные ямы, соответствующие различным равновесным конфигурациям, не глубоки, то частые переходы между ними уничтожают расщепление Яна — Теллера. И действительно, из спектра ЭПР Fe^{2+} в MgO , изученного Лоу [42], следует, что действующее на парамагнитный ион кристаллическое поле имеет неискаженную октаэдрическую симметрию.

Следует отметить, что рассмотренными нами ионами с электронной конфигурацией d^6 и d^7 исчерпывается список ионов группы железа, у которых в октаэдрическом окружении стабилизирующее действие спин-орбитальной связи ликвидирует янтеллеровскую деформацию. В работе [62] обращено внимание еще на одну сторону явления Яна — Теллера. Под влиянием этого эффекта ослабляется спин-орбитальная связь и, вследствие этого, изменяются g -фактор и начальное расщепление спиновых уровней. Подобного рода экспериментальные факты, по-видимому, не всегда справедливо объясняются обычно частично ковалентным характером связи парамагнитного иона с лигандами.

Из нашего рассмотрения важное заключение может быть сделано в отношении редкоземельных ионов. Вследствие очень сильной спин-орбитальной связи в соединениях редких земель эффект Яна — Теллера не должен проявляться.

Характер искажения парамагнитного комплекса может существенно измениться, если принять во внимание ковалентную

связь парамагнитного атома с окружением. Аминов и Малкин [67] рассмотрели эффект Яна — Теллера для иона V^{2+} во флюорите (кубическое окружение). Из расчета в приближении кристаллического поля вытекает, что решетка должна испытать растяжение вдоль тригональной оси, что противоречит данным опыта. Учет ковалентной связи V с атомами F меняет знак янтеллеровского искажения и позволяет получить хорошее количественное согласие с экспериментальными результатами.

§ 3.10. Соединения редкоземельных элементов

Хорошо известно, что статическая магнитная восприимчивость редкоземельных солей при комнатной температуре может быть вычислена, если предположить, что носителями парамагнетизма являются свободные редкоземельные ионы, находящиеся в состояниях, определяемых по правилу Гунда [15]. Предположение это подтверждается также оптическими данными [69]. Отсюда можно заключить, во-первых, что отклонения от нормального типа связи (Рессела — Саундерса), по крайней мере в основных состояниях, малы, и, во-вторых, что действие кристаллического поля на парамагнитный ион является слабым и не в состоянии нарушить спин-орбитальную связь. Последнее обстоятельство объясняется следующими двумя особенностями редкоземельных ионов.

1. Магнитные свойства редкоземельных ионов обусловлены глубоколежащими $4f$ -электронами, среднее расстояние которых от ядра намного меньше, чем $3d$ -электронов. Кроме того, экранирующее действие оказывает внешняя электронная оболочка. Поэтому кристаллическое поле вызывает расщепления энергетических уровней редкоземельных элементов, имеющие порядок 100 см^{-1} , т. е. примерно в 100 раз меньше, чем у ионов группы железа.

2. Мультиплетное расщепление у ионов редких земель намного больше, чем у ионов группы железа; оно имеет величину порядка 10^3 — 10^4 см^{-1} .

Таким образом, спин-орбитальная связь оказывается намного сильнее влияния кристаллического поля, и поэтому гамильтониан для парамагнитного иона следует записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_Z. \quad (3.84)$$

Здесь \hat{H}^0 — гамильтониан свободного иона. В расчетах методом возмущений мы будем исходить из основного состояния \hat{H}^0 , в котором сохраняющимися величинами можно считать полный момент вращения J , орбитальный и спиновый моменты L и S . Иногда существенны высшие приближения, учитывающие влия-

ние возбужденных уровней \mathcal{H}^0 ; обычно достаточно принять во внимание первый возбужденный мультиплетный уровень. Интервалы между основным и первым возбужденным уровнями известны из оптических и магнитных измерений.

В табл. 3.5 приведены основные состояния редкоземельных ионов, а также известные из опыта данные о первых возбужденных энергетических уровнях [68].

ТАБЛИЦА 3.5

Энергетические уровни свободных редкоземельных ионов

Элемент (X^{3+})	Z	Основное состояние	Возбужденное состояние	$E_1 - E_0$ см ⁻¹	Элемент (X^{3+})	Z	Основное состояние	Возбужденное состояние	$E_1 - E_0$ см ⁻¹
Ce	58	$f^1 2F_{5/2}$	$2F_{7/2}$	2200	Tb	65	$f^8 7F_6$	$7F_5$	2 300
Pr	59	$f^2 3H_4$	$3H_5$	2200	Dy	66	$f^9 6H_{15/2}$	$6H_{13/2}$	3 400
Nd	60	$f^3 4I_{9/2}$	$4I_{11/2}$	1800	Ho	67	$f^{10} 5I_8$	$5I_7$	5 000
Pm	61	$f^4 5I_4$	$5I_5$	1600	Er	68	$f^{11} 4I_{15/2}$	$4I_{13/2}$	6 400
Sm	62	$f^5 6H_{5/2}$	$6H_{7/2}$	1000	Tm	69	$f^{12} 3H_6$	$3H_5$	8 200
Eu	63	$f^6 7F_0$	$7F_1$	400	Yb	70	$f^{13} 2F_{7/2}$	$2F_{5/2}$	10 100
Gd	64	$f^7 8S_{7/2}$							

Перейдем к рассмотрению расщепления $(2J + 1)$ -кратного уровня энергии свободного иона в кристаллическом поле $\mathcal{H}_{кр}$. В отличие от гидратированных солей элементов группы железа, у которых обычно парамагнитный ион окружен октаэдром молекул воды, порождающим сильное электрическое поле кубической симметрии, в большинстве солей редкоземельных элементов окружение парамагнитного иона создает поле тригональной симметрии [70]. Поэтому энергетические уровни ионов, содержащих нечетное число электронов, расщепляются на $J + 1/2$ дублетов (табл. 3.2); если же число электронов четно, то получаются синглеты и дублеты (табл. 3.1).

Для количественного расчета прежде всего необходимо найти выражение для потенциала кристаллического поля¹⁾. В случае симметрии C_{3v} (формиаты) потенциал будет выражаться формулой (3.6, б), в которой все шесть коэффициентов A_n^m отличны от нуля. Для несколько более высокой симметрии C_{3h} (этилсульфаты, броматы) $A_4^3 = A_6^3 = 0$. Необходимые для вычислений первого приближения теории возмущений матричные элементы $\mathcal{H}_{кр}$ могут быть получены при помощи эквивалентных

¹⁾ В этом параграфе мы не будем касаться солей с ионами, находящимися в S-состоянии.

ТАБЛИЦА 3.6

$$\begin{aligned}
\langle J, J_z | V_2^0 | J+1, J_z \rangle &= \alpha' r^2 J_z \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}, \\
\langle J, J_z | V_2^1 | J+1, J_z+1 \rangle &= \frac{1}{6} \alpha' r^2 (2J_z - J) \sqrt{\frac{(J+J_z+2)!}{(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_2^2 | J+1, J_z+2 \rangle &= -\frac{1}{12} \alpha' r^2 \sqrt{\frac{(J+J_z+3)!(J-J_z)!}{(J-J_z-1)!(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_4^0 | J+1, J_z \rangle &= \beta' r^4 J_z (7J_z^2 - 3J^2 - 6J + 2) \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}, \\
\langle J, J_z | V_4^1 | J+1, J_z+1 \rangle &= -\frac{1}{40} \beta' r^4 [28J_z^3 - 21J_z^2 (J-1) - \\
&\quad - J_z (6J^2 + 33J - 11) + 3J (J-1) (J+3)] \sqrt{\frac{(J+J_z+2)!}{(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_4^2 | J+1, J_z+2 \rangle &= \\
&= -\frac{1}{20} \beta' r^4 [7J_z (2J_z - J + 3) - J (J+9) + 10] \sqrt{\frac{(J+J_z+3)!(J-J_z)!}{(J+J_z)!(J-J_z-1)!}}, \\
\langle J, J_z | V_4^3 | J+1, J_z+3 \rangle &= -\frac{1}{40} \beta' r^4 (4J_z - J + 5) \sqrt{\frac{(J+J_z+4)!(J-J_z)!}{(J+J_z)!(J-J_z-2)!}}, \\
\langle J, J_z | V_4^4 | J+1, J_z+4 \rangle &= -\frac{1}{10} \beta' r^4 \sqrt{\frac{(J+J_z+5)!(J-J_z)!}{(J+J_z)!(J-J_z-3)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^0 | J+1, J_z \rangle &= \\
&= \gamma' r^6 J_z [33J_z^4 - 5J_z^2 (6J^2 + 12J - 15) + 5J^4 + 20J^3 - 5J^2 - 50J + 12] \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}, \\
\langle J, J_z | V_6^1 | J+1, J_z+1 \rangle &= -\frac{1}{496} \gamma' r^6 [792J_z^5 - 660J_z^4 (J-2) - \\
&\quad - 120J_z^3 (4J^2 + 19J - 21) + 60J_z^2 (6J^3 + 6J^2 - 49J + 26) + \\
&\quad + 8J_z (5J^4 + 65J^3 + 70J^2 - 275J + 66) - \\
&\quad - 20J (J^4 + 4J^3 - 7J^2 - 22J + 24)] \sqrt{\frac{(J+J_z+2)!}{(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^2 | J+1, J_z+2 \rangle &= -\frac{1}{42} \gamma' r^6 [99J_z^4 - 66J_z^3 (J-5) - \\
&\quad - 9J_z^2 (4J^2 + 30J - 65) + 6J_z (3J^3 - 3J^2 - 64J + 83) + J^4 + 22J^3 + \\
&\quad + 11J^2 - 202J + 168] \sqrt{\frac{(J+J_z+3)!(J-J_z)!}{(J-J_z-1)!(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^3 | J+1, J_z+3 \rangle &= -\frac{1}{28} \gamma' r^6 [22J_z^3 - 11J_z^2 (J-8) - \\
&\quad - J_z (4J^2 + 41J - 142) + (J-2) (J-7) (J+6)] \sqrt{\frac{(J+J_z+4)!(J-J_z)!}{(J-J_z-2)!(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^4 | J+1, J_z+4 \rangle &= \\
&= -\frac{1}{42} \gamma' r^6 [33J_z^2 - 11J_z (J-11) - 2J (J+13) + 126] \sqrt{\frac{(J+J_z+5)!(J-J_z)!}{(J-J_z-3)!(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^5 | J+1, J_z+5 \rangle &= -\frac{1}{84} \gamma' r^6 [6J_z - J + 14] \sqrt{\frac{(J+J_z+6)!(J-J_z)!}{(J-J_z-4)!(J+J_z)!}}, \\
\langle J, J_z | V_6^6 | J+1, J_z+6 \rangle &= -\frac{1}{14} \gamma' r^6 \sqrt{\frac{(J+J_z+7)!(J-J_z)!}{(J-J_z-5)!(J+J_z)!}}.
\end{aligned}$$

операторов (табл. 3.3); общие множители α , β , γ для всех редкоземельных ионов могут быть определены при помощи ψ -функций, соответствующих состояниям с максимальным J_z , путем перехода от представления J, J_z к представлению L_z, S_z и затем к представлению l_z, s_z [13].

Расчет расщеплений, обусловленных $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$, во втором приближении требует знания матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$, связывающих основное и первое возбужденное состояния:

$$\langle J + 1, J_z + m | V_n^m | J, J_z \rangle.$$

Для этой цели могут служить формулы табл. 3.6, частично взятые из [71, 72].

Значения коэффициентов α , β , γ и α' , β' , γ' приведены в табл. 3.7. Величины α , β , γ могут быть вычислены также при помощи коэффициентов Рака [73].

После того как решено вековое уравнение и, следовательно, найдены энергетические уровни иона в кристаллическом поле и соответствующие волновые функции, необходимо перейти к вычислению расщеплений этих уровней внешним магнитным полем. Мы знаем, что под влиянием $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$ возникают либо дублеты (ионы с нечетным числом электронов), либо дублеты и синглеты (ионы с четным числом электронов). Поскольку интервалы между энергетическими уровнями в кристаллическом поле намного больше зеемановских расщеплений в обычных магнитных полях, мы будем рассматривать действие магнитного поля на каждый уровень в отдельности. Так как спин-решеточное взаимодействие в солях редкоземельных элементов очень сильно при комнатной температуре (см. § 5.7), то эксперименты приходится ставить при температурах настолько низких, что практически заселенным оказывается только самый нижний уровень¹⁾. Ясно, что наблюдение парамагнитного резонанса будет возможно, если этот уровень не будет синглетом. При помощи волновых функций нижнего дублета вычисляются матричные элементы возмущения $\hat{\mathcal{H}}_z = \beta H_0 (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$ по следующим формулам:

$$\langle J, \dots | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | J, \dots \rangle = g_0 \langle J \dots | \hat{J} | J \dots \rangle, \quad (3.85)$$

где g_0 — фактор Ланде для свободного иона и

$$\langle J + 1, J_z | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | J, J_z \rangle = g' \sqrt{(J + 1)^2 - J_z^2},$$

$$\langle J + 1, J_z \pm 1 | \hat{L}_x + 2\hat{S}_x | J, J_z \rangle = \quad (3.86)$$

$$= \langle J + 1, J_z \pm 1 | \pm i(\hat{L}_y + 2\hat{S}_y) | J, J_z \rangle = \mp g' \sqrt{(J \pm J_z + 1)(J \pm J_z + 2)},$$

¹⁾ Встречаются исключения например, в этилсульфате церия даже при температуре жидкого гелия заметно заселены два нижних уровня иона.

ТАБЛИЦА 3.7

Элемент	α	β	γ	α'
Ce ³⁺	$\frac{-2}{5 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0	$\frac{2^2}{3 \cdot 5 \cdot 7}$
Pr ³⁺	$\frac{-2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{-2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{13 \sqrt{66}}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$
Nd ³⁺	$\frac{-7}{3^2 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^2 \sqrt{14}}{11^2 \cdot 13}$
Pm ³⁺	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-1}{3 \cdot 5 \cdot 11} \sqrt{\frac{14}{11}}$
Sm ³⁺	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0	$\frac{-2^2 \cdot 13}{3^3 \cdot 7 \cdot \sqrt{30}}$
Tb ³⁺	$\frac{-1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{1}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{11}}$
Dy ³⁺	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^2 \sqrt{7}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}$
Ho ³⁺	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \sqrt{5}}$
Er ³⁺	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-2^2 \sqrt{14}}{3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 13}$
Tm ³⁺	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-1}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{55}}$
Yb ³⁺	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$	$\frac{-2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-2^2}{3 \cdot 5 \cdot 7}$

Элемент	β'	γ'	g	g'	N	N'
Ce ³⁺	$\frac{-2^3}{3^2 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^3}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{2^4 \cdot 3}{5 \cdot 7}$	$\frac{1}{14}$
Pr ³⁺	$\frac{2^2 \sqrt{66}}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2}$	$\frac{-17 \sqrt{66}}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{\sqrt{66}}{5 \cdot 11}$	$\frac{2^3 \cdot 37}{3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{-7 \sqrt{66}}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$
Nd ³⁺	$\frac{2^5 \cdot 17 \cdot \sqrt{14}}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 5 \cdot 19 \sqrt{14}}{3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{\sqrt{14}}{2 \cdot 11}$	$\frac{2^2 \cdot 7 \cdot 17}{3 \cdot 11^2}$	$\frac{-193 \sqrt{14}}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 11^2}$
Pm ³⁺	$\frac{-2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot \sqrt{154}}$	$\frac{-2 \cdot 17 \cdot 19}{3^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2 \cdot \sqrt{154}}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{1}{5} \sqrt{\frac{14}{11}}$	$\frac{2^2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{-133}{5 \cdot 2^2 \cdot 3 \cdot 11} \sqrt{\frac{14}{11}}$
Sm ³⁺	$\frac{-2^4 \cdot 5 \cdot 17}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot \sqrt{30}}$	$\frac{2^4 \cdot 5 \cdot 17}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot \sqrt{30}}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{\sqrt{30}}{2 \cdot 7}$	$\frac{2^3 \cdot 61}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-19 \cdot 23 \cdot \sqrt{30}}{4 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$
Tb ³⁺	$\frac{-1}{3^4 \cdot 11 \cdot \sqrt{11}}$	$\frac{1}{3^4 \cdot 11 \cdot 13 \cdot \sqrt{11}}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2 \sqrt{11}}$	$\frac{7^2}{2 \cdot 3^2 \cdot 5}$	$\frac{-\sqrt{11}}{2 \cdot 3^2}$
Dy ³⁺	$\frac{2^3 \sqrt{7}}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-2^3 \sqrt{7}}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{1}{3 \sqrt{7}}$	$\frac{2^5}{3^2 \cdot 5}$	$\frac{-\sqrt{7}}{2 \cdot 3}$
Ho ³⁺	$\frac{\sqrt{5}}{2 \cdot 3^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{5 \sqrt{5}}{3^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{1}{4 \sqrt{5}}$	$\frac{23}{2 \cdot 3 \cdot 5}$	$\frac{-4}{3 \cdot 5 \cdot \sqrt{5}}$
Er ³⁺	$\frac{-2^2 \sqrt{14}}{3^2 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-2 \sqrt{14}}{3^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{2}{5 \sqrt{14}}$	$\frac{2^4 \cdot 11}{3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{-83}{3^2 \cdot 5^2 \cdot \sqrt{14}}$
Tm ³⁺	$\frac{2^2}{3^4 \cdot 11 \cdot \sqrt{55}}$	$\frac{\sqrt{55}}{3^4 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{5}{6 \sqrt{55}}$	$\frac{7}{3^2}$	$\frac{-11}{2 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{55}}$
Yb ³⁺	$\frac{2^3}{3^2 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{-2^3}{3^2 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{2^4}{3 \cdot 7}$	$\frac{-1}{14}$

где

$$g' = \left\{ \frac{(J+L+S+2)(-J+L+S)(J-L+S+1)(J+L-S+1)}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2}. \quad (3.87)$$

Значения g_0 и g' для отдельных ионов приведены в табл. 3.7.

Сначала рассмотрим ионы с нечетным числом электронов. Волновые функции крамерсова дублета, которые мы обозначим через $|+\rangle$ и $|-\rangle$, могут быть представлены в следующей общей форме [71]:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= a_1 |J, J_{z1}\rangle + a_2 |J, J_{z2}\rangle + \dots + b_1 |J', J'_{z1}\rangle + \dots, \\ |-\rangle &= (-1)^{J+J_{z1}} a_1^* |J, -J_{z1}\rangle + (-1)^{J+J_{z2}} a_2^* |J, -J_{z2}\rangle + \dots \\ &\dots + (-1)^{J'+J'_{z1}} b_1^* |J', -J'_{z1}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.88)$$

Если при помощи данных функций вычислить матричные элементы $L_i + 2S_i$ ($i = x, y, z$), то легко убедиться, что следы образованных таким способом матриц равны нулю. Если функции $|+\rangle$ и $|-\rangle$ выбрать так, чтобы $\langle + | L_z + 2S_z | - \rangle = 0$, то нетрудно доказать, что в этом случае также $\langle \pm | L_x + 2S_x | \pm \rangle = \langle \pm | L_y + 2S_y | \pm \rangle = 0$. Для неравных нулю матричных элементов введем обозначения:

$$\begin{aligned} g_x &= 2 |\langle + | L_x + 2S_x | - \rangle|, & g_y &= 2 |\langle + | L_y + 2S_y | - \rangle|, \\ g_z &= 2 |\langle + | L_z + 2S_z | + \rangle| = 2 |\langle - | L_z + 2S_z | - \rangle|. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Если через $2S'_i$ обозначить матрицы Паули, то ясно, что матрицы $L_i + 2S_i$ эквивалентны матрицам $g_i S'_i$. Таким образом, спектр ЭПР может быть истолкован при помощи спинового гамильтониана с эффективным спином $S' = 1/2$:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{сп}} = \beta \sum_{i=x, y, z} g_i H_{0i} \hat{S}'_i. \quad (3.90)$$

Если имеется аксиальная (тетрагональная или тригональная) симметрия, то $g_x = g_y \equiv g_{\perp}$, $g_z \equiv g_{\parallel}$ и

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{сп}} = \beta \{ g_{\parallel} H_{0z} \hat{S}'_z + g_{\perp} (H_{0x} \hat{S}'_x + H_{0y} \hat{S}'_y) \}. \quad (3.91)$$

Перейдем к рассмотрению ионов с четным числом электронов. Под действием кристаллического поля, симметрия которого ниже кубической и выше ромбической, энергетический уровень свободного иона расщепится на синглеты и дублеты. Допустим,

что нижний уровень двукратно вырожден и ему принадлежат собственные функции ψ_1 и ψ_2 , выбранные так, чтобы

$$\langle \psi_k | L_i + 2S_i | \psi_k \rangle = 0, \quad k = 1, 2, \quad i = x, y, z. \quad (3.92)$$

Возможность такого выбора функций ψ_1 и ψ_2 доказывается следующим путем. Если бы функции ψ_k относились к синглетным уровням, то равенство (3.92) было бы очевидным, ибо в синглетном состоянии магнитный момент равен нулю. Но под действием ромбического поля рассматриваемый дублет расщепился бы на два простых подуровня. Нулевые приближения волновых функций этих подуровней могут быть взяты в качестве ψ_1 и ψ_2 .

Вообще говоря, недиагональные матричные элементы $\langle \psi_1 | L_i + 2S_i | \psi_2 \rangle \neq 0$. Соответствующим выбором системы координат всегда можно добиться того, чтобы

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | L_z + 2S_z | \psi_2 \rangle &= \frac{1}{2} g_{\parallel} \neq 0, \\ \langle \psi_1 | L_x + 2S_x | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | L_y + 2S_y | \psi_2 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Отсюда следует, что в магнитном поле дублет расщепится на два подуровня $E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H_{0z}$ с собственными функциями

$\phi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2)$. Так как $\langle \phi_1 | L_i + 2S_i | \phi_2 \rangle = 0$, то магнитные дипольные переходы между зеемановскими подуровнями отсутствуют при любом направлении переменного магнитного поля, и поэтому наблюдение парамагнитного резонанса невозможно. Однако эффект возникает, если рассматриваемый нами дублет слегка расщеплен в отсутствие статического магнитного поля. Если обозначить величину этого расщепления Δ , а вызывающее его возмущение \hat{V} , то, очевидно, можно положить

$$\langle \psi_1 | V | \psi_1 \rangle = -\langle \psi_2 | V | \psi_2 \rangle = \Delta/2, \quad \langle \psi_1 | V | \psi_2 \rangle = 0. \quad (3.94)$$

Принимая за базисные функции $\phi_{1,2}$, мы получим для определения действия магнитного поля следующее вековое уравнение:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H_{0z} & \frac{\Delta}{2} \\ \frac{\Delta}{2} & -\frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H_{0z} \end{vmatrix} - E = 0.$$

Ясно, что спектр ЭПР может быть рассчитан при помощи спинового гамильтониана с $S' = 1/2$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = \beta g_{\parallel} H_{0z} S'_z + \Delta S'_x. \quad (3.95)$$

Легко показать, что магнитные дипольные переходы между зеемановскими подуровнями возможны, если переменное магнитное поле направлено параллельно статическому магнитному полю. В литературе наряду с (3.95) встречается гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сн}} = \beta g_{\parallel} H_{0z} \hat{S}'_z + \Delta_x \hat{S}'_x + \Delta_y \hat{S}'_y, \quad \Delta = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2}. \quad (3.96)$$

Введение двух параметров Δ_x и Δ_y вместо одного Δ вряд ли целесообразно.

Сделанное нами допущение о симметрии кристаллического поля можно теперь отбросить. Мы можем утверждать, что всегда, когда у ионов с четным числом электронов имеются два уровня, настолько удаленные от других уровней, что при расчете действия магнитного поля их влиянием можно пренебречь, то $g_{\perp} = 0$ и спектр ЭПР описывается гамильтонианом (3.95). Заметим, что выделенная в (3.95) ось z обычно в случае аксиальной симметрии совпадает с оптической осью кристалла. Вообще же говоря, ось z не совпадает ни с одной из кристаллических осей. Общее рассмотрение свойств некрамерсовых дублетов было впервые проведено Гриффитсом [74].

Следует различать два типа некрамерсовых дублетов. Один из них мы уже рассматривали. Если симметрия кристаллического поля выше ромбической, то некоторые из возникающих под его воздействием уровней сохраняют двукратное вырождение. Дальнейшее небольшое расщепление этих уровней происходит из-за локальных искажений кристаллического поля, вызываемых дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. По-видимому, имеется разброс расщеплений некрамерсова дублета со средним значением Δ . С другим типом некрамерсовых дублетов мы встречаемся, когда два синглетных уровня оказываются близко расположенными друг к другу. В этом случае величина Δ является функцией параметров кристаллического поля A_n^m . Один из примеров некрамерсовых дублетов такого рода был изучен Шекуном и др. [75], исследовавшими спектр ЭПР Tb^{3+} в шеелите.

В работах [210, 211] путем теоретического рассмотрения, подтвержденного экспериментальными исследованиями, показано, что в кристаллах, у которых локальное электрическое поле не обладает центром инверсии, резонансное поглощение может иметь место и тогда, когда $\Delta = 0$. Причиной переходов служит переменное электрическое поле (см. § 3.18).

Следует иметь также в виду, что пользование эффективным спином $S' = 1/2$ для описания спектра ионов с четным числом электронов может привести к недоразумениям вследствие принципиального различия трансформационных свойств четного и

нечетного спинов. Поэтому в работе [212] предлагается для описания спектра редкоземельных ионов с четным числом электронов ввести спиновый гамильтониан с $S = 1$. При этом считается, что эффект обусловлен переходами между компонентами дублета $S_z = \pm 1$, а до уровня $S_z = 0$ интервал столь велик, что его влияние несущественно.

Ряд работ посвящен детальному теоретическому рассмотрению спектров парамагнитного резонанса отдельных редкоземельных элементов: этилсульфату церия [78, 79], этилсульфатам Nd, Sm, Dy, Er, Yb [80, 81], двойным нитратам Ce, Pr, Nd, Sm [82]. Попытки истолковать наблюдаемый спектр парамагнитного резонанса в двойном нитрате диспрозия привели к интересному результату. Оказалось, что кристаллическое поле можно разделить на две части [83]: сильное поле очень высокой симметрии, именно икосаэдрической, и слабое тригональное поле. Для поля икосаэдрической симметрии

$$A_6^3 = \left(\pm \frac{14}{\sqrt{5}} \right) A_6^0, \quad A_6^6 = 14A_6^0, \quad (3.97)$$

а все остальные $A_n^m = 0$. Для расчета расщеплений уровней в полях высокой симметрии удобен метод, предложенный в работе [84].

Большое число (до шести) констант поля A_n^m делает затруднительным однозначное истолкование наблюдаемых спектров парамагнитного резонанса. Поэтому обычно привлекаются также оптические данные, результаты исследований зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры, сведения об эффекте Фарадея. Правда, некоторые трудности возникают из-за того, что парамагнитный резонанс наблюдается в сильно разбавленных твердых растворах парамагнитных солей, между тем как другие эксперименты ставятся с концентрированными парамагнитными кристаллами. При разбавлении же электрическое поле кристалла заметно меняется; в этилсульфате церия эти изменения вызывают даже обращение двух нижних близких друг другу энергетических уровней.

В ряде работ [76] проводились расчеты параметров кристаллического поля A_n^m . При этом во внимание принимались поляризация ионов и экранировка $4f$ -электронов $5s^2p^6$ оболочкой. Результаты, однако, нельзя признать удовлетворительными. Удачной оказалась попытка Эллиса и Ньюмена [77], которые для PrCl_3 получили четыре параметра кристаллического поля, отличающиеся от экспериментальных значений в среднем на 5%. В этих расчетах учитывались конечное распределение электронного заряда лигандов, перекрывание и неортогональность волновых функций редкоземельного иона и лигандов.

В работе [71] рассмотрена общая теория сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса редкоземельных ионов. Расчет сверхтонкого расщепления электронных энергетических уровней может быть произведен при помощи спинового гамильтониана (3.43) с эффективным спином $S' = 1/2$, если ограничиться рассмотрением кристаллического поля аксиальной симметрии. Обобщение на случай произвольного поля очевидно. Оператор магнитного электронно-ядерного взаимодействия имеет вид

$$\left(2g_N\beta\beta_N \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}\right) \left(\sum \hat{l}_i - \hat{s}_i + \frac{3(r_i \hat{s}_i) r_i}{r_i^2}\right) \hat{I} = p \hat{N} \hat{I}. \quad (3.98)$$

Мы здесь пренебрегли взаимодействием спина ядра с электронами в s -состоянии, ибо примесь этих состояний благодаря межконфигурационному взаимодействию в редкоземельных атомах, как показывает опыт, невелика.

Константы сверхтонкой структуры равны

$$\begin{aligned} A &= 2p \langle + | N_z | + \rangle, \quad B = 2p \langle + | N_x | - \rangle, \\ Q &= -\frac{9e^2q}{4I(2I-1)} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} \alpha \langle + | J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) | + \rangle. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Отличные от нуля матричные элементы оператора \hat{N} могут быть вычислены при помощи следующих формул:

$$\begin{aligned} \langle J, \dots | \hat{N} | J, \dots \rangle &\equiv N \langle J, \dots | \hat{J} | J, \dots \rangle, \\ \langle J+1, J_z | \hat{N}_z | J, J_z \rangle &= N' \sqrt{(J+1)^2 - J_z^2}. \end{aligned} \quad (3.100)$$

Коэффициенты N и N' приведены в табл. 3.7.

В работе [71] доказывается следующее важное соотношение:

$$\frac{A}{B} = \frac{g_{\parallel}}{g_{\perp}}. \quad (3.101)$$

Эта формула справедлива, если с достаточной точностью основное состояние можно описать при помощи волновых функций с определенным J . Действительно, согласно (3.99), (3.100), (3.85), (3.89),

$$\frac{A}{B} = \frac{\langle + | N_z | + \rangle}{\langle + | N_x | - \rangle} = \frac{\langle J, \dots | J_z | J, \dots \rangle}{\langle J, \dots | J_x | J, \dots \rangle} = \frac{\langle + | L_z + 2S_z | + \rangle}{\langle + | L_x + 2S_x | - \rangle} = \frac{g_{\parallel}}{g_{\perp}}.$$

Отклонения от (3.101) могут служить критерием того, насколько велика примесь к основному состоянию с определенным значением J возбужденных состояний с другими значениями J . На самом деле опыт показывает, что чем меньше интервал до первого возбужденного уровня с $J' = J \pm 1$, тем хуже выполняется (3.101).

Искусственно редкоземельные ионы могут быть внедрены в кристаллы, создающие вокруг этих ионов поле кубической симметрии. Ясно, что в таком поле $g_x = g_y = g_z = g$. У ионов с нечетным числом электронов, как видно из табл. 3.2, под действием кристаллического поля образуются дублеты и квартеты. Если основной уровень двукратно вырожден, то будет наблюдаться одна линия ЭПР, положение которой не зависит от ориентации магнитного поля и определяется g -фактором, могущим быть вычисленным по (3.89). Если основной уровень вырожден четырехкратно, то расщепление в магнитном поле не может быть получено из спинового гамильтониана обычного типа. Блини [85] показал, что зеемановское расщепление квартета может быть рассчитано при помощи следующего спинового гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = g\beta (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + f\beta (H_x S_x^3 + H_y S_y^3 + H_z S_z^3). \quad (3.102)$$

Эффективный спин $S = 3/2$; параметры g и f могут быть вычислены при помощи зеемановского оператора $g_0\beta\mathbf{H}\hat{J}$, если известны волновые функции квартета. Если найти собственные значения гамильтониана (3.102), то для энергии в магнитном поле получается следующее выражение:

$$\left(\frac{E}{\beta H}\right)^2 = \frac{1}{4} (5\gamma^2 + 3\delta^2) \pm \gamma \sqrt{\gamma^2 + \frac{3}{2} \delta^2 \{3(l^4 + m^4 + n^4) - 1\}}, \quad (3.103)$$

$$\gamma = g + \frac{7}{4}f, \quad \delta^2 = f\left(g + \frac{5}{2}f\right),$$

где l, m, n — направляющие косинусы магнитного поля.

У ионов с четным числом электронов, согласно табл. 3.1, в кубическом поле возникают синглеты, дублеты и триплеты. На двойных уровнях, как мы видели, эффект ЭПР не может быть наблюден. В случае триплета эффект может быть описан при помощи обычного спинового гамильтониана с эффективным спином $S' = 1$.

§ 3.11. Типичные спектры ЭПР редкоземельных ионов

Проиллюстрируем развитую в предыдущем параграфе теорию на нескольких типичных примерах.

а) Крамерсов ион в кристаллическом поле низкой симметрии. Произведем расчет спектра ЭПР для этилсульфата неодима. Ион Nd^{3+} содержит нечетное число электронов (конфигурация f^3). Кристаллическое поле в этилсульфатах имеет симметрию C_{3h} и описывается гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = B_2^0 V_2^0 + B_4^0 V_4^0 + B_6^0 V_6^0 + B_6^6 V_6^6. \quad (3.104)$$

Значения параметров B_n^m были найдены из оптических данных [86]:

$$B_2^0 = 58,2 \text{ см}^{-1}, \quad B_4^0 = -68,2 \text{ см}^{-1}, \quad B_6^0 = -42,7 \text{ см}^{-1}, \\ B_6^6 = 595 \text{ см}^{-1}.$$

Чтобы рассчитать расщепление кристаллическим полем основного уровня $^4I_{9/2}$, необходимо вычислить матричные элементы (3.102) при помощи волновых функций $|^9/2, M\rangle$ ($M = 9/2, 7/2, \dots, -9/2$). Отличными от нуля будут диагональные матричные элементы $\langle M | \mathcal{H}_{\text{кр}} | M \rangle$ и элементы вида $\langle M | \mathcal{H}_{\text{кр}} | M \pm 6 \rangle$. Расчеты приводят к следующей матрице возмущения:

$$M = \begin{vmatrix} 9/2 & 7/2 & 5/2 & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 & -5/2 & -7/2 & -9/2 \\ 9/2 & 41,0 & & & & & -74,6 & & & \\ 7/2 & & -131,1 & & & & & & -113,9 & \\ 5/2 & & & 55,6 & & & & & & -113,9 \\ 3/2 & & & & 60,8 & & & & & -74,6 \\ 1/2 & & & & & -26,4 & & & & / \\ -1/2 & & & & & & -26,4 & & & \\ -3/2 & -74,6 & & & & & & 60,8 & & \\ -5/2 & & -113,9 & & & & & & 55,6 & \\ -7/2 & & & -113,9 & & & & & & -131,1 \\ -9/2 & & & & -74,6 & & & & & 41,0 \end{vmatrix} \quad (3.105)$$

Вековое уравнение легко решается, ибо матрица распадается на субматрицы первого и второго порядков. Все уровни оказываются двукратно вырожденными (крамерсовы дублеты), их энергия (в см^{-1}) равна $-185, -26, -23, 109, 127$. Энергия нижнего уровня $E = -185 \text{ см}^{-1}$ получается из двух субматриц:

$$\begin{vmatrix} \pm 7/2 & \mp 5/2 \\ \mp 5/2 & \pm 7/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -131,1 & -113,9 \\ -113,9 & 55,65 \end{vmatrix}.$$

Отсюда сразу видно, что нижний уровень представляет собой дублет, которому соответствуют волновые функции

$$|\pm\rangle = a|\pm 7/2\rangle + b|\mp 5/2\rangle, \quad a = 0,905, \quad b = 0,431. \quad (3.106)$$

Согласно (3.92) компоненты g -тензора равны

$$g_{\parallel} = 2g_0 \langle + | J_z | + \rangle = 3,48, \quad g_{\perp} = 2g_0 \langle + | J_x | - \rangle = 2,27.$$

Согласие с экспериментальными значениями $g_{\parallel} = 3,535, g_{\perp} = 2,072$ может быть улучшено, если при расчете матрицы возмущения (3.105) учесть примесь возбужденных состояний $^4I_{11/2}$

и др. Следует иметь в виду, что наблюдение эффекта парамагнитного резонанса на крамеровском дублете возможно не всегда. Для примера возьмем самый верхний дублет, получающийся при решении векового уравнения (3.105). Энергии $E = 127 \text{ см}^{-1}$ этого уровня соответствуют волновые функции:

$$|\pm\rangle = a|\pm 9/2\rangle + b|\mp 3/2\rangle \quad a = 0,655, \quad b = 0,756.$$

В отличие от (3.106), теперь у функций $|+\rangle$ и $|-\rangle$ сопряженных крамеровских состояний $\Delta J_z > 1$, и поэтому $g_{\perp} = 0$. Если статическое магнитное поле направить вдоль оси кристалла, то эффект парамагнитного резонанса будет отсутствовать, ибо равна нулю вероятность магнитного дипольного перехода между зеемановскими подуровнями (независимо от направления переменного магнитного поля); если же магнитное поле перпендикулярно к кристаллической оси, то нет зеемановского расщепления. Отсутствие эффекта ЭПР у этилсульфата диспрозия и у некоторых других кристаллов, содержащих редкие земли, объясняется, видимо, тем, что в этих случаях у самых нижних крамеровских дублетов $g_{\perp} = 0$.

б) Некрамеров ион в кристаллическом поле низкой симметрии. В зависимости от характера расщепления уровня энергии свободного иона в кристаллическом поле возможны три случая.

1) Нижний уровень — дублет. Примером может служить этилсульфат празеодима. Согласно табл. 3.1 девятикратно вырожденный уровень 3H_4 свободного иона Pr^{3+} расщепляется в тригональном поле на 3 синглета и 3 дублета. Детальный расчет может быть проведен методом возмущений, если воспользоваться известными из оптических данных параметрами [87]:

$$\begin{aligned} B_2^0 &= 50 \text{ см}^{-1}, & B_4^0 &= -100 \text{ см}^{-1}, \\ B_6^0 &= -48 \text{ см}^{-1}, & B_6^6 &= 600 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Решение векового уравнения показывает, что нижнему дублету соответствуют волновые функции

$$|\pm\rangle = a|\pm 2\rangle + b|\mp 4\rangle, \quad a = 0,406, \quad b = -0,915.$$

Отсюда получаем: $g_{\parallel} = 1,62$, $g_{\perp} = 0$, что неплохо согласуется с экспериментальными значениями: $g_{\parallel} = 1,52$, $g_{\perp} < 0,03$. Равенство $g_{\perp} = 0$ для некрамеровских дублетов, как было показано в § 3.10, вытекает из общих соображений. Однако, в отличие от крамеровских дублетов, в данном случае возможно наблюдение эффекта ЭПР, ибо существует небольшое расщепление Δ , перепутывающее состояния $|+\rangle$ и $|-\rangle$. Причина, вызывающая

это расщепление, неясна; возможно она не может быть вскрыта в рамках теории кристаллического поля.

2) Нижние уровни — два близких синглета. Примером может служить этилсульфат тербия. Согласно табл. 3.1 13-кратный уровень 7F_6 иона Tb^{3+} расщепляется в тригональном поле на 6 синглетов и 4 дублета. Путем экстраполяции данных о параметрах кристаллического поля для соседних элементов Хюфнер получил следующие значения B_n^m (в $см^{-1}$) для Tb^{3+} в этилсульфате:

$$B_2^0 = 110, \quad B_4^0 = -75, \quad B_6^0 = -34, \quad B_6^6 = 465.$$

Подробный расчет возмущений дает для энергии синглетов $E = -122,1, -121,5, -10,6, 43,0, 64,6$; для дублетов $E = -21,1, 7,2, 24,8, 57,4$. Таким образом, нижними являются два почти совпадающих синглета, которым соответствуют волновые функции

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0,69|6\rangle + 0,07|0\rangle + 0,69|-6\rangle, \\ \psi_2 &= 0,707|6\rangle - 0,707|-6\rangle. \end{aligned} \quad (3.107)$$

Согласно (3.93) $g_{\parallel} = 2g_0 \langle \psi_1 | J_z | \psi_2 \rangle = 17,56$, $g_{\perp} = 0$, что близко экспериментальным значениям $g_{\parallel} = 17,72$, $g_{\perp} < 0,3$. Из расчетов вытекает, что $\Delta = 0,6 \text{ см}^{-1}$, хотя эта величина заметно отличается от экспериментального значения $\Delta = 0,4 \text{ см}^{-1}$, однако согласие теории с экспериментом следует считать хорошим, если учесть случайный характер сближения двух синглетов.

3) Нижний уровень — синглет. Примером может служить этилсульфат тулия. Найденные методом интерполяции [89] значения параметров (в $см^{-1}$) $B_2^0 = 135,3$, $B_4^0 = -71,35$, $B_6^0 = -28,80$, $B_6^6 = 428,1$ нашли подтверждение в исследованиях эффекта Мёссбауэра [90]. Отсюда энергия синглетов $E = -163,0, -5,9, 51,8, 58,0, 137,1$; для дублетов $E = -131,7, -53,0, 35,1, 110,6$. Мы видим, что нижний синглет отстоит на $31,3 \text{ см}^{-1}$ от ближайшего уровня. Естественно, в обычно применяемых магнитных полях эффект ЭПР отсутствует.

в) Крамерсов ион в кристаллическом поле кубической симметрии. Поле кубической симметрии, согласно (3.8) и (3.10), описывается гамильтонианом

$$\tilde{\mathcal{H}}_{кр} = B_4^0(V_4^0 + 5V_4^4) + B_6^0(V_6^0 - 21V_6^6). \quad (3.108)$$

Рассчитаем спектр ионов Ce^{3+} и Sm^{3+} . У данных ионов в основном состоянии $J = 5/2$, и поэтому в (3.108) можно положить $B_6^0 = 0$. Согласно табл. 3.2 шестикратный основной уровень свободного иона расщепляется на один дублет и один квартет.

Действительно, легко видеть, что матрица возмущения имеет следующий вид:

$$\begin{array}{c|cccccc}
 & 5/2 & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 & -5/2 \\
 \hline
 5/2 & 1 & & & & \sqrt{5} & \\
 3/2 & & -3 & & & & \sqrt{5} \\
 1/2 & & & 2 & & & \\
 -1/2 & & & & 2 & & \\
 -3/2 & \sqrt{5} & & & & -3 & \\
 -5/2 & & \sqrt{5} & & & & 1
 \end{array}
 \quad 60B_4^0.$$

Отсюда для энергии и соответствующих волновых функций получаем

$$\begin{aligned}
 E_{1,2,3,4} &= 120B_4^0, & \psi_1 &= \sqrt{5/6} |5/2\rangle + \sqrt{1/6} |-3/2\rangle, \\
 & & \psi_2 &= \sqrt{5/6} |-5/2\rangle + \sqrt{1/6} |3/2\rangle, \\
 & & \psi_3 &= |1/2\rangle, \quad \psi_4 = |-1/2\rangle, \\
 E_{5,6} &= -240B_4^0, & \psi_5 &= \sqrt{1/6} |5/2\rangle - \sqrt{5/6} |-3/2\rangle, \\
 & & \psi_6 &= \sqrt{1/6} |-5/2\rangle - \sqrt{5/6} |3/2\rangle.
 \end{aligned}
 \quad (3.109)$$

Для квартета (3.109) зеемановское расщепление проще всего вычислить, предположив, что магнитное поле направлено вдоль оси z . Тогда легко видеть, что зеемановская энергия

$$E_z = \pm \frac{11}{6} g_0 \beta H, \quad \pm \frac{1}{2} g_0 \beta H.$$

Сравнивая с собственными значениями спинового гамильтониана (3.102) для поля $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$, находим $g = \frac{35}{36} g_0$, $f = \frac{1}{9} g_0$. Следовательно, согласно (3.103), для произвольного направления магнитного поля энергия определяется из формулы

$$\left(\frac{E}{g_0 \beta H} \right)^2 = \frac{1}{36} \left\{ 65 \pm 7 \sqrt{49 + \frac{15}{2} [3(l^4 + m^4 + n^4) - 1]} \right\}.$$

Для дублета (3.109) зеемановская энергия $E_z = \pm \frac{5}{6} g_0 \beta H$, и положение линии ЭПР не зависит от направления магнитного поля.

г) Некрамерсов ион в кристаллическом поле кубической симметрии. Пока нет сообщений о наблюдении ЭПР на такого рода ионах. Посмотрим, что можно ожидать в данном случае на примере Pr^{3+} . У этого иона девятикратный уровень основного состояния расщепляется в кубическом поле на 2 триплета,

1 дублет и 1 синглет. Принимая за возмущение гамильтониан (3.108), нетрудно получить следующие выражения для энергии и собственных функций:

$$\begin{aligned}
 E_{1,2,3} &= -120(13B_4^0 + 210B_6^0), & \psi_1 &= 1/\sqrt{2}(|2\rangle - |-2\rangle), \\
 & & \psi_2 &= \sqrt{7/8}|3\rangle - \sqrt{1/8}|-1\rangle, \\
 & & \psi_3 &= \sqrt{7/8}|-3\rangle - \sqrt{1/8}|1\rangle, \\
 E_{4,5,6} &= 840(B_4^0 + 6B_6^0), & \psi_4 &= 1/\sqrt{2}(|4\rangle - |-4\rangle), \\
 & & \psi_5 &= \sqrt{1/8}|3\rangle + \sqrt{7/8}|-1\rangle, \\
 & & \psi_6 &= \sqrt{1/8}|-3\rangle + \sqrt{7/8}|1\rangle, & (3.110) \\
 E_{7,8} &= 240(B_4^0 + 336B_6^0), & \psi_7 &= \sqrt{7/24}|4\rangle - \sqrt{5/12}|0\rangle + \\
 & & & + \sqrt{7/24}|-4\rangle, \\
 & & \psi_8 &= 1/\sqrt{2}(|2\rangle + |-2\rangle), \\
 E_9 &= 1440(B_4^0 - 1440B_6^0), & \psi_9 &= \sqrt{5/24}|4\rangle + \sqrt{7/12}|0\rangle + \\
 & & & + \sqrt{5/24}|-4\rangle.
 \end{aligned}$$

Если теперь рассчитать зеемановское расщепление, то оказывается, что $E_z = 0, \pm \frac{5}{2} g_0 \beta H$ для первого и $E_z = 0, \pm \frac{1}{2} g_0 \beta H$ для второго из триплетов (3.110). Иначе говоря, зеемановское расщепление определяется спиновым гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = g\beta H S'$ с эффективным спином $S' = 1$ и $g = 5/2$ или $g = 1/2$. У дублета (3.110) зеемановское расщепление отсутствует, ибо $\langle \psi_7 | J | \psi_7 \rangle = \langle \psi_8 | J | \psi_8 \rangle = \langle \psi_7 | J | \psi_8 \rangle = 0$.

§ 3.12. Ионы в S-состоянии

Парамагнитные ионы, имеющие электронные конфигурации $3d^5$ и $4f^7$, находятся в состояниях

$${}^6S_{5/2}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \text{ и } {}^8S_{7/2}(\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{4+}, \text{Sm}^{3+}).$$

Результирующий орбитальный момент электронов равен нулю, и поэтому электрическое поле кристалла не должно было бы расщеплять основные уровни этих ионов. В действительности небольшие расщепления установлены как из опытов по адиабатическому размагничиванию, так и из наблюдений парамагнитного резонанса.

Сложность процессов, приводящих к расщеплению энергетических уровней ионов, находящихся в S-состоянии, делает

затруднительными попытки прямых расчетов. Поэтому спиновые гамильтонианы, используемые для истолкования спектров ЭПР, получают феноменологически, опираясь лишь на соображения симметрии. Феноменологические методы построения спиновых гамильтонианов будут рассмотрены в следующем параграфе.

Впервые некоторые возможные механизмы расщепления основного уровня ионов в S -состоянии были предложены Ван Флеком и Пенни [91]. В отдельности ни спин-орбитальное взаимодействие, ни кристаллическое поле не эффективны, но одновременное влияние обоих взаимодействий может вызвать расщепление S -уровня. Были произведены оценки, которые оказались очень грубыми, а иногда даже ошибочными. Позднее рядом авторов [92, 93] подробно был изучен наиболее простой случай кристаллического поля кубической симметрии, но удовлетворительного согласия с данными опыта достигнуть не удалось, возможно, из-за недостаточности самого приближения кристаллического поля, из-за пренебрежения эффектами ковалентности.

В полях низкой симметрии, помимо одновременного воздействия кристаллического поля и спин-орбитальной связи, причиной заметных расщеплений, как на это обратил внимание Прайс [94], может служить следующий механизм. Магнитное дипольное взаимодействие электронных спинов внутри парамагнитного атома зависит не только от их относительной ориентации, но и от электронных координат. Если электронное облако вероятности имеет кубическую или сферическую симметрию, то после усреднения энергия спин-спинового взаимодействия не зависит от ориентации спинов по отношению друг к другу; вследствие этого основное состояние парамагнитного иона оказывается полностью вырожденным по спину. Под действием поля тетрагональной или тригональной симметрии электронное облако слегка деформируется, приобретая эллипсоидальную форму. В этом случае усредненная по электронному облаку энергия спин-спинового взаимодействия будет зависеть от взаимной ориентации спинов. Расщепление основного энергетического уровня парамагнитного иона возникает уже во втором приближении и будет пропорционально $S_z^2 - 35/12$. Константа D может быть оценена по формуле

$$D \approx \frac{U (\beta^2/r^3)}{E_{DS}}. \quad (3.111)$$

Здесь $U = \langle 3d | U_2^0 | 4s \rangle$, E_{DS} — интервал между $3d^4 4s^6 D$ - и $3d^5 {}^6S$ -термами. Согласно Ватанабе [92], член типа DS_z^2 возникает при расчетах методом возмущений в приближении четвер-

того порядка, если одновременно учесть спин-орбитальное взаимодействие и поля кубической и аксиальной симметрии. Оценка расщепления может быть произведена при помощи формулы

$$D \approx \frac{\lambda^2 K U'}{E_{PS}^3}, \quad (3.112)$$

где через K обозначен матричный элемент потенциала кубического поля кристалла $\langle 3d | V_{\text{куб}} | 3d \rangle$, вычисленный при помощи одноэлектронных функций; $U' = \langle 3d | U_2^0 | 3d \rangle$, λ — константа спин-орбитальной связи, E_{PS} — интервал между 4P и 6S -терма конфигурации $3d^5$ свободного иона. Обе формулы (3.111), (3.112), если принять $K \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E_{PS} \approx E_{DS} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $U \approx U' \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$, $r^{-3} = 5a_0^3$, $\lambda = 300 \text{ см}^{-1}$, дают $|D| \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$, что по порядку величины согласуется с экспериментальными данными. Развивая теорию Ватанабе, Леушин [95, 96] получил хорошее согласие с опытом, проведя полуэмпирический расчет, в котором для получения некоторых параметров Рака и константы спин-орбитальной связи использованы результаты расчетов оптических спектров.

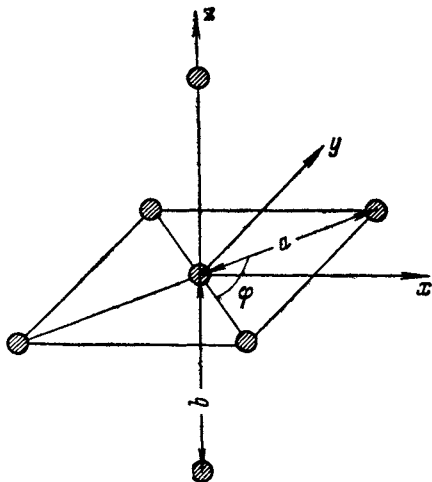


Рис. 3.4. Схема расположения ближайших соседей иона Mn^{2+} в ZnF_2 .

Обстоятельное теоретическое исследование Шармы, Орбаха, Даса [97] показало, что приближение кристаллического поля недостаточно, учет перекрывания электронных облаков парамагнитного иона и лигандов заметно улучшает точность расчетов. Вычисленные ими параметры спин-гамильтониана D и E мало отличаются от экспериментальных значений для Mn^{2+} в кристалле ZnF_2 . В этой работе установлено простое правило, касающееся знака поправок к значению D и E , обусловленных перекрыванием электронных облаков. На рис. 3.4 изображен рассматриваемый парамагнитный комплекс: 4 лиганда находятся на одинаковых расстояниях a от парамагнитного иона в вершинах прямоугольника, стороны которого параллельны осям x и y ; 2 лиганда расположены вдоль оси z на одинаковом расстоянии $b \neq a$ от парамагнитного центра. Знак поправки к D совпадает со знаком разности $a - b$; знак поправки к E противоположен знаку $\cos \varphi$.

У ионов в S -состоянии, естественно, g -фактор очень близок к значению этого фактора для спина свободного электрона. Отклонения Δg от этого значения обусловлены, очевидно, небольшими примесями возбужденных состояний с отличными от нуля орбитальными моментами. Расчет Δg был предпринят Ватанабе [92] для ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в кубических кристаллах. Он нашел, что $\Delta g = -2\lambda^2/E_{pS}^2$. Таким образом, отклонение Δg должно всегда быть отрицательным и не зависеть от величины кристаллического поля. Опыт показывает, что это не так. Согласно Леушину [98], причина расхождений теории с экспериментом заключается в том, что расчеты Ватанабе проведены в приближении промежуточного кристаллического поля. Это поле, не нарушая электростатического взаимодействия между электронами, примешивает к основному терму ${}^6S_{5/2}$, только терм ${}^4P_{5/2}$, у которого $g = 1,6 < 2$. Леушин провел расчеты Δg , учитывая действие кристаллического поля одновременно с электростатическим взаимодействием электронов. Благодаря этому к основному состоянию примешивается несколько различных термов, отклонение Δg оказывается зависящим от величины кристаллического поля (Dq) и может иметь как отрицательный, так и положительный знак.

§ 3.13. Обобщенный спиновый гамильтониан

Спиновый гамильтониан, рассмотрению которого посвящен § 3.4, был получен в приближении кристаллического поля. Для ионов в S -состоянии такая возможность практически отсутствует. К тому же нет уверенности, что при помощи найденных спиновых гамильтонианов спектры ЭПР могут быть истолкованы достаточно полно. Возможно, что в спиновом гамильтониане опущены некоторые существенные члены, может быть, некоторые члены должны быть отброшены. Костер и Статц [99] предложили общий феноменологический метод расчета спектров ЭПР, основывающийся только на соображениях симметрии. Идея этого метода заключается в следующем. Допустим, что для рассматриваемого нами парамагнитного иона уравнение Шредингера решено точно. Энергетический спектр обычно состоит из отдельных групп уровней. Выделим нижнюю группу уровней, которую только и можно считать заселенной при рассматриваемой температуре кристалла. Число различных состояний Ψ_j , соответствующих нижней группе уровней, обозначим через k . Поскольку исследуемая группа уровней отделена большим интервалом от других уровней, мы можем для расчета расщеплений в магнитном поле использовать метод возмущений. Вычисляя при помощи функций Ψ_j матричные элементы опера-

тора зеемановской энергии $\hat{\mathcal{H}}_z = \beta \sum_{i=x, y, z} (\hat{l}_i + 2\hat{s}_i) H_i$, мы получим матрицу возмущения k -го порядка. Если бы электроны парамагнитного центра находились в поле центральной симметрии, то, воспользовавшись известной теоремой Вигнера — Эккарта [100], мы могли бы матричные элементы различных компонент векторного оператора (например, $l + 2s$) выразить друг через друга. Костер [101] обобщил теорему Вигнера — Эккарта на случай конечных точечных групп. Благодаря этому представилась возможность, основываясь только на соображениях симметрии, выразить все матричные элементы зеемановской энергии через небольшое число параметров. Так, например, в случае $k = 4$ (эффективный спин $S = 3/2$) и поля кубической симметрии 16 матричных элементов зеемановской энергии определяются двумя параметрами: обычный спиновый гамильтониан содержит один параметр — изотропный g -фактор.

Хаузер [102] показал, что метод Костера и Статца эквивалентен методу спинового гамильтониана. Это утверждение становится тривиальным, если вспомнить, что любая эрмитова матрица конечного порядка может быть представлена некоторым многочленом из спиновых матриц. Способам получения обобщенных спиновых гамильтонианов посвящена целая серия работ [96, 103—106]. Мы подробнее остановимся на методе Гранта и Страндберга [103], использовавших формализм тензорных операторов [100]. Из целых степеней компонент эффективного спина S и напряженности магнитного поля H можно образовать $2L + 1$ неприводимых тензоров $T_{LM} (-L \leq M \leq L)$, которые при повороте системы координат преобразуются друг через друга по $(2L + 1)$ -мерному представлению группы вращения. Тензор $T_{LM}(\hat{S}, H)$ может быть разложен на произведение тензоров ранга l_1 и l_2 :

$$T_{LM}(\hat{S}, H) = \sum_{m_1} C(l_1 l_2 L; m_1 m_2 M) T_{l_1 m_1}(\hat{S}) T_{l_2 m_2}(H), \quad (3.113)$$

где C — коэффициент Клебша — Гордана, а l_1, l_2 и m_1, m_2 подчиняются условиям

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2, \quad M = m_1 + m_2.$$

Разложение (3.113) не однозначно, ибо каждому L соответствует несколько комбинаций l_1, l_2 . Поэтому, во избежание неопределенности, вместо T_{LM} будем писать $T_{LM}^{l_1 l_2}$.

Нашей задачей является составить из тензоров $T_{LM}^{l_1 l_2}$ такую функцию спиновых матриц и поля, которая была бы инвариантна в отношении преобразований \hat{O}_g интересующей нас кристаллографической точечной группы g . Среди тензоров $T_{LM}^{l_1 l_2}$

можно выделить те, которые обладают необходимыми свойствами симметрии, т. е. такие, для которых

$$T_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{S}, \mathbf{H}) = T_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{O}_g \hat{S}, \hat{O}_g \mathbf{H}).$$

Требуемыми свойствами симметрии иногда могут обладать не отдельные тензоры $T_{LM}^{l_1 l_2}$, а их определенные линейные комбинации. Наиболее общую форму спинового гамильтониана мы можем получить из выражения

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = \sum_{L, M, l_1, l_2} a_{LM}^{l_1 l_2} T_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{S}, \mathbf{H}), \quad (3.114)$$

накладывая ограничения на $a_{LM}^{l_1 l_2}$, вытекающие из условий инвариантности. Одним из общих требований является инвариантность гамильтониана в отношении обращения времени; поскольку при этой операции аксиальные векторы \hat{S} и \mathbf{H} меняют свой знак, то ясно, что L должно быть четным числом. Матричные элементы спиновых тензоров $T_{l_1 m_1}(S)$ ранга более высокого, чем $2S$, равны нулю; поэтому $l_1 \leq 2S$. Ранг l_2 не имеет ограничений, но практически обычно достаточным оказывается линейное относительно H приближение, что позволяет сохранить только тензоры с $l_2 = 0, 1$. Дальнейшие упрощения гамильтониана основаны на соображениях симметрии кристалла. Тензоры $T_{l_1 m_1}$, $T_{l_2 m_2}$ могут быть отождествлены со сферическими функциями $Y_{l_1}^{m_1}(S)$, $Y_{l_2}^{m_2}(H)$. Сопоставление симметрии кристаллической решетки и симметрии сферических функций (см. § 3.2) позволяет либо многие из коэффициентов a_{LM} положить равными нулю, либо установить между ними определенные соотношения.

Проиллюстрируем метод на двух простых примерах: частица с $S = 3/2$ в решетке кубической и тетрагональной симметрии. Так как $l_1 \leq 3$, а $l_2 = 0, 1$, то $L \leq 4$. Для случая кубической симметрии, согласно (3.7а),

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = a_0 T_{0,0}^{1,1} + a_4 \left\{ T_{4,0}^{3,1} + \sqrt{\frac{5}{14}} (T_{4,4}^{3,1} + T_{4,-4}^{3,1}) \right\}. \quad (3.115)$$

Согласно (3.113)

$$\begin{aligned} T_{0,0}^{1,1} &= C(1, 1, 0; 1, -1, 0) Y_1^1(S) Y_1^{-1}(H) + \\ &+ C(1, 1, 0; -1, 1, 0) Y_1^{-1}(S) Y_1^1(H) + C(1, 1, 0; 0, 0, 0) Y_1^0(S) Y_1^0(H) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} [Y_1^1(S) Y_1^{-1}(H) + Y_1^{-1}(S) Y_1^1(H) - Y_1^0(S) Y_1^0(H)], \quad (3.116a) \end{aligned}$$

$$T_{4,0}^{3,1} = \sqrt{\frac{3}{14}} [Y_3^1(S) Y_1^{-1}(H) + Y_3^{-1}(S) Y_1^1(H)] + \sqrt{\frac{4}{7}} Y_3^0(S) Y_1^0(H), \quad (3.116b)$$

$$T_{4,4}^{3,1} + T_{4,-4}^{3,1} = Y_3^3(S) Y_1^1(H) + Y_3^{-3}(S) Y_1^{-1}(H).$$

Если обозначить $(-a_0/\sqrt{3}) = g\beta$, $a_4/2\sqrt{7} = g_1\beta$ и принять во внимание, что

$$\begin{aligned} Y_1^1(H) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(H_x + iH_y), & Y_1^0(H) &= H_z, \\ Y_1^{-1}(H) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(H_x - iH_y), \\ Y_1^1(S) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}S_+, & Y_1^0(S) &= S_z, \\ Y_1^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}S_-, \end{aligned} \quad (3.117)$$

то спиновый гамильтониан примет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} &= g\beta HS + g_1\beta \{4H_z Y_3^0 + \sqrt{3}[H_x(Y_3^1 - Y_3^{-1}) - iH_y(Y_3^1 + Y_3^{-1})] - \\ &\quad - \sqrt{5}[H_x(Y_3^3 - Y_3^{-3}) + iH_y(Y_3^3 + Y_3^{-3})]\}. \end{aligned} \quad (3.118)$$

В формуле (3.118) нет члена, не зависящего от H , ибо при $S < 2$ отсутствует начальное расщепление спиновых уровней (см. табл. 3.1). Помимо обычного члена, линейного относительно спиновых матриц, появился новый член, зависящий от их третьих степеней; выражение (3.118), очевидно, эквивалентно (3.102). Спиновые сферические функции $Y_n^m(S)$ протабулированы для различных n в ряде работ [99, 102, 105]. В табл. 3.8

ТАБЛИЦА 3.8

$$\begin{aligned} O_3^0 &= 4\sqrt{\frac{\pi}{7}} r^3 Y_3^0, & O_3^1 &= 4\sqrt{\frac{\pi}{21}} r^3 (Y_3^{-1} - Y_3^1), \\ \Omega_3^1 &= 4i\sqrt{\frac{\pi}{21}} r^3 (Y_3^1 + Y_3^{-1}), & O_3^2 &= 2\sqrt{\frac{2\pi}{105}} r^3 (Y_3^2 + Y_3^{-2}), \\ \Omega_3^2 &= 2i\sqrt{\frac{2\pi}{105}} r^3 (Y_3^{-2} - Y_3^2), & O_3^3 &= 4\sqrt{\frac{\pi}{35}} r^3 (Y_3^{-3} - Y_3^3), \\ \Omega_3^3 &= 4i\sqrt{\frac{\pi}{35}} r^3 (Y_3^3 + Y_3^{-3}). \end{aligned}$$

приведены спиновые операторы O_n^m и Ω_n^m , пропорциональные сферическим функциям Y_n^m для $n = 3$ (матричные элементы этих операторов даны в Приложении V).

В случае тетрагональной симметрии, согласно (3.3а),

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} &= a_{0,0} T_{0,0}^{1,1} + a_{2,0} T_{2,0}^{2,0} + a'_{2,0} T_{2,0}^{1,1} + a''_{2,0} T_{2,0}^{3,1} + \\ &\quad + a_{4,0} T_{4,0}^{3,1} + a_{4,4} (T_{4,4}^{3,1} + T_{4,-4}^{3,1}). \end{aligned} \quad (3.119)$$

К рассмотренным в предыдущем примере тензорам добавились

$$\begin{aligned}
 T_{20}^{20} &= Y_2^0(S), \\
 T_{20}^{11} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [Y_1^1(S) Y_1^{-1}(H) + Y_1^{-1}(S) Y_1^1(H) + 2Y_1^0(S) Y_1^0(H)], \\
 T_{20}^{31} &= \sqrt{\frac{2}{7}} [Y_3^1(S) Y_1^{-1}(H) + Y_3^{-1}(S) Y_1^1(H) - \\
 &\quad - \sqrt{\frac{3}{7}} Y_3^0(S) Y_1^0(H)]. \quad (3.120)
 \end{aligned}$$

Если принять во внимание (3.117) и вместо a_{LM} ввести некоторые новые параметры, то обобщенный спиновый гамильтониан принимает вид

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{сп}} &= B_2^0 O_2^0 + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \\
 &\quad + g_1 \beta H_z Y_3^0 + g_2 \beta [H_x (Y_3^1 - Y_3^{-1}) - i H_y (Y_3^1 + Y_3^{-1})] + \\
 &\quad + g_3 \beta [H_x (Y_3^3 - Y_3^{-3}) + i H_y (Y_3^3 + Y_3^{-3})]. \quad (3.121)
 \end{aligned}$$

Здесь первый член, не зависящий от поля H , определяет начальное расщепление спиновых уровней. Спиновые операторы O_n^m , равные с точностью до постоянного множителя $Y_n^m(S) + (-1)^m Y_n^{-m}(S)$, легко могут быть получены из операторов V_n^m , приведенных в табл. 3.3, если положить $\alpha r^2 = \beta r^4 = -\gamma r^6 = 1$ и заменить J через S ; так $O_2^0 = 3\hat{S}_z^2 - S(S+1)$.

Следуя [96], приведем спиновые гамильтонианы для всех 32 групп точечной симметрии.

а. Кубическая симметрия (группы O , T_d , O_h)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{сп}} &= B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^6) + g\beta H S_z + \\
 &\quad + g_1 \beta [4H_z O_3^0 - \sqrt{6} (H_x O_3^1 + H_y O_3^1) + \sqrt{10} (H_x O_3^3 - H_y O_3^3)]. \quad (3.122)
 \end{aligned}$$

б. Кубическая симметрия (группы T , T_h).

К спиновому гамильтониану (3.122) добавятся следующие члены:

$$B_6^2 (O_6^2 - O_6^6). \quad (3.122a)$$

в. Гексагональная симметрия (группы D_6 , C_{6v} , D_{3h} , D_{6h})

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{сп}} &= B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 + g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + \\
 &\quad + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + g_1 \beta H_z O_3^0 + g_2 \beta (H_x O_3^1 + H_y O_3^1) \quad (3.123)
 \end{aligned}$$

г. Гексагональная симметрия (группы C_6 , C_{3h} , C_{6h}).

К спиновому гамильтониану (3.123) добавятся

$$C_6^6 O_6^6. \quad (3.123a)$$

д. Тригональная симметрия (группы D_3 , C_{3v} , D_{3d}).

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = & B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 + \\ & + g_{\parallel} \beta H_z \widehat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \widehat{S}_x + H_y \widehat{S}_y) + \\ & + g_1 \beta H_z O_3^0 + g_2 \beta H_z \Omega_3^3 + g_3 \beta (H_x O_3^1 + H_y \Omega_3^1) + \\ & + g_4 \beta (H_x O_3^2 - H_y \Omega_3^2). \end{aligned} \quad (3.124)$$

е. Тригональная симметрия (группы C_3 , C_{3i} (S_6)).

К спиновому гамильтониану (3.124) добавятся

$$C_4^3 \Omega_4^3 + C_6^3 \Omega_6^3 + C_6^6 \Omega_6^6. \quad (3.124a)$$

ж. Тетрагональная симметрия (группы D_4 , C_{4v} , D_{2d} (V_d), D_{4h}).

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = & B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^4 O_6^4 + \\ & + g_{\parallel} \beta H_z \widehat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \widehat{S}_x + H_y \widehat{S}_y) + g_1 \beta H_z O_3^0 + \\ & + g_2 \beta (H_x O_3^1 + H_y \Omega_3^1) + g_3 \beta (H_x O_3^2 - H_y \Omega_3^2). \end{aligned} \quad (3.125)$$

з. Тетрагональная симметрия (группы C_4 , S_4 , C_{4h}).

К спиновому гамильтониану (3.125) добавятся

$$C_4^4 \Omega_4^4 + C_6^4 \Omega_6^4. \quad (3.125a)$$

и. Орторомбическая симметрия (группы D_2 , C_{2v} , D_{2h}).

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = & B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + \\ & + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6 + g_x \beta H_x \widehat{S}_x + g_y \beta H_y \widehat{S}_y + g_z \beta H_z \widehat{S}_z + g_1 \beta H_x O_3^1 + \\ & + g_2 \beta H_y \Omega_3^1 + g_3 \beta H_z O_3^0 + g_4 \beta H_x O_3^3 + g_5 \beta H_y \Omega_3^3 + g_6 \beta H_z O_3^2. \end{aligned} \quad (3.126)$$

к. Моноклиная симметрия (группы C_2 , C_s (C_{1h}), C_{2h}).

К спиновому гамильтониану (3.126) добавятся

$$C_2^2 \Omega_2^2 + C_4^2 \Omega_4^2 + C_4^4 \Omega_4^4 + C_6^2 \Omega_6^2 + C_6^4 \Omega_6^4 + C_6^6 \Omega_6^6. \quad (3.126a)$$

л. Триклиная симметрия (группы C_1 , C_i (S_2)).

К спиновому гамильтониану (3.126a) добавятся

$$\begin{aligned} B_2^1 O_2^1 + C_2^1 \Omega_2^1 + B_4^1 O_4^1 + C_4^1 \Omega_4^1 + B_4^3 O_4^3 + C_4^3 \Omega_4^3 + \\ + B_6^1 O_6^1 + C_6^1 \Omega_6^1 + B_6^3 O_6^3 + C_6^3 \Omega_6^3 + B_6^5 O_6^5 + C_6^5 \Omega_6^5. \end{aligned} \quad (3.126b)$$

При вычислении матричных элементов появляются большие множители, для устранения которых вместо B_n^m вводят следующие параметры ¹⁾:

$$\begin{aligned} D &= b_2^0 = 3B_2^0, & E &= b_2^2 = 3B_2^2, \\ b_4^m &= 60B_4^m, & b_6^m &= 1260B_6^m. \end{aligned} \quad (3.127)$$

В формулах (3.122)—(3.126) мы привели полностью члены, определяющие начальное расщепление для $S = 7/2$; если $S < 7/2$, то следует положить $B_n^m = 0$, $C_n^m = 0$ для $n > 2S$. Для зеемановской энергии мы, помимо обычного выражения, линейного относительно S_i , привели члены, пропорциональные третьей степени S_i ; ясно, что для $S < 3/2$ эти дополнительные члены могут быть отброшены. Иногда заметным становится квадратичный относительно поля эффект Зеемана [107, 108]. Для примера приведем соответствующий член спинового гамильтониана для случая кубической симметрии:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'_{\text{сп}} &= a\beta^2 (\hat{S}_x^2 H_x^2 + \hat{S}_y^2 H_y^2 + \hat{S}_z^2 H_z^2) + b\beta^2 [(\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x) H_x H_y + \\ &+ (\hat{S}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_y) H_y H_z + (\hat{S}_z \hat{S}_x + \hat{S}_x \hat{S}_z) H_z H_x]. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Мы здесь ограничились второй степенью S_i .

Рассмотренный нами метод может быть применен для получения обобщенного спинового гамильтониана, учитывающего сверхтонкие взаимодействия. Вместо тензоров (3.113) для составления гамильтониана используются тензоры

$$\begin{aligned} T_{LM}^{l_1 l_2 l_3}(S, H, I) &= \sum_{m_1, m_2} C(l_1, l_2, l_3, L; m_1, m_2, m_3, M) Y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{S}) \times \\ &\times Y_{l_2}^{m_2}(\mathbf{H}) Y_{l_3}^{m_3}(\mathbf{I}), \quad M = m_1 + m_2 + m_3, \quad l_3 \leq 2l. \end{aligned} \quad (3.129)$$

Детально вопрос рассмотрен Рэйем [105]. Для случая кубической симметрии, если ограничиться вторыми степенями S_i и I_i ,

¹⁾ В старых исследованиях ЭПР ионов в S -состоянии часть спинового гамильтониана, содержащая четвертые степени S_i , составлялась из члена кубической симметрии $\frac{a}{6} [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)]$, члена аксиальной симметрии $\frac{F}{180} [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2]$ и др. Очевидно, $a = \frac{2}{5} b_4^4$, $F = 2b_4^0$.

спиновый гамильтониан сверхтонкого взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}^N = & A\hat{S}\hat{I} + \sum_{i \neq j=x, y, z} \{F\hat{S}_i^2\hat{I}_i + \mathcal{G}\hat{S}_i^2\hat{I}_i^2 + K(\hat{S}_i\hat{S}_j\hat{I}_i\hat{I}_j + \hat{S}_j\hat{S}_i\hat{I}_i\hat{I}_j)\} + \\ & + R\beta_N\hat{I}\hat{H} + \beta \sum_{i \neq j=x, y, z} \{h\hat{S}_i\hat{I}_i^2H_i + p\hat{S}_i^2\hat{I}_iH_i + \\ & + q(\hat{S}_iH_j + \hat{S}_jH_i)(\hat{I}_i\hat{I}_j + \hat{I}_j\hat{I}_i) + \\ & + r(\hat{I}_iH_j + \hat{I}_jH_i)(\hat{S}_i\hat{S}_j + \hat{S}_j\hat{S}_i). \end{aligned} \quad (3.130)$$

Здесь F, \mathcal{G}, \dots — некоторые константы.

Необходимость использования обобщенного спинового гамильтониана выявилась в ряде экспериментальных исследований. Дополнительные члены зеемановской энергии и сверхтонкого взаимодействия понадобились для объяснения спектров ЭПР Tb^{4+} в ThO_2 [109], Co^{2+} [110], Yb^{3+} [111] и Eu^{2+} [112] в CaF_2 . Если структура кристаллической решетки такова, что ближайшее окружение парамагнитного центра состоит из атомов с ядерным спином $I \neq 0$, то магнитное взаимодействие электронной оболочки парамагнитного атома с ядрами окружения может привести к появлению сверхсверхтонкой структуры (superhyperfine structure) спектра ЭПР. Для расчета сверхсверхтонкой структуры (ССТС) к спиновому гамильтониану должен быть добавлен член

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}^{N'} = \sum_k (A_{kx}\hat{I}_{kx}\hat{S}_x + A_{ky}\hat{I}_{ky}\hat{S}_y + A_{kz}\hat{I}_{kz}\hat{S}_z), \quad (3.131)$$

где суммирование ведется по всем ядрам окружения, вносящим заметный вклад в ССТС. Обычно эффективные ядра окружения эквивалентны друг другу или же их можно разбить на несколько эквивалентных групп. Для эквивалентных ядер сумма (3.131) может быть заменена одним членом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}^{N'} = A'_x\hat{I}'_x\hat{S}_x + A'_y\hat{I}'_y\hat{S}_y + A'_z\hat{I}'_z\hat{S}_z, \quad (3.132)$$

в котором $A_{1x} = A_{2x} = \dots = A_{Nx} \equiv A'_x, \dots, I' = NI$, N — число эквивалентных ядер. В сильном магнитном поле $H \gg A'_i/g\beta$ переходы возможны только между подуровнями с одинаковыми значениями квантового числа m' проекции суммарного ядерного спина I' на направление поля H . Если бы подуровни были невырождены, то подобно обычной картине сверхтонкой структуры интенсивности линий оказались бы одинаковыми. Но наличие эквивалентных ядер приводит к вырождению, благодаря которому интенсивность линии, соответствующей переходу $m' \leftrightarrow m'$, пропорциональна биномиальному коэффициенту $\binom{N}{I-m'}$, т. е. числу комбинаций, при помощи которых из проекций спинов отдельных ядер m образуется проекция суммарного ядерного спина.

Нахождение спинового гамильтониана, определение его параметров из экспериментальных данных — задача сложная, если $S > 1/2$. В работе [113] рассмотрены приемы, облегчающие расшифровку парамагнитных спектров. Прежде всего, по характеру зависимости спектра от направления магнитного поля по отношению к кристаллическим осям устанавливается симметрия кристаллического поля. Возможность определения с большой точностью локальной симметрии окружения парамагнитного центра — большое достоинство метода ЭПР. Вместе с тем метод позволяет выяснить число неэквивалентных магнитных ионов в кристаллической ячейке.

Вычисление собственных значений спинового гамильтониана и вероятностей перехода между магнитными уровнями значительно упрощается, если расщепления в магнитном поле велики или малы по сравнению с тонкой структурой. В случае сильного магнитного поля удобно произвести поворот осей координат так, чтобы основная часть зеемановского взаимодействия стала диагональной. Зеемановская часть спинового гамильтониана имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_z &= g_x \beta H_x \hat{S}_x + g_y \beta H_y \hat{S}_y + g_z \beta H_z \hat{S}_z = \\ &= \beta H (g_x \hat{S}_x \sin \theta \cos \varphi + g_y \hat{S}_y \sin \theta \sin \varphi + g_z \hat{S}_z \cos \theta), \end{aligned} \quad (3.133)$$

где θ , φ — углы, определяющие направление вектора \mathbf{H} относительно осей кристаллического поля x , y , z . Если произвести поворот системы координат на углы Эйлера α , β , O , задаваемые соотношениями [25]

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \frac{g_x}{g_{\perp}} \cos \varphi, \quad \cos \beta = \frac{g_z}{g} \cos \theta, \\ g_{\perp}^2 &= g_x^2 \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \varphi, \quad g^2 = g_z^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (3.134)$$

то в новой системе координат

$$\hat{\mathcal{H}}_z = g \beta H \hat{S}_z. \quad (3.135)$$

Как преобразуются при повороте $\{\alpha, \beta, O\}$ члены спинового гамильтониана, определяющие тонкую структуру спектра, можно вычислить по следующей формуле [114]:

$$\begin{aligned} O_i^n &\rightarrow D_{0m}^l \cos m\alpha O_i^0 + \sum_{m'=1}^l \{D_{m'm}^{l+} \cos m\alpha \pm i D_{m'm}^{l-} \sin m\alpha\} O_i^{m'}, \\ D_{0m}^l &= \sum_{n=0}^{2l} B_n (\cos \beta/2)^n (\sin \beta/2)^{2l-n}, \\ D_{m'm}^{l\pm} &= \sum_{n=0}^{2l} B_n [(-1)^{l+n} (\sin \beta/2)^n (\cos \beta/2)^{2l-n} \pm \\ &\quad \pm (\cos \beta/2)^n (\sin \beta/2)^{2l-n}]. \end{aligned} \quad (3.136)$$

В (3.136) верхний знак относится к матричным элементам $\langle \mu | O_l^m | \mu' \rangle$, у которых $\mu < \mu'$. Таблица коэффициентов B_n приведена в табл. 3.9. Из (3.136) для $l=2$ получается

$$O_2^0 \rightarrow \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) O_2^0 - 3 \sin 2\beta O_2^1 + \frac{3}{2} \sin^2 \beta O_2^2,$$

$$O_2^2 \rightarrow \frac{1}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha O_2^0 + (\sin 2\beta \cos 2\alpha \mp i 2 \sin \beta \sin 2\alpha) O_2^1 + \quad (3.137)$$

$$+ \left[\frac{1}{2} (\cos^2 \beta + 1) \cos 2\alpha \mp i \cos \beta \sin 2\alpha \right] O_2^2.$$

Для различных точечных групп метод расчета расщеплений в произвольно направленном сильном магнитном поле с точностью до второго приближения теории возмущений рассматривался в работах [115, 116].

Если спектр ЭПР находится в слабых магнитных полях, то сначала производится расчет тонкой структуры, а затем вычисляется зеемановское расщепление. Второй этап расчета большей частью очень прост, ибо после действия кристаллического поля кратность уровней обычно не превышает двух. Так, например, если спин нечетный и гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = D \hat{S}_z^2 + g \beta \hat{H} \hat{S},$$

то в первом приближении под влиянием кристаллического поля возникает $S + 1/2$ крамерсовых дублетов, которые образуют состояния с $M = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm S$. На низких частотах $\nu < < 2D$ спектр ЭПР будет состоять из одной линии, ибо переходы возможны только внутри дублета $\pm 1/2$. Положение и интенсивность резонансной линии могут быть рассчитаны при помощи спинового гамильтониана с $S' = 1/2$ (3.90) и

$$g_{\parallel} = 2g \langle 1/2 | S_z | 1/2 \rangle = g,$$

$$g_{\perp} = 2g \langle 1/2 | S_x | -1/2 \rangle = g \sqrt{S(S+1) + 1/4}.$$

Расчет сверхтонкой структуры для слабых магнитных полей намного сложнее, чем для сильных, ибо отпадает возможность последовательного применения теории возмущений, необходимо действие магнитного поля учитывать одновременно со сверхтонким взаимодействием. Легко задача решается для кристаллического поля аксиальной симметрии, если $S = 1/2$ и поле H направлено вдоль кристаллической оси. В этом случае [115]

$$E = -\frac{A}{4} + Q \left\{ k^2 + \frac{1}{4} - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \pm$$

$$\pm \frac{1}{2} \left\{ [k^2 (A - 2Q) + g_{\parallel} \beta H]^2 + B^2 [(I + 1/2)^2 - k^2] \right\}^{1/2}, \quad (3.138)$$

где $k = M + t$ и принимает значения $(I + 1/2)$, $(I - 1/2)$, ..., $-(I + 1/2)$; если $k = I + 1/2$, то перед корнем нужно оставить только знак плюс, если $k = -(I + 1/2)$ — только знак минус. Для других направлений магнитного поля, если $I > 1/2$, расчет E требует использования электронновычислительных машин. Измерения ЭПР в слабых магнитных полях удобны тем, что позволяют определить параметр квадрупольного взаимодействия Q .

§ 3.14. Ковалентная связь; $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -переходные группы

Ионные кристаллы, парамагнетизм которых обязан элементам $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -переходных групп, часто содержат выделенные комплексы MX_n октаэдрической ($n = 6$) или тетраэдрической ($n = 4$) симметрии: в центре такого комплекса находится атом M с незаполненной d -оболочкой, в вершинах октаэдра (тетраэдра) — молекулы воды, радикалы CN или атомы хлора, фтора и т. п. Связь внутри комплекса MX_n нередко носит ковалентный характер, на что впервые указал Паулинг [117], сделавший попытку объяснить особенности магнитных свойств ферроцианида калия при помощи теории локализованных пар. Ван Флек [118] показал, однако, что экспериментальные факты по статической магнитной восприимчивости хорошо объясняются как на основе допущения ковалентных сил внутри комплекса $Fe(CN)_6$, так и при помощи гипотезы о чисто ионном характере взаимодействия, но в сильном кристаллическом поле, нарушающем нормальный тип связи между электронами атома железа.

Если сравнить метод молекулярных орбит с методом локализованных пар, то оказывается, что результаты, полученные первым методом, более общи и более близки к опытным фактам. Детальные расчеты энергетических расщеплений в сильном кристаллическом поле были проведены для атома с конфигурацией d^5 [119]. Позднее теория Ван Флека была распространена на цианиды других элементов с электронными конфигурациями от d^1 до d^4 [120]. Дальнейший толчок развитию теории ковалентной связи внутри комплекса MX_6 был дан открытием необычной сверхтонкой структуры спектра парамагнитного резонанса иридия [121]. Оказалось, что линия поглощения иридия, входящего в состав $[IrCl_6]$, имеет структуру, обязанную магнитному моменту ядра хлора, а этот факт указывает явно на ковалентный характер связи внутри комплекса. Детальное рассмотрение показывает, что сверхтонкая структура спектра Ir не может быть объяснена σ -связью, изученной еще Ван Флеком, и поэтому приходится допустить, что заметную роль играет также π -связь между иридием и хлором. Общее рассмотрение теории парамагнитного резонанса в комплексах MX_6 с ковалентными σ - и π -связями было проведено Стивенсом [122].

Вскоре были сопоставлены данные по поглощению света гидратированными солями элементов группы железа и экспериментальные результаты по парамагнитному резонансу в этих веществах [123].

Обнаружились противоречия, устранить которые удалось, допустив, что связь в октаэдрическом комплексе носит частично ковалентный характер. Двойные ковалентные связи были установлены в ванадиловом комплексе ванадиевого сульфата [124] путем сравнения данных по парамагнитному резонансу с результатами наблюдения оптических спектров поглощения и рентгеноструктурного анализа. Дальнейшее обобщение теории стало необходимым для объяснения спектров парамагнитного резонанса хелатов [125] и фторидов элементов группы железа [126].

В последующие годы появилось чрезвычайно большое количество работ, посвященных как конкретному анализу характера химической связи, так и спектров ЭПР в ковалентных парамагнитных комплексах (см., например, [127—129]).

Общее рассмотрение влияния ковалентных связей на спектры парамагнитного резонанса элементов d -переходных групп мы проведем, следуя Стивенсу [122] и Оуэну [123], пользуясь методом молекулярных орбит.

а) Уровни энергии и молекулярные орбиты комплекса. Если бы связь носила чисто ионный характер, атом был бы положительным ионом с незаполненной nd -оболочкой ($n = 3, 4, 5$), внутри которой электроны распределяются по следующим орбиталям¹⁾: $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} . Подстрочные индексы указывают, какова угловая зависимость действительных волновых d -функций. Если не учитывать взаимодействия между электронами, то основной энергетический уровень атома M расщепится в кристаллическом поле кубической симметрии, согласно (3.16), на нижний триплет и верхний дублет. Первые две из перечисленных орбит относятся к дублету, их, согласно Бете [2], называют $d\gamma$ -орбитами. Относящиеся к триплету функции d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} называют $d\varepsilon$ -орбитами.

Частица X в ионном приближении диамагнитна и является отрицательным ионом с заполненной, как правило, p -оболочкой; примерами могут служить $X = Cl^-$ или O^{2-} . Из орбитальных функций атомов M и X_6 необходимо составить молекулярные орбиты всего октаэдрического комплекса²⁾.

Сначала рассмотрим ковалентную σ -связь, которую образуют орбиты центрального атома $nd\gamma$, $(n+1)s$, $(n+1)p$ и заметно

¹⁾ Под орбитами мы понимаем, как это принято в квантовой химии, «орбитальные» волновые функции отдельных электронов.

²⁾ Если октаэдрический комплекс образован молекулами воды, то к атому M обращен атом кислорода.

с ними перекрывающиеся p_σ орбиты атомов окружения. К орбитам p_σ мы относим также s -функции атомов X . Всего можно построить $6[2(d\gamma) + 1(s) + 3(p)]$ связывающих и шесть разрыхляющих орбит, четыре из которых содержат магнитные $d\gamma$ -орбиты [118]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{3z^2-r^2}^* &= ad_{3z^2-r^2} - \sqrt{1-\alpha^2} \frac{1}{\sqrt{21}} [2p_6 - 2p_3 + p_1 + p_2 - p_4 - p_5]_\sigma, \\ \sigma_{x^2-y^2}^* &= ad_{x^2-y^2} - \sqrt{1-\alpha^2} \frac{1}{2} [p_2 + p_4 - p_1 - p_5]_\sigma; \end{aligned} \right\} \quad (3.139)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{3z^2-r^2} &= \sqrt{1-\alpha^2} d_{3z^2-r^2} + \\ &+ \alpha \frac{1}{\sqrt{21}} [2p_6 - 2p_3 + p_1 + p_2 - p_4 - p_5]_\sigma, \\ \sigma_{x^2-y^2} &= \sqrt{1-\alpha^2} d_{x^2-y^2} + \alpha \frac{1}{2} [p_2 + p_4 - p_1 - p_5]_\sigma. \end{aligned} \right\} \quad (3.140)$$

Здесь через σ обозначены связывающие орбиты, через σ^* — разрыхляющие орбиты, а индексы 1, 2, 3, 4, 5, 6 относятся к атомам X , расположенным на осях $X, Y, Z, -X, -Y, -Z$ соответственно. Коэффициент α показывает, насколько смешаны ψ -функции центрального атома и окружения. Если $\alpha = 1$, связь чисто ионная; если же $\alpha^2 = 1 - \alpha^2 = 0,5$, электроны с равной вероятностью распределяются между M и X_6 .

Ковалентная π -связь может быть образована смешиванием d_{π} -орбит центрального атома с p_π -орбитами X_6 . Эта связь должна быть, вообще говоря, слабее, ибо комбинирующиеся орбиты направлены так, что перекрываются мало. Молекулярные орбиты имеют следующий вид [122, 123]:

$$\pi_{xy}^* = \beta d_{xy} - \sqrt{1-\beta^2} \frac{1}{2} [p_1 + p_2 - p_4 - p_5]_\pi, \quad (3.141)$$

$$\pi_{xy} = \sqrt{1-\beta^2} d_{xy} + \beta \frac{1}{2} [p_1 + p_2 - p_4 - p_5]_\pi. \quad (3.142)$$

Другие четыре комбинации $\pi_{yz}^*, \pi_{yz}, \pi_{zx}^*, \pi_{zx}$ получаются из (3.141) и (3.142) круговой перестановкой индексов. Коэффициент β показывает, насколько велика π -связь; при $\beta = 1$ π -связь отсутствует. В выражениях (3.139)—(3.142) мы пренебрегли влиянием перекрывания атомных орбит M и X_6 на нормировку σ - и π -функций.

На рис. 3.5 приведена возможная схема энергетических уровней свободных атомов M и X_6 и комплекса MX_6 . Мы видим, что σ -связь увеличивает расщепление Δ , вызываемое кубическим полем кристалла, π -связь несколько уменьшает его. Данная схема подходит к случаям $X = Cl^-, H_2O$; если же $X = CN^-$, то

образование π -связи с M происходит при помощи орбит возбужденного уровня атома углерода, лежащего выше уровня de , так называемая дативная связь. Разрыхляющая π^* орбита (рис. 3.5) станет связывающей. Благодаря этому в формулах (3.141) и (3.142) знак β должен быть изменен, так что связывающие орбиты станут разрыхляющими, и наоборот. Теперь π -связь также ведет к увеличению Δ .

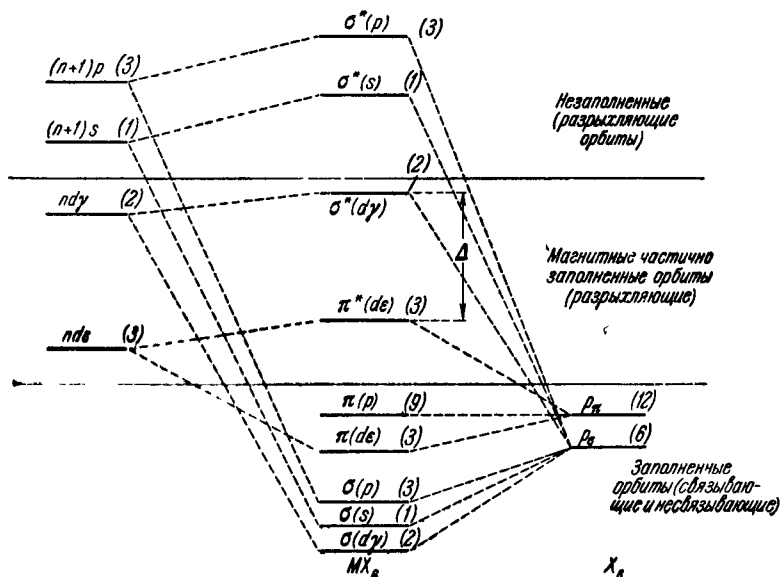


Рис. 3.5. Схема перехода от орбитальных уровней энергии парамагнитного атома M и диамагнитных атомов X_6 к уровням энергии комплекса MX_6 . В скобках указаны степени орбитального вырождения уровней.

Для дальнейшего построения теории, как об этом уже говорилось в § 3.1, существенна сравнительная величина действия кубического поля и взаимодействия между электронами, приводящего к образованию терма. В гидратированных солях элементов группы железа величина Δ намного меньше интервала между различными термами свободного парамагнитного иона; в цианидах и некоторых других солях элементов этой же группы, в соединениях элементов 4d- и 5d-переходных групп имеет место обратное соотношение. Последнее объясняется, видимо, тем, что у тяжелых элементов, во-первых, слаба связь Рессела — Слундерса и, во-вторых, d -орбиты лежат дальше от ядра и поэтому сильнее перекрываются с орбитами атомов X_6 .

б) Гидратированные соли элементов группы железа. Схема расчета спектра парамагнитного резонанса та же, что и в § 3.3,

но только матричные элементы возмущения (3.17) должны теперь вычисляться с учетом наличия ковалентных связей. Для этого волновую функцию всей незаполненной электронной оболочки нужно разложить по d -функциям отдельных электронов, а затем вместо последних взять орбиты (3.139)—(3.142). Оуэн

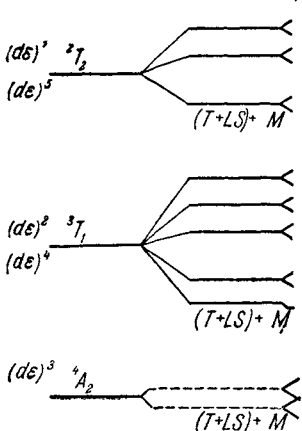


Рис. 3.6. Схема расщеплений основного уровня энергии октаэдрического комплекса под влиянием спин-орбитального взаимодействия (LS), тетрагонального поля (T) и магнитного поля (M).

Предполагается, что константа тетрагонального поля $\delta > 0$; если $\delta < 0$, то для конфигурации $(de)^2$ нижним будет дублет. Пунктиром указано расщепление, возникающее лишь во втором приближении теории возмущений.

Ковалентные связи должны также уменьшать сверхтонкое расщепление, что действительно удалось впервые установить на солях меди [30].

в) **Сильное кристаллическое поле** [122]. В этом случае мы прежде всего должны рассмотреть действие кубического поля на каждый электрон, а затем уже взаимодействие между электронами. Допустим, что задача о движении электронов комплекса MX_6 решена методом самосогласованного поля и мы получили ряд, вообще говоря, вырожденных уровней энергии. Если начать заполнять эти уровни электронами, то когда число их будет соответствовать замкнутым оболочкам атомов M и X_6 , комплекс также будет иметь замкнутую оболочку. Магнитные свойства комплекса будут определяться электронами его незаполненной оболочки, соответствующими d -электронам изолированного атома. Эти электроны начнут заполнять трижды вырожденный

[123], учитывая только σ -связи, показал, что систематические расхождения между оптическими и магнитными данными об интервалах Δ могут быть устранены, если подобрать соответствующие значения коэффициента α . Так, например, для Ni^{2+} согласно развитой нами ранее чисто ионной теории $g = 2,0023 - 8\lambda/\Delta$; если же учесть ковалентные σ -связи, то получится

$$g = 2,0033 - \alpha^2 \frac{8\lambda}{\Delta}. \quad (3.143)$$

Этот результат может быть истолкован следующим образом: каждый из двух неспаренных электронов с вероятностью α^2 находится в атоме никеля и с вероятностью $1/6(1 - \alpha^2)$ в каждой молекуле воды. В результате спин-орбитальная связь уменьшится и вместо λ мы будем иметь $\lambda' = \alpha^2\lambda$. Для комплекса $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ экспериментальные значения Δ и λ , взятые из оптических наблюдений, и значения g , полученные путем измерений парамагнитного резонанса, приводят, согласно (3.143), к $\alpha = 0,83$. Ковалент-

орбитальный уровень $\pi^*(d\epsilon)$, который можно охарактеризовать «конфигурацией» $(d\epsilon)^n$.

Как и в теории атома, метод самосогласованного поля не охватывает полностью электростатическое взаимодействие между электронами. Учет этого взаимодействия методом возмущений приводит к появлению термов (рис. 3.6), для самого нижнего из которых можно доказать справедливость правила Гунда. Этот основной терм можно охарактеризовать значениями полного электронного спина S и эффективного орбитального момента L' , а именно: $(d\epsilon)^1$ и $(d\epsilon)^5 L' = 1$, $S = 1/2$; $(d\epsilon)^2$ и $(d\epsilon)^4 L' = 1$, $S = 1$; $(d\epsilon)^3 L' = 0$, $S = 3/2$, $(d\epsilon)^6 L' = 0$, $S = 0$.

Если в атоме больше шести d -электронов, то избыток придется помещать на высокорасположенный уровень $\sigma^*(d\gamma)$, что энергетически очень невыгодно. Поэтому такие атомы не образуют устойчивых комплексов MX_6 или входят в состав комплексов, имеющих другую, не октаэдрическую симметрию.

Мы видим, что основные состояния всех конфигураций, за исключением $(d\epsilon)^3$, обладают трехкратным орбитальным вырождением. Поэтому благодаря эффекту Яна — Теллера октаэдрическая симметрия должна быть понижена.

Будем считать, что на кубическое поле налагается слабое поле более низкой симметрии, например тетрагональной. Обозначим полное расщепление, обусловленное этим полем, через δ . Если также учтем спин-орбитальное взаимодействие, то получим следующий ряд значений энергии E_k ¹⁾:

$$(d\epsilon)^1 2T_2: E_1 = E_2 = -\frac{\delta}{3} - \frac{1}{2}\lambda, \quad (3.144)$$

$$E_{3,5} = E_{4,6} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{\delta}{3} \right) \pm \sqrt{\frac{9}{4}\lambda^2 - \delta\lambda + \delta^2} \right];$$

$$(d\epsilon)^2 3T_1: E_{1,3} = E_{2,4} = \frac{1}{2} \left[-\frac{\delta}{3} \pm \sqrt{\delta^2 + \lambda^2} \right],$$

$$E_5 = E_6 = \frac{\delta}{3} - \frac{\lambda}{2}, \quad (3.145)$$

$$E_{7,8} = \frac{1}{2} \left[-\frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2} \pm \sqrt{\frac{9}{4}\lambda^2 + \delta\lambda + \delta^2} \right],$$

$$E_9 = \frac{\delta}{3} + \frac{\lambda}{2}.$$

Уровни энергии $(d\epsilon)^5 2T_2$ получаются из $(d\epsilon)^1$, а $(d\epsilon)^4 3T_1$ — из $(d\epsilon)^2$ путем перемены знаков δ и λ . Расщепление уровня $(d\epsilon)^3$ происходит только при учете высших приближений теории возмущений. В случае нечетного числа электронов мы имеем

¹⁾ Для обозначения термов октаэдрического комплекса мы используем обозначения Муликена [131].

крамерсовы дублеты, и поэтому всегда возможно наблюдение парамагнитного резонанса. Если же число электронов четно, то наблюдение парамагнитного резонанса невозможно (основные состояния — синглеты); исключение составляет конфигурация $(d\epsilon)^2$, если $\delta < 0$. Расчет расщепления дублетов в магнитном поле показывает, что благодаря ковалентной связи g -фактор уменьшится. Так, для $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, например,

$$g = 2 - \frac{2}{3}(1 - \beta^2). \quad (3.146)$$

Мы уже указывали, что вследствие ковалентных связей линии парамагнитного резонанса обнаруживают сверхтонкую структуру, обязанную не только моменту ядра M , но и моментам ядер X_6 . Расчет сверхтонкой структуры производится при помощи спинового гамильтониана, содержащего дополнительно ряд членов, учитывающих спины ядер X_6 . Так, если сильное магнитное поле приложено вдоль оси Z и во внимание принята только октаэдрическая симметрия кристаллического поля, то спиновый гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = g_{\parallel}\beta_0 H_0 \hat{S}'_z + A(\hat{S}'_z \hat{I}'_z)_0 + A' \{(\hat{S}'_z \hat{I}'_z)_3 + (\hat{S}'_z \hat{I}'_z)_6\}, \quad (3.147)$$

где $A' = -\frac{32}{15}\beta^2(1 - \beta^2)g_0\beta_0\beta_N(r^{-3})$. Здесь индекс 0 относится к центральному атому, индексы 3 и 6 — к атомам X , расположенным на оси Z .

В заключение следует отметить, что спин-орбитальное взаимодействие может быть описано при помощи одной константы λ только в случае октаэдрической симметрии. Отклонения симметрии поля от октаэдрической вызовут анизотропию спин-орбитального взаимодействия.

§ 3.15. Актиниды

В настоящее время твердо установлено, что переходная группа элементов, начинающаяся с тория, содержит частично заполненную $5f$ -оболочку [69]. От $4f$ -переходной группы редких земель актиниды отличаются склонностью к образованию соединений, содержащих химически весьма устойчивые комплексы, подобные иону уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$. Систематическое исследование магнитных свойств актинидов и, в частности, явления парамагнитного резонанса началось недавно, и пока хорошо изучены только соединения, содержащие UO_2 , NpO_2 и PuO_2 . Экспериментальные данные, касающиеся этих комплексов, нашли теоретическое истолкование в работах [132—134].

Начнем с рассмотрения комплекса UO_2 хотя он и не обладает нормальным парамагнетизмом и поэтому не дает эффекта парамагнитного резонанса.

Структура этого комплекса линейна: $O-U-O$. Свободный атом урана имеет замкнутый остов и шесть валентных электронов, образующих конфигурацию $5f^36d7s^2$. В $(UO_2)^{2+}$ два электрона потеряны, а четыре оставшихся создают сильную ковалентную связь с атомами кислорода. В простейшей модели, использованной в [132, 133], допускается лишь σ -связь. Линейные комбинации $5f_{\sigma}$, $6d_{\sigma}$ и $7s$ -функций образуют очень вытянутые в направлении кислородных атомов орбиты, которые сильно перекрываются с sp_{σ} -орбитами кислорода. Таким образом, в основном состоянии $(UO_2)^{2+}$ не остается неспаренных электронов, и следовательно, соединения, содержащие уранил, будут либо диамагнитны, либо будут обладать слабым температурно независимым парамагнетизмом.

Ионы $(NpO_2)^{2+}$, $(PuO_2)^{2+}$ и $(AmO_2)^{2+}$ имеют структуру и химические свойства, аналогичные $(UO_2)^{2+}$. Естественно предположить, что характер связи у всех этих ионов одинаков и что дополнительные электроны заполняют $5f$ -оболочку подобно $4f$ -электронам трехвалентных ионов Ce , Pg , Nd . Однако от твердых солей лантанидов трансураниловые соединения сильно отличаются тем, что на магнитные свойства первых большое влияние оказывает кристаллическое поле, между тем как для $5f$ -электронов актинидов доминирующее значение имеет аксиально-симметричное поле, создаваемое связывающими электронами комплекса. В первом приближении магнитные свойства соединения, содержащего трансураниловый комплекс, будут такими же, как у линейной молекулы; кристаллическое поле вносит небольшие поправки.

Комплекс $(NpO_2)^{2+}$ содержит один неспаренный f -электрон, который движется в сильном поле аксиальной симметрии. Поэтому сохраняющимися величинами в первом приближении будут компоненты полного (j_z), орбитального (l_z) и спинового (s_z) угловых моментов по оси симметрии, которую мы примем за ось Z . В аксиальном поле всем возможным значениям $|l_z| = 3, 2, 1, 0$ будут соответствовать различные уровни энергии. Самому нижнему уровню, отстоящему от соседнего примерно на 10^4 см^{-1} , соответствует состояние с $|l_z| = 3$, ибо в этом случае заряд неспаренного электрона располагается в экваториальной плоскости, так что его отталкивание от электронов, образующих σ -связь, будет минимальным. Этот четырехкратно вырожденный уровень ($l_z = \pm 3, s_z = \pm 1/2$) благодаря спин-орбитальному взаимодействию расщепится на два дублета: $j_z = 7/2, \pm 5/2$. Первый дублет ниже второго на $3000-4000 \text{ см}^{-1}$, и поэтому только он и ответствен за парамагнетизм нептунила.

Спектр парамагнитного резонанса может быть рассчитан при помощи следующего простого спинового гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}'_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}'_x + H_y \hat{S}'_y) + A \hat{I}_z S'_z + \\ + B (\hat{I}_x \hat{S}'_x + \hat{I}_y \hat{S}'_y) + Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \beta_N H \hat{I}. \quad (3.148)$$

Здесь $g_{\parallel} = 2 \langle + | \hat{I}_z + 2 \hat{S}_z | + \rangle$, $g_{\perp} = 2 \langle + | \hat{I}_x + 2 \hat{S}_x | - \rangle$, через $|+\rangle$ и $|-\rangle$ обозначены волновые функции нижнего дублета, а через S' — эффективный спин, равный $1/2$. В приближении, учитывающем только σ -связь, $g_{\parallel} = 4$, $g_{\perp} = 0$. Если же учесть также возможность π -связи, то, как мы видели в предыдущем параграфе, орбитальный момент уменьшится, вместо l_z нужно будет ввести kl_z , где $k < 1$. Теперь $g_{\perp} \neq 0$, $g_{\parallel} = 6k - 2$. Сравнение с данными опыта показывает, что $k = 0,9$.

Наконец, следует отметить, что благодаря большому градиенту электрического поля, создаваемого электронами, образующими ковалентную связь, будет велика сверхтонкая структура, обязанная квадрупольному моменту ядра Np.

Комплекс $(\text{PuO}_2)^{2+}$ содержит два неспаренных электрона, на движение которых возмущающее действие оказывают в первую очередь аксиальное поле и электростатическое отталкивание друг от друга. По тем же причинам, что и в случае нептунилы, казалось бы, что неспаренные электроны должны занять состояние $l_z = \pm 3$. В действительности же благодаря электростатическому отталкиванию друг от друга основное состояние «конфигурации» $5f^2$ определяется модифицированным правилом Гунда: проекция спина электронов должна быть максимальной, $S_z = 1$; проекция орбитального момента должна иметь максимальное значение, совместимое с $S_z = 1$, а именно: $|l_{1z}| = 3$, $|l_{2z}| = 2$ и, следовательно, $L_z = \pm 5$. Спин-орбитальное взаимодействие вызывает дальнейшее расщепление энергетических уровней, после чего нижним уровнем становится дублет с $j_z = \pm (5 - 1) = \pm 4$.

Элементарный расчет показывает, если опять ввести эффективный спин $S' = 1/2$, что для этого дублета $g_{\parallel} = 6$, $g_{\perp} = 0$. При этом вероятность перехода между магнитными подуровнями оказывается равной нулю независимо от направления внешнего магнитного поля H . Детальное рассмотрение показывает, что учет различных поправок не меняет $g_{\perp} = 0$. В результате эффект парамагнитного резонанса оказывается максимальным, когда переменное магнитное поле расположено параллельно оси Z . Объясняется это тем, что не учтенное нами ранее кристаллическое поле низкой симметрии перепутывает волновые функции с $j_z = \pm 4$. Надо иметь в виду, что рассмат-

риваемый дублет не является крамерсовым, ибо число несвязанных электронов у нас четно. Таким образом, спиновый гамильтониан будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}'_z + A \hat{S}'_z \hat{I}_z + Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + \Delta \hat{S}'_x. \quad (3.149)$$

Последние два члена учитывают расщепление, вызываемое кристаллическим полем низкой симметрии.

Многие исследования относятся к кристаллам, в которых небольшая часть диамагнитных ионов замещена ионами актинидов. В этих случаях теория спектров очень сходна с теорией парамагнитного резонанса редкоземельных ионов.

§ 3.16. Влияние обменных и дипольных взаимодействий на вид спектра ЭПР

В некоторых солях меди были обнаружены интересные обменные эффекты. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости ацетата меди необычна [135]. Резкие аномалии в магнитном поведении этого вещества были также обнаружены методом парамагнитного резонанса [136]. Все эти особенности нашли следующее объяснение. В кристаллической ячейке ацетата меди находятся два близких парамагнитных иона, которые благодаря сильным обменным связям между ними ведут себя подобно единой «молекуле», могущей находиться либо в парамагнитном состоянии со спином $S = 1$, либо в диамагнитном состоянии со спином $S = 0$. Хорошо известно [15], что обменная связь, если нет других сил, действующих на спины, характеризуется косинусоидальной зависимостью от направления спинов; обменная энергия равна $J \hat{S}_1 \hat{S}_2$, если через J обозначить обменный интеграл, а через S_1 и S_2 — спины взаимодействующих атомов. В ацетате меди обменные взаимодействия намного сильнее спин-орбитальной связи (появляющейся лишь во втором приближении), и поэтому гамильтониан для рассматриваемой системы двух ионов меди будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{X}_1 + \hat{X}_2 + J \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \lambda (\hat{L}_1 \hat{S}_1 + \hat{L}_2 \hat{S}_2) + \beta H_0 (\hat{L}_1 + 2 \hat{S}_1 + \hat{L}_2 + 2 \hat{S}_2). \quad (3.150)$$

Здесь индексы 1, 2 нумеруют ионы меди в кристаллической ячейке, отдельные же члены гамильтониана означают: энергию и в кристаллическом поле, обменное взаимодействие, спин-орбитальную связь, энергию во внешнем магнитном поле. Обменные взаимодействия расщепляют нижний орбитальный уровень «молекулы» на спиновые синглет и триплет. При помощи (3.150)

удаётся естественным путем объяснить все известные факты, касающиеся статических магнитных свойств ацетата меди, спектра парамагнитного резонанса и его сверхтонкой структуры.

Обменные взаимодействия влияют на вид спектра парамагнитного резонанса и в сульфатах меди [137], но здесь аномалии носят другой характер, ибо обменная энергия по порядку величины сравнима с радиочастотным квантом; она равна примерно $0,15 \text{ см}^{-1}$, в то время как в ацетате меди $J = 300 \text{ см}^{-1}$.

В кристаллической ячейке соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ находятся два иона Cu^{2+} с различными магнитными осями. Поэтому при помощи радиочастотного поля с длиной волны $\lambda = 0,85 \text{ см}$ были наблюдаемы две резонансные линии, каждая шириной $\sim 115 \text{ э}$. Если бы $\lambda = 3 \text{ см}$, то эти линии должны были бы отстоять друг от друга на $\sim 500 \text{ э}$, но опыт показывает, что они сливаются в одну линию. Объяснение этому факту дал Прайс [138]. Спиновый гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}}' g' \mathbf{H} + \beta \hat{\mathbf{S}}'' g'' \mathbf{H} + J (\hat{\mathbf{S}}' \hat{\mathbf{S}}''), \quad (3.151)$$

где \mathbf{S}' и \mathbf{S}'' — спины частиц первого и второго типов, g' и g'' — соответствующие g -тензоры. Здесь для простоты не учтены дипольные взаимодействия. Формулу (3.151) можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W}, \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \beta (\hat{\mathbf{S}}' + \hat{\mathbf{S}}'') g \mathbf{H} + J (\hat{\mathbf{S}}' \hat{\mathbf{S}}''), \quad (3.152)$$

$$\hat{W} = \beta (\hat{\mathbf{S}}' - \hat{\mathbf{S}}'') \Delta g \mathbf{H}, \quad g \equiv \frac{1}{2} (g' + g''), \quad \Delta g \equiv \frac{1}{2} (g' - g'').$$

Если бы «возмущения» \hat{W} не было, то, так как оба члена коммутируют друг с другом, поперечное радиочастотное поле должно было бы вызывать переходы между состояниями, для которых слагающие полного спина $\mathbf{S}' + \mathbf{S}''$ на направление $g\mathbf{H}$ отличаются на единицу, а обменная энергия сохраняется. В результате должна была бы возникнуть одна острая линия поглощения. Возмущение \hat{W} изменит интервалы между уровнями, переходы между которыми дозволены правилами отбора. Линия расширится. Кроме того, возмущение перепутает волновые функции, относящиеся к различным уровням обменной энергии, благодаря чему изменится правило отбора, изменится форма линии. На высоких частотах при больших полях H величину \hat{W} уже нельзя рассматривать как возмущение, она станет сравнима с обменной энергией. Легко сообразить, что в этих условиях появятся два пика поглощения, положение которых нетрудно рассчитать при помощи спинового гамильтониана (3.152). Ре-

шение векового уравнения приводит к следующим значениям энергии и волновым функциям:

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,3} &= 1/2 \pm x, & \psi_{1,3} &= | \pm 1/2, \pm 1/2 \rangle, \\ \epsilon_{2,4} &= 1/2 \pm \sqrt{1 + \xi^2}, \\ \psi_{2,4} &= \cos \theta | 1/2, -1/2 \rangle + \sin \theta | -1/2, 1/2 \rangle, \\ \operatorname{tg} \theta &= -\xi \pm \sqrt{1 + \xi^2}, \end{aligned} \quad (3.153)$$

где введены обозначения:

$$\epsilon = E/(1/2 J), \quad x = g\beta H/(1/2 J), \quad \xi = \Delta g\beta H/(1/2 J).$$

Так как вероятность магнитных дипольных переходов пропорциональна $|\langle \psi_i | S'_x + S''_x | \psi_k \rangle|^2$, то ясно, что при $\xi \ll 1$ должна наблюдаться одна резонансная линия, обусловленная переходами $1 \leftrightarrow 2, 2 \leftrightarrow 3$; при $\xi \gg 1$ возникают две линии, обязанные переходам $1 \leftrightarrow 2, 3 \leftrightarrow 4$. При $\xi \sim 1$ спектр ЭПР состоит из четырех линий, соответствующих переходам $1 \leftrightarrow 2, 1 \leftrightarrow 4, 3 \leftrightarrow 2, 3 \leftrightarrow 4$.

Помимо ацетата меди и медного купороса, известен целый ряд кристаллов с парамагнитными примесями, в которых обнаружено влияние обменных взаимодействий на спектр ЭПР. В этих кристаллах благодаря случайному распределению парамагнитных частиц встречаются группы из двух, трех парамагнитных атомов, занимающих соседние узлы кристаллической решетки. Если между этими атомами действуют заметные обменные силы, то, помимо спектров ЭПР индивидуальных атомов, появятся спектры обменно-связанных пар, троек и т. д. Следует различать сильно связанные и слабо связанные обменные пары. К сильно связанным парам относятся такие, у которых $J \gg \mathcal{H}_{\text{сп}}$, где $\mathcal{H}_{\text{сп}}$ — расщепление спиновых уровней отдельного парамагнитного атома. С такого рода парами мы имели дело в ацетате меди. Если пара имеет структуру (окружение), аналогичную микроструктуре антиферромагнетика, то естественно ожидать появления сильных обменных взаимодействий. Так, в кристалле Al_2O_3 с примесью Cr имеются сильно-

связанные обменные пары $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$, ибо косвенные обмен-

ные взаимодействия такого типа существуют в антиферромагнетике Cr_2O_3 .

Если $J \sim \mathcal{H}_{\text{сп}}$, то обменные пары будем называть слабо связанными. Пары медного купороса относятся к этому типу.

Сильно связанные обменные пары. Мы ограничимся рассмотрением парамагнитных атомов, у которых

интервал между основной и первой возбужденной системой магнитных уровней намного больше параметра обменной связи J . До настоящего времени экспериментально изучались пары только таких атомов. Допустим, что спиновый гамильтониан отдельного парамагнитного атома имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}' + D_c \left[\hat{S}_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S'+1) \right] + E_c (\hat{S}_x'^2 - \hat{S}_y'^2) + A(\hat{\mathbf{I}}'\hat{\mathbf{S}}'). \quad (3.154)$$

Тогда для гамильтониана пары имеем [139]

$$\hat{\mathcal{H}} = J(\hat{\mathbf{S}}'\hat{\mathbf{S}}'') + \hat{\mathcal{H}}' + \hat{\mathcal{H}}'' + D_e(3\hat{S}_z'S_z'' - \mathbf{S}'\mathbf{S}'') + \\ + E_e(\hat{S}_x'\hat{S}_x'' - \hat{S}_y'\hat{S}_y''). \quad (3.155)$$

Здесь члены, пропорциональные D_e и E_e , учитывают анизотропные обменные взаимодействия. В (3.154) и (3.155) могли бы войти члены, пропорциональные спиновым переменным в степени выше второй; мы этими взаимодействиями пренебрегли, считая их малыми. Если образующие пару атомы, отделенные расстоянием r , находятся на оси z , то член $\sim D_e$ включает также диполь-дипольные взаимодействия, так что

$$D_e = D_E(\text{обмен.}) + D_d(\text{диполь-дипольн.}); \quad D_d = -g^2\beta^2/r^3. \quad (3.156)$$

Так как изотропный обменный член в (3.155) намного больше остальных взаимодействий, то мы можем провести расчеты в два этапа. Под влиянием изотропных сил появятся $2S'+1$ подуровней, которые удобно классифицировать по значению квантового числа полного спина пары $S = 0, 1, 2, \dots, S'+S''$. Энергия этих уровней равна

$$E_S = \frac{1}{2} J [S(S+1) - S'(S'+1) - S''(S''+1)], \quad (3.157)$$

так что справедливо правило интервалов Ланде. Если $J > 0$ (антиферромагнетизм), то в основном состоянии $S = 0$. Спектр ЭПР пары, находящейся на уровне E_S , может быть рассчитан при помощи получающегося из (3.155) спинового гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = g\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}} + (3\alpha_S D_e + \beta_S D_c) \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \\ + (\alpha_S E_e + \beta_S E_c) [\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2] + \frac{A}{2} \hat{\mathbf{S}}(\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}}''), \quad (3.158)$$

где

$$\alpha_S = \frac{S(S+1) + 4S'(S'+1)}{2(2S-1)(2S+3)}, \quad \beta_S = \frac{3S(S+1) - 3 - 4S'(S'+1)}{(2S-1)(2S+3)}.$$

Средняя интенсивность I_S резонансной линии пропорциональна произведению средней вероятности перехода

$$W_S = \frac{1}{2S} \sum_M |\langle M | S_x | M+1 \rangle|^2 = \frac{1}{6} (S+1)(2S+1) \quad (3.159)$$

и заселенности обменного уровня E_S

$$P_S = \frac{\exp[-JS(S+1)/2kT]}{\sum_S (2S+1) \exp[-JS(S+1)/2kT]} \quad (3.160)$$

Кристаллическое поле, анизотропные обменные силы и дипольные взаимодействия существенно влияют на вид спектра ЭПР. Определить роль каждого из этих факторов — задача не легкая.

Сверхтонкая структура обменной пары обладает следующими особенностями. Рассмотрим пару, состоящую из двух одинаковых атомов; примем, что магнитное поле велико, так что $g\beta H \gg A$. Из вида оператора сверхтонкого взаимодействия $A\hat{S}(\hat{I}' + \hat{I}'')/2$ легко заключить, что каждая резонансная линия будет состоять из $4I' + 1$ компонент. Интервал между соседними компонентами равен $A/2$, т. е. вдвое меньше, чем у отдельного атома. Интенсивности отдельных компонент определяются тем, сколькими способами может быть получено магнитное квантовое число $M_I = M_{I'} + M_{I''}$ из чисел $M_{I'}$ и $M_{I''}$. Поэтому интенсивности сверхтонких компонент будут относиться друг к другу, как $1:2:\dots:2I'+1:\dots:2:1$.

В отличие от примененного выше способа получения спинового гамильтониана пары (3.155), в работе [140] было проведено более детальное рассмотрение при помощи метода Абрагама и Прайса.

Слабо связанные обменные пары. У этих систем влияние изотропных обменных сил необходимо рассматривать вместе с другими взаимодействиями. Поэтому для расчета спектра ЭПР приходится пользоваться спиновым гамильтонианом в форме (3.155). Вместе с тем в данном случае открывается возможность спектроскопического определения величины J . Впервые это было сделано в работе [141] на парах Ni—Ni в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, в котором $\sim 1\%$ цинка был замещен никелем. Спектр ЭПР отдельного иона Ni во фторосиликате цинка определяется простым спиновым гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{сп}} = g\beta H \hat{S}' + D \left[S_z'^2 - \frac{1}{3} S'(S'+1) \right].$$

Спектр обменных пар удалось объяснить при помощи следующего спинового гамильтониана:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ex}} = D \left[\hat{S}'^2 - \frac{1}{3} S' (S' + 1) + \hat{S}''^2 - \frac{1}{3} S'' (S'' + 1) \right] + g\beta H (\hat{S}' + \hat{S}'') + J (\hat{S}' \hat{S}''). \quad (3.161)$$

В первом приближении анизотропными обменными силами и диполь-дипольными взаимодействиями оказалось можно пренебречь. Для случая $H \parallel z$ решение векового уравнения дает следующие собственные значения и собственные функции:

$$E_{1,9} = \mp 2g\beta H + 2D + J, \quad \psi_{1,9} = | \mp 1, \mp 1 \rangle,$$

$$E_{2,3} = -g\beta H + D \mp J, \quad \psi_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0, -1\rangle \mp |-1, 0\rangle),$$

$$E_4 = 2D - J, \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, -1\rangle - |-1, 1\rangle),$$

$$E_{5,6} = D - \frac{1}{2} J \mp \sqrt{\left(D - \frac{1}{2} J\right)^2 + 2J^2}, \quad (3.162)$$

$$\psi_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{1+2\alpha^2}} (-\alpha |1, -1\rangle + |0, 0\rangle - \alpha |-1, 1\rangle),$$

$$\alpha_5 = \frac{J}{E_5}, \quad \alpha_6 = \frac{J}{E_6},$$

$$E_{7,8} = g\beta H + D \mp J, \quad \psi_{7,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 0\rangle - |0, 1\rangle).$$

Сравнение наблюдаемого спектра ЭПР с вытекающими из (3.162) положением резонансных линий показало, что существуют три сорта обменных пар. Кристаллическая ячейка фторосиликата цинка представляет собой слегка искаженный куб. По-видимому, три типа пар образуют атомы, расположенные в ближайших вершинах куба вдоль его ребра, его поверхностной и объемной диагоналей.

Экспериментальные данные об обменно-связанных парах собраны в табл. 3.10. Существование пар установлено почти для всех ионов группы железа, у которых нижний орбитальный уровень невырожден. Наблюдены также пары ионов группы платины и группы редких земель (пары Nd^{3+} , например, [203—206]), а также пары типа «редкая земля—щелочная земля» [207]. В работе [213] наблюдалось анизотропное обменное взаимодействие редкоземельных ионов.

Имеется сообщение [153] об исследовании спектра ЭПР тройки обменно-связанных ионов Ir^{4+} в кристалле $\text{K}_2(\text{Ir}, \text{Pt})\text{Cl}_6$.

Иногда в кристалле нельзя выделить обменно-связанные пары (тройки), но заметные обменные силы связывают многие

ТАБЛИЦА 3.10

Экспериментальные данные об обменно-связанных парах¹⁾

Ионы		Кристалл	Разбавление	J (см ⁻¹)	Литература
Cr ³⁺	3/2	Cr ₂ Al ₂ O ₃	1:150	$J_{nn} = 390 \pm 50$	[143] [144]
Mn ²⁺	5/2	Mn, MgO	1:100	$J_{nn} = 19,5 \pm 3$ $J_{nnn} = 1,0 \pm 0,1$	[145]
		Mn, ZnF ₂	1:50	$J_{nn} = 0,28 \pm 0,14$ $J_{nnn} = 2,8$	[146]
Ni ²⁺	1	Mn, ZnS	1:100	$J_{nn} = 18 \pm 2$	[169]
		Ni, ZnSiF ₆ × 6H ₂ O		$J_{nn} = -(300 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$ $J_{nnn} = (130 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$ $J'_{nnn} = -(121 \pm 6,5) \cdot 10^{-4}$	[141]
Cu ²⁺	1/2	CuSO ₄ · 5H ₂ O		$ J \sim 0,15$	[137] [136]
		Cu(CH ₃ COO) ₂ × H ₂ O		$ J \sim 300$	[142]
		K ₂ (Cu, Zn)(SO ₄) ₂ × 6H ₂ O	1:100	$J_{nn} = -0,034 \pm 0,002$	[168]
		Cu, Zn(HCOO) ₂ × 2H ₂ O	1:30	$ J_{nn} = 33 \pm 1$	[170]
Ir ⁴⁺	1/2	(NH ₄) ₂ × (Ir, Pt)Cl ₆	1:20	$J = 5,2 \pm 1$	
		K ₂ (Ir, Pt)Cl ₆	1:20	$J = 8,0 \pm 1$	[147— 149]
Eu ²⁺	7/2	Eu, CaO	1:50	$J_{nn} = 0,35 + 1,04$ $J_{nnn} < 0,07$	[150]
Gd ³⁺	7/2	Gd, LaCl ₃		$ J_{nn} = 0,011 \pm 0,05$	[151, 152]
Eu ³⁺ — Fe ³⁺		EuGaG		$J \sim -0,016$	[167]
Eu ³⁺ — Gd ³⁺		EuGaG		$J \sim 0,07$	[167]

¹⁾ Индексы nn (nearest neighbors) и nnn (next-nearest neighbors) относятся к парам, состоящим из ближайших и следующих близких соседей соответственно.

атомы. Одним из следствий обменных взаимодействий является исчезновение сверхтонкой структуры спектра ЭПР. Мы видим, что у пары обменно-связанных атомов интервал между сверхтонкими компонентами уменьшается вдвое по сравнению с отдельными атомами. Это уменьшение еще больше у совокупности многих атомов, чему может быть дано следующее объяснение. Если не обращать внимания на спин ядра, то можно для простоты принять, что все парамагнитные атомы прецессируют вокруг внешнего магнитного поля с одной и той же частотой

Лармора. Благодаря взаимодействию электронных и ядерных моментов различные атомы с равной вероятностью будут иметь одну из $2I + 1$ прецессионных частот, различающихся на небольшие величины порядка A/h . Пусть период обмена равен $\tau = h/J$. Если $\tau \gg h/A$, то в процессе обмена частота прецессии будет меняться на величину $\sim A/h$; если же $\tau \ll h/A$, то все эти изменения усреднятся и отдельные пики сверхтонкой структуры сольются в одну линию. Следовательно, уменьшения сверхтонких расщеплений можно ожидать тогда, когда $J \geq A$. Количественно эти рассуждения были подтверждены методом моментов [154].

Не только константа сверхтонкого взаимодействия, но и другие параметры спинового гамильтониана изменяются под влиянием обменных взаимодействий. В частности, должен измениться g -тензор. Однако обнаружить это изменение обычно невозможно, ибо оно теряется из-за значительного уширения резонансных линий, наступающего всегда, когда концентрация парамагнитных частиц велика. Хатчингс и Вольф [155] указали на интересную возможность обнаружения сдвига g -фактора, вызванного обменными взаимодействиями.

Возьмем диамагнитный кристалл, в котором небольшая часть атомов X изоморфно заменена парамагнитными атомами A . Допустим, что мы имеем другой кристалл с такую же структурой, но содержащий вместо атомов X парамагнитные атомы B ; небольшая часть атомов B по-прежнему заменена атомами A . Пусть ионы B имеют четное число электронов и синглетный основной уровень, отделенный от ближайшего возбужденного уровня интервалом $\Delta E \sim 50 \text{ см}^{-1}$. При достаточно низких температурах ионы B будут вести себя подобно диамагнитным частицам, и поэтому ширина линий ЭПР, относящаяся к ионам A , будет одинаковой в обоих рассмотренных кристаллах. Но если между ионами A и B имеются заметные обменные взаимодействия, то они должны сказаться на виде спектра ЭПР. Благодаря сходству выражений $J(\hat{S}_A \hat{S}_B)$ и $\lambda(\hat{L} \hat{S}_A)$, применение обычной процедуры Абрагама и Прайса для получения спинового гамильтониана приведет к формулам (3.23), если в них заменить L на S_B и λ на J . Таким образом, оценка сдвига g -фактора, обусловленного обменными силами, может быть произведена по формуле $\Delta g \sim \frac{2J}{\Delta E}$.

В работе [155] приведен также пример экспериментального исследования, иллюстрирующий развитую теорию. В качестве диамагнитных кристаллов были взяты иттербий-галлиевые, иттербий-алюминиевые и лутеций-алюминиевые гранаты. Роль парамагнитной примеси A играли ионы Yb^{3+} , на которых наблюдался парамагнитный резонанс. Затем эффект на тех же

ионах Yb^{3+} исследовался в тулий-галлиевых и тулий-алюминиевых гранатах. Роль B играли ионы Tm^{3+} , у которых нижний штарковский уровень простой. Измерение величины $\Delta g \sim 0,02$ позволило оценить $J \sim 1 \text{ см}^{-1}$. В работе [156] для тех же гранатов в качестве парамагнитной примеси A взяты ионы Fe^{3+} , что более удобно, ибо эти ионы находятся в S -состоянии, и поэтому g -фактор изолированного иона мало зависит от структуры кристаллической решетки.

Наряду с обменными взаимодействиями влияние на спектр ЭПР могут оказать и магнитные диполь-дипольные взаимодействия.

В некоторых случаях, когда вещество является магнитноразбавленным и в то же время имеются близко расположенные друг к другу магнитные частицы, эти взаимодействия могут вызвать появление тонкой структуры спектра парамагнитного поглощения. Такая структура была наблюдаена в этилсульфате неодима [157]. Если статическое магнитное поле параллельно гексагональной оси кристалла, то спектр представляет собой симметричный триплет с интервалами между крайними пиками поглощения, равными 360 э. При этом центральный пик примерно вдвое интенсивнее крайних. Простой расчет энергии дипольного взаимодействия иона с двумя соседними частицами дает значения $\pm 2g_{\parallel} \beta/c^3$, 0, 0; здесь $c = 7\text{Å}$ — расстояние между двумя ближайшими частицами, расположенными вдоль гексагональной оси. Таким образом, сателлиты должны быть удалены от центрального пика на $50 g_{\parallel} = 180$ э. Более сложная структура спектра установлена в этилсульфате гадолиния, что объясняется большим спином иона Cd^{3+} .

Иногда обнаруживается значительное недипольное взаимодействие между ближайшими соседними ионами. Гамильтониан для двух взаимодействующих спинов S_i и S_j может быть записан тогда

$$\mathcal{H}_{ij} = (\alpha_{ij} + A_{ij}) S_{iz} S_{jz} + \frac{1}{2} (\beta_{ij} + B_{ij}) (S_{i+} S_{j-} + S_{i-} S_{j+}),$$

где α_{ij} и β_{ij} — известные вклады от диполь-дипольного взаимодействия. Изучая спектр ЭПР церия в этилсульфате, Бекер [165] получил для недипольных членов $A_{ij} = 0,105 \pm 0,003$ и $B_{ij} = 0,073 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$. По его мнению, следующие четыре обстоятельства говорят за то, что это взаимодействие скорее всего обязано электрическому квадруполь-квадрупольному взаимодействию. Во-первых, это порядок величины A_{ij} и B_{ij} . Во-вторых, квадруполь-квадрупольное взаимодействие дает объяснение различиям между температурными зависимостями спектров ЭПР разбавленного и неразбавленного этилсульфата церия. В-третьих, спектры редкоземельных ионов в этилсульфате церия,

и в-четвертых, спектры пар ионов Се в разбавленных кристаллах, могут быть объяснены с помощью квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Бекером исследовалось также и недипольное взаимодействие между ближайшими соседними ионами Nd в этилсульфате лантана [166]. Оценки порядков величин возможных механизмов взаимодействия показали, что недипольный вклад может быть обусловлен и обменным взаимодействием, и квадруполь-квадрупольным взаимодействием, и в незначительной степени обменом виртуальными фононами.

§ 3.17. Запрещенные спектральные линии. Множественные квантовые переходы

До сих пор, говоря о спектре парамагнитного резонанса, мы имели в виду резонансные линии, относящиеся к таким спиновым уровням, вероятности переходов между которыми отличны от нуля в первом приближении теории возмущений. Рассмотрим теперь некоторые причины появления дополнительных «запрещенных» линий резонансного поглощения.

а) Дипольные взаимодействия между магнитными центрами. Допустим, что кристаллическое поле не расщепляет спиновых уровней и что, следовательно, каждому уровню соответствует определенное значение M проекции спинового момента на направление поля H_0 . Благодаря этому в первом приближении магнитные дипольные переходы возможны только между соседними уровнями ($\Delta M = \pm 1$) под влиянием компоненты осциллирующего магнитного поля, перпендикулярной к полю H_0 . Учтем теперь магнитные дипольные взаимодействия между парамагнитными центрами кристалла. Вследствие взаимодействий волновые функции η_M ($M = S, S-1, \dots, -S$), относящиеся к различным спиновым уровням, перепутаются и примут вид (см. § 4.2)

$$\eta_M \dagger \sum_{i \neq M-2}^{M+2} \varepsilon_i \eta_i, \quad \text{где } \varepsilon_i \sim \frac{\beta^2}{a^3} (g\beta H_0)^{-1};$$

здесь a — среднее расстояние между двумя соседними магнитными центрами. Теперь недиагональные матричные элементы вектора \hat{S} будут отличны от нуля не только в случае $\Delta M = \pm 1$, но и для переходов $\Delta M = \pm 2, \pm 3$. Если принять интенсивность главной резонансной линии ($\Delta M = \pm 1$) равной 1, то интенсивности линий $\Delta M = \pm 2$ и $\Delta M = \pm 3$ будут $\sim 4|\varepsilon_i|^2$ и $9|\varepsilon_i|^2$ соответственно, если осциллирующее поле перпендикулярно к полю H_0 . При параллельном расположении полей благодаря переходам $\Delta M = \pm 1$ и $\Delta M = \pm 2$ возникнут две запрещенные ре-

зонансные линии, интенсивности которых $\sim |\epsilon_i|^2$ и $4|\epsilon_i|^2$. Впервые существование запрещенных линий было экспериментально установлено Завойским на солях марганца [158], позднее оно было наблюдено и другими [159].

б) Сверхтонкие взаимодействия. С уменьшением концентрации парамагнитных центров интенсивность дополнительных линий поглощения, обусловленных магнитным дипольным взаимодействием между центрами, будет ослабевать. Однако при этом могут возникнуть другие запрещенные пики поглощения, если

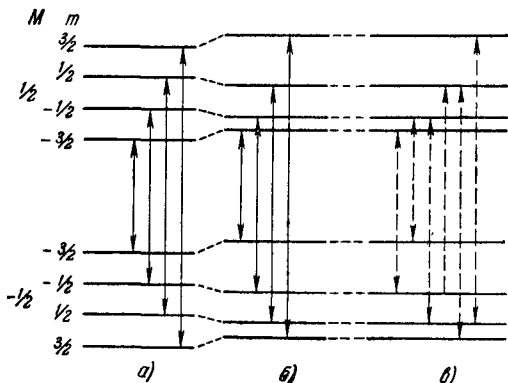


Рис. 3.7. Схема уровней энергии и переходов между ними в случае $S=1/2$, $I=1/2$.

а) Квадрупольный момент ядра равен нулю, переменное магнитное поле перпендикулярно к H_0 ; б) квадрупольный момент отличен от нуля, переменное поле перпендикулярно к H_0 ; в) квадрупольный момент отличен от нуля, переменное поле параллельно H_0 (запрещенные переходы).

ядра парамагнитных атомов обладают отличным от нуля спином. Допустим, что спектр парамагнитного резонанса может быть описан следующим спиновым гамильтонианом:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \beta \{ g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \} + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + Q \left\{ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}. \quad (3.163)$$

Примем сначала, что поле H_0 параллельно оси Z симметрии кристаллического поля. На рис. 3.7, а изображена система энергетических уровней, возникающая под влиянием магнитного сверхтонкого взаимодействия для частного случая $S=1/2$, $I=3/2$. Благодаря квадрупольным взаимодействиям энергетические уровни перестают быть эквидистантными (рис. 3.7, б). Каждому уровню соответствует волновая функция $\eta_{M,m}$ с определенным магнитным квантовым числом M электронного спина и магнитным квантовым числом m спина ядра. Стрелками на

рис. 3.7, б изображены переходы, разрешенные согласно правилу отбора $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$, если осциллирующее поле перпендикулярно к постоянному.

Во втором приближении теории возмущений благодаря члену $B(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y)$ волновые функции примут вид

$$\eta_{M, m} + \alpha \eta_{M \pm 1, m \mp 1}, \quad \text{где } \alpha \sim B/g_{\parallel} \beta H_0.$$

Легко убедиться, что теперь, если магнитное осциллирующее поле параллельно H_0 , должны появиться дополнительные пики поглощения, соответствующие переходам $\Delta M = \pm 1$, $\Delta M = \pm 2$. Эти переходы изображены на рис. 3.7, в пунктирными стрелками. Интенсивность запрещенных линий относится к интенсивности главных линий парамагнитного резонанса примерно как $|\alpha^2|:1$. Экспериментально запрещенные линии поглощения в параллельных полях были впервые наблюдаемы на солях кобальта, марганца и ванадия [160].

Если поле H_0 наклонено к оси Z кристалла, то возможности запрещенных переходов расширяются. Дополнительные линии появятся не только в параллельных, но и в перпендикулярных полях. В особенности обогатится спектр запрещенными линиями, если велики квадрупольные взаимодействия ядер с кристаллическим полем [161].

в) Множественные квантовые переходы. Причиной появления дополнительных линий поглощения могут оказаться кван-

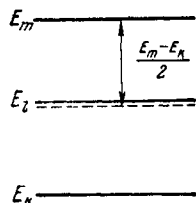


Рис. 3.8. Схема двухквантовых переходов между уровнями k и m .

товые переходы, связанные с одновременным поглощением парамагнитным атомом нескольких фотонов. Такие переходы, запрещенные в первом приближении теории возмущений, становятся возможными в высших приближениях посредством одного или нескольких промежуточных состояний атома. Множественные квантовые переходы под влиянием мощного радиочастотного поля были открыты сначала в опытах с молекулярными пучками [162], затем методом ядерного магнитного резонанса [163]. Путем наблюдения электронно-

го парамагнитного резонанса множественные квантовые переходы были установлены на ионах Mn^{2+} , внедренных в решетку MgO [164].

Допустим, что среди энергетических спиновых уровней имеются три таких уровня E_k, E_l, E_m (рис. 3.8), что

$$\omega_{lk} \neq \omega_{ml}, \quad \text{но } |\omega_{ml} - \omega_{lk}| \ll \frac{1}{2} \omega_{mk} \quad \left(\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} \right).$$

Примем также, что в первом приближении разрешены переходы между соседними уровнями $k \leftrightarrow l$ и $l \leftrightarrow m$, но переход $k \leftrightarrow m$

запрещен. Состояние парамагнитного центра может быть описано при помощи гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} + \hat{\mathcal{H}}', \quad \hat{\mathcal{H}}' = g\beta\mathbf{H}_1\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} g\beta H_1 \{ \hat{S}_- e^{i\omega t} + \hat{S}_+ e^{-i\omega t} \}, \quad (3.164)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}$ — спиновый гамильтониан, определяющий систему энергетических спиновых уровней парамагнитного центра, $\hat{\mathcal{H}}'$ — зависящая от времени часть гамильтониана, изображающая взаимодействие с радиочастотным магнитным полем, а $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm \pm i\hat{S}_y$. При этом для простоты расчетов вместо осциллирующего магнитного поля рассматривается поле, вращающееся с угловой скоростью ω .

Предположим, что в начальный момент времени атом находится в состоянии k . Тогда в первом приближении теории зависящих от времени возмущений вероятность того, что в момент времени t атом окажется в состоянии l равна

$$|a_{kl}^{(1)}(t)|^2 = \frac{g^2\beta^2 H_1^2}{4\hbar^2} |\langle k | \hat{S}_+ | l \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{lk} - \omega)t} - 1}{\omega_{lk} - \omega} \right|^2; \quad (3.165)$$

во втором приближении теории возмущений будет

$$|a_{km}^{(2)}(t)|^2 = \frac{g^4\beta^4 H_1^4}{16\hbar^4 (\omega_{lk} - \omega)^2} |\langle k | \hat{S}_+ | l \rangle|^2 |\langle l | \hat{S}_+ | m \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mk} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - 2\omega} \right|^2. \quad (3.166)$$

Мы видим, что вероятность перехода $k \leftrightarrow m$ заметно отличается от нуля, если, во-первых, частота переменного поля равна примерно $1/2\omega_{mk}$ и, во-вторых, если матричные элементы возмущения, связывающие уровни m и k с промежуточным уровнем l , не равны нулю. Учтем теперь конечность ширины линии поглощения, для чего введем функцию формы $g(\omega)$ (см. § 1.3). Произведя, как обычно, интегрирование

$$W_{ij} = \int |a_{ij}(t)|^2 g_{ij}(\omega) d\omega, \quad (3.167)$$

мы убедимся, что вероятности перехода пропорциональны времени t . Если учесть также разность заселенности уровней E_k, E_l, E_m и принять во внимание, что величина $g_{ij}(0)$ обратно пропорциональна ширине линии поглощения $\Delta\nu_{ij}$, то получим для отношения интенсивности I_2 линии, обязанной двухквантовым переходам, к интенсивности I_1 обычной резонансной линии $l \leftrightarrow k$ следующее выражение:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{2} \left(\frac{g\beta H_1 / \hbar}{\omega_{lk} - \frac{1}{2}\omega_{mk}} \right) \frac{\Delta\nu_{kl}}{\Delta\nu_{km}} |\langle l | \hat{S}_+ | k \rangle|^2. \quad (3.168)$$

Мы видим, что интенсивность линии, возникающей благодаря двухквантовым переходам, становится большой, если частота ларморовой прецессии, соответствующая магнитному полю H_1 , сравнима с частотным интервалом между обычными линиями поглощения, связанными с переходами $k \leftrightarrow l$ и $l \leftrightarrow m$. Заметим, что когда мощность радиочастотного поля настолько велика, что $\frac{g\beta H_1}{\hbar} \sim \left(\omega_{lk} - \frac{1}{2}\omega_{mk}\right)$, то применение теории возмущений не оправдано и формула (3.168) перестает быть справедливой.

Наряду с рассмотренными нами двухквантовыми переходами возможны также переходы, обусловленные поглощением трех и большего числа фотонов. В третьем приближении теории возмущений для вероятности трехквантового перехода получается

$$\begin{aligned} |a_{kn}^{(3)}(t)|^2 = & \\ = & \frac{g^6 \beta^6 H_1^6 |\langle k | \hat{S}_+ | l \rangle|^2 |\langle l | \hat{S}_+ | m \rangle|^2 |\langle m | \hat{S}_+ | n \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{nk} - 3\omega)t} - 1}{\omega_{nk} - 3\omega} \right|^2}{64 \hbar^6 (\omega_{lk} - \omega)^2 (\omega_{mk} - 2\omega)^2}. \end{aligned} \quad (3.169)$$

Здесь l и m — промежуточные состояния, посредством которых и становится возможным рассматриваемый переход.

§ 3.18. Влияние внешнего электрического поля на спектры ЭПР

Во многих твердых телах парамагнитный ион занимает в кристаллической решетке положение, не являющееся центром инверсии. Блумберген [171] обратил внимание на возможность наблюдения в таких кристаллах при наложении внешнего электрического поля E , существенно меньшего, чем внутрикристаллические поля, линейного по E изменения спектра парамагнитного резонанса. Матричный элемент возмущения, обусловленного внешним электрическим полем, равен

$$V_{ik} = -\langle \psi_i | pE | \psi_k \rangle, \quad (3.170)$$

где p — электрический дипольный момент, а ψ_i, ψ_k — волновые функции различных спиновых уровней парамагнитного иона, обладающие определенной четностью. Если парамагнитный ион находится в центре инверсии, то $V_{ik} = 0$, ибо произведение $\psi_i^* \psi_k$ инвариантно относительно преобразования инверсии, а p при этом преобразовании меняет знак на обратный. Таким образом, отсутствие центра инверсии является необходимым условием

существования линейного сдвига спиновых уровней под действием постоянного электрического поля. То же условие должно быть выполнено для того, чтобы были возможны переходы между спиновыми уровнями под влиянием переменного электрического поля [172].

Экспериментально электрический сдвиг и расщепление линий ЭПР впервые были обнаружены в антиферромагнетике MnF_2 [173] и на атомах железа, внедренных в решетку кремния [174]. Затем эффект наблюдался на ряде парамагнитных ионов в Al_2O_3 [175—178] и в кристаллах типа шеелита [179].

Для объяснения действия электрического поля на спектры ЭПР была предложена как макроскопическая, так и феноменологическая теория данного явления [172, 177, 180, 181]. Природа эффекта состоит в следующем. Электрическое поле, во-первых, смещает ионы друг относительно друга и, во-вторых, искажает орбитальное движение электронов при постоянных межъядерных расстояниях. Хотя изменение кристаллического поля из-за смещения ионов незначительно, все же первый механизм, как правило, более важен, ибо к изменению межъядерных расстояний очень чувствительна ковалентная связь.

Формально действие электрического поля на спиновые уровни может быть учтено добавлением к спиновому гамильтониану следующего выражения:

$$\hat{H}_e = \sum_{i, j \leq k} \frac{1}{2} R_{ijk} E_i (\hat{S}_j \hat{S}_k + \hat{S}_k \hat{S}_j) + \sum_{i, j, k} T_{ijk} H_j \hat{S}_k. \quad (3.171)$$

Здесь первый член определяет изменение начальных расщеплений спиновых уровней, второй — сдвиг уровней в магнитном поле. Число параметров спинового гамильтониана зависит от симметрии кристалла. Например, для ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 тензоры третьего ранга R_{ijk} и T_{ijk} имеют по пять независимых компонент, которые могут быть определены экспериментально по угловой зависимости спектра.

Кроме линейного относительно E эффекта, было наблюденно также явление Штарка второго порядка в спектрах ЭПР парамагнитных примесей в кристаллах MgO , Al_2O_3 и $KTaO_3$ [182, 183]. Удалось экспериментально установить изменение спектра ЭПР обменно-связанных пар ионов во внешнем электрическом поле [184].

Во многих случаях действие внешнего электрического поля незначительно и не может быть измерено. Поэтому Блумберген [185] предложил применять сильные электрические поля $\sim 10^5$ — 10^6 в/см. Создание таких полей не должно вызывать затруднений, если использовать гелиевые температуры, при которых ионные кристаллы приобретают хорошие диэлектрические свойства.

§ 3.19. ЭПР в сильных магнитных полях

подавляющее число экспериментальных исследований парамагнитного резонанса выполнено в магнитных полях, напряженность которых меньше 20 кэ. Между тем применение более сильных статических полей и переменных полей более высоких частот значительно расширило бы возможности метода ЭПР, увеличило бы даваемую им информацию [185]. В ближайшем будущем станут доступными постоянные магнитные поля до 250 кэ и импульсные поля, измеряемые десятками миллионов эрстед [186]. Это означает, что зеемановские расщепления в постоянных полях будут достигать примерно 25 см^{-1} , а в импульсных полях — величины еще на два порядка большей. Лоу [187] при помощи спектрометра со сверхпроводящим магнитом проводил измерения ЭПР в полях $H_0 \sim 65 \text{ кэ}$. Прохоров с сотрудниками наблюдал сигналы ЭПР на длине волны $\lambda = 1,21 \text{ мм}$ (см., например, [188]).

Большую пользу сильные магнитные поля должны принести для изучения редкоземельных ионов в кристаллах, интервалы между штарковскими подуровнями которых имеют порядок $10\text{—}100 \text{ см}^{-1}$. Эффект ЭПР в обычных полях нередко отсутствует из-за того, что основной штарковский уровень оказывается синглетом, или потому, что переходы между зеемановскими подуровнями основного крамерсова дублета запрещены. Эффект же благодаря переходам между различными штарковскими подуровнями, вообще говоря, возможен. Далее, кристаллическое поле в редкоземельных кристаллах характеризуется большим числом параметров, для определения которых знания g -тензора основного крамерсова дублета недостаточно. Наблюдение дополнительных сигналов, связанных с переходами между различными штарковскими уровнями, позволит, видимо, полностью решить задачу.

Сильные магнитные поля могут быть использованы и для изучения ионов группы железа, в особенности, таких как V^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , у которых имеются расщепления порядка $10\text{—}100 \text{ см}^{-1}$.

В применении к обменно-связанным парам сильные магнитные поля позволят путем наблюдения эффекта, обусловленного переходами между уровнями с различными значениями результирующего спина S пары со спектроскопической точностью измерить параметр обменного взаимодействия J .

Парамагнитный резонанс в сильных магнитных полях будет обладать рядом особенностей. Эффекты насыщения намагниченности будут происходить при относительно высоких температурах. При не очень низких температурах поляризация ионных магнитных моментов будет настолько велика, что помимо внешнего магнитного поля в резонансные условия необходимо будет

ввести поле внутреннее. Появится зависимость резонансных условий от формы образца. Заметными станут квадратичные относительно поля H_0 эффекты.

Перенесение теории спинового гамильтониана в область сильных магнитных полей должно быть сделано с большой осторожностью.

§ 3.20. Двойной электронно-ядерный резонанс. ЯМР на парамагнитных атомах

Информация, получаемая методом ЭПР об электронно-ядерных взаимодействиях, неполна, она обычно не содержит данных о квадрупольном моменте ядра, о ядерном g -факторе, и т. д. Нередко сверхтонкая структура теряется в большой ширине резонансных линий. В особенности это относится к сверхсверхтонкой структуре линии, обязанной взаимодействию электронной оболочки парамагнитного атома с ядерными моментами соседних диамагнитных атомов. Большой интерес поэтому имели бы непосредственные исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на парамагнитных атомах. Однако проведение таких исследований большей частью невозможно из-за большой ширины и малой интенсивности резонансных линий. Рассмотрим некоторые возможности обойти эти трудности.

а) Двойной электронно-ядерный резонанс. Этот метод, называемый коротко ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) был предложен Фехером [189] и особенно удобен, когда уширение резонансных линий является неоднородным и сверхтонкая структура полностью не разрешена. Идея метода состоит в следующем. Пусть электронный спин $S = 1/2$ и ядерный спин $I = 1/2$. Схема расщеплений энергетических уровней в магнитном поле и соответствующие равновесные населенности указаны на рис. 3.9, а. Здесь N — общее число парамагнитных атомов, $e = g\beta H_0/kT$; разностью населенностей сверхтонких подуровней мы пренебрегли. Эксперимент начинается с насыщения электронного перехода $M = -1/2, m = 1/2 \leftrightarrow M = 1/2, m = 1/2$. Населенности уровней AD выравниваются (рис. 3.9, б). Затем при помощи переменного поля низкой частоты ν_N (или ν'_N) насыщается ядерный переход $M = 1/2, m = 1/2 \leftrightarrow M = 1/2, m = -1/2$. Населенности уровней AD снова станут различными (рис. 3.9, в), появится интенсивный сигнал ЭПР. Вместо насыщения ядерного перехода часто применяют адиабатическое быстрое прохождение, при котором населенности уровней CD (или AB) инвертируются. Преимущества метода заключаются в том, что эффект детектируется по интенсивному сигналу ЭПР, а величина интервала между сверхтонкими подуровнями фиксируется с большой точностью по частоте ν_N . Описанная нами картина

в действительности значительно усложняется благодаря процессам спин-решеточной и перекрестной спин-спиновой релаксации. Метод двойного резонанса сначала был использован для изучения сверхтонких взаимодействий в примесных полупроводниках [189], затем он нашел широкое применение в исследованиях сверхтонкой и сверхсверхтонкой структуры атомов переходных элементов в ионных кристаллах [190—194].

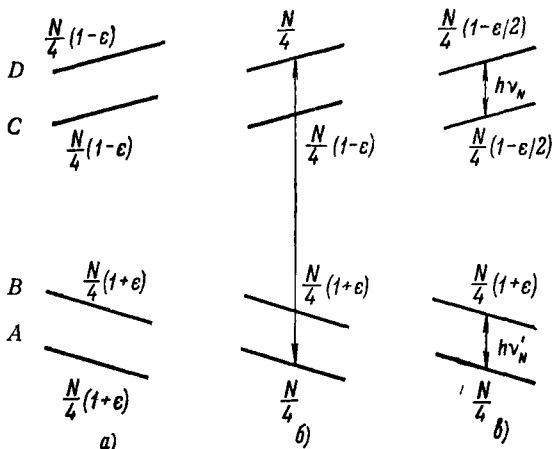


Рис. 3.9. Изменение населенности уровней парамагнитного иона с $S=1/2$ и $I=1/2$ в условиях электронно-ядерного двойного резонанса.

а) Населенности в равновесном состоянии; б) населенности после насыщения электронного резонанса; в) населенности после насыщения ядерного резонанса.

Для выявления и исследования сверхсверхтонкой структуры спектра ЭПР, скрытой из-за неоднородного уширения резонансной линии, Санадзе и др. [203] был предложен и применен более простой и удобный метод «дискретного насыщения».

б) Сильные обменные взаимодействия. В § 3.17 мы видели, что сильные обменные взаимодействия вызывают исчезновение сверхтонкой структуры линий ЭПР. Это явление можно объяснить еще следующим образом [194]. На спин ядра парамагнитного атома, помимо внешнего магнитного поля H_0 , действует еще внутреннее поле H_e , создаваемое электронной оболочкой того же атома. Взаимодействие ядерного спина с полем H_e и есть сверхтонкое магнитное взаимодействие; обычно $H_e \gg H_0$. Величина и направление поля существенно зависят от направления электронного спина. Поэтому, если благодаря обмену или другим причинам между магнитными подуровнями спина электронной оболочки происходят переходы с частотой $\omega_e \gg A/h$, то поле H_e усредняется и его эффективная величина \bar{H}_e становится настолько малой, что $\bar{H}_e \ll H_0$. Таким образом, действие элек-

тронной оболочки оказывается незначительным, вызывая лишь небольшой, порядка нескольких процентов, сдвиг ларморовой частоты ядерного спина. Вместе с тем ширина резонансной линии уменьшается до величины $\Delta\nu \sim A^2/Jh$. Благодаря этому в парамагнитных веществах с $A \ll J$ открывается возможность наблюдения ядерного магнитного резонанса. Экспериментально эффект был впервые изучен на ядрах Co^{59} в KCoF_3 и CoO в парамагнитном состоянии [195]. Заметим, что эффект, подобный обменным силам, могут вызвать и другие спин-спиновые взаимодействия, а также сильная связь электронного спина с колебаниями решетки.

в) Синглетный электронный уровень. Если парамагнитный ион содержит четное число электронов, то в результате действия кристаллического поля нижним электронным уровнем может оказаться синглет. Состояние парамагнитного иона на этом уровне будет все же вырожденным, если ядерный спин $I \neq 0$. Характер и величина расщепления нижнего уровня под действием внутрикристаллического электрического и внешнего магнитного полей будет определяться не только ядерными моментами, но и вкладом, вносимым в электрический квадрупольный и магнитный дипольный моменты иона электронами незаполненной оболочки. Хотя электронный вклад появляется только во втором приближении теории возмущений, он, как правило, намного больше ядерного благодаря громадному магнитному моменту электрона по сравнению с ядерным. Поэтому магнитный резонанс как по величине резонансных частот, так и по интенсивности эффекта будет промежуточным между обычными эффектами электронного и ядерного резонанса. Если температура настолько низка, что заселен только синглетный электронный уровень, то ширина резонансных линий и времена релаксации будут также иметь промежуточные значения. Расчет спектров «электронно-ядерного резонанса» произведен Зариповым [196], Эллиотом [197] и др. [198]. Теоретическое рассмотрение формы линий и спин-решеточной релаксации проведено Минеевой [199].

Подобно тому как для описания спектра ЭПР феноменологически может быть построен спиновый гамильтониан, представляющий собой многочлен из компонент электронного спина S_i и ядерного спина I_i , так для описания спектра магнитного резонанса, обязанного переходам между сверхтонкими подуровнями электронного синглета, может быть составлен гамильтониан, зависящий только от I_i . Если ограничиться квадратичными относительно I_i членами, этому гамильтониану можно придать следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_I = d \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + e (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) - \sum_{i=x,y,z} R_i \beta_N \hat{I}_i H_i. \quad (3.172)$$

Развивая микроскопическую теорию спинового гамильтониана Абрагама и Прайса, нетрудно рассчитать параметры d , e , R_i . Для этого удобнее отдельно рассмотреть элементы группы железа и редких земель. Для элементов группы железа предположим, что известен спиновый гамильтониан, описывающий структуру нижних уровней. Возьмем для примера V^{3+} ($S = 1$) в аксиальном поле. Спиновый гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} &= D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \hat{\mathcal{H}}', \\ \hat{\mathcal{H}}' &= g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A(\hat{S}_z \hat{I}_z) + \\ &+ B(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{I}. \end{aligned} \quad (3.173)$$

Если $D > 0$, то нижний электронный уровень после действия кристаллического поля станет синглетом. Дальнейшая процедура совершенно аналогична способу получения спинового гамильтониана для случая, когда нижний орбитальный уровень является простым (§ 3.4). Нужно только заменить L на S , а S на I .

Если электронные спиновые волновые функции обозначить через $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$, то так как $\langle 0|S_i|0\rangle = 0$, в первом приближении теории возмущений

$$\mathcal{H}'_I = Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{I},$$

во втором приближении

$$\mathcal{H}''_I = \sum_{m=\pm 1} \frac{|\langle 0|\mathcal{H}'|m\rangle|^2}{E_0^0 - E_m^0} = -\frac{B^2}{D} (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) - 2\frac{B}{D} g_{\perp} \beta (H_x \hat{I}_x + H_y \hat{I}_y).$$

Таким образом,

$$d = \frac{B^2}{D} + Q, \quad R_{\parallel} = g_N, \quad R_{\perp} = g_N \left(1 + 2\frac{B}{D} \frac{g_{\perp} \beta}{g_N \beta_N} \right). \quad (3.174)$$

Особый интерес рассматриваемый нами эффект имеет для редких земель ввиду того, что если после действия кристаллического поля нижний уровень оказывается синглетом, то обычно наблюдение ЭПР невозможно. В случае редких земель за возмущение удобно принять

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= g_0 \beta \mathbf{H} \hat{I} + a(\hat{J} \hat{I}) + Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + \\ &+ \frac{1}{6} \eta Q (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) - g_N \beta_N \mathbf{H} \hat{I}. \end{aligned} \quad (3.175)$$

Расчеты, выполненные до приближения второго порядка, дают

$$d = p^2 N^2 (C_{zz} - C_{xx}) + Q, \quad e = p^2 N^2 (C_{xx} - C_{yy}) + \frac{1}{6} \eta Q,$$

$$R_i = g_N \left(1 - 2pN \frac{g_0 \beta_0}{g_N \beta_N} C_{ii} \right), \quad (3.176)$$

$$C_{ii} = \sum_n' \frac{|\langle 0 | J_i | n \rangle|^2}{E_n - E_0}.$$

Экспериментально эффект впервые был исследован на ионах V^{3+} в корунде [200]. Измерения показали, что $d/h = 0,40 \pm 0,07 \text{ Мгц}$, $|R_{\perp}/R_{\parallel}| = 3,72 \pm 0,03$.

Впервые на редких землях эффект был изучен на ионах Pr^{3+} в сульфате празеодима [201]. Измерения дали: $|d| = 5865 \pm \pm 5 \text{ кГц}$.

Наиболее, пожалуй, примечательной особенностью рассматриваемого эффекта является исключительная анизотропия g -фактора, совершенно несвойственная обычному ЯМР.

г) Низкие температуры. Если температура кристалла настолько низка, что практически заселен лишь самый нижний электронный зеемановский уровень, то исчезнет уширение резонансных линий из-за диполь-дипольных взаимодействий. Действительно, если все электронные спины одинаково направлены, то, во-первых, отсутствует разброс локальных магнитных полей и, во-вторых, отпадает возможность переориентации электронных спинов из-за взаимодействия между собой. Сужение резонансных линий открывает возможность наблюдения магнитного резонанса, обусловленного переходами между ядерными подуровнями [202]. Необходимое для этого условие $g\beta H_0 \gg kT$ может быть выполнено не только понижением температуры, но и увеличением поля H_0 или подбором веществ с большим g . У ионов редких земель часто под действием кристаллического поля возникают дублеты, из которых нижнему соответствует очень большой g -фактор. Примером может служить Tb^{3+} в этилсульфате, у которого для нижнего дублета $g_{\parallel} = 17,72$.

Следует отметить, что если обычно сверхтонкая структура проявляется лишь в магнитно-разбавленных кристаллах, то в данном случае в таком разбавлении нет нужды. Наоборот, в твердых растворах, в которых распределение парамагнитных ионов по узлам кристаллической решетки носит случайный характер, дипольная ширина линии будет гораздо больше, чем в кристаллах с регулярным распределением магнитных частиц. Возможность использования кристаллов с большой концентрацией парамагнитных ионов выгодна также по следующим двум причинам: 1) значительно повышается интенсивность эффекта

ЯМР; 2) уменьшается количество дефектов, всегда присутствующих в твердых растворах и вызывающих уширение линий.

Интересной особенностью рассматриваемого эффекта является существование заметного сдвига резонансной частоты, обусловленного локальным магнитным полем, создаваемым одинаково ориентированными электронными спинами.

Сверхтонкая структура электронных уровней слабо зависит от внешнего магнитного поля, и поэтому для наблюдения эффекта необходимо иметь установки, позволяющие менять частоту переменного поля, что часто связано с большими экспериментальными трудностями.

ГЛАВА IV

СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФОРМА ЛИНИЙ ЭПР В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 4.1. Введение

Естественная ширина линий в радиочастотной области, используемой для наблюдений ЭПР, чрезвычайно мала. Существует, однако, много других причин, вызывающих значительное уширение резонансных линий в ионных кристаллах. Иногда ширина настолько велика, что наблюдение эффекта ЭПР становится невозможным. Путем изменения условий, в которых находится парамагнетик, те или иные источники уширения могут быть устранены. При комнатной температуре резонансные линии могут полностью расплыться из-за сильного взаимодействия электронных магнитных моментов с колебаниями решетки. Переход к температурам жидкого гелия настолько ослабляет спин-фононные взаимодействия, что их вклад в ширину линий становится ничтожным.

Большую роль часто играют взаимодействия между парамагнитными частицами, зависящие от направления их магнитных моментов,— так называемые спин-спиновые взаимодействия. К ним относятся магнитные диполь-дипольные и обменные взаимодействия между парамагнитными ионами, дающими наблюдаемую резонансную линию; взаимодействия с парамагнитными ионами, не участвующими в резонансном поглощении; взаимодействия с ядерными спинами окружающих парамагнитных частиц. Большинство экспериментальных исследований относится к кристаллам, представляющим собой диамагнитную матрицу, в которую внедрена небольшая парамагнитная примесь. В таких кристаллах уширением, обусловленным спин-спиновыми взаимодействиями между парамагнитными ионами, обычно можно пренебречь. Сохраняет свое значение взаимодействие спинов парамагнитных ионов с ядерными спинами окружающих диамагнитных атомов. Иногда удается подавить и этот источник уширения: в гидратированных кристаллах для этого заменяют обычную воду дейтерированной.

В некоторых случаях значительное уширение резонансных линий вызывается неразрешенной тонкой и сверхтонкой структурой. Главной причиной уширения в кристаллах с малой концентрацией парамагнитных ионов являются деформации решетки, обусловленные различными дефектами. Благодаря этим случайным деформациям параметры спинового гамильтониана меняются от иона к иону и возникает разброс резонансных частот. Уширение, происходящее по этой причине, на опыте может быть выделено путем изучения ЭПР на различных частотах переменного поля и при разных ориентациях кристаллических осей по отношению к статическому магнитному полю.

Форма линий может существенно измениться, если мощность переменного магнитного поля настолько велика, что заметно нарушается равновесное распределение парамагнитных частиц по магнитным подуровням. Это явление «насыщения» эффекта ЭПР будет рассмотрено особо; если же специальных оговорок не сделано, мы будем всегда предполагать, что мощность переменного поля бесконечно мала.

Заметим, что если под действием переменного поля или каким-либо другим способом нарушено термодинамическое равновесие, то в перераспределении энергии между парамагнитными частицами большую роль играют спин-спиновые взаимодействия. Эта роль принадлежит данным взаимодействиям даже тогда, когда из-за малой концентрации парамагнитных частиц они вызывают лишь незначительное уширение линий.

Роль спин-спиновых взаимодействий в процессах парамагнитной релаксации, их влияние на форму резонансных линий, другие источники уширения, за исключением спин-фононных взаимодействий, — все эти вопросы будут обсуждены в данной главе. Спин-решеточная релаксация и влияние спин-фононных взаимодействий на форму линий будут рассмотрены в следующей главе.

Для описания формы отдельного резонансного пика вводят функцию формы $g(\nu)$ (см. § 1.5), нормированную к единице:

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (4.1)$$

Важными характеристиками формы линий являются моменты линии. k -й момент M_k относительно частоты ν_0 определяется следующей формулой:

$$M_k = \int_0^{\infty} (\nu - \nu_0)^k g(\nu) d\nu. \quad (4.2)$$

Положим $\nu - \nu_0 = u$, $g(\nu) \equiv g(\nu_0 + u) \equiv \bar{g}(u)$; тогда $M_k =$
 $= \int_{-\nu_0}^{\infty} u^k \bar{g}(u) du$; для узких линий

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} u^k \bar{g}(u) du. \quad (4.3)$$

Разложим $\bar{g}(u)$ в интеграл Фурье:

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{-iut} dt, \quad \varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{g}(u) e^{iut} du. \quad (4.4)$$

Фурье-образ $\varphi(t)$ функции формы имеет простой физический смысл. Пусть парамагнетик находится в равновесном состоянии в постоянном магнитном поле H_0 , так что его намагничение M направлено по полю. Если вместо непрерывного слабого осциллирующего поля, применяемого обычно для наблюдений ЭПР, наложить на образец короткий интенсивный импульс, то под его воздействием намагничение M окажется повернутым на некоторый угол α к H_0 . Нетрудно показать [1], что $\alpha = \pi \nu_r \tau$, где ν_r — частота ларморовой прецессии в поле H_r (см. § 1.3), а τ — длительность импульса. Допустим, что длительность импульса настолько мала, что можно пренебречь явлениями релаксации. Если бы резонансная линия была бесконечно узка, то после прекращения импульса намагничение M совершало бы прецессию с частотой ν_0 вокруг поля H_0 под постоянным углом α . Эта свободная прецессия может быть детектирована по индуцированному ею сигналу в катушке, окружающей образец. Если ширина линии конечна, то вследствие разброса прецессионных частот угол α будет уменьшаться и сигнал свободной прецессии затухнет за время порядка обратной ширины линии. Фурье-образ функции формы непосредственно связан с кривой затухания свободной прецессии. В определенных условиях функция $\varphi(t)$ попросту пропорциональна амплитуде сигнала свободной прецессии по окончании 90° импульса. Импульсные методы широко применяются в исследованиях ядерного магнитного резонанса. В экспериментах по ЭПР нестационарные методы используются очень редко, ибо из-за малых времен релаксации требуются чрезвычайно короткие импульсы, получение которых связано с большими техническими трудностями.

Разложим функцию $\varphi(t)$ в ряд Тейлора вблизи точки $t = 0$:

$$\varphi(t) = \varphi(0) + t \left. \frac{d\varphi(t)}{dt} \right|_{t=0} + \frac{t^2}{2!} \left. \frac{d^2\varphi(t)}{dt^2} \right|_{t=0} + \dots \quad (4.5)$$

Из (4.4) вытекает, что

$$\left(\frac{d^k \varphi(t)}{dt^k} \right)_{t=0} = i^k M_k, \quad (4.6)$$

и, следовательно, если известны все моменты M_k , то может быть восстановлена функция формы $g(\nu)$. Мы увидим ниже, что развиты методы, позволяющие с большой точностью рассчитать моменты M_k , однако с ростом k вычисления становятся настолько громоздкими, что приходится ограничиться расчетом лишь нескольких первых моментов. Поэтому для сопоставления теории с экспериментом пользуются несколькими типичными кривыми, из которых выбирают наиболее близкую к линии, полученной из опыта. Затем остается сравнить известные моменты типичной кривой с моментами, полученными теоретически.

В качестве типичных кривых обычно пользуются следующими существенно различными функциями: гауссовой и лоренцевой. У гауссовой линии (на высоких частотах, см. § 1.5)

$$\bar{g}_{\text{гаус}}(u) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2\sigma^2}} \quad (4.7)$$

вершина более пологая, а крылья спадают быстрее, чем у лоренцевой:

$$\bar{g}_{\text{лор}}(u) = \frac{\Delta}{2\pi} \frac{1}{u^2 + \frac{1}{4} \Delta^2}. \quad (4.8)$$

Ширина линии, определяемая равенством

$$\bar{g}\left(\frac{1}{2} \Delta\nu\right) = \frac{1}{2} \bar{g}(0), \quad (4.9)$$

для гауссовой формы равна: $\Delta\nu = 2\sigma \sqrt{2 \ln 2} = 2,35\sigma$, для лоренцевой формы: $\Delta\nu = \Delta$. Для гауссовой линии четные моменты равны

$$M_2 = \sigma^2, \quad M_4 = 3\sigma^4, \quad M_{2n} = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots (2n-1) \sigma^{2n}. \quad (4.10)$$

Для лоренцевой линии интегралы (4.3) при $k > 1$ расходятся. Поэтому лоренцеву линию обрезают на частоте $\nu = \alpha \gg \nu_0$. Тогда

$$M_2 = \frac{\alpha \Delta}{\pi}, \quad M_4 = \frac{\alpha^3 \Delta}{3\pi}, \quad M_{2n} = \frac{\Delta}{\pi} \frac{\alpha^{2n-1}}{2n-1}. \quad (4.11)$$

Гауссова и лоренцева линии симметричны относительно ν_0 , и поэтому нечетные моменты равны нулю. Для того чтобы выяснить, насколько близка та или иная функция формы к гауссо-

вой или лоренцевой линии, часто ограничиваются вычислениями отношения M_4/M_2^2 . Для гауссовой линии

$$M_4/M_2^2 = 3, \quad (4.12)$$

для лоренцевой линии

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\alpha\pi}{3\Delta} \gg 1, \quad (4.13)$$

для линии прямоугольной формы $M_4/M_2^2 = 1$.

§ 4.2. Магнитные дипольные взаимодействия

Рассмотрим уширение, обусловленное магнитными диполь-дипольными взаимодействиями между одинаковыми парамагнитными ионами, занимающими эквивалентные положения в кристаллической решетке. Процесс уширения наглядно можно себе представить следующим образом. На каждую парамагнитную частицу, помимо внешнего магнитного поля H_0 , действует также локальное поле H_{loc} , создаваемое окружающими магнитными частицами. Благодаря случайному распределению ориентаций магнитных моментов это локальное поле будет меняться от частицы к частице. Таким образом, резонансное условие $g\beta H_0 = h\nu$, если заменить в нем поле H_0 на $H_0 + H_{loc}$, будет для разных частиц выполняться при различных значениях H_0 , зависящих от величины H_{loc} . По порядку величины $H_{loc} \sim \beta/r^3$, если r — среднее расстояние между магнитными частицами. Отсюда $\Delta\nu \sim \beta^2/hr^3$. Наряду с рассматриваемым нами «статическим» механизмом уширения существует также другой механизм — «динамический». Спин парамагнитной частицы, прецессируя во внешнем поле H_0 , будет создавать переменное поле резонансной частоты, которое может вызывать переходы между магнитными подуровнями. Переходы должны совершаться так, чтобы общая энергия и общий момент вращающихся частиц при этом не менялись. Из соотношения неопределенности вытекает, что данный механизм вызывает уширение того же порядка.

Переходя к количественному рассмотрению, сделаем следующие допущения: 1) парамагнетизм имеет чисто спиновую природу, и, следовательно, отсутствуют как начальные расщепления, так и анизотропия g -фактора, 2) зеемановская энергия намного больше энергии диполь-дипольных взаимодействий, 3) температура настолько высока, что заселенности всех зеемановских уровней можно считать одинаковыми.

Для системы из N парамагнитных частиц в единице объема часть гамильтониана, содержащая члены, зависящие от направлений спинов этих частиц, имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}_d, \quad (4.14)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_z = g\beta H_0 \sum_{j=1}^N \hat{S}_{zj} \quad (4.15)$$

— энергия во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия), а

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \sum_{i < k} \hat{\mathcal{H}}_{ik}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{ik} = g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_i \hat{S}_k}{r_{ik}^3} - \frac{3(\hat{S}_i r_{ik})(\hat{S}_k r_{ik})}{r_{ik}^5} \right\} \quad (4.16)$$

— энергия дипольного взаимодействия. В дальнейшем, чтобы сделать формулы менее громоздкими там, где это не может вызвать недоразумение, опустим индексы j и k сферических координат вектора, соединяющего центры обоих атомов r , θ , φ . Тогда

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_d &= \sum \frac{g^2 \beta^2}{r^3} \left\{ \frac{1}{2}(\hat{S}_+^i \hat{S}_-^k + \hat{S}_-^i \hat{S}_+^k) + \hat{S}_z^i \hat{S}_z^k - \right. \\ &\quad \left. - 3 \left[\frac{\sin \theta}{2} (\hat{S}_+^i e^{-i\varphi} + \hat{S}_-^i e^{i\varphi}) + \hat{S}_z^i \cos \theta \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\frac{\sin \theta}{2} (\hat{S}_+^k e^{-i\varphi} + \hat{S}_-^k e^{i\varphi}) + \hat{S}_z^k \cos \theta \right] \right\} = \\ &= \sum \frac{g^2 \beta^2}{r^3} (a_{jk} + b_{jk} + c_{jk} + d_{jk} + e_{jk} + f_{jk}) = \\ &= \hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}, \quad (4.17) \end{aligned}$$

где

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y,$$

$$a_{jk} = (1 - 3 \cos^2 \theta) \hat{S}_z^i \hat{S}_z^k,$$

$$\begin{aligned} b_{jk} &= -\frac{1}{4}(1 - 3 \cos^2 \theta)(\hat{S}_+^i \hat{S}_-^k + \hat{S}_-^i \hat{S}_+^k) = \\ &= \frac{1}{2}(1 - 3 \cos^2 \theta)(\hat{S}_z^i \hat{S}_z^k - \hat{S}_i \hat{S}_k), \quad (4.18) \end{aligned}$$

$$c_{jk} = d_{jk}^* = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} (\hat{S}_z^i \hat{S}_+^k + \hat{S}_+^i \hat{S}_z^k),$$

$$e_{jk} = f_{jk}^* = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \hat{S}_+^i \hat{S}_+^k.$$

Допустим, что избрано такое представление, в котором z -я компонента спина каждой частицы диагональна. Пусть m , m' и M — квантовые числа проекций S_z , S_z' и $S_z + S_z'$. С помощью (3.15)

легко сообразить, что элементы матриц (4.18) отличны от нуля, если они связывают состояния, различающиеся следующим образом:

$$\begin{aligned}
 A: \Delta m &= 0, & \Delta m' &= 0, & \Delta M &= 0, \\
 B: \Delta m &= \pm 1, & \Delta m' &= \mp 1, & \Delta M &= 0, \\
 C: \Delta m &= \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}, & \Delta m' &= \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}, & \Delta M &= 1, \\
 D: \Delta m &= \begin{cases} 0 \\ -1 \end{cases}, & \Delta m' &= \begin{cases} -1 \\ 0 \end{cases}, & \Delta M &= -1, \\
 E: \Delta m &= 1, & \Delta m' &= 1, & \Delta M &= 2, \\
 F: \Delta m &= -1, & \Delta m' &= -1, & \Delta M &= -2.
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Мы видим, что матрицы A и B диагональны по M и коммутируют с матрицей зеемановской энергии (4.15).

Поскольку мы приняли, что $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_d$, естественно попытаться выяснить, какие заключения могут быть сделаны о спектре ЭПР и форме резонансных линий на основе теории возмущений. Собственные значения диагональной матрицы \mathcal{H}_z , очевидно, равны

$$E_M = g\beta H_0 M, \tag{4.20}$$

где

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N. \tag{4.21}$$

Соответствующие собственные функции

$$\eta_{M; m_1, m_2, \dots, m_N}^0 = \eta_{m_1} \eta_{m_2} \dots \eta_{m_N}, \tag{4.22}$$

если через η_m обозначить собственные функции матрицы S_{zj} . Одному и тому же значению зеемановской энергии E_M соответствует совокупность большого числа собственных функций, индексы которых удовлетворяют условию (4.21). Это сильное вырождение снижается по крайней мере частично под действием возмущения \mathcal{H}_d , в результате чего уровень энергии E_M расщепляется на большое число подуровней, образующих квазинепрерывный спектр. Поправки к энергии E_M в первом приближении находятся путем решения векового уравнения, составленного при помощи гамильтониана возмущения \mathcal{H}_d , если сохранить в нем только матрицы A и B , коммутирующие с основным гамильтонианом \mathcal{H}_z .

Под влиянием переменного магнитного поля между двумя зеемановскими уровнями M и M' будет иметь место переходы

с вероятностью, согласно (1.3), пропорциональной

$$\sum_{\substack{m_1 \dots m_N \\ m'_1 \dots m'_N}} |\langle M; m_1, \dots, m_j, \dots, m_N | S_x | M'; m'_1, \dots, m'_j, \dots, m'_N \rangle|^2, \quad (4.23)$$

где

$$S_x = \sum_{j=1}^N S_{xj}.$$

Из структуры матрицы S_{xj} ясно, что $m'_j = m_j \pm 1$, $M' = M \pm 1$; переходы возможны только между соседними зеемановскими уровнями, что дает одну резонансную линию.

Этот вывод перестает быть справедливым, если перейти к следующему приближению теории возмущений. Действительно, учет матриц C , D , E и F преобразует функции (4.22) в

$$\eta_M^{(1)} = \eta_M^0 + \varepsilon_1 \eta_{M+1} + \varepsilon_{-1} \eta_{M-1} + \varepsilon_2 \eta_{M+2} + \varepsilon_{-2} \eta_{M-2}, \quad (4.24)$$

где

$$\varepsilon_i \approx \frac{g^2 \beta^2 / r^3}{g \beta H_0} \quad (4.25)$$

Теперь становятся возможными переходы $\Delta M = 0, \pm 2, \pm 3$. Интенсивность дополнительных пиков поглощения пропорциональна

$$\left(\frac{g^2 \beta^2 / r^3}{g \beta H_0} \right)^2.$$

Матрица $A + B$ такова, что ее структура не изменится, если у диагональных элементов изменить знак на обратный. Поэтому решение векового уравнения $A + B - E = 0$ дает для энергии возмущения E значения, которые попарно одинаковы по модулю, но различаются по знаку. Легко сообразить, что вероятности перехода между двумя парами подуровней, отличающихся знаками энергии, также будут одинаковы. Отсюда вытекает, что форма основной линии ЭПР симметрична относительно резонансной частоты.

Проведение детальных расчетов методом возмущений невозможно из-за огромного числа степеней свободы системы парамагнитных частиц. Поэтому широко применяется метод моментов, позволяющий учесть магнитные дипольные взаимодействия, не производя вычислений энергетического спектра. Для оценки величины спин-спинового взаимодействия этот метод впервые применялся Валлером [2], а затем Бруром [3]. Анализ формы линий парамагнитного резонанса методом моментов впервые был выполнен Ван Флеком [4].

§ 4.3. Теория Ван Флека. Второй момент

Вследствие того, что основная резонансная линия симметрична, все нечетные моменты равны нулю. По нулевому моменту M_0 нельзя судить о форме линии, он связан лишь с ее интегральной интенсивностью и при обычной нормировке $M_0 = 1$. Наиболее простым представляющим интерес моментом является второй момент, который в соответствии с (4.2) может быть определен как

$$M_2 = \langle (v - v_0)^2 \rangle. \quad (4.26)$$

Из-за симметрии линии средняя частота $\langle v \rangle$ равна резонансной частоте v_0 , и поэтому

$$M_2 = \langle v^2 \rangle - v_0^2. \quad (4.27)$$

Пусть собственные значения гамильтониана (4.14) суть \mathcal{H}_n . Так как переход между уровнями n и n' характеризуется частотой

$$v_{nn'} = \frac{\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_{n'}}{h}$$

и интенсивностью, пропорциональной $|\langle n | S_x | n' \rangle|^2$, то

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{n, n'} v_{nn'}^2 |\langle n | S_x | n' \rangle|^2}{\sum_{n, n'} |\langle n | S_x | n' \rangle|^2}. \quad (4.28)$$

Легко показать, что эта формула может быть преобразована к следующему виду:

$$\langle v^2 \rangle = - \frac{\text{Sp} [\mathcal{H}, \hat{S}_x]^2}{h^2 \text{Sp} \hat{S}_x^2}. \quad (4.29)$$

Действительно,

$$\text{Sp} (\mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H})^2 = \sum_{n, n'} \langle n | \mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H} | n \rangle.$$

Так как след матрицы инвариантен в отношении преобразования подобия, мы можем предположить, что матрица \mathcal{H} диагональна, и тогда

$$\begin{aligned} \langle n | \mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H} | n' \rangle &= h v_{nn'} \langle n | S_x | n' \rangle, \\ \langle n' | \mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H} | n \rangle &= -h v_{nn'} \langle n' | S_x | n \rangle \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\text{Sp} (\mathcal{H} \hat{S}_x - \hat{S}_x \mathcal{H})^2 = -h^2 \sum_{n, n'} v_{nn'}^2 |\langle n | S_x | n' \rangle|^2.$$

Знаменатель формулы (4.29) преобразуется следующим образом:

$$\text{Sp } \hat{S}_x^2 = \sum_{n, n'} \langle n | \hat{S}_x | n' \rangle \langle n' | \hat{S}_x | n \rangle = \sum_{n, n'} |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2.$$

Справедливость формулы (4.29) доказана. Эта формула очень удобна для расчетов, ибо следы матриц могут быть легко вычислены, в то время как нахождение собственных значений матриц при большом N связано с огромными трудностями.

Очень важно иметь в виду следующее. В формуле (4.29) учитывается поглощение на всех частотах ν от 0 до ∞ . В предыдущем параграфе мы видели, что, помимо главной резонансной линии на частоте ν_0 , существуют дополнительные пики поглощения на частотах 0, $2\nu_0$, $3\nu_0$; хотя эти пики слабы, но они находятся далеко от центра основной линии и их вклад в моменты высокого порядка очень велик. Поэтому, поскольку нас интересует только главная резонансная линия, в формуле (4.29) гамильтониан $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}_d$ необходимо заменить усеченным гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}$, отбросив в матрице дипольного взаимодействия $\hat{\mathcal{H}}_d$ ту ее часть, которая не коммутирует с $\hat{\mathcal{H}}_z$ и поэтому приводит к появлению дополнительных резонансных пиков. Из (4.19) вытекает, что $\hat{\mathcal{H}} = \hat{A} + \hat{B}$.

Детальные расчеты моментов сводятся к вычислениям следов из произведений спиновых матриц $S_{\alpha j}^n S_{\beta k}^{n_2} \dots S_{\gamma l}^{n_m}$, где $\alpha\beta\gamma = x, y, z, j \neq k \neq \dots \neq l$. Полезно иметь в виду, что

$$\text{Sp} (S_{\alpha j}^n S_{\beta k}^{n_2} \dots S_{\gamma l}^{n_m}) = 0, \quad (4.30)$$

если хотя бы одна из степеней является нечетным числом. Воспользовавшись (4.30), нетрудно показать, что в (4.29) исчезают перекрестные члены, содержащие произведения $\hat{\mathcal{H}}_z \hat{\mathcal{H}}$, так что (4.29) переходит в следующую формулу:

$$\langle \nu^2 \rangle = - \frac{\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}_z, \hat{S}_x]^2 + \text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]^2}{h^2 \text{Sp } \hat{S}_x^2}. \quad (4.31)$$

Если бы не было дипольных взаимодействий и $\hat{\mathcal{H}} = 0$, то, очевидно, $\langle \nu^2 \rangle = \nu_0^2$. Из (4.27) и (4.31) получим

$$M_2 = - \frac{\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]^2}{h^2 \text{Sp } \hat{S}_x^2}. \quad (4.32)$$

Вычисления следов начнем со знаменателя:

$$\text{Sp } S_x^2 = \sum_l \text{Sp } S_{x l}^2 + \sum_{l \neq k} \text{Sp } S_{x l} S_{x k}.$$

Согласно (4.30) вторая сумма равна нулю. Первая сумма рассчитывается следующим путем:

$$\text{Sp } S_{xj}^2 = \sum_{m_1 \dots m_N} \sum_{m'_1 \dots m'_N} \langle m_1 \dots m_N | S_{xj} | m'_1 \dots m'_N \rangle \times \\ \times \langle m'_1 \dots m'_N | S_{xj} | m_1 \dots m_N \rangle.$$

От нуля отличаются матричные элементы, для которых $m'_k = \bar{m}_k$ ($k \neq j$) и $m'_j = m_j \pm 1$, и следовательно,

$$\text{Sp } S_{xj}^2 = \sum_{m_1 \dots m_N} \{ |\langle m_1 \dots m_j \dots m_N | S_{xj} | m_1 \dots m_j + 1 \dots m_N \rangle|^2 + \\ + |\langle m_1 \dots m_j \dots m_N | S_{xj} | m_1 \dots m_j - 1 \dots m_N \rangle|^2 \}.$$

Подставляя из (3.15) значения матричных элементов, получаем

$$\text{Sp } S_{xj}^2 = \sum_{m_1 \dots m_N} \frac{1}{2} \{ S(S+1) - m_j^2 \} = \\ = (2S+1)^{N-1} \sum_{m_j=-S}^S \frac{1}{2} \{ S(S+1) - m_j^2 \} = \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1)^N.$$

Если пренебречь краевыми эффектами и считать, что все парамагнитные частицы находятся в одинаковых условиях, то получим

$$\text{Sp } S_x^2 = \sum_I \text{Sp } S_{xI}^2 = \frac{1}{3} NS(S+1)(2S+1)^N. \quad (4.33)$$

Перейдем к расчету числителя (4.32). Прежде всего заметим, что

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{A} + \hat{B} = \sum_{j>k} F_{jk} \left\{ \hat{S}_{zj} \hat{S}_{zk} - \frac{1}{3} (\hat{S}_j \hat{S}_k) \right\}, \quad (4.34)$$

где

$$F_{jk} = \frac{3}{2} \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}).$$

Так как скалярное произведение $\hat{S}_j \hat{S}_k$ коммутирует с матрицей \hat{S}_x , то

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x] = \left[\sum_{j>k} F_{jk} \hat{S}_{zj} \hat{S}_{zk}, \hat{S}_x \right] = \\ = \frac{1}{2} \sum_{l, k} F_{lk} [\hat{S}_{zl} \hat{S}_{zk}, \hat{S}_{xl} + \hat{S}_{xk}] = i \sum_{l, k} F_{lk} \hat{S}_{yl} \hat{S}_{zk}.$$

Принимая во внимание (4.30), нетрудно показать, что

$$\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]^2 = - \sum_{j,k} F_{jk}^2 \text{Sp} (\hat{S}_{yj}^2 \hat{S}_{zk}^2). \quad (4.35)$$

Дальнейшие вычисления совершенно аналогичны расчету $\text{Sp} S_x^2$. Учитывая, что у матриц \hat{S}_y^2 и \hat{S}_z^2 одинаковые диагональные элементы, имеем

$$\begin{aligned} \text{Sp} (\hat{S}_{yj}^2 \hat{S}_{zk}^2) &= \sum_{m_1 \dots m_N} \sum_{m'_1 \dots m'_N} |\langle m_1 \dots m_N | S_{yj}^2 S_{zk}^2 | m'_1 \dots m'_N \rangle|^2 = \\ &= (2S+1)^{N-2} \sum_{m_j, m_k} \frac{1}{2} \{S(S+1) - m_j^2\} m_k^2 = \\ &= \frac{1}{9} S^2 (S+1)^2 (2S+1)^N. \end{aligned}$$

Подставляя в (4.35), получаем

$$\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]^2 = - \frac{1}{9} N S^2 (S+1)^2 (2S+1)^N \sum_k F_{jk}^2. \quad (4.36)$$

Мы здесь снова пренебрегли краевыми эффектами, суммирование проводится только по k , индекс j относится к какому-либо атому, принятому за начало отсчета. Подставляя (4.36) и (4.33) в (4.32), наконец, получаем

$$M_2 = \frac{3}{4} g^4 \beta^4 \hbar^{-2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2. \quad (4.37)$$

Это выражение значительно упрощается для кристаллического порошка благодаря исчезновению угловой зависимости. Усредняя по сфере, получаем: $(1 - 3 \cos^2 \theta)^2 = 4/5$ и, следовательно,

$$M_2 = \frac{3}{5} g^4 \beta^4 \hbar^{-2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6}. \quad (4.38)$$

Если парамагнитные частицы образуют простую кубическую решетку с постоянной d , то

$$\sum_k r_{jk}^{-6} = 8,5 d^{-6}. \quad (4.38a)$$

Нередко приходится иметь дело с кристаллами, содержащими два сорта магнитных частиц с различными спинами и разными g -факторами. С такого рода случаев мы сталкиваемся, когда хотим учесть влияние ядерных спинов окружающих диамагнитных атомов на ширину линий ЭПР. Необходимые расчеты легко провести, если отбросить «динамический механизм» уширения,

оставив лишь «механизм статический», Наши вычисления нужно повторить, сохранив в \mathcal{H}_d только матрицу \hat{A} и отбросив теперь также и \hat{B} . Сопоставляя (4.18) и (4.34), легко сообразить, что при этом момент M_2 уменьшится в $(3/2)^2$ раз.

Если обозначить через S' и $g'\beta'$ спин и магнитный момент частиц другого сорта, то их вклад во 2-й момент будет равен

$$M'_2 = \frac{1}{3} g^2 g'^2 \beta^2 \beta'^2 \hbar^{-2} S'(S'+1) \sum_k r_{1k}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{1k})^2, \quad (4.39)$$

где r_{1k} — радиус-вектор, проведенный от какой-либо частицы первого сорта к k -й частице другого сорта. Случай $g\beta = g'\beta'$ требует, очевидно, специального рассмотрения [5].

§ 4.4. Влияние обменных сил. Высшие моменты

В § 3.16 мы видели, что по крайней мере основная часть обменных взаимодействий описывается изотропным оператором

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{j < k} J_{jk} \hat{S}_j \hat{S}_k. \quad (4.40)$$

Силы, пропорциональные скалярному произведению спинов взаимодействующих частиц, нам уже встречались при рассмотрении дипольных взаимодействий (см. формулу (4.34)). При этом было установлено, что все эти силы совершенно не сказываются на величине 2-го момента. Для того чтобы выявить влияние обменных сил на форму линий ЭПР, необходимо вычислить моменты более высокого порядка. Обобщение формулы (4.32) на случай четного момента произвольной степени $2n$ дает

$$M_{2n} = \frac{(-1)^n}{\hbar^{2n} \text{Sp } S_x^2} \text{Sp} \{ \underbrace{[\hat{\mathcal{H}}, [\hat{\mathcal{H}}, [\dots, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x] \dots]]]}_{n \text{ раз}} \}. \quad (4.41)$$

Отсюда для 4-го момента имеем

$$M_4 = \frac{\text{Sp} \{ [\hat{\mathcal{H}}, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]]^2 \}}{\hbar^4 \text{Sp } S_x^2}. \quad (4.42)$$

Ели учесть, что

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{j > k} (F_{jk} \hat{S}_{zj} \hat{S}_{zk} + \tilde{J}_{jk} \hat{S}_j \hat{S}_k), \quad (4.43)$$

где

$$\tilde{J}_{jk} = J_{jk} - \frac{1}{3} F_{jk},$$

и использовать значения следов некоторых спиновых матриц из табл. 4.1, то после громоздких вычислений получается [4]

$$\begin{aligned}
 h^4 M^4 = N^{-1} \sum_{j \neq k \neq l} [3F_{jk}^2 F_{jl} + 2\tilde{J}_{jk}^2 (F_{jl} - F_{kl})^2 + \\
 + 2\tilde{J}_{jk}\tilde{J}_{kl} (F_{jl} - F_{lk}) (F_{jl} - F_{kl}) + 2\tilde{J}_{jk}F_{jk} (F_{jl} - F_{kl})^2] \cdot \frac{1}{9} a^2 + \\
 + 2N^{-1} \sum_{j < k} \left\{ F_{jk}^4 \cdot \frac{1}{5} \left(a^2 - \frac{1}{3} a \right) + 2F_{jk}^3 \tilde{J}_{jk} \cdot \frac{1}{5} \left(\frac{2}{3} a^2 - \frac{1}{2} a \right) + \right. \\
 \left. + \frac{1}{2} F_{jk}^2 \tilde{J}_{jk}^2 \left(\frac{4}{5} a^2 - \frac{3}{5} a \right) \right\}; \quad a = S(S+1). \quad (4.44)
 \end{aligned}$$

Если $\mathcal{H}_{ex} \ll \mathcal{H}_d$, то, положив $\tilde{J}_{jk} = -F_{jk}/3$, получим

$$\begin{aligned}
 h^4 M^4 = \left\{ 3 \left(\sum_k F_{jk}^2 \right)^2 - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{j \neq k \neq l} F_{jk}^2 (F_{jl} - F_{kl})^2 + \right. \\
 \left. + \frac{1}{5} \sum_k F_{jk}^4 \left[7 - \frac{3}{2} (S^2 + S)^{-1} \right] \right\} \left\{ \frac{1}{3} S(S+1) \right\}^2. \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

Если бы в правой части стоял только первый член, то, согласно (4.37), отношение M_4/M_2^2 было бы точно равно 3, как и для кривой гауссовой формы. В действительности же в случае чисто дипольных взаимодействий, как видно из (4.45), $(M_4/M_2^2) < 3$ и, следовательно, резонансная линия несколько приближается по форме к прямоугольной.

Этот вывод подкрепляется результатами расчета 6-го момента, выполненными Глебашевым [6]. Если пренебречь обменными взаимодействиями, то для простой кубической решетки, когда поле H_0 направлено вдоль [100], получается

$$M_2 = 10 \left(\frac{g^2 \beta^2}{d^3} \right)^2 S(S+1),$$

$$\frac{M_4}{3M_2^2} = 0,84 - 0,02 (S^2 + S)^{-1}, \quad \frac{M_6}{15M_2^3} = 0,51 - 0,14 (S^2 + S)^{-1}. \quad (4.46)$$

Если $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_d$, то можно считать $\tilde{J}_{jk} = J_{jk}$. Предположив, как обычно, что обменные силы отличны от нуля только между соседними атомами, и положив $J_{jk} = J$, получим из формулы (4.44) и работы [6] следующие соотношения:

$$\frac{M_4}{3M_2^2} \simeq \left(\frac{J}{2g^2 \beta^2 d^{-3}} \right)^2; \quad \frac{M_6}{15M_2^3} \simeq \left(\frac{J}{2g^2 \beta^2 d^{-3}} \right)^4. \quad (4.47)$$

Таким образом, обменные силы вызывают значительное возрастание отношения M_4/M_2^2 и в особенности M_6/M_2^3 , хотя, как мы знаем, никакого влияния на величину M_2 не оказывают. Отсюда

ТАБЛИЦА 4.1

Следы спиновых матриц [87]

$$\text{Sp } S_z^2 = \frac{1}{3} ab$$

$$\text{Sp } S_z^4 = \frac{1}{15} a(3a - 1)b$$

$$\text{Sp } S_+ S_- = \frac{2}{3} ab$$

$$\text{Sp } (S_+ S_- + S_- S_+) S_z^2 = \frac{2}{15} a(2a + 1)b$$

$$\text{Sp } S_+ S_z S_- S_z = \frac{2}{15} a(a - 2)b$$

$$\text{Sp } S_+ S_z^2 S_- S_z^2 = \frac{2}{105} a(3a^2 - 10a + 8)b$$

$$\text{Sp } (S_+ S_z^2 S_- S_z + S_+ S_z S_- S_z^2) = \frac{2}{15} a(a - 2)b$$

$$\text{Sp } (S_+ S_z^3 S_- S_z + S_+ S_z S_- S_z^3) = \frac{2}{105} a(6a^2 - 13a + 2)b$$

$$\text{Sp } (S_+ S_z^3 S_- S_z^2 - S_+ S_z^2 S_- S_z^3) = -\frac{2}{105} a(3a^2 - 10a + 8)b$$

$$\text{Sp } S_+ S_z^3 S_- S_z^3 = \frac{2}{315} a(5a^3 - 28a^2 + 48a - 24)b$$

$$\text{Sp } S_+^2 S_-^2 = \frac{2}{15} a(4a - 3)b$$

$$\text{Sp } (S_+^2 S_-^2 - S_-^2 S_+^2) S_z = \frac{4}{15} a(4a - 3)b$$

$$\text{Sp } (S_+^2 S_-^2 + S_-^2 S_+^2) S_z^2 = \frac{4}{105} a(4a^2 + 17a - 15)b$$

$$\text{Sp } S_+^2 S_z S_-^2 S_z = \frac{2}{105} a(4a^2 - 39a + 27)b$$

$$\text{Sp } (S_+^2 S_z S_-^2 S_z^2 - S_+^2 S_z^2 S_-^2 S_z) = \frac{4}{105} a(4a^2 - 39a + 27)b$$

$$\text{Sp } S_+^2 S_z^2 S_-^2 S_z^2 = \frac{2}{315} a(4a^3 - 47a^2 + 189a - 117)b$$

$$\text{Sp } (S_+ S_-^2 S_+ + S_- S_+^2 S_-) = \frac{4}{15} a(4a - 3)b$$

$$\text{Sp } (S_+ S_-^2 S_+ + S_- S_+^2 S_-) S_z^2 = \frac{4}{105} a(4a^2 - 11a + 6)b$$

$$\text{Sp } S_+^3 S_-^3 = \frac{4}{35} a(4a^2 - 11a + 6)b$$

$$a = S(S + 1), \quad b = (2S + 1)^N$$

можно заключить, что линия приобретает лоренцеву форму: резонансный пик заостряется, в центре линия становится уже, а на крыльях — более отлогой. В § 3.16 было рассмотрено исчезновение сверхтонкой структуры резонансной линии под влиянием обменных взаимодействий. Аналогичное объяснение может быть дано уменьшению «дипольной структуры» резонансной линии. Под влиянием обменных сил происходит частотная модуляция прецессионного движения отдельных магнитных диполей. В парамагнитном кристалле частота прецессии магнитных моментов равна $\nu_0 + \nu'$, где ν_0 определяется приложенным извне статическим магнитным полем, а ν' — внутренними локальными полями. Можно предположить, что закон распределения частот ν' является гауссовым. Обозначим среднее значение ν'^2 через ν_p^2 , а обменную частоту через $\nu_e \approx (J/h)$. Если мы зафиксируем внимание на одной частице, то увидим, что частота ее прецессии будет постоянно подвергаться случайным изменениям. Эта модуляция частоты в случае $\nu_e \gg \nu_p$ может значительно сузить линию поглощения. Расчет при помощи статистического метода [7], рассмотрение которого мы отложим до § 4.9, приводит к следующему выражению для функции формы:

$$g(\nu) = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp[-i(\nu - \nu_0)t - \nu_p^2 \omega] dt, \quad (4.48)$$

где

$$\omega = \int_0^t (t - t') \exp(-\pi^2 \nu_e^2 t'^2) dt'. \quad (4.48a)$$

Частоты ν_p и ν_e могут быть определены из следующих уравнений:

$$\nu_p^2 = M_2; \quad 3\nu_p^4 + \frac{1}{2} \pi \nu_p^2 \nu_e^2 = M_4. \quad (4.49)$$

Для простой кубической решетки

$$\nu_e^2 = 2,83 (J/h)^2 S(S+1). \quad (4.50)$$

Поскольку $\nu_e \gg \nu_p$ из (4.48a) вытекает, что

$$\omega = \frac{1}{2} t^2, \quad \text{если } \nu - \nu_0 \gg \nu_e;$$

$$\omega = \frac{t}{\nu_e}, \quad \text{если } \nu - \nu_0 \ll \nu_e.$$

Подставляя в (4.48), получаем в первом случае

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu_p}} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\nu_p^2}}, \quad (4.51a)$$

во втором случае

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu_p^2/\nu_e}{(\nu - \nu_0)^2 + (\nu_p^2/\nu_e)^2}. \quad (4.516)$$

Таким образом, в случае сильных обменных взаимодействий линия поглощения, будучи в центре лоренцевой, на крыльях имеет гауссову форму, что обеспечивает конечность ее второго и более высоких моментов. Вместо формулы $\Delta\nu = 2,36\nu_p$, справедливой в случае чисто дипольных взаимодействий, мы теперь имеем

$$\Delta\nu = 2 \frac{\nu_p^2}{\nu_e}. \quad (4.51в)$$

Следует отметить, что если обменная энергия очень велика, так что $\nu_e > \nu_0$, то ширина $\Delta\nu$, даваемая этой формулой, должна быть умножена на 10/3. Объясняется это тем, что усечение гамильтониана, произведенное при вычислении M_2 , теперь не оправдано, ибо разность энергии между соседними зеемановскими уровнями $h\nu_0$ сильно изменится за счет обменной энергии. Благодаря этому под влиянием переменного магнитного поля частоты $\nu = \nu_0$ возможны не только переходы $\Delta M = \pm 1$, но и такие, как $\Delta M = 0, \pm 2, \pm 3$. Таким образом, приравнивая ν_p^2 2-му моменту кривой поглощения, нужно учесть, что главная резонансная линия сливается с ее сателлитами. Следовательно,

$$\nu_p^2 = \tilde{M}_2 = \frac{10}{3} M_2. \quad (4.52)$$

В фундаментальных исследованиях Кубо и Томиты [8] разработана общая теория формы резонансных линий, в которой детально рассматривается «явление обменного сужения». Систематическое изложение этой теории дано в книге Абрагама [1].

Следует отметить, что множитель 10/3, показывающий, во сколько раз должна уменьшиться ширина линии, если перейти от наблюдения ЭПР на частоте $\nu_0 < \nu_e$ к частоте $\nu > \nu_e$, был вычислен для изотропной среды. Для кристалла величина этого множителя зависит от соответствующих решеточных сумм и может заметно измениться. Влияние сателлитов, учитываемое эффектом «10/3», приводит также к небольшому смещению основного резонансного пика — изменению g -фактора. Экспериментально оба следствия эффекта «10/3» наиболее обстоятельно изучены на солях $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ [49], для которых подробные теоретические расчеты были выполнены Томитой [50]. Согласие теории с экспериментом хорошее.

§ 4.5. Влияние орбитального магнетизма

Теория Ван Флека относится к кристаллам, парамагнетизм которых имеет чисто спиновую природу. Отсюда вытекают два важных для развитой теории следствия: а) уровни энергии, возникающие во внешнем магнитном поле H_0 , эквидистантны; б) g -фактор изотропен. К сожалению, в реальных кристаллах, как правило, эти условия не осуществляются даже приближенно. Благодаря наличию орбитального магнетизма под действием кристаллического поля, если $S > 1/2$, зеемановские уровни перестают быть эквидистантными, возникает тонкая структура спектра ЭПР; если же $S = 1/2$, то g -фактор становится заметно анизотропным¹⁾. Прайс и Стивенс [9] дали обобщение теории Ван Флека и указали способы расчета моментов линий для самых различных случаев. Переходя к изложению этой теории, мы сначала ограничимся высокотемпературным приближением, считая, что расщепление спиновых уровней $\Delta E \ll kT$. Гамильтониану системы спинов мы подобно (4.14) придадим вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W}, \quad (4.53)$$

где основная часть гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0$ определяет спиновые уровни, переходы между которыми создают отдельные линии парамагнитного резонанса, а «возмущение» \hat{W} служит причиной уширения этих линий. Основной гамильтониан равен

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{H}}_j^{\text{сп}}, \quad (4.54)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_j^{\text{сп}}$ — спиновый гамильтониан отдельного парамагнитного иона. Примем также, что среди $2S + 1$ спиновых уровней нет двух пар с совпадающими интервалами. Кроме того, предположим, что тонкая структура хорошо разрешена и различные линии не сливаются друг с другом, что возможно, лишь когда $\mathcal{H}_0 \gg W$. Пусть e_n — собственные значения $\mathcal{H}_j^{\text{сп}}$, а e_1 и e_2 — уровни, переходы между которыми создают интересующую нас резонансную линию, так что $e_2 - e_1 = h\nu$.

Перейдем к рассмотрению всей спин-системы. Пусть E_α^0 и E_β^0 — собственные значения \mathcal{H}^0 , удовлетворяющие условию $E_\beta^0 - E_\alpha^0 = h\nu$. Если $N_1, N_2, \dots, N_{2S+1}$ — заселенности уровней $e_1, e_2, \dots, e_{2S+1}$, то, очевидно,

$$\begin{aligned} E_\alpha^0 &= N_1 e_1 + N_2 e_2 + \dots + N_{2S+1} e_{2S+1}, \\ E_\beta^0 &= (N_1 - 1) e_1 + (N_2 + 1) e_2 + \dots + N_{2S+1} e_{2S+1}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

¹⁾ Под S в данной главе мы понимаем эффективный спин парамагнитного иона.

Так как существует большое число комбинаций чисел $N_1, N_2, \dots, N_{2S+1}$, позволяющих получить ту же энергию E_a^0 при условии сохранения общего числа частиц $N = \sum N_i$, то уровень $E_a^0(E_\beta^0)$ оказывается сильно вырожденным. Интенсивность резонансного пика определяется большим числом матричных элементов $\langle E_a^0 | S_x | E_\beta^0 \rangle$. Для того чтобы при расчете моментов линий учесть только переходы $E_a^0 \leftrightarrow E_\beta^0$, необходимо произвести усечение матрицы S_x , выбросив из нее все матричные элементы, за исключением тех, которые связывают состояния E_a и E_β . Кроме того, так же как и в теории Ван Флека, из возмущения \hat{W} необходимо выделить полудиagonalную часть \hat{W} , коммутирующую с $\hat{\mathcal{H}}^0$. Если мы этого не сделаем, то волновые функции, относящиеся к различным уровням E_n^0 , под влиянием возмущения W слегка перепутаются, и в результате даже усеченная матрица \hat{S}_x будет, помимо уровней E_a^0 и E_β^0 , связывать другие пары уровней. Правда, вероятности «запрещенных» переходов малы, но вклад дополнительных резонансных пиков в моменты основной линии может быть очень велик. Выделение из \hat{W} ее полудиagonalной части \hat{W} соответствует процедуре, применяемой при получении первого приближения теории возмущений.

а) **Метод проективных операторов.** Для того чтобы произвести усечение матриц \hat{W} и \hat{S}_x , удобно использовать метод проективных операторов [10]. Пусть дано разложение произвольной функции ψ по замкнутой совокупности собственных функций ψ_n :

$$\psi = \sum c_l \psi_l;$$

тогда проективный оператор \hat{P}_l определяется следующим уравнением:

$$\hat{P}_l \psi = c_l \psi_l. \quad (4.56)$$

Любой оператор \hat{L} можно выразить с помощью проективных следующим образом:

$$\hat{L} = \sum_{l, l'} \hat{P}_l \hat{L} \hat{P}_{l'}. \quad (4.57)$$

Выделить из матрицы \hat{L} какую-либо нужную часть теперь легко, придавая l и l' отобранные соответствующим образом значения. Проиллюстрируем метод на простом примере. Пусть спин-система состоит из двух частиц со спинами S^j и S^k и пусть основной гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H_0 (\hat{S}_z^j + \hat{S}_z^k). \quad (4.58)$$

Обозначим собственные функции S_z^l через ψ_m^l ($m = \pm 1/2$), тогда энергетические уровни и соответствующие волновые функции рассматриваемой системы равны

$$\begin{aligned} E_1^0 &= g\beta H_0, & \psi_1 &= \psi_{1/2}^l \psi_{1/2}^k, \\ E_2^0 &= 0, & \psi_2 &= \psi_{1/2}^l \psi_{-1/2}^k, \\ E_3^0 &= 0, & \psi_3 &= \psi_{-1/2}^l \psi_{1/2}^k, \\ E_4^0 &= -g\beta H_0, & \psi_4 &= \psi_{-1/2}^l \psi_{-1/2}^k. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Матрица дипольного взаимодействия обеих частиц, согласно (4.17) — (4.19), имеет следующий вид:

$$\widehat{W} = \begin{array}{c|cccc|c} & 1/2, 1/2 & 1/2, -1/2 & -1/2, 1/2 & -1/2, -1/2 & \\ \hline A_{11} & D_{12} & D_{13} & F_{14} & 1/2, 1/2 \\ C_{21} & A_{22} & B_{23} & D_{24} & 1/2, -1/2 \\ C_{31} & B_{32} & A_{33} & D_{34} & -1/2, 1/2 \\ E_{41} & C_{42} & C_{43} & A_{44} & -1/2, -1/2 \end{array} \quad (4.60)$$

Усечение этой матрицы нужно произвести так, чтобы в ней сохранились только элементы, связывающие состояния с одинаковой энергией. Такими элементами являются следующие:

$$\begin{aligned} \langle 1 | W | 1 \rangle, \quad \langle 2 | W | 2 \rangle, \quad \langle 3 | W | 3 \rangle, \\ \langle 4 | W | 4 \rangle, \quad \langle 2 | W | 3 \rangle, \quad \langle 3 | W | 2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.61)$$

При помощи проективных операторов \hat{P}_m^l и \hat{P}_m^k усеченная матрица \widehat{W} может быть найдена следующим путем:

$$\begin{aligned} \widehat{W} &= \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k + \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k + \\ &+ \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k + \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k + \\ &+ \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k + \hat{P}_{-1/2}^l \hat{P}_{1/2}^k \widehat{W} \hat{P}_{1/2}^l \hat{P}_{-1/2}^k. \end{aligned} \quad (4.62)$$

В явном виде эта матрица представляет собой следующее:

$$\overline{W} = \begin{array}{c|cccc} A_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & B_{23} & 0 \\ 0 & B_{32} & A_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} \end{array}. \quad (4.63)$$

Таким образом, мы получили известный из теории Ван Флека результат: если $\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta H_0 \sum_I \hat{S}_{zI}$, то $\hat{W} = \hat{A} + \hat{B}$.

Возвращаясь к общей задаче, если $\hat{W} = \sum \hat{W}_{jk}$, по аналогии с (4.62) получаем

$$\hat{W} = \sum_{j>k} \sum_{n_j, n_k, n'_j, n'_k} \hat{P}_{n_j} \hat{P}_{n_k} \hat{W}_{jk} \hat{P}_{n'_j} \hat{P}_{n'_k}, \quad (4.64)$$

где n_j, n_k, n'_j, n'_k отобраны так, что $e_{n_j} + e_{n_k} = e_{n'_j} + e_{n'_k}$. Усечение матрицы S_x при помощи проективных операторов производится следующим путем:

$$\hat{S}_x = \sum_I \hat{S}_{xI} = \sum_I (\hat{P}_1 \hat{S}_{xI} \hat{P}_2 + \hat{P}_2 \hat{S}_{xI} \hat{P}_1). \quad (4.65)$$

б) Второй момент. При сделанных нами допущениях линия ЭПР, так же как и в теории Ван Флека, получается симметричной, нечетные моменты равны нулю. Формула (4.32) для 2-го момента в нашем случае принимает вид

$$h^2 M_2 = - \frac{\text{Sp} [\hat{W}, \hat{S}_x]^2}{\text{Sp} (\hat{S}_x)^2}. \quad (4.66)$$

Начнем с вычисления знаменателя. При помощи (4.30) нетрудно показать, что

$$\text{Sp} (\hat{S}_x)^2 = \sum_I \text{Sp} \hat{S}_{xI}^2 = N \text{Sp} \hat{S}_{zI}^2. \quad (4.67)$$

Используя (4.65), получаем

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{S}_{xI}^2 &= \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_N \\ n'_1, n'_2, \dots, n'_N}} \langle n_1, \dots, n_j = 1, \dots, n_N | S_{xI} | n'_1, \dots, n'_j = 2, \dots, n'_N \rangle \times \\ &\quad \times \langle n'_1, \dots, n'_j = 2, \dots, n'_N | S_{xI} | n_1, \dots, n_j = 1, \dots, n_N \rangle + \\ &\quad + \langle n_1, \dots, n_j = 2, \dots, n_N | S_{xI} | n'_1, \dots, n'_j = 1, \dots, n'_N \rangle \times \\ &\quad \times \langle n'_1, \dots, n'_j = 1, \dots, n'_N | S_{xI} | n_1, \dots, n_j = 2, \dots, n_N \rangle = \\ &= 2 \sum'_{n_1, \dots, n_N} |\langle n_1, \dots, n_j = 1, \dots, n_N | S_{xI} | n_1, \dots, n_j = 2, \dots, n_N \rangle|^2. \end{aligned}$$

Знак штрих у суммы означает, что суммирование производится по всем $n_k \neq n_j$. Так как каждое n_k принимает $2S + 1$ различных значений, то после суммирования и подстановки в (4.67) имеем

$$\text{Sp} (\hat{S}_x)^2 = 2N (2S + 1)^{N-1} |\langle 1 | S_{xI} | 2 \rangle|^2. \quad (4.68)$$

Вычисление числителя (4.66) может быть выполнено аналогичным путем, но требует гораздо более громоздких выкладок. В результате для второго момента получается следующее:

$$\begin{aligned}
 h^2 M_2 = & \frac{1}{2S+1} \sum_k \{ |\langle 1, 1 | W_{jk} | 1, 1 \rangle - \langle 2, 1 | W_{jk} | 2, 1 \rangle - \\
 & - \langle 2, 1 | W_{jk} | 1, 2 \rangle|^2 + |\langle 2, 2 | W_{jk} | 2, 2 \rangle - \langle 1, 2 | W_{jk} | 1, 2 \rangle - \\
 & - \langle 1, 2 | W_{jk} | 2, 1 \rangle|^2 + \sum_{l=2}^{2S+1} [|\langle 1, l | W_{jk} | 1, l \rangle - \\
 & - \langle 2, l | W_{jk} | 2, l \rangle|^2 + |\langle 1, l | W_{jk} | l, 1 \rangle - \\
 & - \langle 2, l | W_{jk} | l, 2 \rangle|^2] \}. \quad (4.69)
 \end{aligned}$$

Теорию нетрудно распространить на случай частиц двух типов со спинами S и S' . Предположим, что среди интервалов между спиновыми уровнями частиц 2-го типа нет таких, которые бы совпадали с каким-либо интервалом частиц 1-го типа. Пусть нас интересует резонансная линия, обусловленная переходами $1 \leftrightarrow 2$ частиц 1-го типа. Тогда 2-й момент будет складываться из выражения (4.69), относящегося только к частицам 1-го типа, и следующей величины:

$$M_2' = \frac{1}{2S'+1} \sum_k \sum_{l=1}^{2S'+1} |\langle 1, l | W_{jk} | 1, l \rangle - \langle 2, l | W_{jk} | 2, l \rangle|^2. \quad (4.70)$$

Здесь j относится к какой-либо частице 1-го типа, выбранной за начало отсчета; k — к частицам 2-го типа, l нумерует спиновые уровни частиц со спином S' .

в) Ион никеля в аксиальном кристаллическом поле. Развитую теорию применим к иону никеля ($S = 1$) в аксиальном кристаллическом поле [11], спектр ЭПР которого рассчитан в § 3.5. Сначала примем, что поле H_0 параллельно кристаллической оси. В этом случае энергетические уровни можно различать по значению проекции S_z :

$$e_1 = D + g\beta H_0, \quad e_0 = 0, \quad e_{-1} = D - g\beta H_0.$$

Рассмотрим резонансную линию $1 \leftrightarrow 0$. В формуле (4.69) индексам 1, 2, 3 будут соответствовать квантовые числа 1, 0, — 1. Примем, что в уширении участвуют обменные и дипольные взаимодействия между атомами никеля. Согласно (4.17), (4.34) и (4.43) имеем

$$\hat{W}_{jk} = F_{jk} \hat{S}_{zj} \hat{S}_{zk} + \tilde{J}_{jk} \hat{S}_j \hat{S}_k + \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} (\hat{c}_{jk} + \hat{d}_{jk} + \hat{e}_{jk} + \hat{f}_{jk}). \quad (4.71)$$

В (4.69) входят только полудигональные элементы матрицы \hat{W}_{jk} , и поэтому третий член в (4.71) можно отбросить. Элементарный расчет показывает, что от нуля отличны только следующие матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle 1, 1 | W_{jk} | 1, 1 \rangle &= -\langle 1, -1 | W_{jk} | 1, -1 \rangle = F_{jk} + \tilde{J}_{jk}, \\ \langle 0, 1 | W_{jk} | 1, 0 \rangle &= \langle 0, -1 | W_{jk} | -1, 0 \rangle = \tilde{J}_{jk}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

После подстановки в (4.69) получаем

$$h^2 M_2 = \sum_j \left(J_{jk}^2 + \frac{5}{9} F_{jk}^2 \right). \quad (4.73)$$

В отличие от теории Ван Флека, 2-й момент зависит от обменных сил. Объясняется это тем, что обменные силы при наличии кристаллического поля перестают коммутировать с основным гамильтонианом \mathcal{H}_0 . В теории Ван Флека такие одновременные переходы двух взаимодействующих частиц, как $1 \rightarrow 0$ и $-1 \rightarrow 0$, вызывают сужение резонансной линии. В нашем случае эти переходы невозможны, ибо $e_1 - e_0 \neq e_0 - e_{-1}$. Вместо обменного сужения происходит уширение линии под влиянием обменных сил.

Изменение направления поля H_0 приводит к тому, что вместо перехода $1 \leftrightarrow 0$ будет иметь место переход $-1 \leftrightarrow 0$. Так как 2-й момент, очевидно, не может зависеть от знака H_0 , то формула (4.73) относится также к резонансной линии $-1 \leftrightarrow 0$. В сильном магнитном поле, когда $g\beta H_0 \gg D$, формула (4.73) будет справедлива независимо от ориентации поля H_0 по отношению к оптической оси, если только под осью z понимать направление H_0 .

Если атомы никеля образуют простую кубическую решетку, а оптическая ось направлена по пространственной диагонали кристаллической ячейки, то расчет решеточных сумм приводит к следующему:

$$\begin{aligned} h^2 M_2 &= 6J^2 + 3,13 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} & (H_0 \parallel z), \\ h^2 M_2 &= 6J^2 + 6,50 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} & (H_0 \perp z). \end{aligned} \quad (4.74)$$

Здесь сделано предположение, что $J_{jk} = J$ для ближайших атомов и равно нулю во всех остальных случаях.

Расчет 2-го момента линий ЭПР иона никеля был проведен также для кристаллического поля ромбической симметрии [12].

г) Тонкая структура спектра ЭПР. Копвиллем [13] обобщил развитую для Ni^{2+} теорию на случай произвольного спина S . Его расчеты относятся к ионам в аксиальном кристаллическом поле

и в магнитном поле H_0 , параллельном кристаллической оси. Если зеемановская энергия намного больше штарковских расщеплений, то теория применима также в случае произвольно ориентированного магнитного поля. Сделанные предположения позволяют характеризовать спиновые уровни энергии и соответствующие им состояния при помощи магнитного квантового числа M . Очевидно, справедливо простое правило отбора $\Delta M = \pm 1$.

1) Если все парамагнитные частицы эквивалентны, то для линии $M \rightarrow M - 1$ получается

$$h^2 M_2 = \frac{1}{2S+1} \sum_k \left\{ \frac{4}{9} F_{jk}^2 (Q_1 + Q_2 + Q_3) - \frac{2}{3} F_{jk} J_{jk} (4Q_1 - 2Q_2 + Q_3) + J_{jk}^2 (4Q_1 + Q_2 - 2Q_3) \right\}, \quad (4.75)$$

где

$$Q_1 = \frac{1}{16} \{ 2(S+M)^2(S-M+1)^2 + (S+M+1)^2(S-M)^2 + (S+M-1)^2(S-M+2)^2 \},$$

$$Q_2 = \frac{1}{3} (2S+1)S(S+1), \quad Q_3 = \frac{1}{2} (S+M)(S-M+1).$$

Линии $M \rightarrow M - 1$ и $-(M-1) \rightarrow -M$ имеют одинаковые моменты. Если спин S полуцелый, то центральная линия $-1/2 \rightarrow 1/2$ имеет наибольший момент.

В отличие от теории Ван Флека, имеется сильная зависимость второго момента от J_{jk} , и поэтому об обменном сужении говорить не приходится. При этом, естественно, следует считать, что тонкая структура хорошо разрешена, т. е. предполагается, что кристаллическое расщепление спиновых уровней больше уширения, обусловленного дипольными взаимодействиями. Если это условие не выполняется, то штарковская часть спинового гамильтониана должна быть перенесена из основного гамильтониана \hat{H}_0 к возмущению \hat{W} , ответственному за уширение. В этом случае спектр ЭПР будет состоять из одной линии, 2-й момент которой не зависит от J_{jk} , обменное сужение будет иметь место (см. § 4.6, а).

2) Если имеются частицы другого сорта с g -фактором g' и спином S' , то они вносят дополнительный вклад:

$$h^2 M_2' = \frac{1}{3} S'(S'+1) \sum_{k'} \left[J_{jk'} + \frac{gg'\beta^2}{r_{jk'}^3} (1 - 3 \cos \theta_{jk'}) \right]^2. \quad (4.76)$$

3) Если в кристаллической ячейке имеется несколько неэквивалентных частиц одного и того же сорта, то взаимодействие

частиц рассматриваемого типа с другими неэквивалентными частицами дает для центральной линии $-1/2 \rightarrow 1/2$ дополнительный вклад во 2-й момент [14]:

$$\begin{aligned} \hbar^2 M_2'' &= \frac{4}{9} \left[\frac{1}{3} S(S+1) + \frac{1}{8} (2S+1) + \frac{1}{128} (2S+1)^3 \right] \sum_k \bar{F}_{jk}^2 + \\ &+ \frac{4}{3} \left[\frac{1}{3} S(S+1) - \frac{1}{16} (2S+1) - \frac{1}{64} (2S+1)^3 \right] \sum_k J_{jk} F_{jk} + \\ &+ \left[\frac{1}{3} S(S+1) - \frac{1}{4} (2S+1) + \frac{1}{32} (2S+1)^3 \right] \sum_k J_{jk}^2. \end{aligned}$$

Если обозначить 2-й момент, вычисленный по формуле (4.37), справедливой в отсутствие кристаллических расщеплений, через M_2^* , то в случае чисто дипольных взаимодействий для центральной линии получится

Спин	M_2/M_2^*	M_2''/M_2^*	Спин	M_2/M_2^*	M_2''/M_2^*
$\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{5}{2}$	$\frac{107}{105}$	$\frac{257}{315}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{881}{756}$	$\frac{161}{189}$

д) Поле $H_0=0$. Абрагам и Камбе [15] рассчитали дипольное уширение резонансной линии, связанной переходами между энергетическими подуровнями, возникающими в электрическом поле кристалла, если внешнее магнитное поле $H_0=0$. При этом сделаны следующие допущения: а) спин $S=1$ или $3/2$; б) кристаллическое поле имеет аксиальную симметрию. Для 2-го момента резонансной линии получены следующие выражения:

$$S=1: \quad M_2 = \frac{g^4 \beta^4}{4\hbar^2} \sum_k r_{jk}^{-6} [5(1-3\gamma_{jk}^2)^2 + 9(1-\gamma_{jk}^2)^2 - 2(1-3\gamma_{jk}^2)(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2)],$$

$$S=\frac{3}{2}: \quad M_2 = \frac{g^4 \beta^4}{96\hbar^2} \sum_k r_{jk}^{-6} [207(1-3\gamma_{jk}^2)^2 + 1512\gamma_{jk}^2(1-3\gamma_{jk}^2) + 459(1-\gamma_{jk}^2)^2 - 108(1-3\gamma_{jk}^2)(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2)],$$

где α_{jk} , β_{jk} , γ_{jk} — направляющие косинусы радиуса-вектора r_{jk} , если за ось z принять ось симметрии кристаллического поля.

Для кубической решетки с электрическим полем, параллельным одной из осей C_4 ,

$$S = 1: M_2 = 28,4 \frac{g^4 \beta^4}{h^2 d^6}; \quad S = \frac{3}{2}: M_2 = 60,0 \frac{g^4 \beta^4}{h^2 d^6}. \quad (4.77)$$

Расчеты были произведены также для уширения, обусловленного наличием «нерезонирующих» частиц (частиц другого сорта, не способствующих резонансному эффекту).

§ 4.6. Спин-спиновые взаимодействия

До сих пор, рассматривая уширение резонансных линий под влиянием спин-спиновых взаимодействий, мы учитывали только взаимодействие между изотропными магнитными диполями и изотропную обменную связь. Между тем благодаря влиянию орбитального магнетизма главные компоненты g -тензора нередко сильно отличаются друг от друга; иногда наблюдается также заметная анизотропия обменных сил. В некоторых случаях существенны квадруполь-квадрупольные взаимодействия между парамагнитными атомами. Теоретически показано, что заметной величины могут достигнуть спин-спиновые взаимодействия через поле фононов. В общем случае гамильтониан спин-спиновых взаимодействий удобно записать в следующей тензорной форме [17]:

$$\mathcal{H}_{SS} = \sum_{j < k} \sum_{\alpha, \beta} P_{\alpha, \beta}^{j, k} S_{\alpha}^j S_{\beta}^k, \quad (4.78)$$

где верхние индексы j, k нумеруют взаимодействующие частицы, а $\alpha, \beta = x, y, z$. Например, в случае изотропных дипольных и обменных взаимодействий тензор спин-спиновых взаимодействий, согласно (4.16), равен

$$P_{\alpha\beta}^{jk} = \left(\frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} + J_{jk} \right) \delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \lambda_{\alpha}^{jk} \lambda_{\beta}^{jk}, \quad (4.79)$$

где λ_{α}^{jk} — направляющие косинусы вектора r_{jk} . В новых обозначениях основная формула Ван Флека (4.37) имеет вид

$$h^2 M_2 = \frac{1}{12} S(S+1) \sum_k (P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk} - 2P_{zz}^{jk})^2. \quad (4.80)$$

а) Взаимодействие между анизотропными магнитными диполями. У многих парамагнитных ионов в кристаллическом поле нижний заселенный уровень является крамерсовым дублетом, так что спектр ЭПР описывается гамильтонианом с эффектив-

ным спином $S = 1/2$. Основной гамильтониан системы спинов при этом имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \beta \sum_j \{g_x H_x \hat{S}_x^j + g_y H_y \hat{S}_y^j + g_z H_z \hat{S}_z^j\}, \quad (4.81)$$

где x, y, z — главные оси g -тензора. Для того чтобы выделить из возмущения \mathcal{H}_{SS} часть, которая коммутирует с \mathcal{H}_0 , нужно из суммы (4.78) вычеркнуть члены, содержащие недиагональные компоненты тензора $P_{\alpha\beta}$. Таким образом, усеченный гамильтониан имеет такой же вид, как и в теории Ван Флека. Следовательно, формула (4.80) будет справедлива и в нашем случае, если положить $S = 1/2$. Перейдем к выяснению вида компонент тензора $P_{\alpha\alpha}$. Ограничимся при этом дипольными взаимодействиями. Если через $\hat{\mu}$ обозначить векторный оператор магнитного момента, то гамильтониан дипольных взаимодействий будет, очевидно, равен

$$\hat{\mathcal{H}}_{SS} = \sum_{j, k} \left\{ \frac{\hat{\mu}^j \hat{\mu}^k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\hat{\mu}^j r_{jk})(\hat{\mu}^k r_{jk})}{r_{jk}^5} \right\}. \quad (4.82)$$

Для дальнейшего необходимо выразить компоненты магнитного момента через g_α и S_α . Допустив сначала, что $H_0 \parallel z$, мы можем написать

$$\hat{\mu}_\alpha = -\beta g_\alpha \hat{S}_\alpha. \quad (4.83)$$

Подставив эти значения μ_α в (4.82), при помощи (4.78) получаем

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{g_\alpha^2 \beta^2}{r_{jk}^3} (1 - 3\lambda_\alpha^{jk^2}). \quad (4.84)$$

Подстановка в (4.80) дает

$$h^2 M_2 = \frac{\beta^4}{16} \sum_k [g_x^2 (1 - 3\lambda_x^{k^2}) + g_y^2 (1 - 3\lambda_y^{k^2}) - 2g_z^2 (1 - 3\lambda_z^{k^2})]^2 r_{jk}^{-6}. \quad (4.85)$$

Подсчет решеточных сумм для этилсульфатов редких земель приводит к следующему:

$$M_2 = 33,37 \frac{\beta^4}{h^2 a^6} (g_\perp^2 + 2g_\parallel^2)^2, \quad (4.86)$$

где a — большая сторона элементарной кристаллической ячейки.

Результат (4.85) может показаться парадоксальным, ибо $M_2 \neq 0$, когда $g_x = 0$. Ведь если вдоль оси x направлено переменное поле, то в этом случае резонансное поглощение должно отсутствовать. Противоречия, однако, нет, если принять во внимание, что M_2 — это приведенный момент, представляющий собой отношение 2-го момента линии поглощения к ее площади.

Если ориентация поля H_0 произвольна, то формула (4.83) перестает быть справедливой. Пусть l_x, l_y, l_z — направляющие косинусы поля H_0 в системе координат x, y, z . Для того чтобы выразить \mathcal{H}_{SS} через g_α и S_α ($\alpha = x, y, z$), удобно ввести новую прямоугольную систему координат a, b, c , в которой ось c параллельна вектору, слагающие которого по осям x, y, z равны $l_x g_x, l_y g_y, l_z g_z$. Оператор проекции магнитного момента на произвольное направление t имеет вид [18]

$$\hat{\mu}_t = -\beta(g_{ta}\hat{S}_a + g_{tb}\hat{S}_b + g_{tc}\hat{S}_c). \quad (4.87)$$

Эта формула является естественным обобщением (4.83). Подставив в (4.82) выражения для μ_a, μ_b, μ_c и совершив затем преобразования компонент g -тензора и вектора S , соответствующие переходу от системы координат a, b, c к системе x, y, z , мы получим искомые выражения для $P_{\alpha\alpha}$.

Особого рассмотрения требует вопрос о влиянии обменных сил. Изотропные обменные взаимодействия $J_{jk}(S^j S^k)$ приобретают довольно сложную форму, если от истинного спина S перейти к эффективному спину $S' = 1/2$. В результате, как и в случае компонент тонкой структуры, вклад обменных сил во 2-й момент не равен нулю. Если, однако, истинный спин $S = 1/2$, то обменные силы не влияют на M_2 и, как у Ван Флека, служат причиной сужения линии. Общее рассмотрение 2-го момента линии для ионов с $S = 1/2$ и анизотропным g -фактором выполнено в работах Копвиллема [16, 17]. Колоскова и Копвиллем вычислили также для такого рода линий 4-й момент [19]. Не останавливаясь на общих формулах, которые очень громоздки, мы приведем выражение для случая дипольных взаимодействий, полученное в предположении, что $g_x = g_y = g_\perp, g_z = g_\parallel$ и $H_0 \parallel z$

$$M_4 = 3M_2^2(1 - ab - c), \quad (4.88)$$

где

$$a = 3(-x^8 + 12x^4 + 16x^2)(x^2 + 2)^{-1}, \quad x = \frac{g_\perp}{g_\parallel},$$

$$b = \left[N^{-1} \sum_{l \neq k \neq l} B_{jk}^2 (B_{kl} - B_{li})^2 \right] [3 \Sigma]^{-2},$$

$$c = \frac{2}{3} \left[\sum_{k (\neq j)} B_{jk}^4 \right] [\Sigma]^{-2},$$

$$h^2 M_2 = (g_\perp^2 + 2g_\parallel^2) \Sigma, \quad \Sigma = \sum_{k (\neq j)} B_{jk}^2, \quad B_{jk} = \frac{\beta^2}{4r_{jk}^3} (1 - 3\lambda_z^{jk^2}).$$

Анизотропия g -фактора сказывается на форме резонансной ли-

нии через множитель a , зависимость которого от фактора x изображена на рис. 4.1; в изотропном случае $x = 1$. Подсчет решеточных сумм был произведен для случаев: А) простой кубической решетки, Б) решетки этилсульфатов редких земель, В) решетки двойных нитратов редких земель. Результаты приведены в табл. 4.2, в которой через d обозначена сторона кубической (случай А) или гексагональной (случай Б и В) элементарной ячейки.

При помощи этих данных было вычислено для солей многих редкоземельных элементов отношение $M_4/3M_2^2$; оно изменяется для этилсульфатов от 0,62 до 0,98 и для двойных нитратов от 0,83 до 1,43. Таким образом, резонансные линии довольно близки по форме к гауссовой кривой, но нередко с заметными отклонениями как в сторону прямоугольной, так и лоренцевой линии. По мере уменьшения x линия приобретает все более «прямоугольную» форму.

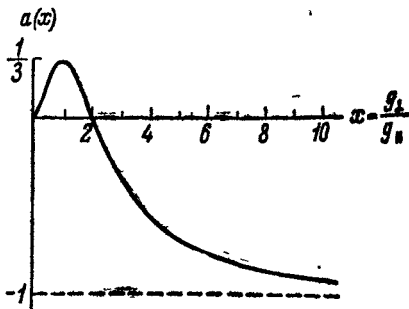


Рис. 4.1. Зависимость фактора от параметра анизотропии $x = (g_{\perp}/g_{\parallel})$.

ТАБЛИЦА 4.2

Случай	b	c	$d^2\Sigma/\beta^4$	k
А	0,048	0,140	0,83	3,62
Б	0,108	0,268	3,34	16,57
В	0,178	0,037	0,89	7,30

б) Квадрупольные взаимодействия. Колоскова [20] вычислила 2-й момент линии, уширение которой вызвано квадруполь-квадрупольными взаимодействиями между парамагнитными частицами, в предположении, что отсутствует расщепление спиновых уровней кристаллическим полем. Гамильтониан взаимодействия в наиболее общей форме имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кв}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j < k \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta}} Q_{\alpha\beta}^j Q_{\gamma\delta}^k P_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk}, \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z, \quad (4.89)$$

$$Q_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta} \left\{ S_{\alpha} S_{\beta} + S_{\beta} S_{\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} S(S+1) \right\},$$

$$P_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jk} = \frac{\partial^4}{\partial \alpha \partial \beta \partial \gamma \partial \delta} \left(\frac{1}{r_{jk}} \right).$$

Здесь $q_{\alpha\beta}$ — тензор 2-го ранга, характеризующий квадрупольный момент частицы. Второй момент может быть вычислен по стандартной формуле (4.32), в которой под \mathcal{H}' следует понимать полудиагональную часть (4.89), равную

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}_{\text{кв}} = & \frac{1}{4} \sum_{j < k} \left\{ A_0^{jk} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]' \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]^k + \right. \\ & + \frac{1}{2} A_1^{jk} \left[(S_z S_+ + S_+ S_z)' (S_z S_- + S_- S_z)^k + \right. \\ & \left. \left. + (S_z S_- + S_- S_z)' (S_z S_+ + S_+ S_z)^k \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} A_2^{jk} \left[(S_+^2)' (S_-^2)^k + (S_-^2)' (S_+^2)^k \right] \right\}. \quad (4.90) \end{aligned}$$

Если обозначить $\rho_{\alpha\beta\gamma\delta} = q_{\alpha\beta} q_{\gamma\delta} P_{\alpha\beta\gamma\delta}$, то

$$\begin{aligned} A_0 &= 4(\rho_{zzzz} - \rho_{xxzz} - \rho_{yyzz}) + \rho_{xxxx} + 2\rho_{xxyy} + \rho_{yyyy}, \\ A_1 &= 2(\rho_{xzxz} + \rho_{yzyz}), \\ A_2 &= \frac{1}{2}(\rho_{xxxx} - 2\rho_{xxyy} + \rho_{yyyy} + 2\rho_{xyxy}). \end{aligned} \quad (4.91)$$

Расчет 2-го момента приводит к следующему:

$$\begin{aligned} \hbar^2 M_2 = & \frac{16}{3 \cdot 5 \cdot 7} S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{3}{4} \right]^2 \sum_k \left\{ \frac{2}{3} (A_0^{jk} - \frac{3}{2} A_1^{jk})^2 + \right. \\ & \left. + (A_1^{jk} - 2A_2^{jk})^2 + \frac{15}{2} (A_1^{jk})^2 \right\}. \quad (4.92) \end{aligned}$$

Если принять во внимание значения $q_{\alpha\beta}$, вычисленные для свободного атома [21, 22], то формулы (4.91) значительно упрощаются:

$$A_2 = -\frac{1}{4} A_1 = \frac{1}{18} A_0 = u P_4(\cos \beta), \quad u = \frac{3\alpha^2 e^2 (\bar{r}^2)^2}{\epsilon r_{jk}^5}, \quad (4.93)$$

где $P_4(\cos \beta)$ — полином Лежандра, β — угол между осью квантования и r_{jk} , \bar{r}^2 — средний квадрат расстояния электрона от ядра в незаполненной оболочке; α — множитель, значения которого приведены в табл. 3.4 и 3.7, ϵ — эффективная диэлектрическая восприимчивость, введенная для того, чтобы учесть экранировку квадрупольного взаимодействия промежуточными атомами и внешними электронами парамагнитных атомов. Подстановка (4.93) в (4.92) дает следующее:

$$\hbar^2 M_2 = \frac{16 \cdot 36 \cdot 9}{7} \frac{\alpha^4 e^4 (\bar{r}^2)^4}{\epsilon^2} S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{3}{4} \right]^2 \sum_{r_{jk}} \frac{1}{r_{jk}^{10}} [P_4(\cos \beta_{jk})]^2. \quad (4.94)$$

Оценка квадрупольного уширения резонансных линий в парамагнитных кристаллах при помощи данной формулы была бы очень грубой, ибо при ее получении не учтена деформация электронного облака парамагнитного атома, производимая кристаллическим полем.

Влияние кристаллического поля на квадрупольные взаимодействия рассмотрим на примере ионов Ce^{3+} в этилсульфате [21]. Основным состоянием Ce^{3+} является крамерсов дублет, волновые функции которого обозначим $|\pm\rangle$ (см. § 3.10). Взаимодействие пары атомов будем рассчитывать при помощи волновых функций в следующем представлении:

$$|++\rangle, |--\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (4.95)$$

Матричные элементы оператора $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{КВ}}$, вычисленные с помощью этих функций, равны нулю. Во втором приближении к функциям (4.95) примешиваются возбужденные состояния и основной уровень расщепляется на два подуровня. Это расщепление может быть получено более простым путем, если ввести следующий спиновый гамильтониан:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{jk} = A_{jk} S_z^j S_z^k + B_{jk} (S_x^j S_x^k + S_y^j S_y^k). \quad (4.96)$$

Здесь предполагается, что эффективный спин равен $S = 1/2$, в то время как в (4.89) S означало полный момент атома. Согласно (4.78) и (4.80) имеем

$$h^2 M_2 = \frac{1}{4} \sum_k (B_{jk} - A_{jk})^2. \quad (4.97)$$

Для ближайшей пары атомов Ce^{3+} , расположенных вдоль кристаллической оси ($\beta = 0$), расчет дает

$$A_{jk} = 25 \frac{u^2}{\delta_1}, \quad B_{jk} = 40 \frac{u^2}{\delta_1}.$$

Здесь δ_1 — интервал до ближайшего уровня, равный $4,6 \text{ см}^{-1}$. Отношение момента (4.97) к моменту (4.86), обязанному магнитным дипольным взаимодействиям, равно

$$\frac{(M_2)_{\text{КВ}}}{(M_2)_{\text{ДНП}}} = 540 \frac{\alpha^8}{e^4 (g_{\perp}^2 + 2g_{\parallel}^2)^2} \frac{(e\bar{r}^2)^8}{\beta^4 R^{14} \delta_1^2}. \quad (4.98)$$

Для этого отношения получается величина порядка 1, если принять [21] $\bar{r}^2 = 1,2 \text{ \AA}^2$, $r_{jk} = 7,11 \text{ \AA}$, $g_{\perp} = 2,25$, $g_{\parallel} = 1$. Еще большим это отношение должно быть для некрамерсовых ионов, у которых ненулевые матричные элементы $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{КВ}}$ должны получиться уже в первом приближении теории возмущений.

в) Слабые магнитные поля. Теория уширения Ван Флека построена в предположении, что магнитное поле $H_0 \rightarrow \infty$ благодаря чему возникающие из-за спин-спиновых взаимодействий квазинепрерывные энергетические полосы, принадлежащие соседним зеемановским уровням, не перекрываются друг другом. В не очень сильном поле H_0 развитая выше теория спин-спинового уширения перестает быть точной. Каплан [23] указал метод расчета поправок первого порядка относительно H_0 для моментов линий, уширение которых обусловлено дипольными взаимодействиями. Стандартные формулы для вычисления моментов сохраняют свое значение, но изменяется способ усечения матриц \hat{H}_d и \hat{S}_x . До конца выполнен расчет нулевого момента.

В слабых магнитных полях на форме основной резонансной линии сказывается существование спутников. В работах [24—26] рассмотрен этот вопрос и вычислены моменты спутников.

г) Запрещенные линии. В § 3.17 мы видели, что при наличии сверхтонких взаимодействий возможны запрещенные переходы с одновременным изменением проекции как электронного, так и ядерного спинов. В работе [27] вычислены 2-й и 4-й моменты запрещенной линии, уширение которой вызвано обменными силами. Вследствие того, что гамильтониан изотропных обменных сил не коммутирует с гамильтонианом сверхтонких взаимодействий, обменные силы вносят вклад во 2-й момент. Таким образом, обменное сужение отсутствует. Результаты расчета приводят к следующим формулам:

$$M_2 = 8J^2 h^{-2} S(S+1), \quad M_4 = \left[\frac{224}{5S(S+1)} + 298 \right] J^4 h^{-4} S^2 (S+1)^2. \quad (4.99)$$

Отношение $(M_4/M_2^2) > 4,7$ и, следовательно, форма линии близка лоренцевой.

§ 4.7. Сравнение теории спин-спинового уширения с экспериментом

Экспериментально спин-спиновое уширение линий ЭПР изучено мало по двум причинам: 1) большинство экспериментальных исследований относится к разбавленным парамагнитным кристаллам, в которых спин-спиновые взаимодействия играют малую роль; 2) получение неискаженных по форме линий ЭПР требует специальных уширений. К этому следует добавить, что моменты линий, в особенности высокого порядка, не могут быть получены из экспериментальных кривых с большой точностью, ибо крылья резонансных линий теряются в шумах. Для того чтобы оценить точность, с которой определяются моменты опытных кривых, вычислим моменты линий лоренцевой и гауссовой формы с обрезанными крыльями [28].

Пусть линии, заданные формулами (4.7) и (4.8), обрезаны на частоте $u = u_c$. На опыте чаще всего измеряются производные линий поглощения по частоте. Поэтому моменты обрезанных линий удобно задать в следующем виде:

$$M_0 = -2 \int_0^{u_c} u \bar{g}'(u) du, \quad (4.100)$$

$$M_{2n} = -\frac{2}{(2n+1)M_0} \int_0^{u_c} u^{2n+1} \bar{g}'(u) du.$$

Преобразуем (4.7) и (4.8) к форме, не зависящей от параметров Δ и σ . Пусть ω — это легко измеряемая на опыте частота u , при которой $\bar{g}'(u)$ приобретает максимальное значение. Обозначим $(u/\omega) = x$, $(u_c/\omega) = x_c$, $\bar{g}'(u)/\bar{g}'(\omega) = \Phi$; тогда легко получить

$$\Phi_{\text{лор}} = -\frac{16}{9} x \left(1 + \frac{1}{3} x^2\right)^{-2}, \quad \Phi_{\text{гаус}} = -x e^{-\frac{1}{2}(1-x^2)}. \quad (4.101)$$

При помощи этих функций элементарный расчет приводит к следующим значениям моментов обрезанных линий:

$$(M_0)_{\text{лор}} = \frac{2}{\pi} \left[K - \sqrt{3} x_c \left(1 + \frac{1}{3} x_c^2\right)^{-1} \right], \quad K = \text{arctg} \frac{x_c}{\sqrt{3}},$$

$$(M_0)_{\text{гаус}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\int_0^{x_c} e^{-\frac{1}{2} x^2} dx - x_c e^{-\frac{1}{2} x_c^2} \right], \quad (4.102)$$

$$(M_{2n})_{\text{лор}} = \frac{3\omega^{2n}}{\pi(2n+1)(M_0)_{\text{лор}}} [4(n-1) \text{tg}^3 K + 4(2-n^3) \text{tg} K + 6(2n^2-3)K + (5-4n) \sin 2K],$$

$$(M_{2n})_{\text{гаус}} = (2n-1) \omega^{2n} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} (M_0)_{\text{гаус}}} \left[\frac{1}{15} (n-1) x_c^5 + \frac{1}{3} x_c^3 \right] e^{-\frac{1}{2} x_c^2} \right\}.$$

Для примера укажем, что обрезание гауссовой кривой на частоте $x_c = 3$ приводит для характерного отношения M_4/M_2^2 к ошибке $\sim 10\%$.

Из опыта ширина линий определяется в эрстедах. Их соотношения $h\nu = g\beta H_0$ вытекает, что ширина в эрстедах $\Delta H = (h/g\beta) \Delta\nu$. Если резонансная частота является нелинейной функцией поля H_0 , то связь между ΔH и $\Delta\nu$ носит более сложный характер. В некоторых работах под шириной δH понимают расстояние в эрстедах между точками перегиба кривой $\chi''(H_0)$.

Такое определение удобно, когда результатом измерений является дифференциальная кривая $d\chi''/dH$. Для линий лоренцевой формы $\Delta H = 1,73\delta H$, для гауссовых линий $\Delta H = 1,26\delta H$.

Кроме измерений $\chi''(H_0)$, для оценки ширины резонансных линий применяются также измерения зависимости χ' и $d\chi'/dH$ от напряженности поля H_0 . В последнем случае различие между лоренцевой и гауссовой формами линий легко устанавливается с помощью определения отношения величин $d\chi'/dH$ в максимуме и в минимуме кривой $d\chi'/dH(H_0)$. Для лоренцевой формы это отношение равно 8 : 1, для гауссовой — равно 3,5 : 1.

Прежде всего остановимся на экспериментальной проверке теории Ван Флека. Нужно сказать, что сама идея обменного сужения [29] возникла из-за грубого несоответствия между полученными из эксперимента ширинами линий и соответствующими величинами, вычисленными в предположении чисто дипольных взаимодействий. Наиболее подходящими объектами для применения к ним ванфелековских расчетов, видимо, являются соединения марганца и меди. У ионов Mn^{2+} изотропный g -фактор (S -состояние) и малая тонкая структура. У ионов Cu^{2+} тонкой структуры нет, и поскольку $S = 1/2$, то анизотропия g -фактора не мешает обменному сужению.

Для солей меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Завойский [30] получил $\Delta H = 125$ э и 175 э соответственно. Хотя эти измерения выполнены на порошках, но использованная частота настолько низка ($\lambda = 200$ см), что анизотропия g -фактора не может сказаться на ширине линии. Вычисленные по Ван Флеку ширины, в предположении чисто дипольных взаимодействий, и гауссовой формы кривой поглощения, равны $\delta H = 750$ э и 450 э.

Некоторые типичные результаты измерений ширины и формы линий на порошках неразбавленных солей Mn^{2+} приведены в табл. 4.3 [31]. Помещенные в третьем столбце данные о ΔH вычислены при тех же допущениях, что и для солей Cu^{2+} . Экспериментальные данные об M_4/M_2^2 , помещенные в четвертом столбце, безусловно занижены, ибо обрезание экспериментальных кривых сильнее должно сказаться на 4-м моменте. Из рассмотрения данных табл. 4.3 вытекает, что:

1) в магнитно-концентрированных солях ширина линий гораздо меньше той, которую можно ожидать при учете только магнитных дипольных взаимодействий; форма линий лоренцева или близка к ней. Отсюда следует, что в таких солях имеют место значительные обменные взаимодействия; 2) в солях с меньшей концентрацией магнитных ионов (например, в туттоновых солях Mn^{2+}) форма линий близка к гауссовой, а ширина мало отклоняется от дипольной.

тонкой структуры, может служить соль CrCl_2 , поликристаллические образцы которой изучались неоднократно и в различных условиях. Вид линии поглощения изображен на рис. 1.2. Величина ΔH была определена в интервале частот от 10^{10} до 10^7 гц и оказалась постоянной и равной 140 ± 5 э [34]. По формуле (4.38) $\Delta H \sim 1000$ э. Отношение $\Delta H/\delta H$ соответствует лоренцевой форме.

Хорошим примером гауссовой формы может служить наблюдаемая Блини [35] линия $1/2 \leftrightarrow 3/2$ в спектре хромоцезиевых квасцов $\text{CrCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при ориентации оптической оси вдоль магнитного поля. Линия изображена на рис. 4.2, экспериментальные данные показаны точками, кривая проведена согласно гауссовому закону со средней квадратичной шириной $\sigma_h = 118$ э.

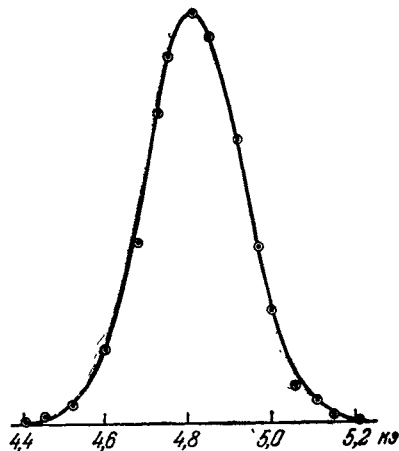


Рис. 4.2. Форма линии парамагнитного резонанса ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) хромоцезиевых квасцов [35].

В качестве примера применения теории спин-спинового уширения компонент тонкой структуры рассмотрим фторосиликат никеля. В этом случае 2-й момент может быть рассчитан по формуле (4.74), если принять $d = 6,21$ Å. Обменные силы играют основную роль в уширении и могут быть определены из опыта. Из измерений [36] было получено, что $|J| = 3,9 \cdot 10^{-18}$ эрг. Заметим, что когда поле H_0 направлено под углом 55° , тонкая структура исчезает, все линии спектра ЭПР сливаются в одну. Интересно, что при этом линия значительно сужена, на величине ее 2-го момента не сказываются обменные силы.

Теорию дипольного уширения для случая $S = 1/2$ и анизотропного g -фактора сравним с экспериментальными данными для этилсульфата неодима [37] ($g_{\parallel} = 3,535$, $g_{\perp} = 2,072$). Воспользовавшись формулой (4.88) и табл. 4.2, получаем: $M_2 = 6,33 \cdot 10^{17}$ сек $^{-2}$, $M_4/M_2^2 = 1,96$, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами: $M_2 = 6,8 \cdot 10^{17}$ сек $^{-2}$, $M_4/M_2^2 = 2$. Рассматривать ширину линии в данном случае не приходится, ибо резонансная кривая расщеплена на три пика вследствие взаимодействия каждого парамагнитного иона с его двумя ближайшими соседями, расположенными значительно ближе остальных (см. § 3.16).

§ 4.8. Низкие температуры

До сих пор обсуждение формы линий ЭПР велось нами в высокотемпературном приближении. Предполагалось, что все спиновые уровни заселены одинаково. Если температура настолько низка, что $h\nu \geq kT$, форма линии должна существенно измениться. При высоких температурах благодаря хаотическому распределению парамагнитных частиц по спиновым уровням, локальное магнитное поле, действующее на каждую частицу, меняется в широких пределах. Это и служит причиной дипольного уширения. Так как с одинаковой вероятностью могут появиться локальные поля противоположных направлений, средняя напряженность локального поля равна нулю. Картина совершенно меняется, когда $T \rightarrow 0$: все дипольные моменты выстраиваются, разброс локальных полей исчезает, одно и то же локальное поле действует на каждую парамагнитную частицу. В результате резонансный пик сместится, станет отличным от нуля 1-й момент линии поглощения, ширина линии уменьшится и в пределе $\Delta\nu \rightarrow 0$. Температурная зависимость моментов линий рассматривалась Прайсом и Стивенсом [9], Камбе и Усуи [38] и наиболее полно и детально Мак Милланом и Опеховским [39]. Обстоятельное экспериментальное исследование выполнено Сваром и Сайделом [36].)

Перейдем к обобщению теории моментов на случай низких температур. Обозначим через E_n собственные значения усеченного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W}$; кроме того, пусть $b = e^{-1/kT}$. В условиях теплового равновесия энергия, поглощенная в результате перехода $E_{n'} - E_n$ ($E_{n'} > E_n$), будет пропорциональна $(b^{E_n} - b^{E_{n'}}) |\langle n | \bar{S}_x | n' \rangle|^2$. Для l -го момента линии поглощения относительно $\nu = 0$ мы можем, очевидно, написать:

$$\langle \nu^l \rangle = \frac{\sum_n \sum_{n'}^+ (E_{n'} - E_n) (b^{E_n} - b^{E_{n'}}) |\langle n | \bar{S}_x | n' \rangle|^2}{h^l \sum_{n'} \sum_{n'}^+ (b^{E_n} - b^{E_{n'}}) |\langle n | \bar{S}_x | n' \rangle|^2}. \quad (4.103)$$

Здесь \sum^+ означает суммирование по состояниям n' , энергия которых $E_{n'} > E_n$; через \bar{S}_x обозначена слагающая усеченной матрицы момента вращения всей системы спинов на направление осциллирующего магнитного поля. Для дальнейшего удобно ввести матрицы \bar{S}_+ и \bar{S}_- , определяемые следующими условиями:

$$\langle n | \bar{S}_+ | n' \rangle = \begin{cases} 2 \langle n | \bar{S}_x | n' \rangle, & \text{если } E_n > E_{n'}, \\ 0, & \text{если наоборот.} \end{cases}$$

$$\langle n | \bar{S}_- | n' \rangle = \begin{cases} 2 \langle n | \bar{S}_x | n' \rangle, & \text{если } E_{n'} > E_n, \\ 0, & \text{если наоборот.} \end{cases}$$

Таким образом, $2\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle = \langle n | \hat{S}_+ | n' \rangle + \langle n | \hat{S}_- | n' \rangle$. Для случаев $l=1$ и $l=2$ формулу (4.103) мы можем переписать в следующей инвариантной форме через следы матриц:

$$\langle v \rangle = 2 \frac{\text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} [\hat{S}_x, [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x]])}{h \text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} [\hat{S}_-, \hat{S}_+])}, \quad (4.104)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} [[\hat{S}_-, \hat{\mathcal{H}}], [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_+]])}{h^2 \text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} [\hat{S}_-, \hat{S}_+])}. \quad (4.105)$$

Формуле (4.104) легко придать следующий вид:

$$\langle v \rangle = \frac{\text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} \hat{S}_x [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x])}{\frac{h}{4} \text{Sp}(b^{\hat{\mathcal{H}}c} [\hat{S}_-, \hat{S}_+])} = \frac{\mathcal{Y}}{3}. \quad (4.106)$$

Докажем эквивалентность этого выражения формуле (4.103) при $l=1$. Числитель (4.106) равен

$$\mathcal{Y} = \sum_{n, n'} \langle n | b^{\hat{\mathcal{H}}c} \hat{S}_x | n' \rangle \langle n' | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x] | n \rangle.$$

Далее

$$\begin{aligned} \langle n | b^{\hat{\mathcal{H}}c} \hat{S}_x | n' \rangle &= b^{E_n} \langle n | \hat{S}_x | n' \rangle, \\ \langle n' | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_x] | n \rangle &= (E_{n'} - E_n) \langle n' | \hat{S}_x | n \rangle. \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \mathcal{Y} &= \sum_{n, n'} (E_{n'} - E_n) b^{E_n} |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2 = \\ &= \sum_n \sum_{n'}^+ (E_{n'} - E_n) (b^{E_n} - b^{E_{n'}}) |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2. \end{aligned}$$

Знаменатель (4.106) равен

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{h}{4} \sum_{n, n'} \langle n | b^{\hat{\mathcal{H}}c} | n'' \rangle \langle n'' | [\hat{S}_-, \hat{S}_+] | n \rangle = \frac{h}{4} \sum_n b^{E_n} \langle n | [\hat{S}_-, \hat{S}_+] | n \rangle = \\ &= \frac{h}{4} \sum_{n, n'} b^{E_n} \{ \langle n | \hat{S}_- | n' \rangle \langle n' | \hat{S}_+ | n \rangle - \langle n | \hat{S}_+ | n' \rangle \langle n' | \hat{S}_- | n \rangle \} = \\ &= h \sum_n \sum_{n'}^+ b^{E_n} |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2 - h \sum_{n'} \sum_n^+ b^{E_n} |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2 = \\ &= h \sum_n \sum_{n'}^+ (b^{E_n} - b^{E_{n'}}) |\langle n | \hat{S}_x | n' \rangle|^2. \end{aligned}$$

Аналогичным образом может быть доказана эквивалентность (4.105) и (4.103) при $l=2$.

Для упрощения дальнейших расчетов пользуются тем, что если $E_\alpha - E_\beta \gg kT$, то обычно $E_\alpha - E_\alpha^0 < kT$. Благодаря этому можно записать

$$b^{E_\alpha} = b^{E_\alpha^0} \left(1 - \frac{E_\alpha - E_\alpha^0}{kT} + \dots \right).$$

Если в скобках сохраняют только 1-й член, то говорят о 1-м приближении по температуре, если удерживают два члена — о 2-м приближении. Дальнейшие расчеты сходны с рассмотренными в предыдущих параграфах, хотя и весьма громоздки. Мы ограничимся приведением окончательных результатов для случая аксиального кристаллического поля и спина $S = 1/2$ и 1 в предположении, что имеют место дипольные и изотропные обменные взаимодействия.

Для применений удобно ввести следующие моменты линии поглощения: первый момент относительно положения невозмущенного пика поглощения, равный

$$M_1 = \langle \nu \rangle - \nu_0, \quad (4.107)$$

и второй центральный момент, т. е. второй момент относительно частоты $\langle \nu \rangle$, равный

$$M_2 = \langle (\nu - (\nu_0 + M_1))^2 \rangle = \langle \nu^2 \rangle - (\nu_0 + M_1)^2. \quad (4.108)$$

Для системы одинаковых спинов с $S = 1/2$ и полем $H_0 \parallel z$ имеем

$$hM_1 = -(2N)^{-1} (2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2) \beta^2 \operatorname{th}(g_{\parallel} \beta H_0 / 2kT) \sum'_{j,k} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) / r_{jk}^3, \quad (4.109)$$

$$h^2 M_2 = (16N)^{-1} (2g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)^2 \beta^4 [1 - \operatorname{th}^2(g_{\parallel} \beta H_0 / 2kT)] \times \\ \times \sum'_{j,k} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2 / r_{jk}^6. \quad (4.110)$$

Если имеются парамагнитные частицы другого типа со спином $S = 1/2$ и аксиальным g -тензором, то вносимый ими в первый и второй моменты вклад равен

$$hM'_1 = -(2N)^{-1} \operatorname{th}(g'_{\parallel} \beta H_0 / 2kT) \times \\ \times \sum'_{j,k'} [J_{jk'} + g_{\parallel} g'_{\parallel} \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk'}) / r_{jk'}^3], \quad (4.111)$$

$$h^2 M'_2 = (4N)^{-1} [1 - \operatorname{th}^2(g'_{\parallel} \beta H_0 / 2kT)] \times \\ \times \sum'_{j,k'} [J_{jk'} + g_{\parallel} g'_{\parallel} \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk'}) / r_{jk'}^3]^2. \quad (4.112)$$

В системе одинаковых спинов обменные силы не влияют на величину первых моментов. Так как $\text{th}(\infty) = 1$, то сразу видно, что при $T \rightarrow 0$ $M_1 \neq 0$, а $M_2 = 0$. В случае $S = 1$ и $H_0 \parallel z$ энергия спиновых уровней отдельной частицы равна

$$e_1 = -g\beta H_0 + \frac{1}{3} D, \quad e_2 = -\frac{2}{3} D, \quad e_3 = g\beta H_0 + \frac{1}{3} D.$$

Для перехода $e_2 \rightarrow e_1$ первый момент равен

$$\begin{aligned} hM_1 = & \left\{ (b^{e_3} - b^{e_2}) \sum'_{l, k} \left[J_{lk} - \frac{g^2 \beta^2}{2r_{lk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{lk}) + \right. \right. \\ & \left. \left. + (b^{e_1} - b^{e_2}) \sum'_{l, k} \frac{3}{2} \frac{g^2 \beta^2}{r_{lk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{lk}) \right] \right\} (ZN)^{-1}, \quad (4.113) \end{aligned}$$

где $Z = \sum_{i=1}^3 b^{e_i}$.

Для перехода $e_3 \leftrightarrow e_2$ пригоден это же выражение, но нужно множитель $(b^{e_3} - b^{e_2})$ заменить на $(b^{e_2} - b^{e_3})$.

При низких температурах намагничение парамагнетика становится настолько большим, что парамагнитный резонанс приобретает многие черты ферромагнитного резонанса. Появляется зависимость эффекта ЭПР от формы образца. Сдвиг резонансного пика определяется суммой $\sum'_k (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) / r_{jk}^3$, которая сходится медленно и существенно зависит от формы поверхности кристалла. Суммирование по отдельным узлам решетки проводят внутри сферы малого радиуса a , вне сферы сумму заменяют интегралом. В зависимости от выбора начала отсчета j интеграл может принимать различные значения. Такой зависимости, однако, нет для эллипсоида, а для шара интеграл равен нулю. Если же парамагнитные частицы образуют кубическую решетку, то нуль дает также суммирование внутри сферы a .

Таким образом, если форма образца отличается от эллипсоидальной, локальное магнитное поле, действующее на парамагнитную частицу, зависит от положения этой частицы по отношению к поверхности кристалла. Эти изменения локального поля сильнее скажутся на втором моменте, чем на первом, и могут полностью замаскировать сужение резонансной линии с понижением температуры.

Решетка ионов Ni^{2+} в кристалле $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ мало отличается от кубической. Поэтому формула (4.113) значительно упрощается и принимает вид

$$hM_1 = -6J(b^{e_2} - b^{e_3})Z^{-1}. \quad (4.114)$$

Момент зависит только от обменных сил, для которых суммирование выполнено только по ближайшим соседям. При этих же допущениях для этого же кристалла 2-й момент равен

$$h^2 M_2 = 6J^2 \{ Z^{-1} (b^{e_2} + 2b^{e_3}) - Z^{-2} (b^{e_1} - b^{e_3})^2 \} + \\ + 0,626 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} \{ 1 + 4Z^{-1} (2b^{e_1} + b^{e_3}) - \\ - Z^{-2} (9b^{2e_1} - 6b^{e_1 e_2} + b^{2e_2} - 12b^{e_1 e_3} + 4b^{2e_3} + 4b^{e_2 e_3}) \}. \quad (4.115)$$

Наиболее детальное сравнение развитой теории с опытом выполнено на кристаллах этилсульфата неодима ($S = 1/2$), туттоновой соли меди ($S = 1/2$) и фторосиликате никеля ($S = 1$) [36].

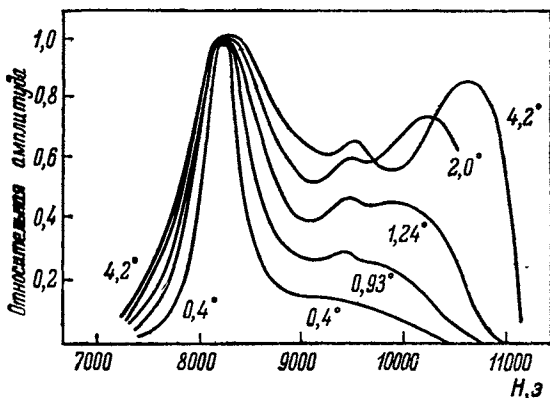


Рис. 4.3. Кривые резонансного поглощения в $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах.

Резонанс наблюдался на частоте 30 Гц, температура изменялась от 0,4 до 4,2 °К. На рис. 4.3 изображены кривые резонансного поглощения в $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах. Хорошо видно, как с понижением температуры сужается линия поглощения и смещается резонансный пик. Из измерений смещений резонансных линий для Ni^{2+} и Cu^{2+} определены не только величина, но и знак обменного параметра J .

Мы видели, что вклад дипольных взаимодействий в 1-й момент равен нулю, если решетка кубическая. Свар [40] поэтому вычислил 3-й момент, который оказался и для кубической решетки отличным от нуля. Тем самым показано, что резонансная линия с понижением температуры становится асимметричной независимо от существования сдвига.

Долгополов и Жоголев [41] обобщили теорию Ван Флека на случай низких температур, сохранив все остальные допущения, положенные в ее основу. Полученные результаты могут оказаться пригодными, когда g -тензор изотропен, а магнитное

поле H_0 настолько велико, что можно пренебречь кристаллическими расщеплениями спиновых уровней. Расчеты выполнены в первом приближении по температуре и для первых моментов дали следующее:

$$hM_1 = -\frac{1}{2} \{(2S+1) \operatorname{cth}(2S+1)x - \operatorname{cth} x\} N^{-1} \sum'_{l,k} F_{lk}, \quad (4.116)$$

$$h^2 \tilde{M}_2 = \frac{\operatorname{sh}[2(S+1)x] \operatorname{sh}(2Sx) - 4S(S+1) \operatorname{sh}^2 x}{4 \operatorname{sh}^2 x \operatorname{sh}^2(2S+1)x} N^{-1} \sum'_{l,k} F_{lk}^2. \quad (4.117)$$

При низких температурах ($x \gg 1$)

$$hM_1 = -(S - e^{-2x}) N^{-1} \sum'_{l,k} F_{lk}, \quad h^2 \tilde{M}_2 = e^{-2x} N^{-1} \sum'_{l,k} F_{lk}^2. \quad (4.118)$$

Здесь \tilde{M}_2 — 2-й момент относительно максимума симметричной резонансной линии, а $x = g\beta H_0/2kT$.

§ 4.9. Разбавленные парамагнетики

Подавляющее число экспериментальных исследований парамагнитного резонанса в ионных кристаллах относится к диамagnetикам, содержащим небольшие парамагнитные примеси. Расчеты спин-спинового уширения в таких магнитно-разбавленных кристаллах проводились методом моментов и статистическим методом.

а) Метод моментов. Допустим, что выполнены условия, лежащие в основе теории Ван Флека. Кроме того, ограничимся рассмотрением дипольных взаимодействий. Формула (4.37) для второго момента содержит суммирование по узлам кристаллической решетки, занятым парамагнитными частицами. Следуя [42], мы примем, что в случае магнитно-разбавленного кристалла можно по-прежнему проводить суммирование по всем узлам решетки, но сумму $\sum_k F_{jk}^2$ нужно умножить на концентрацию парамагнитных ионов c . Число c указывает, какая доля узлов решетки занята парамагнитными ионами после разбавления. Таким образом,

$$h^2 M_2 = c \sum_k F_{jk}^2 \left[\frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (4.119)$$

Формула (4.45) для 4-го момента теперь принимает вид

$$h^4 M_4 = \left\{ c^2 \left[3 \left(\sum_k F_{jk}^2 \right)^2 - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{l \neq k \neq l} F_{jk}^2 (F_{jl} - F_{kl})^2 \right] + c \left[\left(1,4 - \frac{0,3}{S(S+1)} \right) \sum_k F_{jk}^4 \right] \right\} \left[\frac{1}{3} S(S+1) \right]^2. \quad (4.120)$$

При малых c членом, пропорциональным c^2 , можно пренебречь, и тогда

$$\frac{M_4}{M_2^2} \approx \frac{1}{c} \frac{\sum_k F_{jk}^4}{\left(\sum_k F_{jk}^2\right)^2} \gg 1.$$

Таким образом, с уменьшением концентрации частиц линия приобретает лоренцеву форму. К этому заключению легко прийти из следующих простых рассуждений. Пусть a — среднее расстояние между двумя соседними парамагнитными частицами. Благодаря случайному характеру распределения парамагнитных частиц по узлам решетки расстояние между некоторыми соседними частицами $r > a$. Эти частицы сузят кривую поглощения. С другой стороны, у многих частиц $r < a$, благодаря чему крылья резонансной линии приподнимутся.

При помощи формулы (4.11) для обрезанной лоренцевой кривой мы можем найти ширину линии:

$$\Delta = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{M_2^{1/2}}{M_4^{1/2}} = \frac{\pi}{3} c \frac{\left(\sum_k F_{jk}^2\right)^{1/2}}{h \left(\sum_k F_{jk}^4\right)^{1/2}} \left[\frac{S(S+1)}{1,4 - \frac{0,3}{S(S+1)}} \right]^{1/2}. \quad (4.121)$$

Для порошка, если учесть, что $(1 - 3 \cos^2 \theta)^2 = \frac{4}{5}$ и $(1 - 3 \cos^2 \theta)^4 = \frac{48}{35}$, получаем

$$\Delta = 0,96c \frac{\left(\sum_k r_{jk}^{-6}\right)^{1/2}}{\left(\sum_k r_{jk}^{-12}\right)^{1/2}} \frac{g^2 \beta^2}{h} \left[\frac{S(S+1)}{1,4 - \frac{0,3}{S(S+1)}} \right]^{1/2}. \quad (4.122)$$

Для простой кубической решетки $\sum_k r_{jk}^{-6} = 8,5d^{-6}$, $\sum_k r_{jk}^{-12} = 6,3d^{-12}$ и, следовательно,

$$\Delta = 9,44 \frac{g^2 \beta^2}{hd^3} \left[\frac{S(S+1)}{1,4 - \frac{0,3}{S(S+1)}} \right]^{1/2}. \quad (4.123)$$

Случай анизотропного g -фактора и $S = 1/2$ рассмотрен в [43]. Если $c \ll 1$, то обусловленный спин-спиновым уширением момент степени $2n$ равен

$$M^{2n} = ch^{-2n} \sum_k (P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk} - 2P_{zz}^{jk})^{2n}. \quad (4.124)$$

Отсюда, если ограничиться рассмотрением дипольных взаимодействий и аксиального кристаллического поля, то для случая $H_0 \parallel z$ получается

$$\Delta = kc (g_{\perp}^2 + 2g_{\parallel}^2) \frac{\beta^2}{h d^3}, \quad (4.125)$$

где k — численный коэффициент, значения которого для трех типов решеток приведены в табл. 4.2. Важный случай спин-спинового уширения линий ЭПР при наличии тонкой структуры рассмотрен в работе [44]. В ней вычислен 4-й момент, что дает возможность определить ширину отдельных компонент спектра.

б) Статистический метод. Грант и Стрэнберг [45] обобщили статистический метод Андерсона и Вейса [7] на случай частиц с произвольным спином и придали этому методу вид, наиболее пригодный для конкретных применений.

Пусть спектр ЭПР парамагнитных частиц описывается при помощи спинового гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{сп}}(S)$, которому соответствуют собственные значения E_m и собственные функции ψ_m . Рассмотрим резонансную линию частоты ν_0 , обусловленную переходом $m_1 \rightarrow m_2$. Чтобы рассчитать спин-спиновое уширение этой линии, выделим сначала пару частиц со спинами S и S' , расстояние между которыми пусть равно r . Гамильтониан данной пары, если учесть спин-спиновые взаимодействия, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}(S) + \hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}}(S') + \hat{\mathcal{H}}_1, \\ \hat{\mathcal{H}}_1 &= \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} P_{\alpha\beta}(r) S_{\alpha} S'_{\beta}. \end{aligned} \quad (4.126)$$

Пусть расстояние $r = r_1$ разделяет пары на сильносвязанные ($r < r_1$) и слабосвязанные ($r > r_1$). Во многих случаях $r_1 = 0$. Хотя сильносвязанные пары и отдельные частицы имеют различные спектры ЭПР, некоторые линии этих спектров могут совпасть. Поэтому необходимо принять во внимание вклад, вносимый в линию поглощения сильносвязанными парами. Собственные значения и собственные функции гамильтониана (4.126) могут быть найдены методами, указанными в § 3.16. При этом удобно для дальнейших расчетов считать, что волновые функции пары представлены в виде линейных комбинаций произведений волновых функций отдельных частиц.

В более важном для нас случае слабо связанных пар влияние спин-спиновых взаимодействий будем учитывать методом возмущений. Волновые функции пары неодинаковых частиц равны

$$\psi_{mm'} = \psi_m(1) \psi_{m'}(2). \quad (4.127)$$

Если же частицы тождественны, то

$$\psi_{mm'} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_m(1)\psi_{m'}(2) \pm \psi_{m'}(1)\psi_m(2)], & m \neq m', \\ \psi_m(1)\psi_{m'}(2), & m = m'. \end{cases} \quad (4.128)$$

При помощи этих функций могут быть вычислены поправки к уровням энергии пары и, следовательно, новые частоты перехода $\nu_j = \nu_0 + u_j$, а также соответствующие им вероятности перехода g_j . В случае дипольных взаимодействий с помощью (4.18) легко заключить, что

$$u_j = q_j \frac{g^2 \beta^2}{h} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}, \quad (4.129)$$

где q_j — некоторые числа, соответствующие рассматриваемому переходу. Ясно, что одному переходу $m_1 \leftrightarrow m_2$ отдельной частицы соответствует несколько переходов пары.

Заметим, что впервые введенное Ван Флеком усечение гамильтониана с целью выделения одной из нескольких резонансных линий в нашем случае происходит автоматически. В частности, оператор $S_+ S'_-$ диагонален в представлении (4.128), в представлении же (4.127) он в первом приближении не влияет на уровни энергии.

Чтоб пояснить изложенное выше, обратимся к примеру иона Ni^{2+} ($S = 1$) в аксиальном кристаллическом поле и магнитном поле $H_0 \parallel z$ (см. § 3.5). Из (3.158) видно, что у сильносвязанных пар Ni^{2+} имеются переходы, частоты которых совпадают с частотами резонансных переходов $h^{-1}(D \pm g\beta H_0)$ отдельной частицы.

В случае слабо связанных пар исходные уровни энергии и волновые функции имеют вид:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2D + 2g\beta H_0, & \psi_1 &= \psi_1(1)\psi_1(2), \\ E_2 &= 0, & \psi_2 &= \psi_0(1)\psi_0(2), \\ E_3 &= 2D - 2g\beta H_0, & \psi_3 &= \psi_{-1}(1)\psi_{-1}(2), \end{aligned}$$

$$E_4 = E_5 = D + g\beta H_0, \quad \psi_{4,5} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_0(2) \pm \psi_0(1)\psi_1(2)],$$

$$E_6 = E_7 = 2D, \quad \psi_{6,7} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_{-1}(2) \pm \psi_{-1}(1)\psi_1(2)],$$

$$E_8 = E_9 = D - g\beta H_0, \quad \psi_{8,9} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(1)\psi_{-1}(2) \pm \psi_{-1}(1)\psi_0(2)].$$

Дипольные поправки к энергии

$$E'_n = \frac{g^2 \beta^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle n | \frac{1}{4} (S_+ S'_- + S_- S'_+) - S_z S'_z | n \rangle.$$

Элементарный расчет матричных элементов $\langle n | \dots | n \rangle$ показывает, что они равны $-1, 0, -1, 1/4, 1/4, 1, 1, 1/4, 1/4$ для $n = 1, 2, \dots, 9$ соответственно. Переходу $1 \leftrightarrow 0$ отдельной частицы соответствуют переходы пары: $1 \leftrightarrow 4(a)$, $4 \leftrightarrow 2(b)$, $6 \leftrightarrow 8(c)$, $7 \leftrightarrow 9(d)$. Легко вычисляются соответствующие этим переходам числа q_j и вероятности переходов $g_j = |\langle n_1 | S_x + S_y | n_2 \rangle|^2$. Они равны

$$q_a = -\frac{5}{4}, \quad q_b = \frac{1}{4}, \quad q_c = \frac{3}{4}, \quad q_d = \frac{5}{4}; \quad g_a = g_b = 1, \quad g_c = g_d = \frac{1}{2}.$$

От одной пары взаимодействующих частиц перейдем к рассмотрению взаимодействий некоторого парамагнитного иона со всеми остальными парамагнитными частицами. Вызванное этими взаимодействиями изменение частоты ν_0 будет функцией расстояний r_i от рассматриваемого атома до всех остальных атомов и их квантовых состояний q_i , т. е.

$$\nu - \nu_0 = u = u(r_1, r_2, \dots, r_n; q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (4.130)$$

Каждой точке $4n$ -мерного конфигурационного $\{r, q\}$ пространства соответствует определенный сдвиг частоты. Неверно полагать, что пребывание в различных точках конфигурационного пространства будет равновероятным, ибо, во-первых, вероятности магнитных дипольных переходов между различными парами спиновых уровней неодинаковы, во-вторых, не все узлы кристаллической решетки заняты парамагнитными атомами и, в-третьих, парамагнитные атомы нередко имеют склонность к образованию «кластеров», т. е. тесных групп, подобных обменным парам, тройкам и т. п. Поэтому вероятность пребывания в элементе объема $dr_i dq_i$ подпространства $\{r_i, q_i\}$ будем характеризовать весовой функцией

$$W_i = W(r_i, q_i). \quad (4.131)$$

Кроме того, введем вспомогательные величины:

$$U = \int_{r=0} W dr dq, \quad V = \int_{r=0} dr. \quad (4.132)$$

Верхний предел интеграла по r пока оставим неопределенным. Обозначим

$$\lim (U/V) = \lambda \quad (4.133)$$

и примем, что этот предел является конечной величиной. Интенсивность поглощения на частоте ν или, иначе говоря, функция

формы равна

$$g(\mathbf{v}) = \bar{g}(u) = \\ = \frac{1}{U^n} \int W_1 dr_1 dq_1 \dots W_n dr_n dq_n \delta[u - u(r_1, \dots, r_n, q_1, \dots, q_n)], \quad (4.134)$$

где δ — это дельта-функция. Подставляя вместо δ ее фурье-образ, получаем

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{U^n} \int W_1 dr_1 dq_1 \dots W_n dr_n dq_n \times \\ \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-it[u - u(r_1, \dots, r_n, q_1, \dots, q_n)]\} dt. \quad (4.135)$$

Сделаем важное допущение об аддитивности двухчастичных взаимодействий:

$$u(r_1, \dots, r_n, q_1, \dots, q_n) = \sum_i u(r_i, q_i). \quad (4.136)$$

Теперь интеграл (4.135) принимает вид

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itu} J^n dt, \quad (4.137)$$

где

$$J = \frac{1}{U} \int W \exp[it u(r, q)] dr dq.$$

При $n \rightarrow \infty$ $J = \frac{\infty}{\infty}$. Это выражение может быть вычислено следующим путем:

$$J = 1 - \frac{U'}{U}, \quad (4.138)$$

где

$$U' = \int W (1 - \exp[it u(r, q)]) dr dq. \quad (4.139)$$

Принимая во внимание, что $n = NV$ и $U = \lambda V$ при $n \rightarrow \infty$ получаем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} J^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{NU'}{\lambda n}\right)^n = e^{-NU'/\lambda}.$$

Подставляя в (4.137), имеем

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itu} e^{-NF} dt, \quad F = \frac{U'}{\lambda}. \quad (4.140)$$

Таким образом, для того чтобы вычислить функцию формы остается найти весовую функцию W . Во избежание громоздких выражений упростим задачу. Примем, что сильные взаимодействия отсутствуют и $r_1 = 0$. Будем считать вероятность того, что парамагнитный атом занимает какой-либо узел решетки, повсюду одинаковой. Более того, мы не станем обращать внимания на структуру кристалла и заменим решеточные суммы интегралами. Таким образом, мы примем, что весовая функция не зависит от r . В q -пространстве интересующей нас линии частоте ν_0 будет соответствовать небольшое число точек q_j с относительными весами g_j , так что весовая функция будет равна

$$W = \sum_j g_j \delta(q - q_j). \quad (4.141)$$

Подставляя в (4.132), получаем

$$U = \sum_j g_j \int_{r_0} dr, \quad (4.142)$$

где r_0 — наименьшее расстояние между парамагнитными частицами. Из этой формулы сразу видно, что

$$\lambda = \sum_j g_j. \quad (4.143)$$

Подставляя (4.141) в (4.139), получаем при помощи (4.140) следующее:

$$F = \left(\sum_j g_j F_j \right) / \sum_j g_j, \quad F_j = \int_{r_0}^{\infty} \{1 - \exp[it\nu(r, q)]\} dr. \quad (4.144)$$

Сложные и громоздкие вычисления показывают, что в случае дипольных взаимодействий, когда справедлива формула (4.129), интеграл (4.144) может быть представлен в виде следующего ряда Маклорена:

$$F_j = \frac{8\pi}{9x_0} \sum_{m=2}^{\infty} a_m \left(q_j \frac{g^2 \beta^2 x_0}{h} \right)^m (it)^m, \quad (4.145)$$

где $x_0 = 1/r_0^3$,

$$a_m = \frac{2^{m-1}}{m!} + \frac{1}{m!} \sum_{n=0}^m (-1)^{m-n} \binom{m}{n} \left(3^n - n \sum_{p=0}^n \frac{3^p}{p + \frac{1}{2}} \right).$$

Для больших t удобнее пользоваться разложением интеграла в ряд по убывающим степеням t . Мы приведем лишь первый член этого ряда:

$$F_j = \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} q_j g^2 \beta^2 h^{-1} |t| + \dots \quad (4.146)$$

Из (4.140) видно, что функция формы есть фурье-образ функции $\varphi(t) = e^{-Nt}$. Для малых t , согласно (4.145), $F \sim -t^2$. Так как фурье-образ гауссовой функции есть функция Гаусса, то из общих свойств преобразования Фурье следует, что крылья кривой $\bar{g}(u)$ будут иметь гауссову форму. При больших t , согласно (4.146), $F \sim -|t|$ и, следовательно, центр кривой $\bar{g}(u)$ будет по форме лоренцевым.

Относительно зависимости формы линии от концентрации N нетрудно заключить следующее. При больших N функция $\varphi(t)$ быстро спадает, большая часть ограниченной ею площади приходится на такие области, которые соответствуют гауссовой форме. Поэтому можно считать, что при больших концентрациях резонансная линия близка по форме к гауссовой; из аналогичных рассуждений вытекает, что при малых концентрациях линия в основном лоренцева.

Развитая теория позволяет легко вычислить любой момент линии поглощения. Для этого, согласно (4.6), достаточно взять производную нужного порядка от $\varphi(t)$. Очень удобно пользоваться представлением (4.145).

Грант и Стрэндберг использовали свою теорию для объяснения экспериментальных данных о форме линий ЭПР в рубине. Им удалось истолковать не только общие закономерности, но получить хорошее количественное согласие в деталях. Отметим, что тщательный анализ различных факторов, вызывающих уширение линий ЭПР в рубине [46] показывает, что заметную роль играет неравномерность распределения ионов Cr^{3+} по образцу.

§ 4.10. Одночастичные взаимодействия

Причинами уширения, обусловленного одночастичными взаимодействиями, могут быть неразрешенная тонкая и сверхтонкая структура спектра ЭПР, разброс параметров спинового гамильтониана из-за дефектов решетки и т. п.

До сих пор при рассмотрении энергетических расщеплений, создаваемых электрическим полем кристалла, предполагалось, что действие кристаллического поля намного сильнее дипольных и обменных взаимодействий. Если это не так, то появление резонансной линии станет возможным, если внешнее магнитное поле вызовет расщепления, намного большие кристаллических. При этом член гамильтониана, учитывающий влияние кристаллического поля, должен быть перенесен из основной части \mathcal{H}_0 в «возмущение» \hat{W} . Кристаллическое поле будет участвовать в уширении наряду с дипольными и обменными взаимодействиями. Этот случай методом моментов был рассмотрен Берзоном [47], который предположил, что действие кристаллического поля

может быть передано аксиально-симметричным гамильтонианом $ES_2^2 + FS_2^4$. Вычисления показали, что второй момент складывается из части, обусловленной магнитными дипольными взаимодействиями (4.37), и следующего выражения:

$$h^2 M_2 = \frac{1}{5} [4S(S+1) - 3] E^2 + \frac{1}{35} [48S^2(S+1)^2 - 76S(S+1) + 30] EF + \\ + \frac{1}{105} [80S^3(S+1)^3 - 268S^2(S+1)^2 + 336S(S+1) - 135] F^2. \quad (4.147)$$

Здесь, как и в случае, рассмотренном Ван Флеком, второй момент не зависит от изотропных обменных сил.

Согласно расчетам Ван Вирингена [48] сверхтонкие взаимодействия $A(\mathbf{SI})$ вносят во второй момент следующий вклад:

$$h^2 M_2 = \frac{1}{3} A^2 I(I+1). \quad (4.148)$$

В отличие от 2-го момента, вклады, вносимые в 4-й момент одностичными и двухчастичными взаимодействиями, не аддитивны. Если учесть только сверхтонкие и изотропные обменные взаимодействия, то 4-й момент равен

$$h^4 M_4 = I(I+1) \left\{ \frac{1}{5} \left[I(I+1) - \frac{1}{3} \right] A^4 + \frac{2}{9} S(S+1) A^2 \sum_k J_{I/k}^2 \right\}. \quad (4.149)$$

Обменные силы не входят в M_2 , но увеличивают M_4 . Из этого можно заключить, что обменные взаимодействия смещают поглощение от центра спектра к его краям. Это перераспределение интенсивности отдельных частей спектра может произойти двояким путем: 1) уменьшаются интервалы между сверхтонкими компонентами, возрастает поглощение на крыльях всего спектра; 2) интервалы между сверхтонкими компонентами не меняются, но каждая линия сужается в центре и расширяется на крыльях. Статистическим методом было показано, что осуществляется первая возможность.

Большую роль в уширении линий ЭПР в разбавленных парамагнитных кристаллах играют локальные напряжения, обусловленные дислокациями, точечными и другими дефектами, влияющими на спин-решеточную релаксацию и поэтому будут рассмотрены в следующей главе. Здесь остановимся на некоторых исследованиях, в которых показана возможность разделения вкладов, вносимых в уширение различными причинами. Сначала ограничимся ионами, у которых нижний уровень является кramerсовым дублетом; для простоты допустим, что кристалли-

ческое поле обладает аксиальной симметрией, так что $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$. Средний квадрат флуктуаций локального магнитного поля равен

$$\langle \delta H^2 \rangle = \langle \delta H^2 \rangle_1 + \langle \delta H^2 \rangle_2,$$

где первое и второе слагаемое относятся к вкладам, вносимым спин-спиновыми взаимодействиями и дефектами решетки соответственно. Величина $\langle \delta H^2 \rangle_1$ пропорциональна второму моменту, вычисления которого выполнены в предыдущих параграфах. Если считать, что флуктуации g_{\parallel} , g_{\perp} и θ независимы друг от друга, то из условия $H_0 = h\nu/g\beta$ вытекает [51]

$$\begin{aligned} \langle \delta H^2 \rangle_2 &= \left(\frac{\partial H_0}{\partial g_{\parallel}} \right)^2 \langle \delta g_{\parallel}^2 \rangle + \left(\frac{\partial H_0}{\partial g_{\perp}} \right)^2 \langle \delta g_{\perp}^2 \rangle + \left(\frac{\partial H_0}{\partial \theta} \right)^2 \langle \delta \theta^2 \rangle = \\ &= \left(\frac{h\nu}{g^3 \beta} \right)^2 (g_{\parallel}^2 \cos^4 \theta \langle \delta g_{\parallel}^2 \rangle + g_{\perp}^2 \sin^4 \theta \langle \delta g_{\perp}^2 \rangle + \\ &+ (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \langle \delta \theta^2 \rangle). \end{aligned} \quad (4.150)$$

Ширина ΔH связана с $\langle \delta H^2 \rangle$ соотношением $\Delta H = k \sqrt{\langle \delta H^2 \rangle}$, где множитель k зависит от формы линии; для гауссовой кривой $k = 2,35$. Измерения на различных частотах ν зависимости ширины от угла θ позволяют определить $\langle \delta H^2 \rangle_1$, $\langle \delta g_{\parallel}^2 \rangle$, $\langle \delta g_{\perp}^2 \rangle$ и $\langle \delta \theta^2 \rangle$ в отдельности. Примером такого рода исследования могут служить измерения ширины линии Nd^{3+} в CaMoO_4 [52]. Оказалось, что флуктуация $\langle \delta g_{\perp}^2 \rangle$ и другие существенно увеличиваются с ростом концентрации парамагнитных центров. Разброс магнитных осей изменяется от 1 до 4° при концентрациях 0,05—0,5%. В случае $S > 1/2$ или некрамерсовых дублетов к флуктуациям рассмотренных нами параметров добавляется разброс начальных расщеплений спиновых уровней.

Целый ряд работ посвящен рассмотрению влияния электрического поля на форму резонансных линий [88—91]. Форма линий изменяется при включении внешнего электрического поля. В некоторых случаях уширение резонансной линии в основном определяется флуктуациями локальных электрических полей.

§ 4.11. Форма линий в условиях насыщения

О насыщении парамагнитного резонанса говорят тогда, когда обнаруживается заметная зависимость величины эффекта и формы резонансной линии от мощности переменного поля. Характер насыщения может быть двояким соответственно двум возможным типам уширения линии поглощения [53]. Мы будем называть уширение однородным, если поглощенная энергия радиочастотного поля распределяется между всеми спинами так,

что термодинамическое равновесие не нарушается в процессе парамагнитного резонанса. Можно назвать следующие источники однородного уширения:

- 1) диполь-дипольное взаимодействие между тождественными магнитными частицами;
- 2) спин-решеточное взаимодействие;
- 3) взаимодействие спинов с полем излучения;
- 4) обменные взаимодействия;
- 5) движение парамагнитных центров в радиочастотном поле;
- 6) диффузия возбужденной спин-системы внутри парамагнетика.

С некоторыми из этих механизмов уширения мы уже знакомы, другие встречаются при изучении эффекта в металлах, полупроводниках и других парамагнетиках.

Если уширение возникает благодаря неоднородности локального магнитного поля, то радиочастотная энергия передается только тем спинам, для которых напряженности магнитных полей удовлетворяют резонансному условию. Если при этом процессы внутри спин-системы происходят медленнее, чем обмен энергией между спинами и колебаниями решетки, то спин-система не будет успевать приходиться в состояние термодинамического равновесия. Уширение данного типа мы будем называть неоднородным. В этом случае парамагнетик удобно представлять себе как совокупность спиновых пакетов, совершенно не взаимодействующих друг с другом. Каждому пакету свойственна некоторая линия поглощения, ширина которой определяется диполь-дипольными взаимодействиями. Реакция всего парамагнетика на внешние взаимодействия складывается из независимых реакций отдельных пакетов. Поэтому ясно, что такая система будет вести себя совсем не так, как парамагнетик с механизмом однородного уширения.

В качестве примера можно привести следующие источники неоднородного уширения:

- 1) сверхтонкое взаимодействие спинов парамагнитных центров с ядерными моментами окружающих диамагнитных частиц;
- 2) анизотропия расщеплений спиновых уровней;
- 3) дипольное взаимодействие между спинами с различными частотами ларморовой прецессии;
- 4) неоднородность приложенного статического магнитного поля.

Допустим, что в случае однородного уширения справедливо уравнение (1.13), стационарное решение которого имеет вид (1.14). Если число спиновых уровней больше двух, то, как будет показано в § 5.1, формула (1.14) для разности заселенностей n пары уровней, подвергшихся воздействию радиочастотного поля, сохраняет свое значение, если под τ или T_1 понимать

определенный временной параметр, характеризующий длительность спин-решеточной релаксации. Приравнивая энергию $(n - n_0)h\nu/T_1$, передаваемую колебаниями решетки, поглощаемой мощности радиочастотного поля $\pi\nu\chi''H_r^2$, легко получить при помощи (1.19) следующее:

$$\chi''(\nu) = \frac{\pi}{2} \chi_0 \nu_0 \frac{g(\nu - \nu_0)}{1 + \frac{1}{8} \gamma^2 H_r^2 T_1 g(\nu - \nu_0)}. \quad (4.151)$$

Функцию формы $g(\nu)$ (см. § 1.3) мы здесь представили как $g(\nu - \nu_0)$, ибо нас будет также интересовать ее зависимость от резонансной частоты ν_0 .

Если $S > 1/2$, то вместо величины χ_0 следует подставить $(4Ng^2\beta^2/kT) |\langle 1 | S_x | 2 \rangle|^2$, а вместо γ подставить $4\pi g\beta h^{-1} \langle 1 | S_x | 2 \rangle$.

Для того чтобы в условиях резонанса получить формулу Блоха, положим

$$g(0) = 2T_2; \quad (4.152)$$

тогда

$$\chi''(\nu) = \frac{\pi\chi_0\nu_0 T_2}{1 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_r^2 T_1 T_2}, \quad (4.153)$$

что совпадает с формулой (1.25) при $\nu = \nu_0$.

Дисперсия характеризуется следующим выражением:

$$\chi'(\nu) = \frac{\pi}{2} \chi_0 \nu_0 \frac{1}{1 + \frac{1}{8} \gamma^2 H_r^2 T_1 g(\nu - \nu_0)} \int_0^\infty \frac{2}{\pi} \frac{\nu' g(\nu' - \nu_0)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'. \quad (4.154)$$

Допустим теперь, что уширение неоднородно. Пусть распределение локальных полей задается функцией $h(\nu - \nu_0)$, нормированной так, что

$$\int_0^\infty h(\nu - \nu_0) d\nu = 1.$$

Аналогично (4.152) удобно ввести время

$$T_2^* = \frac{1}{2} h(0). \quad (4.155)$$

Для поглощения в неоднородном случае имеем

$$\chi''(\nu) = \frac{\pi}{2} \chi_0 \int_0^\infty \frac{\nu g(\nu - \nu')}{1 + \frac{1}{8} \gamma^2 H_r^2 T_1 g(\nu - \nu')} h(\nu - \nu') d\nu'. \quad (4.156)$$

Так как полная ширина велика по сравнению с шириной линии отдельного спинового пакета, то это выражение можно упростить и придать ему вид

$$\chi''(\nu) = \frac{\pi}{2} \chi_0 \nu h(\nu - \nu_0) \int_0^{\infty} \frac{g(\nu' - \nu_0)}{1 + \frac{1}{8} \nu^2 H_r^2 T_1 g(\nu' - \nu_0)} d\nu'. \quad (4.157)$$

Соответствующая формула для дисперсии имеет вид

$$\chi'(\nu) = \chi_0 \int_0^{\infty} \frac{\nu'^2 h(\nu' - \nu_0)}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'. \quad (4.158)$$

Мы видим, что форма линии поглощения в случае неоднородного уширения не меняется при насыщении, ибо интеграл в формуле (4.157) не зависит от ν . Характер зависимости максимального поглощения от мощности переменного магнитного поля определяется функцией формы $g(\nu - \nu_0)$. Поэтому экспериментальное изучение насыщения линий с однородным уширением позволяет определить функцию формы $g(\nu - \nu_0)$, хотя она и замаскирована в данном случае полным уширением.

Следует отметить, что в условиях насыщения соотношения Крамерса — Кронига (1.18) перестают быть справедливыми. Соотношения (1.18) являются непосредственным следствием того, что комплексная восприимчивость является аналитической функцией частоты в нижней половине комплексной плоскости. Ван Флек показал, что это условие вытекает из линейности системы. Так как линейность системы в условиях насыщения нарушается, то понятно, что соотношения Крамерса — Кронига должны быть пересмотрены.

Наряду с предельными случаями однородного и неоднородного насыщения возможен промежуточный случай. Если воздействие узкими радиочастотными импульсами приводит к появлению провала в линии ЭПР, когда она уширена неоднородно, или вызывает расползание всей линии, когда уширение однородно, то в промежуточном случае, как это было обнаружено в работе [54], может возникнуть «дискретное насыщение». Наблюдение ЭПР производилось на кристаллах CaF_2 и других фторидов с примесью U^{3+} , на F -центрах в LiF и на некоторых свободных радикалах. Уширение резонансных линий всех этих веществ в основном связано с неразрешенной сверхсверхтонкой структурой. При насыщении узким одиночным импульсом появляется несколько провалов, сверхсверхтонкая структура становится разрешенной. По утверждению авторов процесс дискретного насыщения является стимулированным и имеет место только во время действия радиочастотного импульса. Появление структуры объясняется наличием, кроме обычных, также и

запрещенных переходов с переориентацией ядерного спина в ближайшем окружении парамагнитного центра. Благодаря своей простоте этот метод, по-видимому, будет удобен для измерения параметров неразрешенной сверхсверхтонкой структуры.

Уравнение (1.13) было предложено и использовано для описания однородного насыщения в жидкостях Блумбергенем, Перселом и Паундом [55]. В твердых телах обнаруживались серьезные расхождения с выводами из (1.13), что не удивительно, ибо здесь нет ослабления спин-спиновых взаимодействий броуновским движением. Необходимость более полного учета спин-спиновых взаимодействий делает проблему создания строгой теории насыщения парамагнитного резонанса в твердых телах весьма сложной. Этому вопросу посвящены работы многих авторов [56—60]. Весьма плодотворной оказалась идея Редфилда о существовании спиновой температуры во вращающейся системе координат. Значительных результатов добился Провоторов [58], показавший, в частности, что в процессе насыщения температура «резервуара спин-спиновых взаимодействий» можно сильно отличаться от температуры зеemanовской системы и температуры решетки. Развитая теория нашла подтверждение в интересном эксперименте Ацаркина и Моршнева [61], показавших, что при нестрогом резонансном насыщении происходит инверсия заселенностей спиновых уровней, проявляющаяся в отрицательном поглощении.

§ 4.12. Кроссрелаксация

До сих пор, говоря о спин-спиновых взаимодействиях, мы обращали внимание на влияние, оказываемое ими на форму линий ЭПР. Но эти взаимодействия играют также важную роль в процессах установления теплового равновесия, что было учтено в § 1.4 путем введения времени поперечной релаксации T_2 . Однако два характеристических временных параметра T_1 и T_2 (или τ и τ') не всегда достаточны для описания процессов парамагнитной релаксации. Так, при очень низких температурах приходится учитывать время установления теплового равновесия между решеткой и гелиевым термостатом. В случае сильных обменных взаимодействий необходимо выделить «обменную систему» и ввести новые временные параметры, характеризующие быстроту установления равновесия этой системы с решеткой, с зеemanовской системой и др. Развивая исследования Кронига и Баукампа [62], Гортера [63], Абрагама и Проктора [64], Блумберген [65] показал, что широкий круг явлений может быть объяснен с единой точки зрения путем введения понятия перекрестной релаксации (кроссрелаксации).

В дальнейшем мы всегда будем считать, что $T_2 \ll T_1$. Время спин-спиновой релаксации T_2 имеет двоякое значение:

во-первых, величина $1/T_2$ имеет порядок ширины линии резонансного парамагнитного поглощения; во-вторых, величина T_2 есть время установления теплового равновесия внутри спин-системы.

Если зеемановские и внутрикристаллические штарковские расщепления спиновых уровней намного больше средней энергии взаимодействия спинов двух соседних магнитных частиц, второе толкование времени T_2 теряет смысл. В этом случае превращение зеемановской и штарковской энергии в энергию диполь-дипольного взаимодействия затруднено и, следовательно, нельзя говорить об единой спин-системе. Скорость установления теплового равновесия между системой индивидуальных спиновых уровней парамагнитных частиц, с одной стороны, и системой диполь-дипольных взаимодействий, с другой стороны, мы будем характеризовать при помощи «времени кроссрелаксации» T_{21} . Наибольший интерес представляет случай $T_{21} < T_1$, который и будет нами рассмотрен.

Сначала допустим, что парамагнетик содержит магнитные частицы одного сорта с эффективным спином $S' = 1/2$. Пусть зеемановское расщепление отдельного иона $h\nu = g\beta H_0$ настолько велико, что энергия взаимодействия между спинами различных частиц может рассматриваться как возмущение. Необходимо вычислить вероятность того, что квант энергии $h\nu_{12}$ в результате перестройки системы магнитных диполей превратится в энергию диполь-дипольного взаимодействия. Непосредственное применение теории возмущений невозможно из-за огромного числа степеней свободы системы спинов. Наиболее просто цель может быть достигнута при помощи смешанного метода, объединяющего теорию возмущений и метод моментов.

Последовательное применение теории возмущений требует знания собственных значений той части оператора диполь-дипольных взаимодействий, которая коммутирует с оператором зеемановской энергии. Чтобы не рассматривать огромное количество энергетических уровней, являющихся собственными значениями матриц A и B (4.17), коммутирующих с матрицей зеемановской энергии, мы введем функцию формы $g(\nu)$, имеющую симметричный максимум в точке ν_{12} . Переходы между энергетическими уровнями дипольной системы вызываются частью диполь-дипольных взаимодействий, которая представлена матрицами C и D , не коммутирующими с матрицей энергии Зеемана. Ниже мы увидим, что в нашем случае можно оставить без внимания члены E и F . В первом приближении теории зависящих от времени возмущений вероятность перехода зеемановской энергии $h\nu_{12}$ в дипольную энергию равна

$$\omega \equiv (2T_{21})^{-1} = \hbar^{-2} |c_{12}|^2 N_0^{-1} g(0). \quad (4.159)$$

Здесь через c_{12} обозначен недиагональный элемент матрицы C , связывающий состояния 1 и 2. Функция формы $g(\nu)$ может быть определена при помощи ее моментов. Второй момент этой функции относительно частоты ν_{21} может быть вычислен по следующей формуле:

$$M_2 = - \frac{\text{Sp} [(\hat{A} + \hat{B}), \hat{C}]}{h^2 \text{Sp} \hat{C}^2}. \quad (4.160)$$

Отличие от формулы (4.29) состоит в том, что вместо оператора $\sum \hat{S}_x$, связанного с действием приложенного извне вдоль оси x осциллирующего магнитного поля, мы здесь имеем матрицу C , элементы которой определяют интенсивность рассматриваемых нами здесь переходов. Момент (4.160) имеет, очевидно, тот же порядок, но не равен моменту (4.29), относящемуся к линии поглощения радиочастотного поля.

Если принять, что $g(\nu)$ имеет гауссову форму, то для вероятности кроссрелаксации получается

$$\omega = \frac{3}{4} \frac{g^4 \beta^4 S(S+1)}{h^2 \sqrt{2\pi M_2}} \sum_l r_{ll}^{-6} \sin^2 \theta_{ll} \cos^2 \theta_{ll} e^{-\frac{g^2 \beta^2 H_0^2}{2h^2 M_2}}. \quad (4.161)$$

При больших полях H_0 время T_2 растет очень быстро с увеличением интервала между зеемановскими уровнями иона. Поэтому процессами $\Delta M = \pm 2$, вызываемыми членами E и F , можно пренебречь.

Если $H_0 \rightarrow 0$, то $T_{21} \rightarrow T_2$ и, согласно Кронигу и Баукампу [62],

$$\omega = 2\pi \sqrt{M'_2} e^{-\frac{g^2 \beta^2 H_0^2}{2h^2 M'_2}}. \quad (4.162)$$

Здесь M'_2 — второй момент, при вычислении которого учтены также члены E и F .

Следует иметь в виду, что допущение о гауссовом характере кривой $g(\nu)$ может привести к серьезным ошибкам, в особенности в случае сильных обменных связей и случайного парамагнитного разбавления.

Теперь перейдем к рассмотрению веществ, содержащих либо два сорта парамагнитных центров, либо магнитные частицы одного сорта со спином $S > 1/2$. Установление равновесия между зеемановской и дипольной системами может значительно ускориться, если имеются две пары уровней с почти равными интервалами: $h\nu_\alpha \approx h\nu_\beta$. Тогда под влиянием дипольных взаимодействий будут совершаться следующие процессы: ион i поглощает энергию $h\nu_\alpha$, ион j теряет энергию $h\nu_{\beta\beta}$, энергия $h(\nu_\alpha - \nu$

переходит к дипольной системе. Вероятность процесса такого рода равна

$$w_{ij} = \hbar^{-2} |\langle E_i, E_j | \hat{\mathcal{H}}_{ij} | E_i + \hbar\nu_\alpha, E_j - \hbar\nu_\beta \rangle|^2 g_{\alpha\beta}(0), \quad (4.163)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_{ij}$ — оператор взаимодействия между ионами i и j ; $g_{\alpha\beta}(\nu_\alpha - \nu_\beta)$ — функция формы, имеющая максимум в точке $\nu_\alpha - \nu_\beta = 0$. Второй момент этой функции может быть определен по формуле, аналогичной (4.160).

Укажем некоторые важные случаи, когда встречаются две пары энергетических уровней с почти одинаковыми интервалами: 1) ион Ni^{2+} ($S = 1$) в аксиальном кристаллическом и слабом магнитном полях (рис. 4.4, а); 2) ион Ni^{2+} в промежуточных

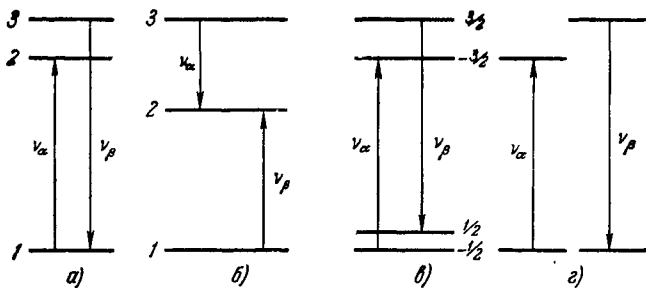


Рис. 4.4. Типичные примеры кроссрелаксационных переходов.

кристаллическом и магнитном полях (рис. 4.4, б); 3) ион Cr^{3+} ($S = 3/2$) в слабом магнитном поле, параллельном кристаллической оси (рис. 4.4, в); 4) два неэквивалентных иона Cu^{2+} ($S = 1/2$) (рис. 4.4, г).

Приближенно $g_{\alpha\beta}$ может быть вычислена, если известны функции формы g_α и g_β для линий парамагнитного резонансного поглощения ν_α и ν_β по следующей формуле:

$$g_{\alpha\beta} = \int \int g_\alpha(\nu') g_\beta(\nu'') \delta(\nu' - \nu'') d\nu' d\nu''; \quad (4.164)$$

если g_α и g_β имеют гауссову форму, то

$$w_{ij} = \frac{|\mathcal{H}_{ij}|^2}{\sqrt{2\pi} \hbar^2 V (\Delta\nu_\alpha)^2 + (\Delta\nu_\beta)^2} e^{-\frac{(\nu_\alpha - \nu_\beta)^2}{2[(\nu_\alpha)^2 + (\nu_\beta)^2]}}. \quad (4.165)$$

Копвиллем [66] выполнил детальные расчеты функции формы $g_{\alpha\beta}(\nu)$ методом моментов. Им получен несколько неожиданный результат, противоречащий утверждениям Блумбергена. Оказалось, что функция формы $g_{\alpha\beta}(\nu)$ практически остается неизменной при магнитном разбавлении, если энергия $\hbar(\nu_\alpha - \nu_\beta)$ меньше средней энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий $E_{\text{дип}}$, приходящейся на один парамагнитный ион в

магнитно-концентрированном кристалле. Если же $h(v_\alpha - v_\beta) > E_{\text{дип}}$, то увеличение энергии $h(v_\alpha - v_\beta)$ приводит к быстрому уменьшению $g_{\alpha\beta}(0)$.

В расчетах Копвиллема учтены только двойные решеточные суммы, и поэтому результаты применимы только к кристаллам с малой концентрацией парамагнитных центров. Были проведены более полные вычисления, пригодные и для больших концентраций [67]. К аналогичным результатам относительно концентрационной зависимости T_{21} пришли Киль [68] и Хироно [69], выполнившие расчеты моментов для кроссрелаксации с участием как двух, так и трех частиц. В работе [70] рассмотрена кроссрелаксация, обязанная обменным взаимодействиям, и показано, что в рубине роль этих взаимодействий существенна.

В предыдущих параграфах мы считали, что изменение заселенностей спиновых уровней может происходить под влиянием приложенного извне осциллирующего магнитного поля и благодаря спин-решеточным взаимодействиям. Вероятности соответствующих переходов нами обозначены через P_{ij} и A_{ij} . Теперь мы видим, что изменение заселенностей спиновых уровней возможно также благодаря кроссрелаксации. Так, например, для случая, изображенного на рис. 4.4а, имеем

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial t}\right)_{\text{кроссрел}} = -\left(\frac{\partial N_3}{\partial t}\right)_{\text{кроссрел}} = \omega [N_3 - N_2 - (N_3 - N_2)_{\text{ад}}] + N_0^{-1} \sum \omega_{ij} [(N_3 N_1 - N_2 N_1) - (N_3 N_1 - N_2 N_1)_{\text{ад}}]. \quad (4.166)$$

Здесь $(N_k)_{\text{ад}}$ — заселенность уровня k в условиях равновесия спин-системы в предположении, что она изолирована от решетки. Если T — температура решетки, а $T_{\text{ад}}$ — спин-системы в адиабатических условиях, то мы имеем следующую систему дифференциальных уравнений, определяющих заселенности уровней частиц со спином $S = 1$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &= P_{32}(N_2 - N_3) + A_{13} \left(N_1 - N_3 - \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{31}}{kT} \right) + \\ &+ A_{23} \left(N_2 - N_3 - \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{32}}{kT} \right) + \\ &+ \left(\omega + \frac{1}{3} \sum \omega_{ij} \left[N_2 - N_3 - \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{32}}{kT_{\text{ад}}} \right] \right), \\ N_1 + N_2 + N_3 &= N_0, \\ \frac{dN_2}{dt} &= P_{32}(N_3 - N_2) + A_{23} \left(N_3 - N_2 + \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{32}}{kT} \right) + \\ &+ A_{12} \left(N_1 - N_2 - \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{21}}{kT} \right) - \\ &- \left(\omega + \frac{1}{3} \sum_i \omega_{ij} \left[N_2 - N_3 - \frac{1}{3} N_0 \frac{h\nu_{32}}{kT_{\text{ад}}} \right] \right). \end{aligned} \right\} \quad (4.167)$$

Мы здесь предположили, что радиочастотный сигнал подается на частоте ν_{32} .

Провоторов [71] и Генкин [72] дали квантово-механическое обоснование кинетических уравнений типа (4.167) и выяснили пределы их применимости. Решения их рассмотрены в работах [73, 74].

Решение уравнений типа (4.167) позволяет судить о поведении парамагнетика в заданных внешних условиях и о роли кроссрелаксации. Не имея возможности подробно рассмотреть явления, объясняемые кроссрелаксацией, коротко остановимся на некоторых из них.

а) Промежуточная релаксация при измерениях в параллельных полях. Измерения парамагнитного поглощения в параллельных полях в разбавленных парамагнитных солях показали [75], что, помимо обычных релаксационных максимумов, положение которых определяется величинами τ и τ' , в ряде случаев наблюдаются промежуточные, не зависящие от температуры пики поглощения. Количественное сравнение показывает, что экспериментально установленная область дисперсии и поглощения соответствует частоте $\nu \approx \frac{1}{2\pi} T_{21}$.

б) Тепловой контакт двух различных спин-систем. Если парамагнитная соль содержит два сорта парамагнитных частиц, то теория кроссрелаксации позволяет оценить количество энергии, переходящее от одной системы спинов к другой, если между этими системами нарушено тепловое равновесие.

в) «Перекрестное» насыщение. В опытах Джордмена и др. [78], поставленных при гелиевых температурах, показано, что насыщение одной из сверхтонких компонент ионов меди приводит к быстрому насыщению всех других компонент, не подверженных действию радиочастотного поля. Авторы этого эксперимента пытались объяснить его расширением энергетических уровней «эффективных» осцилляторов решетки вследствие слабой связи их с осцилляторами других частот и гелиевым термостатом (см. § 5.11). Действительной же причиной перекрестного насыщения, видимо, является кроссрелаксация. При этом главную роль играют процессы с одновременным участием четырех ионов. Пусть частоты трех резонансных линий $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$ таковы, что $(\nu_\beta - \nu_\alpha) \approx (\nu_\gamma - \nu_\beta)$; при этом $h\nu_{\alpha, \beta, \gamma} = E_{\alpha, \beta, \gamma}^{(2)} - E_{\alpha, \beta, \gamma}^{(1)}$. Возьмем четыре иона, из которых два находятся на энергетическом уровне $E_\beta^{(2)}$ и по одному на уровнях $E_\alpha^{(1)}$ и $E_\gamma^{(1)}$. В результате диполь-дипольного взаимодействия между этими ионами возможна одновременная переориентация их спинов. Таким путем энергия радиочастотного поля, подаваемая на частоте ν_β , будет передаваться и насыщать парамагнитный резо-

нанс на частотах ν_α и ν_γ . Численная оценка величины T_{21} находится в хорошем согласии с данными эксперимента. Блумберген и др. [79] были поставлены специальные опыты, на основании которых было сделано важное заключение: при температурах больше 1°K в разбавленных парамагнитных солях процессы, связанные с нагреванием системы «эффeктивных осцилляторов», не играют никакой роли.

г) **Неоднородное уширение и однородное насыщение.** В достаточно разбавленных парамагнитных солях большая часть ширины резонансных линий обусловлена начальными магнитными полями ядерных спинов диамагнитных атомов и разбросом параметров кристаллического поля. Такого рода неоднородное уширение мы будем называть микроскопическим, в отличие от макроскопического, создаваемого неоднородностью внешнего магнитного поля и поликристаллическостью образцов.

Пусть полная ширина линий определяется величиной $1/T_2^*$, а однородная часть уширения $1/T_2$. Вследствие кроссрелаксации энергия радиочастотного поля, поглощаемая полями, резонансные частоты которых распределены внутри области $\nu_0 \pm 1/T_2$, будет передаваться полям с резонансными частотами вне этой области. Если при этом соответствующее время кроссрелаксации $T_{21} > T_1$, то насыщение всей резонансной линии будет происходить так, как будто уширение является однородным; в выражение для фактора насыщения вместо T_2 войдет T_2^* . Кроссрелаксация внутри резонансной линии может быть обусловлена либо процессами типа Кронига — Баукампа, либо множественными процессами, подобными рассмотренным в п. в). В случае процессов Кронига — Баукампа легко получается

$$T_{21} = T_2^4 / (T_2^*)^3. \quad (4.168)$$

Таким образом, в большинстве практически осуществляемых условий, даже в случае неоднородного уширения, насыщение является однородным. Одним из экспериментов, непосредственно подтверждающих изложенные здесь соображения, являются опыты по насыщению парамагнитного резонанса во фторосиликате никеля радиочастотными импульсами.

Першан [76] провел экспериментальное и теоретическое исследование процессов кроссрелаксации между ядрами Li^7 и F^{19} в LiF . Им установлена сильная зависимость ω_{ij} от величины и ориентации статического магнитного поля. Полученные результаты хорошо согласуются с формулой (4.165). Мехтиев [77] рассмотрел процессы кроссрелаксации между парамагнитными ионами различного типа. Конкретные расчеты выполнены для ионов Cr^{3+} и Ti^{3+} в Al_2O_3 .

д) **Гармоническая кроссрелаксация.** Если система спиновых уровней E_1, E_2, E_3, \dots такова, что $E_i - E_k = n(E_i - E_j)$, где

n — целое число, то вероятность обмена энергией между парамагнитными частицами относительно велика. Установление термического равновесия при помощи такого рода процессов энергетического обмена в случае $n > 1$ принято называть гармонической кроссрелаксацией. Энергетический обмен происходит, очевидно, между $n + 1$ частицами. Поэтому вероятности релаксационных переходов быстро убывают с ростом n . Теоретическому и экспериментальному изучению гармонической кроссрелаксации посвящен ряд работ [81, 82]. В случае $2(E_d - E_a) = E_b - E_c \equiv h\nu$ ($n = 2$) расчеты Копвиллема привели к следующей формуле:

$$\frac{1}{T_{21}^2} \approx \left(\frac{\pi c^2}{h^2 \nu} \right)^2 \left\{ \langle a, a | S_x^i S_x^j | d, d \rangle^2 \langle b | S_x^k | c \rangle^2 (\langle a | S_z^k | a \rangle^2 + \langle d | S_z^k | d \rangle^2) \times \right. \\ \left. \times \sum_{\substack{j, k \\ i \neq j \neq k}} [(P_{xx}^{ij} \pm P_{yy}^{ij})^2 + (P_{xy}^{ij} \mp P_{yx}^{ij})^2] (P_{zx}^{ik^2} + P_{zy}^{ik^2}) \right\}. \quad (4.169)$$

Здесь предположено, что частицы i, j совершают переходы $a \rightarrow d$, а частица k — переход $c \rightarrow b$. Если принять во внимание только дипольные взаимодействия и допустить, что имеется аксиальная симметрия кристаллического поля и $H_0 \parallel z$, то вычисления дают для суммы в (4.169) следующее:

$$\sum = k \frac{g_{\perp}^6 g_{\parallel}^2 \beta^8}{a^{12}}, \quad (4.170)$$

где численный множитель k равен для решетки этилсульфатов 8510, а для корунда — примерно 4050.

В обстоятельном исследовании Гранта [83] статистический метод, использовавшийся ранее для расчетов формы линии, применен к рассмотрению кроссрелаксации. С точки зрения развитой теории проанализированы результаты, полученные методом моментов.

Целым рядом авторов [84—86] выполнены экспериментальные исследования различных сторон явления кроссрелаксации.

ГЛАВА V

СПИН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 5.1. Время спин-решеточной релаксации и вероятности переходов

До сих пор, изучая спектры ЭПР и форму резонансных линий, мы не обращали внимание на колебания решетки. Допустимость такого рассмотрения основывается на том, что массы атомов намного больше массы электрона, и поэтому можно пользоваться адиабатическим приближением: рассчитывать движение электронов при неподвижных ядрах. Однако в ряде явлений колебания решетки могут играть существенную роль. Взаимодействия между спинами парамагнитных частиц и колебаниями решетки или, как принято говорить, системой фононов, определяют релаксационные процессы, приводящие к установлению теплового равновесия. Это равновесие, как мы знаем, постоянно нарушается в условиях ЭПР.

Если спин-спиновые взаимодействия слабее спин-фононных взаимодействий, то последними определяется форма резонансных линий. Иногда они оказывают заметное влияние на вид спектра ЭПР. Подобно колебаниям решетки внешние силы, приложенные к кристаллу, или внутренние напряжения, вызванные дефектами решетки, могут служить причинами деформаций, изменяющих положение и форму резонансных линий. Со спин-фононными взаимодействиями непосредственно связаны процессы поглощения и дисперсии звуковых волн в парамагнитных кристаллах. Если спин-фононные взаимодействия слабы и не в состоянии быстро восстанавливать тепловое равновесие, то возникает новое явление, называемое «эффектом узкой фононной горловины». Перед тем, как заняться подробным изучением всех этих явлений, остановимся на некоторых общих вопросах.

Рассмотрим два каких-либо спиновых уровня l и k с энергиями E_l и E_k . Пусть на этих уровнях в равновесном состоянии

находится в единице объема N_l^0 и N_k^0 частиц. Если справедлива Больцмановская статистика, то

$$(N_k^0/N_l^0) = \exp[-(E_k - E_l)/kT]. \quad (5.1)$$

Под влиянием колебаний решетки постоянно происходят переходы между спиновыми уровнями. Обозначим вероятность такого перехода с уровня l на уровень k за 1 сек через A_{lk} . В условиях теплового равновесия, очевидно,

$$N_k^0 A_{kl} = N_l^0 A_{lk}. \quad (5.2)$$

Отсюда, принимая во внимание (5.1), имеем

$$A_{lk} = A_{kl} \exp[-(E_k - E_l)/kT]. \quad (5.3)$$

Если $E_k > E_l$, то $A_{kl} > A_{lk}$. Вероятности релаксационных переходов с верхних уровней на нижние больше вероятностей обратных переходов. Благодаря этому возможно установление стационарного режима в явлении парамагнитного резонанса: переменное магнитное поле преимущественно перебрасывает парамагнитные частицы с нижних спиновых уровней на верхние, колебания решетки вынуждают переходы главным образом в обратном направлении. В результате идет стационарный процесс преобразования энергии переменного магнитного поля в тепло.

Процессы установления теплового равновесия обычно характеризуются некоторыми временными параметрами, называемыми временами релаксации. Прежде всего необходимо установить связь между временем парамагнитной спин-решеточной релаксации и вероятностями переходов A_{lk} . Нужно сказать, однако, что в зависимости от способа измерения времени релаксации τ , ему придают различный смысл. Поэтому остановимся на четырех наиболее важных методах измерения времени τ .

а) Релаксационное поглощение в параллельных полях. Этот метод с ЭПР непосредственной связи не имеет. В 1936 г. Гортнером [1] были начаты широкие исследования релаксационных потерь в парамагнетиках. Такого рода измерения проводятся при параллельном расположении постоянного и переменного магнитных полей. Количественно это нерезонансное парамагнитное поглощение хорошо описывается формулой Казимира и Дю Пре [2], аналогичной формуле Дебая для диэлектрических потерь и содержащей временной параметр τ , который следующим образом связан с вероятностями перехода:

$$\frac{1}{\tau} = \eta \frac{\sum_{k>l} A_{kl} (E_k - E_l)^2}{\sum_{k>l} (E_k - E_l)^2}. \quad (5.4)$$

Здесь η — число спиновых уровней.

В частном случае частиц с эффективным спином $S = 1/2$:

$$\frac{1}{\tau} = A_{12} + A_{21}. \quad (5.5)$$

б) Релаксационное уширение линии ЭПР. Переходы под влиянием колебаний решетки, укорачивая время жизни парамагнитных частиц на спиновых уровнях, служат причиной уширений этих уровней и, следовательно, линий ЭПР. Вносит ли спин-решеточная релаксация существенный вклад в ширину линии ЭПР, экспериментально может быть легко выяснено по зависимости ширины от температуры. Если линия ЭПР связана с парой спиновых уровней E_h и E_l , то ширина этой линии, обусловленная спин-решеточной релаксацией, может быть оценена по формуле

$$2\pi \Delta\nu = \sum_{m(\neq l)} A_{lm} + \sum_{n(\neq k)} A_{kn}. \quad (5.6)$$

В частном случае $S = 1/2$:

$$2\pi \Delta\nu = A_{12} + A_{21} = 1/\tau. \quad (5.7)$$

Таким образом, по ширине резонансной линии можно иногда судить о времени спин-решеточной релаксации.

в) Стационарное насыщение линий ЭПР. Интенсивность линий ЭПР зависит от результата соревнования между переменным магнитным полем, стремящимся выровнять заселенности спиновых уровней, и колебаниями решетки, восстанавливающими состояние теплового равновесия. Если увеличить мощность переменного магнитного поля, то разность заселенностей уровней E_h и E_l уменьшится и интенсивность резонансной линии понизится. По насыщению эффекта ЭПР можно, очевидно, судить о величине спин-решеточного взаимодействия.

Пусть N_k — заселенность k -го спинового уровня, p_{lk} — вероятность перехода с уровня l на уровень k за 1 сек под действием переменного поля ($p_{lk} = p_{kl}$; $p_{lk} = 0$, если нет поля частоты ω_{lh}). Населенности N_k могут быть определены из следующей системы уравнений:

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_{l(\neq k)} \{N_l(A_{lk} + p_{lk}) - N_k(A_{kl} + p_{kl})\}, \quad \sum N_k = N. \quad (5.8)$$

Если $S = 1/2$ и мы имеем спиновый дублет, то

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_2 A_{21} - N_1 A_{12} + p_{12}(N_2 - N_1), \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_1 A_{12} - N_2 A_{21} + p_{12}(N_1 - N_2). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Обозначим $N_1 - N_2 = N_{12}$, $N_1^0 - N_2^0 = N_{12}^0$, тогда вместо (5.9) при помощи (5.2) получаем

$$\frac{dN_{12}}{dt} = N_{12}^0 (A_{12} + A_{21}) - N_{12} (A_{12} + A_{21} + 2\rho_{12}). \quad (5.9a)$$

Если установился стационарный режим, то $\frac{dN_{12}}{dt} = 0$, и поэтому фактор насыщения равен

$$q_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12}^0} = \left(1 + \frac{\rho_{12}}{\frac{1}{2}(A_{12} + A_{21})}\right)^{-1} \equiv (1 + 2\tau\rho_{12})^{-1}.$$

Мы видим, что $q_{12} = 1/2$, когда $\rho_{12} = \frac{1}{2}(A_{12} + A_{21})$. Измерение q_{12} позволяет, таким образом, определить τ , если известно ρ_{12} .

Если число спиновых уровней больше двух, а через 1,2 обозначены уровни, с которыми связано переменное поле, то, решая систему уравнений (5.8) при условии $\frac{dN_k}{dt} = 0$, получаем [3]

$$q_{12} = (1 + 2\tau_{12}\rho_{12})^{-1}, \quad (5.10)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{2D}{C_{21}}. \quad (5.10a)$$

Здесь C_{21} — алгебраическое дополнение к элементу 1-й строки и 2-го столбца следующего определителя:

$$D = \begin{vmatrix} A_{21} - \sum_k' A_{1k} & A_{21} & \dots & A_{n1} & \dots & A_{\eta 1} \\ 2 & 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1m} + A_{2m} & A_{2m} & \dots & - \sum_k' A_{mk} & \dots & A_{\eta m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1\eta} + A_{2\eta} & A_{2\eta} & \dots & \dots & \dots & - \sum_k' A_{\eta k} \end{vmatrix}. \quad (5.106)$$

Каждой паре уровней соответствует свое время релаксации τ_{12} . Практически этот метод определения τ_{12} неудобен тем, что он требует знания мощности переменного магнитного поля, а ее измерение трудно выполнить с большой точностью. Следует также помнить, что время τ_{12} , измеряемое путем насыщения перехода $1 \leftrightarrow 2$, в многоуровневых системах является сложной функцией A_{lk} , в частности оно может быть очень коротким даже тогда, когда $A_{12} = A_{21} = 0$.

г) **Импульсное насыщение линии ЭПР.** Способ измерения заключается в том, что снимается график зависимости интенсивности линии ЭПР от времени после того, как эффект был

полностью подавлен мощным, но коротким импульсом резонансной частоты. Если $S = 1/2$, то из уравнения (5.9а), положив в нем $p_{12} = 0$ и считая, что $N_{12} = 0$ при $t = 0$, получаем

$$N_{12} = N_{12}^0 (1 - e^{-t/\tau}). \quad (5.11)$$

Если число спиновых уровней $\eta > 2$, то решение системы уравнений (5.8) при $p_{kl} = 0$ дает сумму $(\eta - 1)$ экспонент, процесс восстановления равновесия будет характеризоваться $(\eta - 1)$ временными параметрами.

Введем $q_k = N_k/N_k^0$; тогда из (5.8) при $p_{kl} = 0$ следует [20]:

$$\frac{d(q_n - q_k)}{dt} = -\frac{1}{\tau} (q_n - q_k) + \sum_m'' (A_{nm} - A_{km}) \left(q_m - \frac{q_n + q_k}{2} \right), \quad (5.12)$$

где $\frac{1}{\tau} = A_{nk} + A_{kn} + \frac{1}{2} \sum_m'' (A_{nm} + A_{km})$, а суммирование про-

водится по всем состояниям, кроме n и k . Если по каким-либо причинам в правой части (5.12) можно отбросить второе слагаемое, то восстановление равновесия будет характеризоваться одним временем релаксации τ .

Мы видим, что если $\eta = 2$, то все четыре метода измерения дают одно и то же время релаксации. В случае $\eta > 2$ разными методами определяются различные временные константы, по-разному связанные с вероятностями A_{lk} .

Очень часто картина восстановления термического равновесия осложняется из-за кроссрелаксации, однако большое различие во временах перекрестной и спин-решеточной релаксации позволяет обычно легко разделить эти два явления.

§ 5.2. Метод расчета A_{lk}

Строгая теория спин-решеточной релаксации предполагает рассмотрение взаимодействия с колебаниями решетки системы связанных друг с другом спинов. Однако проведение такого рода расчетов наталкивается на огромные трудности. Поэтому обычно рассматривают отдельный атом (ион) во взаимодействии с системой фононов. Данный подход может быть оправдан, если зеемановские расщепления намного больше энергии спин-спиновых взаимодействий, ибо в таких условиях переход между зеемановскими уровнями невозможен без участия колебаний решетки.

Парамагнитный атом и колебания решетки сначала рассматриваются как две независимые квантовые системы, связь между которыми возникает, если принять во внимание, что под влиянием колебаний решетки изменяются электрические и магнит-

ные силы, действующие на парамагнитный атом. Это спин-фононное взаимодействие считается возмущением, служащим причиной переходов между спиновыми уровнями парамагнитного атома. Вероятности переходов A_{lk} рассчитываются при помощи метода возмущений, развитого в теории излучения [4].

Теория тепловой парамагнитной релаксации в жидкостях основывается на использовании метода случайных функций; при этом броуновское движение описывается классически. Этой полуклассической теории было дано квантовомеханическое обобщение [5]. Александров [6] развил данную теорию в применении к твердым телам. Преимуществом метода Александра является единообразный подход к жидким и твердым телам.

Мы будем применять метод возмущений, лежащий в основе подавляющего числа исследований спин-решеточной релаксации. В первой теории спин-решеточной релаксации, построенной Валлером [7] в 1932 г., предполагалось, что спин-фононная связь возникает благодаря тому, что колебания решетки изменяют магнитные дипольные взаимодействия между парамагнитными атомами. Вскоре после появления экспериментальных исследований Гортера [1] стало ясно, что релаксационный механизм Валлера мало эффективен. Гейтлер и Теллер [8], а также Фирц [9], не производя детальных расчетов, показали, что более действенной должна быть модуляция колебаниями решетки электрического поля кристалла. Оценки этих авторов были весьма грубы, ибо не учитывали ряда факторов: крамерсово вырождение, замораживание орбитального движения кристаллическим полем и т. п. Строгая теория была развита Кронигом [10] и независимо от него в более полной и совершенной форме Ван Флеком [11, 12]. Расчеты времен релаксации были выполнены для элементов группы железа, именно для солей Ti^{3+} и Cr^{3+} . Позднее теория была развита в применении к соединениям редких земель [13, 14, 15]. Была также обобщена и модифицирована теория спин-решеточной релаксации для элементов группы железа [16].

Гамильтониан задачи может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_a + \hat{\mathcal{H}}_\Phi + \hat{\mathcal{H}}', \quad (5.13)$$

где $\hat{\mathcal{H}}_a$ включает все взаимодействия отдельного парамагнитного атома, помещенного в абсолютно жесткую решетку, $\hat{\mathcal{H}}_\Phi$ — гамильтониан, относящийся к колебаниям решетки, $\hat{\mathcal{H}}'$ — гамильтониан спин-фононных взаимодействий. В качестве $\hat{\mathcal{H}}_a$ можно взять гамильтониан, приведенный в (3.12) или (3.84). Собственные функции этого гамильтониана мы обозначим ψ_m , $\psi_{m'}$, ..., если они относятся к нижним спиновым уровням E_m , $E_{m'}$, ..., переходы между которыми приводят к эффекту ЭПР.

Через ψ_l, ψ'_l обозначим собственные функции верхних уровней. Предполагается, что $E_l - E_m \gg E_{m'} - E_m$.

Гамильтониан решетки можно записать в виде [17]

$$\hat{\mathcal{H}}_{\Phi} = \sum_p \hbar \nu_p \left(\hat{a}_p^+ \hat{a}_p + \frac{1}{2} \right), \quad (5.14)$$

где \hat{a}_p^+, \hat{a}_p — операторы рождения и уничтожения фононов, индекс p нумерует типы колебаний, т. е. все волновые векторы k и все возможные направления поляризации. Для простоты мы полагаем, что на каждую ячейку приходится один атом. Если в ячейке находится $r > 1$ атомов и частоты колебаний распадаются на $3r$ ветвей, то теория потребует усложнения, которым мы пока заниматься не будем.

Каждая собственная функция ψ_n оператора $\hat{\mathcal{H}}_{\Phi}$ представляет собой произведение собственных функций гармонических осцилляторов с частотами ν_p :

$$\psi_n = \psi_{n_1} \cdot \psi_{n_2} \cdot \dots \cdot \psi_{n_p} \cdot \dots, \quad (5.15)$$

где n_p — колебательное квантовое число или число фононов типа p . Свойства операторов \hat{a}_p^+ и \hat{a}_p таковы, что

$$\hat{a}_p^+ \psi_{n_p} = \sqrt{n_p + 1} \psi_{n_p + 1}, \quad \hat{a}_p \psi_{n_p} = \sqrt{n_p} \psi_{n_p - 1}. \quad (5.16)$$

Отсюда вытекает, что собственные значения (5.14) равны

$$E_n = \sum_p \hbar \nu_p (n_p + 1/2). \quad (5.17)$$

В состоянии теплового равновесия при температуре T среднее число фононов типа p равно

$$\bar{n}_p = (e^{\hbar \nu_p / kT} - 1)^{-1}. \quad (5.18)$$

Если V — объем кристалла, то в приближении Дебая число различных типов колебаний определенной поляризации, приходящееся на элемент dk и элемент телесного угла $d\Omega$, равно

$$dn = V k^2 dk d\Omega. \quad (5.19)$$

Как известно, для низких частот ν можно положить $\nu = kv$, где v — скорость звука. Кроме того, имея в виду, что общее число различных типов колебаний определенной поляризации равно $n = NV$, из (5.19) получаем для предельной частоты упругих колебаний (частоты Дебая):

$$\nu_m = \left(\frac{3}{4\pi} N \right)^{1/3} v.$$

Для нахождения оператора спин-фононной связи необходимо рассмотреть взаимодействие парамагнитного атома с окружающими частицами. Сначала учтем влияние только одного соседнего атома. При этом, если рассматривается механизм Валлера, то речь будет идти о соседней парамагнитной частице. Если же обсуждается механизм Ван Флека, то под соседом подразумевается ближайший диамагнитный атом. Обозначим через R вектор, проведенный от одного из рассматриваемых атомов к другому, если атомы находятся в равновесных положениях. Пусть деформация решетки вызывает смещение атомов u и u' , благодаря чему вектор R изменяется на величину $w = u' - u$.

Оператор взаимодействия двух атомов при достаточно общих допущениях может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} = \sum_t \hat{F}^{(t)} \hat{O}^{(t)}, \quad (5.20)$$

где $F^{(t)}$ — функция координат взаимодействующих частиц, а $O^{(t)}$ — функция спиновых переменных. Таким образом, $F^{(t)} = F^{(t)}(R + w)$. Разлагая функцию $F^{(t)}$ в ряд по w_α и учитывая, что

$$w_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} R_\beta \quad (\alpha, \beta = x, y, z),$$

получим

$$\hat{F}^{(t)} = \hat{F}^{(t)}(R) + \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\alpha} \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} R_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \frac{\partial u_\alpha}{\partial \gamma} \frac{\partial u_\beta}{\partial \delta} R_\gamma R_\delta + \dots \quad (5.21)$$

Часть гамильтониана (5.20), содержащая $F^{(t)}(R)$, либо входит в $\hat{\mathcal{H}}_0$, либо составляет взаимодействие, учитываемое при расчете уширения резонансной линии в жесткой решетке. Следовательно, гамильтониан спин-фононного взаимодействия равен

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} - \sum_t \hat{F}^{(t)}(R) \hat{O}^{(t)}. \quad (5.22)$$

Разложение (5.21) справедливо для упругих волн, длина которых велика по сравнению с межатомным расстоянием. Полученные ниже результаты можно считать достаточно точными, ибо большей частью нам придется иметь дело с низкочастотными колебаниями решетки. Таким образом, мы пользуемся приближением непрерывного континуума и поэтому под величиной u можем понимать макроскопическое смещение некоторой точки кристалла. Все входящие в (5.21) производные типа $\partial u_\alpha / \partial \beta$ могут быть заменены компонентами тензора деформации [18]:

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right), \quad (5.23)$$

если учтем, что $[\mathbf{R}, \text{rot } \mathbf{u}] = 0$; это условие исключает из рассмотрения вращение кристалла как целого. Если теперь ввести обозначения

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}^{(t)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\alpha} R_\beta + \frac{\partial \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\beta} R_\alpha \right), \quad (5.24)$$

$$\hat{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(t)} = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} R_\gamma R_\delta + \frac{\partial^2 \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\beta \partial R_\gamma} R_\delta R_\alpha + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\gamma \partial R_\delta} R_\alpha R_\beta + \frac{\partial^2 \hat{F}^{(t)}}{\partial R_\delta \partial R_\alpha} R_\beta R_\gamma \right),$$

то гамильтониан (5.22) примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{t, \alpha, \beta} \hat{O}^{(t)} \hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}^{(t)} e_{\alpha\beta} + \sum_{t, \alpha, \beta, \gamma, \delta} \hat{O}^{(t)} \hat{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(t)} e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta} + \dots \quad (5.25)$$

В более компактной форме:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \sum_{\alpha, \beta} \hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \hat{R}_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta} + \dots, \quad (5.26)$$

где

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} = \sum_t \hat{O}^{(t)} \hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}^{(t)}, \quad \hat{R}_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} = \sum_t \hat{O}^{(t)} \hat{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(t)}. \quad (5.26a)$$

Если вместо двух взаимодействующих частиц мы рассмотрим взаимодействие парамагнитной частицы с несколькими соседними частицами, то вместо одного вектора \mathbf{R} мы будем иметь несколько векторов $\mathbf{R}^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$), вместо вектора смещения \mathbf{u} — несколько векторов $\mathbf{u}^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$). Однако все производные $\partial u^{(i)} / \partial \alpha$ мы можем заменить одним и тем же макроскопическим тензором деформации $e_{\alpha\beta}$. Тогда выражение (5.24) превращается в следующее:

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta}^{(t)} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial R_\alpha^{(i)}} R_\beta^{(i)} + \frac{\partial F}{\partial R_\beta^{(i)}} R_\alpha^{(i)} \right), \quad (5.27)$$

$$R_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}^{(t)} = \frac{1}{4} \sum_i \left(\frac{\partial^2 F}{\partial R_\alpha^{(i)} \partial R_\beta^{(i)}} R_\gamma^{(i)} R_\delta^{(i)} + \dots \right).$$

Остается связать тензор деформации с упругими волнами решетки. Для этого разложим вектор смещения \mathbf{u} по нормальным координатам решетки:

$$\mathbf{u} = \left(\frac{\hbar}{8\pi^2 M} \right)^{1/2} \sum_p \frac{1}{v_p^{1/2}} (\hat{a}_p^+ e^{2\pi i \mathbf{k}_p \mathbf{R}} + \hat{a}_p e^{-2\pi i \mathbf{k}_p \mathbf{R}}) \boldsymbol{\lambda}. \quad (5.27a)$$

Здесь M — масса кристалла, а λ_α — направляющие косинусы вектора поляризации. При помощи (5.23) находим

$$e_{\alpha\beta} = \frac{i}{2} \left(\frac{\hbar}{8\pi^2 M} \right)^{1/2} \sum_p \frac{2\pi k_p}{v_p^{1/2}} (\hat{a}_p^+ e^{2\pi i \mathbf{k}_p \mathbf{R}} - \hat{a}_p e^{-2\pi i \mathbf{k}_p \mathbf{R}}) (\lambda_\alpha f_\beta + \lambda_\beta f_\alpha), \quad (5.28)$$

где \mathbf{f} — орт волнового вектора \mathbf{k}_p .

§ 5.3. Прямые процессы

Согласно теории возмущений вероятность того, что парамагнитный атом под влиянием колебаний решетки перейдет из состояния ψ_m в состояние $\psi_{m'}$, а система фононов — из ψ_n в $\psi_{n'}$, равна

$$A_{m, n; m', n'} = \frac{4\pi^2}{h} |\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle|^2 \delta(E_{m', n'} - E_{m, n}). \quad (5.29)$$

Здесь $E_{m, n} = E_m + E_n$. Наличие δ -функции показывает, что уменьшение энергии парамагнитного атома должно компенсироваться возрастанием энергии системы фононов, так что

$$E_m - E_{m'} = E_{n'} - E_n. \quad (5.30)$$

Матричный элемент возмущения \mathcal{H}' вычисляется при помощи собственных функций $\psi_{mn} = \psi_m \cdot \psi_n$ невозмущенного гамильтониана $\mathcal{H}_a + \mathcal{H}_\phi$. Так как нас интересует переход между спиновыми уровнями $m \leftrightarrow m'$ независимо от характера изменения состояния решетки, то в (5.29) необходимо произвести суммирование по всем типам колебаний (по всем направлениям распространения и поляризации колебаний) и статистическое усреднение по всем колебательным уровням E_n с учетом их заселенности в условиях теплового равновесия. Таким образом, вероятность перехода между состояниями парамагнитного атома m и m' равна

$$A_{mm'} = \frac{4\pi^2}{h} \sum_p |\overline{\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle}|^2 \delta(E_{m', n'} - E_{m, n}). \quad (5.31)$$

Черта сверху означает усреднение по колебательным состояниям.

Ограничимся сначала первым приближением теории возмущений и сохраним поэтому в выражении для \mathcal{H}' (5.25) только первый член, линейный относительно $e_{\alpha\beta}$. Тогда матричный элемент возмущения \mathcal{H}' распадается на следующие произведения матричных элементов:

$$\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \langle n | e_{\alpha\beta} | n' \rangle. \quad (5.32)$$

При помощи (5.28) и (5.16) легко заключить, что отличными от нуля будут только такие матричные элементы $e_{\alpha\beta}$, которые связывают состояния $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_p, \dots\rangle$ и $|n'\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_{p+1}, \dots\rangle$ ($p = 1, 2, 3, \dots$). Следовательно, переход с верхнего спинового уровня на нижний сопровождается рождением одного фонона, частота которого, согласно (5.30), удовлетворяет условию

$$h\nu = E_m - E_{m'}$$

Такие однофоновные процессы называются также прямыми. Заменяя при помощи (5.19) сумму по ρ интегралом, получим для прямых процессов

$$A_{mm'}^{(1)} = \frac{4\pi^2}{h} \int \overline{|\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle|^2} \delta(E_{m', n'} - E_{m, n}) V k_1^2 dk_1 d\Omega. \quad (5.33)$$

Мы подразумеваем, что знак интеграла означает также сумму по всем направлениям поляризации упругих волн.

Матричный элемент $e_{\alpha\beta}$ можно записать в следующем виде:

$$\langle n | e_{\alpha\beta} | n' \rangle = i \left(\frac{h}{8\pi^2 M} \right)^{1/2} \frac{2\pi k_\rho}{v_\rho^{1/2}} \sqrt{n_\rho + 1} e^{2\pi i k_\rho R} \cdot \frac{1}{2} (\lambda_{\alpha f \beta} + \lambda_{\beta f \alpha}). \quad (5.34)$$

Подставим (5.32) в (5.33), учитывая (5.34), (5.18), получим

$$A_{mm}^{(1)} = \frac{2\pi^2 V}{M} \int \left| \sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \frac{1}{2} (\lambda_{\alpha f \beta} + \lambda_{\beta f \alpha}) \right|^2 \frac{e^{h\nu_1/kT}}{e^{h\nu_1/kT} - 1} \frac{k_1^4}{v_1} \times \\ \times \delta(E_m - E_{m'} - h\nu_1) \cdot dk_1 d\Omega.$$

Здесь $\nu_1 \rightarrow (E_{n'} - E_n)/h$. Отсюда легко находим

$$A_{mm}^{(1)} = \frac{2\pi^2 v^3}{h\rho} \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \int \frac{1}{v^5} \left| \sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \frac{1}{2} (\lambda_{\alpha f \beta} + \lambda_{\beta f \alpha}) \right|^2 d\Omega,$$

где $\rho = M/V$ — плотность кристалла. Если мы учтем, что

$$\frac{1}{4\pi} \int (\lambda_{\alpha f \alpha})^2 d\Omega \equiv \langle (\lambda_{\alpha f \alpha})^2 \rangle = \frac{1}{5}, \quad \left\langle \left(\frac{\lambda_{\alpha f \beta} + \lambda_{\beta f \alpha}}{2} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{15},$$

$$\langle \lambda_{\alpha f \alpha} \lambda_{\beta f \beta} \rangle = \frac{1}{15} \quad (\text{продольные волны}),$$

$$\langle (\lambda_{\alpha f \alpha})^2 \rangle = \frac{1}{15}, \quad \left\langle \left(\frac{\lambda_{\alpha f \beta} + \lambda_{\beta f \alpha}}{2} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{20}, \quad \langle \lambda_{\alpha f \alpha} \lambda_{\beta f \beta} \rangle = -\frac{1}{30}$$

$$(\alpha \neq \beta) \quad (\text{поперечные волны}),$$

то получим

$$A_{mm}^{(1)} = \frac{8\pi^3}{h\rho v^5} \Phi_{mm} \frac{v^3 e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (5.35)$$

где

$$\Phi_{mm} = \frac{1}{15} (3\alpha_l^5 + 2\alpha_t^5) \Phi_1 + \frac{1}{15} (2\alpha_l^5 + 3\alpha_t^5) \Phi_2 + \frac{1}{15} (\alpha_l^5 - \alpha_t^5) \Phi_3,$$

$$\Phi_1 = \sum_{\alpha} |\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\alpha} | m' \rangle|^2, \quad \Phi_2 = \sum_{\alpha \neq \beta} |\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle|^2,$$

$$\Phi_3 = \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ \langle m' | \mathcal{G}_{\alpha\alpha} | m \rangle \langle m | \sum_{\beta} \mathcal{G}_{\beta\beta} | m' \rangle \right\}.$$

Здесь v_l и v_t — скорости продольных и поперечных звуковых волн, $v = \frac{1}{3}(v_l + 2v_t)$, $\alpha_l = v/v_l$, $\alpha_t = v/v_t$. Если принять $v_l = v_t = v$, то

$$\Phi_{mm'} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta} |\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle|^2. \quad (5.36)$$

Множитель $e^{h\nu/kT}$ входит в (5.35), ибо рассматривается переход с верхнего спинового уровня на нижний. Вероятность обратного перехода $m' \rightarrow m$ этого множителя не содержит. Если температура настолько высока, что $h\nu \ll kT$, то

$$A_{mm'}^{(1)} = \frac{8\pi^3}{h^2 \rho v^5} \Phi_{mm'} \nu^2 kT. \quad (5.37)$$

Прямая пропорциональность скорости релаксации температуре специфична для однофоновых процессов. Если $h\nu \gg kT$, то $A_{mm'}$ не зависит от T , а $A_{m'm} \sim e^{-h\nu/kT}$.

Маненков и Прохоров [19] показали теоретически и экспериментально, что при $h\nu \sim kT$ в многоуровневых системах зависимость τ от T может быть весьма разнообразной.

§ 5.4. Процессы комбинационного рассеяния фононов

Переход между спиновыми уровнями E_m и $E_{m'}$, сопровождающийся рождением двух фононов частот ν_1 и ν_2 , отличается тем, что частоты эти не фиксированы, а могут изменяться в пределах, определяемых условием

$$E_m - E_{m'} = h\nu_1 + h\nu_2. \quad (5.38)$$

Двухфоновые процессы намного менее вероятны, чем однофоновые, выигрыш же, получаемый за счет того, что в этих процессах участвуют фононы многих частот, для разбираемого нами случая невелик, ибо ν_1 и ν_2 могут, согласно (5.38), изменяться в небольших пределах, соответствующих интервалу между спиновыми уровнями. Намного эффективнее процессы комбинационного рассеяния фононов, при которых рождается фотон частоты ν_2 и исчезает фотон частоты ν_1 , так что

$$E_m - E_{m'} = h\nu_1 - h\nu_2. \quad (5.39)$$

Большой выигрыш достигается тем, что, согласно данному условию, частоты ν_1 и ν_2 могут изменяться в широких пределах, примерно от 0 до ν_m . Вероятность перехода между спиновыми уровнями с участием процессов комбинационного рассеяния может быть вычислена, если считать

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n_1, n_2, \dots, n_{p_1}, \dots, n_{p_2}, \dots\rangle, \\ |n'\rangle &= |n_1, n_2, \dots, n_{p_1+1}, \dots, n_{p_2-1}, \dots\rangle. \end{aligned}$$

Матричный элемент \mathcal{H}' в первом приближении теории возмущений равен нулю, если в выражении для \mathcal{H}' сохранить лишь первый член разложения (5.26). Поэтому остается либо а) вычислить данный матричный элемент, беря второй член разложения, квадратичный по компонентам тензора $e_{\alpha\beta}$, либо б) провести вычисления при помощи первого члена разложения (5.26), но во втором приближении теории возмущений, используя промежуточные уровни c согласно общей формуле:

$$\langle a | \mathcal{H}' | b \rangle = \sum_c \frac{\langle a | \mathcal{H} | c \rangle \langle c | \mathcal{H}' | b \rangle}{E_a - E_c}. \quad (5.39a)$$

Идя по первому пути, имеем

$$\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \langle m | R_{\alpha\beta\gamma\delta} | m' \rangle \langle n | e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta} | n' \rangle.$$

Далее, подобно (5.34), получаем

$$\begin{aligned} \langle n | e_{\alpha\beta} e_{\gamma\delta} | n' \rangle = & -\frac{\hbar}{2M} \frac{k_1 k_2}{v_1^{1/2} v_2^{1/2}} \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_2} e^{2\pi i (k_1 + k_2) R} \times \\ & \times \frac{1}{2} (\lambda_{1\alpha} f_{1\beta} + \lambda_{1\beta} f_{1\alpha}) \frac{1}{2} (\lambda_{2\alpha} f_{2\beta} + \lambda_{2\beta} f_{2\alpha}). \end{aligned}$$

Индексы 1, 2 относятся к излучаемому и поглощаемому фону соответственно. Подстановка в (5.31), усреднение по колебательным уровням и замена суммы интегралом дают для вероятности перехода под влиянием комбинационных процессов следующее:

$$\begin{aligned} A_{mm'}^{(2)} = & \frac{\pi^2 \hbar}{\rho^2} \int \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \langle m | R_{\alpha\beta\gamma\delta} | m' \rangle \frac{1}{2} (\lambda_{1\alpha} f_{1\beta} + \lambda_{1\beta} f_{1\alpha}) \times \right. \\ & \times \frac{1}{2} (\lambda_{2\alpha} f_{2\beta} + \lambda_{2\beta} f_{2\alpha}) \left. \right|^2 \frac{e^{h\nu_1/kT}}{(e^{h\nu_1/kT} - 1)(e^{h\nu_2/kT} - 1)} \frac{k_1^4 k_2^4}{v_1 v_2} \times \\ & \times \delta(E_m - E_{m'} - h\nu_1 + h\nu_2) dk_1 dk_2 d\Omega_1 d\Omega_2. \end{aligned}$$

Чтобы избежать громоздких формул, примем $v_1 = v_2 = v$. Кроме того, положим $e^{(h\nu_1 + E_m - E_{m'})/kT} \approx e^{h\nu_1/kT}$. Тогда после интегрирования по k_1 , Ω_1 и Ω_2 получим

$$A_{mm'}^{(2)} = \frac{16\pi^4 e}{\rho^2 v^{10}} J_6 e^{(E_m - E_{m'})/kT}, \quad (5.40)$$

где

$$\varepsilon = \frac{1}{9} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} |\langle m | R_{\alpha\beta\gamma\delta} | m' \rangle|^2, \quad (5.41)$$

$$J_6 = \int_0^{v_m} \frac{v^6 e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} dv \equiv \frac{1}{4} \int_0^{v_m} v^6 \operatorname{cosech}^2(hv/2kT) dv.$$

Экспоненциальный множитель в (5.40) появился потому, что опять мы рассматриваем переход с верхнего спинового уровня на нижний. Температурная зависимость передается интегралом типа

$$J_n = \frac{1}{4} \int_0^{k\theta/h} v^n \operatorname{cosech}^2(hv/2kT) dv, \quad (5.42)$$

где $\theta = hv_m/k$ — температура Дебая. Этот интеграл может быть вычислен по следующим приближенным формулам:

$$J_n = n! \left(\frac{kT}{h}\right)^{n+1} \quad (T \ll \theta),$$

$$J_n = \left(\frac{k\theta}{h}\right)^{n+1} \times$$

$$\times \left[\frac{e^{\theta/T}}{(n+1)(e^{\theta/T} - 1)^2} + \frac{\theta}{(n+1)(n+2)T} \frac{(e^{\theta/T} + 1)e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^3} - \dots \right] \quad (T \sim \theta),$$

$$J_n = \frac{1}{n-1} \left(\frac{k}{h}\right)^{n+1} \theta^{n-1} T^2 \quad (T \gg \theta). \quad (5.43)$$

Для расчета матричного элемента \mathcal{H}' по формуле (5.39) необходимо учесть верхние уровни парамагнитного иона E_l , из которых мы рассмотрим лишь один (рис. 5.1). Сохраняя в (5.26) только первый член разложения, имеем

$$\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle m, n | \mathcal{G}_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} | m', n' \rangle.$$

Согласно (5.39a) можно написать

$$\begin{aligned} \langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle &= \sum_{n''} \frac{\langle m, n | \mathcal{H}' | l, n'' \rangle \langle l, n'' | \mathcal{H}' | m', n' \rangle}{E_m + E_n - E_l - E_{n''}} = \\ &= \sum_{n''} \frac{\sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | l \rangle \langle n | e_{\alpha\beta} | n'' \rangle \sum_{\alpha, \beta} \langle l | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \langle n'' | e_{\alpha\beta} | n' \rangle}{E_m + E_n - E_l - E_{n''}}. \end{aligned}$$

Легко видеть, что мы имеем дело с двухфононными процессами. Если по-прежнему через n_1 и n_2 обозначим числа фононов частот ν_1 и ν_2 и учтем, что не равны нулю только матричные

элементы $\langle n_1, n_2 | e_{\alpha\beta} | n_1 \pm 1, n_2 \rangle$ и $\langle n_1, n_2 | e_{\alpha\beta} | n_1, n_2 \pm 1 \rangle$, то для интересующих нас комбинационных процессов получим

$$\begin{aligned} \langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = & \left(\sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | l \rangle \langle n_1, n_2 | e_{\alpha\beta} | n_1 + 1, n_2 \rangle \right) \times \\ & \times \frac{\left(\sum_{\alpha, \beta} \langle l | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \langle n_1 + 1, n_2 | e_{\alpha\beta} | n_1 + 1, n_2 - 1 \rangle \right)}{-\Delta - h\nu_1} + \\ & + \left(\sum_{\alpha, \beta} \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | l \rangle \langle n_1, n_2 | e_{\alpha\beta} | n_1, n_2 - 1 \rangle \right) \times \\ & \times \frac{\left(\sum_{\alpha, \beta} \langle l | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \langle n_1, n_2 - 1 | e_{\alpha\beta} | n_1 + 1, n_2 - 1 \rangle \right)}{-\Delta + h\nu_2}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Здесь $\Delta = E_l - E_m$. Дальнейшие расчеты, совершенно аналогичные выполненным в п. а), приводят к формуле, совпадающей с (5.40), если положить ϵ равным

$$\epsilon' = \frac{2}{\Delta^2} \Phi_{ml} \Phi_{lm'}, \quad (5.45)$$

а вместо J_0 подставить

$$J = \frac{\Lambda^2}{4} \int_0^{\nu_m} \nu^6 \operatorname{cosech}^2(h\nu/2kT) \frac{\Delta^2 + (h\nu)^2}{(\Delta^2 - h^2\nu^2)^2} d\nu. \quad (5.46)$$

Мы отложим пока рассмотрение случая $\Delta < h\nu_m$. Если же $\Delta \gg h\nu_m$, то $J = J_0$ и, следовательно, характер температурной зависимости в случаях а) и б) оказывается одинаковым. Нужно, однако, иметь в виду, что матричные элементы \mathcal{H}' нередко оказываются равными нулю и во втором приближении. Использование же теории возмущений более высокого порядка приводит к другой температурной зависимости.

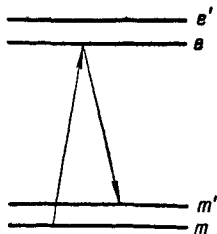


Рис. 5.1. Схема резонансной флюоресценции фононов.

§ 5.5. Процессы резонансной флюоресценции фононов

Перейдем к случаю $\Delta < h\nu_m$. Существование фононов, энергия которых перекрывает интервал Δ , делает возможным переходы с уровней m и m' на уровень l в результате однофононных процессов. Переход между спиновыми уровнями E_m и $E_{m'}$ может генерь осуществиться в два этапа (рис. 5.1): сначала переход $m \rightarrow l$, затем переход $l \rightarrow m'$. Установление равновесного распределения заселенности для уровней E_m и $E_{m'}$ можно охарактеризовать при помощи времени релаксации $\tau_{mm'} \equiv \tau_R$, которое легко вычисляется при помощи формулы (5.10а), если ее

применить к нашей трехуровневой системе. Определитель (5.106), если пренебречь величиной $A_{mm'}$, имеет в нашем случае вид:

$$D = \begin{vmatrix} -A_{m'l} & 0 & A_{lm'} \\ 2 & 1 & 1 \\ A_{m'l} + A_{ml} & A_{ml} & -A_{lm'} - A_{lm} \end{vmatrix}.$$

Отсюда вытекает, что

$$\frac{1}{\tau_R} = 2 \frac{A_{m'l}A_{ml} + A_{m'l}A_{lm} + A_{lm'}A_{ml}}{A_{m'l} + A_{ml} + 2A_{lm'} + 2A_{lm}}.$$

Примем, что $\Delta \gg kT$. Это допущение естественно, ибо когда $\Delta < h\nu_m$, спин-фононное взаимодействие при высоких температурах становится настолько сильным, что релаксационное уширение препятствует наблюдению ЭПР. Если к тому же учтем, что $E_m - E_{m'} \ll \Delta$, $A_{ml} = A_{lm}e^{-\Delta/kT}$, $A_{m'l} = A_{lm'}e^{-\Delta/kT}$, то выражение для τ_R значительно упростится и примет вид

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{2A_{lm}A_{lm'}}{A_{lm} + A_{lm'}} e^{-\Delta/kT}.$$

При помощи формулы (5.35) для вероятностей однофононных переходов получаем

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{16\pi^3\Delta^3}{h^4\rho v^5} \left(\frac{1}{\Phi_{lm}} + \frac{1}{\Phi_{lm'}} \right)^{-1} e^{-\Delta/kT}. \quad (5.47)$$

Сравним эффективность резонансной флюоресценции фононов с релаксацией, обусловленной прямыми процессами. Считая $\Phi_{mm'} \sim \Phi_{lm} \sim \Phi_{lm'}$, имеем

$$\frac{(1/\tau_R)}{A_{mm'}^{(1)}} \approx \frac{\Delta^3}{(E_m - E_{m'})^2 kT} e^{-\Delta/kT}. \quad (5.48)$$

При не очень низких температурах это отношение намного больше единицы.

К вопросу о резонансной флюоресценции фононов можно подойти с другой стороны. В предыдущем параграфе, обсуждая двухфононные процессы, мы оставили без рассмотрения случай, когда $\Delta < h\nu_m$. Но как раз теперь мы занимаемся парамагнитными ионами, у которых имеется расщепление, меньшее частоты Дебая. Пользуясь (5.40), (5.45) и (5.46), запишем выражение для вероятности двухфононного перехода:

$$A_{mm'}^{(2)} = \frac{32\pi^4}{\rho^2 v^{10}} \Phi_{ml} \Phi_{lm'} \int_0^{\nu_m} \nu^6 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \frac{\Delta^2 + (h\nu)^2}{(h^2\nu^2 - \Delta^2)^2} d\nu. \quad (5.49)$$

Подынтегральное выражение при $h\nu = \Delta$ становится бесконечно большим и интеграл расходится. Эта расходимость связана

с тем, что нами не учтена конечная ширина энергетических уровней. Из общей теории резонансной флюоресценции [21] вытекает, что знаменатель $h\nu - \Delta$ следует заменить выражением $\left| h\nu - \Delta + \frac{i}{2} h\Gamma \right|$, где Γ — обусловленная спин-фононным взаимодействием ширина уровня E_i , которая, согласно (5.6), равна

$$2\pi\Gamma = A_{lm} + A_{lm'}. \quad (5.50)$$

Теперь вместо (5.49) имеем

$$A_{mm'}^{(2)} = \frac{32\pi^4}{\rho^2 v^{10}} \Phi_{ml} \Phi_{lm'} \int_0^{v_m} v^6 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \frac{\Delta^2 + (h\nu)^2}{(h\nu + \Delta)^2} \frac{d\nu}{\left| h\nu - \Delta + \frac{i}{2} h\Gamma \right|^2}. \quad (5.51)$$

Всю область интегрирования разобьем на две части: резонансную, охватывающую интервал частот порядка Γ вокруг $\nu = \Delta/h$, и нерезонансную, простирающуюся по всему остальному диапазону частот. Нерезонансный интеграл может быть оценен, если в (5.51) положить $h\nu \pm \Delta \approx h\nu$. Тогда получим

$$A_{mm'}^{(2)} = \frac{32\pi^4}{\rho^2 v^{10} h^2} \Phi_{ml} \Phi_{lm'} J_4. \quad (5.52)$$

Так как $h\Gamma \ll \Delta$, то оценка резонансного интеграла может быть легко произведена, если положить

$$\left[(h\nu - \Delta)^2 + \frac{h^2}{4} \Gamma^2 \right]^{-1} = \frac{2\pi}{h\Gamma} \delta(h\nu - \Delta). \quad (5.53)$$

При помощи (5.50) и (5.35) получаем для вероятности перехода, обусловленной резонансной флюоресценцией фононов, следующее

$$A_{mm'}^{(R)} = \frac{8\pi^3 \Delta^3}{\rho v^5 h^4} \left(\frac{1}{\Phi_{lm}} + \frac{1}{\Phi_{lm'}} \right)^{-1} e^{-\Delta/kT}. \quad (5.54)$$

Это выражение совпадает с (5.47), если учесть, что $A^{(R)} = 1/2\tau_R$. Может показаться, что совпадение (5.47) и (5.54) является случайным. Сомнения возникают в связи с интерпретацией величины Γ . Если концентрация парамагнитных атомов не очень мала и ширина линии ЭПР определяется спин-спиновыми взаимодействиями, представляется необходимым заменить формулу (5.50) для Γ выражением, задающим дипольное уширение. Это было бы все же неверно, ибо весь метод расчета спин-решеточной релаксации, применявшийся нами, основан на допущении, что с колебаниями решетки взаимодействует отдельная парамагнитная частица.

Коротко остановимся на истории открытия спин-решеточной релаксации, обусловленной процессами резонансной флюоресценции фононов. Впервые на особый характер двухфононных

процессов в случае $\Delta < h\nu_m$ указал в своей диссертации Шекун [14]. На опыте экспоненциальная зависимость скорости релаксации $1/\tau$ от $1/T$ была впервые наблюдаена на ионах Ce^{3+} в церий-магниево-нитрате Финном, Орбахом и Вольфом [22]; ими же было дано правильное истолкование этого опыта на основе элементарных соображений о распределении парамагнитных частиц в трехуровневой системе. Примерно такого же рода объяснение было дано Маненковым и Прохоровым [19] наблюдаенной ими экспоненциальной зависимости $1/\tau$ от $1/T$ на некоторых ионах группы железа. Позднее резонансная флюоресценция фононов была рассмотрена Орбахом [15] на основе общей теории двухфононных процессов. Независимо наиболее последовательное решение данной задачи было предложено Аминовым [23, 20], использовавшим общую теорию квантовых переходов, включающую эффекты затухания.

Сделаем обзор характера зависимости спин-решеточной релаксации от температуры. При достаточно высоких температурах основную роль играют процессы комбинационного рассеяния фононов. Если температура $T \gg \Theta$, то скорость релаксации $1/\tau \sim T^2$. С понижением температуры ниже температуры Дебая Θ зависимость скорости релаксации от T становится более сильной. Если расщепление уровней парамагнитного иона $\Delta > k\Theta$, то $1/\tau \sim T^7$. Ниже мы увидим, что в некоторых случаях, например у ионов, имеющих только крамерово вырождение уровней, спин-фононное взаимодействие возникает лишь в более высоком приближении теории возмущений. Благодаря этому оказывается $1/\tau \sim T^9$. Если $\Delta < k\Theta$, то процессы комбинационного рассеяния дают зависимость $1/\tau \sim T^5$. Процессы резонансной флюоресценции приводят к зависимости: $1/\tau \sim e^{-\Delta/kT}$. При низких температурах главная роль переходит к прямым процессам. Если при этом расщепление спиновых уровней $h\nu \ll kT$, то $1/\tau \sim T$. В случае $h\nu \sim kT$ температурная зависимость в многоуровневых системах очень сложна. Для двухуровневых ионов: $1/\tau \sim (e^{h\nu/kT} + 1)/(e^{h\nu/kT} - 1)$. При $h\nu \gg kT$, как мы видим, зависимость от температуры пропадает.

§ 5.6. Механизм Валлера

Рассмотрим частицы, обладающие чисто спиновым парамагнетизмом. Общий гамильтониан спин-спиновых взаимодействий двух одинаковых парамагнитных частиц имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}'_{\text{вз}} = \sum P^{tr} \hat{S}_t \hat{S}_r' \quad (t, r = x, y, z). \quad (5.55)$$

Колебания решетки, модулируя эти взаимодействия, служат причиной переходов между зеэмановскими подуровнями парамагнитных частиц. Сначала остановимся только на таких пере-

ходах, при которых состояние второй частицы не меняется. Очевидно, не равные нулю матричные элементы возникают от членов

$$P^{xz} S_x S'_z + P^{yz} S_y S'_z.$$

Согласно (5.26a) и (5.25)

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} = \sum_{q=x,y} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P^{qz}}{\partial \alpha} R_\beta + \frac{\partial P^{qz}}{\partial \beta} R_\alpha \right) \hat{S}_q \hat{S}'_z.$$

Так как отличные от нуля матричные элементы спиновых матриц равны

$$\begin{aligned} \langle M, M' | S_x S'_z | M+1, M' \rangle &= -i \langle M, M' | S_y S'_z | M+1, M' \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{S(S+1) - M(M+1)} M', \end{aligned}$$

то подстановка в (5.36) дает для константы спин-фононной связи следующее:

$$\Phi_{M, M', M+1, M'} = \frac{1}{3} R^2 [(\nabla P^{xz})^2 + (\nabla P^{yz})^2] \frac{1}{4} [S(S+1) - M(M+1)] M'^2.$$

Мы здесь отбросили некоторые члены, вклад от которых невелик. Усредняя по различным значениям M и M' , получаем

$$\Phi_1 = \frac{1}{3} R^2 [(\nabla P^{xz})^2 + (\nabla P^{yz})^2] \frac{1}{2} \left[\frac{1}{3} S(S+1) \right]^2. \quad (5.56)$$

Если мы рассмотрим дипольные взаимодействия, то вместо (5.55) будем иметь

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} = g^2 \beta^2 \left[\frac{\hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{S}}'}{R^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}} \mathbf{R})(\hat{\mathbf{S}}' \mathbf{R})}{R^5} \right].$$

Отсюда $P^{qz} = -\frac{3g^2 \beta^2}{R^5} R_q R_z$ и, следовательно,

$$\Phi_1 = \frac{3g^4 \beta^4}{R^{10}} [R^4 + 6R^2 R_z^2 - 5R_z^4] \frac{1}{18} S^2 (S+1)^2,$$

усредняя по различным направлениям радиуса вектора \mathbf{R} , получаем

$$\Phi_1 = \frac{1}{9} z \frac{g^4 \beta^4}{R^6} S^2 (S+1)^2. \quad (5.57)$$

Имея в виду как-то учесть взаимодействие рассматриваемой парамагнитной частицы со всеми соседними парамагнитными атомами, мы умножили константу спин-фононной связи на число ближайших парамагнитных соседей z . Рассмотрим теперь

переходы, связанные с одновременной переориентацией обоих взаимодействующих спинов. Здесь будут существенны следующие члены гамильтониана взаимодействия:

$$P^{xx}S_xS'_x + P^{xy}S_xS'_y + P^{yx}S_yS'_x + P^{yy}S_yS'_y.$$

Вычисления, проведенные совершенно аналогичным путем, в случае дипольных взаимодействий приводят к следующему выражению для константы спин-фононной связи:

$$\Phi_{M, M'; M+1, M'+1} = z \frac{3g^4\beta^4}{R^{10}} (R^2 - R_z^2)(13R^2 - 5R_z^2) \times \\ \times \frac{1}{16} [S(S+1) - M(M+1)][S(S+1) - M'(M'+1)].$$

Усреднение дает

$$\Phi_2 = \frac{2}{3} z \frac{g^4\beta^4}{R^6} S^2(S+1)^2. \quad (5.58)$$

Мы видим, что вероятность двойных переходов оказывается на порядок больше одиночных. К этому следует добавить, что с двойными переходами связана передача колебаниям решетки удвоенных количеств энергии, что укорачивает время τ еще в четыре раза.

Если основную роль играют процессы комбинационного рассеяния фононов, то для одиночных переходов константа спин-фононной связи равна

$$\varepsilon_1 = \frac{8}{3} z \frac{g^4\beta^4}{R^6} S^2(S+1)^2. \quad (5.59)$$

Для двойных переходов

$$\varepsilon_2 = \frac{22}{3} z \frac{g^4\beta^4}{R^6} S^2(S+1)^2. \quad (5.60)$$

Рассмотрим влияние обменных сил на спин-решеточную релаксацию. Изотропные обменные взаимодействия $J(\mathbf{SS}')$ частиц с чисто спиновым парамагнетизмом коммутируют с зеемановской энергией и не могут быть причиной переходов между зеемановскими подуровнями. Поэтому остается заняться анизотропными обменными силами. Примем, как это было сделано в [24], что анизотропные силы имеют дипольную форму:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} = J(R)[(\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{S}}') - 3R^{-2}(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{R})(\hat{\mathbf{S}}'\mathbf{R})].$$

Тогда расчет будет совершенно аналогичен вычислениям, выполненным для магнитных сил. Мы должны только знать зависимость обменного интеграла J от расстояния между атомами. Сделаем естественное допущение, что $J = J_0 e^{-(r-R)/a}$, где r — расстояние между атомами, равное в равновесном состоянии R ,

константа $a \sim R$. Расчет показывает, что константы спин-фононного взаимодействия имеют следующие значения:

$$\Phi_1 = \frac{2}{63} z J_0^2 \frac{R^2}{a^2} S^2 (S+1)^2, \quad \Phi_2 = 18\Phi_1, \quad \varepsilon_1 = \frac{21}{2} \Phi_1, \quad \varepsilon_2 = 210\Phi_1, \quad (5.61)$$

В работе Валлера [7] расчеты выполнены в предположении, что $S = 1/2$; при этом были учтены только одиночные переходы. Позднее выяснилось, что по крайней мере в случае $S = 1/2$ механизм Валлера мало эффективен. В работе [25] дано обобщение теории Валлера и показано, что спин-спиновые взаимодействия могут играть решающую роль в спин-решеточной релаксации, если взять частицы с большим спином S , учесть возможность одновременной переориентации взаимодействующих спинов, принять во внимание обменные силы. Скорее всего можно ожидать, что механизм Валлера окажется важным для ионов в S -состоянии (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} , Cm^{3+}), у которых спин-фононная связь за счет модуляции колебаниями решетки электрического поля кристалла относительно мала.

§ 5.7. Механизм Ван Флека. Редкие земли

Рассмотрим спин-решеточную релаксацию, причиной которой служит модуляция колебаниями решетки электрического поля кристалла. Произведем сначала грубую оценку константы спин-фононной связи. Функцию $F(R)$, теперь представляющую собой по порядку величины энергию d - или f -электрона в кристаллическом поле, мы можем, согласно (3.67) и (3.68), аппроксимировать выражением $F \approx (e^2 r^2 / R^3)$. Отсюда $|\mathcal{G}_{\alpha\beta}| \approx (3e^2 \bar{r}^2 / R^3)$. Начнем с рассмотрения ионов редких земель. Значение нужного нам матричного элемента $\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle$ в первую очередь зависит от того, является ли число электронов парамагнитного атома четным или нечетным. Ведь $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$ можно рассматривать как потенциал некоторого кристаллического поля, возникающего вследствие искажения кристаллической решетки. Из теоремы Крамера вытекает, что для спинового дублета в случае нечетного числа электронов матричные элементы этого потенциала должны быть равны нулю, иначе под действием этого поля произойдет полное расщепление энергетических уровней. Если же число электронов четно, то, пользуясь (5.36), сразу получаем

$$\Phi_{m, m'} \approx \left(\frac{e^2}{R} \frac{\bar{r}^2}{R^2} \right)^2. \quad (5.62)$$

Эффективность механизма Ван Флека по сравнению с механизмом

Валлера определяется отношением

$$\left(\frac{e^2\bar{r}^2}{R^3}\right)^2 / \left(\frac{g^2\beta^2}{R^3}\right)^3 = \left(\frac{e^2\bar{r}^2}{g^2\beta^2}\right)^2 \approx 10^8.$$

В случае нечетного числа электронов примем во внимание, что после наложения магнитного поля состояния $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ несколько изменяются, вследствие чего матричный элемент $\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle$ перестает быть равным нулю. К волновым функциям $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ добавится волновая функция возбужденного состояния $|l\rangle$ (см. рис. 5.1) с множителем $h\nu_{mm'}/\Delta$, так что

$$\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \approx \frac{h\nu_{mm'}}{\Delta} \frac{e^2\bar{r}^2}{R^3},$$

и, следовательно,

$$\Phi \approx \left(\frac{h\nu_{mm'}}{\Delta}\right)^2 \left(\frac{e^2\bar{r}^2}{R^3}\right)^2. \quad (5.63)$$

Сравнивая (5.63) и (5.62) при помощи (5.37), легко заключить, что если у ионов с четным числом электронов скорость релаксации пропорциональна квадрату расщепления спиновых уровней, т. е. $A_{mm'} \sim v_{mm'}^2$, то для крамеровских дублетов $A_{mm'} \sim v_{mm'}^4$. В последнем случае время релаксации примерно в $(\Delta/h\nu_{mm'})^2$ раз больше, чем у ионов с четным числом электронов.

Расчет релаксации, обусловленной процессами комбинационного рассеяния фононов, приводит опять-таки к необходимости различать крамеровские и некрамеровские дублеты. Для четного числа электронов, согласно (5.40), $A_{mm'} \sim J_6$, для крамеровского дублета $A_{mm'} \sim J_8$. Следует иметь в виду, что в соединениях редких земель благодаря малым штарковским расщеплениям очень часто в релаксации играет роль резонансная флюоресценция фононов, эффективность которой мало зависит от четности числа электронов.

Как мы знаем из гл. III, штарковское расщепление редкоземельного иона в кристалле может быть рассчитано при помощи гамильтониана ¹⁾

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = \sum_{n, M} \chi_n \bar{r}^n A_n^M \hat{O}_n^M \equiv \sum_{n, M} \hat{V}_n^M, \quad (5.64)$$

где операторы \hat{O}_n^M являются функциями компонент момента вращения J , $\chi_2 = \alpha$, $\chi_4 = \beta$, $\chi_6 = \gamma$. Параметры кристаллического поля A_n^M можно рассматривать как функции положения парамагнитной частицы и окружающих ее атомов, т. е. $A_n^M = A_n^M(\mathbf{R} + \mathbf{w})$. Входящие в (5.64) параметры соответствуют $\mathbf{w} = 0$.

¹⁾ Вместо буквы m гл. III мы ввели индекс M .

Таким образом, формула (5.64) имеет вид гамильтониана (5.21), функции $F^{(t)}$ соответствует величина A_n^M , индексу t — два индекса n и M . Согласно (5.25) и (5.26) мы можем написать

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{n, M} \chi_n r_n^{\bar{n}} \left(\frac{\partial A_n^M}{\partial R_\alpha} R_\beta + \frac{\partial A_n^M}{\partial R_\beta} R_\alpha \right) \hat{O}_n^M.$$

К сожалению, число параметров A_n^M велико, их «статические» значения не всегда известны, а о зависимости их от $\mathbf{R}^{(t)}$ могут быть высказаны только некоторые общие предположения. Поэтому Орбах [15] сделал простое, но грубое допущение:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial A_n^M}{\partial R_\alpha} R_\beta + \frac{\partial A_n^M}{\partial R_\beta} R_\alpha \right) = A_n^M.$$

Теперь мы имеем

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} = \sum_{n, M} \hat{V}_n^M. \quad (5.65)$$

Если ограничиться рассмотрением кристаллов, симметрия которых ниже кубической, то парамагнитный резонанс наблюдается на дублетах, волновые функции которых имеют вид

$$\begin{aligned} |m\rangle &= a_1 |M_1\rangle + a_2 |M_2\rangle + \dots \\ |m'\rangle &= a'_1 |M_1\rangle + a'_2 |M_2\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (5.66)$$

где M_1, M_2, \dots — собственные значения \hat{J}_z . При помощи функций (5.66) легко могут быть вычислены матричные элементы O_n^M . Если дублет не является крамеровским, то эти матричные элементы не равны нулю. Таким образом, для ионов с четным числом электронов имеем

$$\Phi_{mm'} = 3 \left| \langle m | \sum_n \hat{V}_n^M | m' \rangle \right|^2. \quad (5.67)$$

Если принять во внимание некогерентность различных нормальных колебаний решетки, то, следуя [26], вместо данной формулы получим следующее:

$$\Phi_{mm'} = 3 \sum_{n, M} \left| \langle m | \hat{V}_n^M | m' \rangle \right|^2. \quad (5.68)$$

Следует иметь в виду, что в зависимости от симметрии кристаллического поля в (5.64), вообще говоря, входит небольшое число параметров A_n^M . Между тем в (5.68), если учесть, что деформации, обусловленные колебаниями решетки, понижают симметрию кристаллического поля, должны войти все параметры A_n^M с $n = 2, 4, 6$; $-n \leq M \leq n$. Орбах [15] предложил

для нахождения A_n^M использовать следующие приближенные соотношения: $A_n^M = |A_n^0|$, если $n = 2, 4$; $A_6^M = [|A_6^0|^{6-|M|} |A_6^0|^{|M|}]^{1/2}$. Оценки Орбаха настолько грубы, что могут дать только правильный порядок $\Phi_{mm'}$. Скотт и Джеффрис [26] на основе своих экспериментов пришли к заключению, что лучшие результаты достигаются, если принять $A_n^M = g_n^{|M|} A_n^0$, где множители $g_n^{|M|}$ собраны в табл. 5.1.

ТАБЛИЦА 5.1

Множители g_n^M [26]

$n \backslash M $	1	2	3	4	5	6
2	4,90	2,45				
4	8,95	6,32	23,6	8,37		
6	12,9	10,2	20,2	11,2	52,7	15,2

Если $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ образуют крамеров дублет, то

$$\langle m | O_n^M | m' \rangle = 0.$$

Поэтому приходится учитывать изменение состояний $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ под влиянием внешнего магнитного поля. Наряду с основным дублетом m, m' рассмотрим ближайший верхний дублет l, l' (рис. 5.1). Из свойств крамеровских дублетов легко заключить, что если $\langle m | J | l \rangle \neq 0$, то $\langle m | J | l' \rangle = 0$. Возмущенные волновые функции основного дублета равны

$$|m\rangle' = |m\rangle - \frac{g_0 \beta H}{\Delta} \langle l | J | m \rangle |l\rangle,$$

$$|m'\rangle' = |m'\rangle - \frac{g_0 \beta H}{\Delta} \langle l' | J | m' \rangle |l'\rangle.$$

Отсюда

$$\langle m | O_n^M | m' \rangle = - \frac{2g_0 \beta}{\Delta} \langle m | J H | l \rangle \langle l | O_n^M | m' \rangle$$

и, следовательно,

$$\Phi = \frac{12g_0^2 \beta^2}{\Delta^2} |\langle m | J H | l \rangle|^2 \sum_{n, M} |\chi_n \bar{r}^n A_n^M \langle l | O_n^M | m' \rangle|^2. \quad (5.69)$$

Для простоты мы рассмотрели один верхний крамеров дублет. Чтобы получить полную константу спин-фононного взаимодействия, необходимо сложить выражения (5.69) для всех возбужденных состояний. При этом обычно оказывается, что если

$\langle m | J_z | l \rangle \neq 0$, то $\langle m | J_x | l \rangle = 0$, и наоборот. Поэтому очень часто скорость релаксации обладает сильной зависимостью от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле.

Перейдем к рассмотрению двухфононных процессов. Сначала предположим, что $\Delta > k\theta$. Мы видели, что существуют два различных процесса, приводящих к спин-решеточной релаксации посредством комбинационного рассеяния фононов. Чтобы оценить роль первого процесса, примем, подобно тому как мы уже делали, что

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta} \approx \sum_{n, M} \hat{V}_n^M.$$

Тогда для некрамерсова дублета, согласно (5.41),

$$\varepsilon = 9 \sum_{n, M} |\langle m | V_n^M | m' \rangle|^2. \quad (5.70)$$

К такой же по порядку величины константе спин-фононной связи приводит второй процесс. Согласно (5.45) имеем

$$\varepsilon'_{mm'} = \frac{18}{\Delta^2} \sum_{n, M} |\langle m | V_n^M | l \rangle|^2 \sum_{n, M} |\langle l | V_n^M | m' \rangle|^2. \quad (5.71)$$

Для крамерсовых дублетов первый процесс приведет к формуле, отличающейся от (5.70) только множителем $(2g_0\beta H/\Delta)^2$. Таким образом, $1/\tau \sim H^2 T^7$. Однако по своей эффективности данный процесс значительно уступает другому, расчет которого легко произвести, исходя из формулы (5.44). Мы перепишем эту формулу в следующем виде:

$$\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = \frac{f_{ml}^{n_1} \cdot f_{lm'}^{n_2}}{-\Delta - \hbar\nu_1} + \frac{f_{ml}^{n_2} \cdot f_{lm'}^{n_1}}{-\Delta + \hbar\nu_2}. \quad (5.72)$$

Смысл обозначения $f_{ml}^{n_i}$ очевиден, если сравнить (5.72) и (5.44). Для ионов с нечетным числом электронов вместо синглетного уровня l мы будем иметь крамерсов дублет l, l' . Поэтому вместо (5.72) следует написать:

$$\begin{aligned} \langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = \\ = \frac{f_{ml}^{n_1} f_{lm'}^{n_2}}{-\Delta - \hbar\nu_1} + \frac{f_{ml}^{n_2} f_{lm'}^{n_1}}{-\Delta + \hbar\nu_2} + \frac{f_{m'l}^{n_1} f_{l'm'}^{n_2}}{-\Delta - \hbar\nu_1} + \frac{f_{m'l}^{n_2} f_{l'm'}^{n_1}}{-\Delta + \hbar\nu_2}. \end{aligned} \quad (5.73)$$

Если учесть, что для крамерсова дублета справедливо соотношение

$$\langle m | V_n^M | l \rangle \langle l | V_n^M | m' \rangle = - \langle m | V_n^M | l' \rangle \langle l' | V_n^M | m' \rangle, \quad (5.74)$$

то легко получить

$$\langle m, n | \mathcal{H}' | m', n' \rangle = (f_{ml}^{n_1} f_{lm'}^{n_2} + f_{m'l'}^{n_1} f_{l'm'}^{n_2}) \left(\frac{1}{-\Delta - h\nu_1} - \frac{1}{-\Delta + h\nu_2} \right). \quad (5.75)$$

Мы здесь сталкиваемся с примером так называемого «ван-Флекковского аннулирования». Электрическое поле может возбуждать переходы между состояниями крамерсова дублета только при наложении магнитного поля H . Когда же $H = 0$, то $h\nu_1 = h\nu_2 = 0$ и матричный элемент (5.75) равен нулю. Данный результат есть следствие теоремы Крамерса: если $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ — обращенные по времени волновые функции (функции крамерсова дублета), то функции $|m, n\rangle$ и $|m', n'\rangle$ таковыми не являются.

Можно сказать, что в слабом магнитном поле H условия являются адиабатическими, переходы под влиянием колебаний решетки между подуровнями крамерсова дублета невозможны.

Продолжая при помощи (5.75) обычным путем вычисления, мы получим

$$A_{mm'}^{(2)} = \frac{16\pi^4}{\rho^2 v^{10}} \frac{h^2}{\Delta^2} \epsilon_{mm'} J_8 e^{(E_m - E_{n'})/kT}, \quad (5.76)$$

где

$$\epsilon_{mm'} = \frac{72}{\Delta^2} \sum_{n, M} |\langle m | V_n^M | l \rangle|^2 \sum_{n', M} |\langle l | V_n^M | m' \rangle|^2. \quad (5.77)$$

Если $\Delta < k\theta$, то релаксация при помощи процессов резонансной флуоресценции фононов для ионов с четным числом электронов будет описываться формулой (5.54), где

$$\Phi_{lm} = 3 \sum_{n, M} |\langle l | V_n^M | m \rangle|^2, \quad \Phi_{lm'} = 3 \sum_{n', M} |\langle l | V_n^M | m' \rangle|^2. \quad (5.78)$$

Для ионов с нечетным числом электронов необходимо провести суммирование по обоим состояниям верхнего крамерсова дублета, благодаря чему скорость релаксации удвоится. Роль процессов комбинационного рассеяния может быть оценена по формуле (5.52), если для Φ_{lm} и $\Phi_{lm'}$ принять значения (5.78). Из формул (5.72) и (5.75), если положить в них $\Delta = 0$, сразу видно, что характер температурной зависимости вероятности релаксационного перехода оказывается одинаковым как для крамерсова, так и для некрамерсова дублета.

До сих пор мы занимались ионами в кристаллических полях низкой симметрии. Особенности релаксации ионов в поле кубической симметрии связаны с тем, что здесь мы встречаемся с многоуровневыми спиновыми системами [27]. Для ионов с нечетным числом электронов переходы между состояниями, не являющимися обращенными по времени (например, $1/2 \leftrightarrow 3/2$), мо-

гут быть рассчитаны по формулам, относящимся к некрамерсовым ионам. Вероятности переходов между крамерсово-сопряженными состояниями могут происходить благодаря комбинационному рассеянию фононов с учетом виртуальных переходов на промежуточный уровень, относящийся к рассматриваемому спиновому мультиплету. При этом можно использовать формулу (5.52), и поэтому $A_{mm}^2 \sim T^5$. В заключение отметим, что специально рассматривался вопрос о зависимости τ от внешнего магнитного поля [28, 29]. Детальные расчеты времени спин-решеточной релаксации выполнены для Sm^{3+} в этилсульфате [30]. В работе [31] рассмотрена релаксация редкоземельных ионов в кубическом окружении (координационное число 8). При этом использована модель точечных зарядов, которую авторы считают более точной, чем описанная нами полуфеноменологическая модель Орбаха.

Стонегам [53] обратил внимание на то, что процессы резонансной флюоресценции и комбинационного рассеяния фононов могут рассматриваться независимо друг от друга только тогда, когда принимается во внимание лишь один возбужденный шарковский уровень (синглет или крамерсов дублет). Если же необходимо учесть несколько возбужденных уровней, то возникают интерференционные эффекты, под влиянием которых изменяется температурная зависимость скорости релаксации. Интересно, что вклады различных возбужденных уровней могут иногда компенсировать друг друга.

§ 5.8. Ионы группы железа

У ионов группы железа орбитальный магнетизм «подавлен» кристаллическим полем. Так как изменения кристаллического поля не могут непосредственно сказаться на состоянии спина электронов, то механизм Ван Флека был бы совершенно неэффективен, если бы не существовали остатки орбитального магнетизма. Таким образом, колебания кристаллического поля изменяют орбитальное движение электронов и благодаря спин-орбитальной связи действуют на электронный спин. Вследствие того, что кристаллическое поле уменьшает орбитальный магнитный момент в λ/Δ раз, в выражениях для скорости релаксации появляется множитель $(\lambda/\Delta)^2$. В остальном теория релаксации соединений элементов группы железа аналогична теории для редких земель.

Прежде всего необходимо найти гамильтониан спин-фононовой связи или точнее гамильтониан орбитально-решеточного взаимодействия. У парамагнитных ионов группы железа ближайшее окружение часто имеет простую структуру октаэдра, куба или тетраэдра. Рассмотрим подробнее случай октаэдра.

Поместим парамагнитную частицу в начало декартовой системы координат; диамагнитные частицы, находящиеся в вершинах октаэдра, в равновесном положении имеют следующие неравные нулю координаты: $x_1^0 = -x_4^0 = y_2^0 = -y_5^0 = z_3^0 = -z_6^0 = R$. Пусть $u^{(1)}, u^{(2)}, \dots, u^{(6)}$ — векторы смещения диамагнитных частиц из равновесного положения. Удобно ввести нормальные координаты Q_f , являющиеся линейными комбинациями $u_\alpha^{(i)}$. Для описания колебаний октаэдрического комплекса должна быть введена 21 нормальная координата. Из них можно сразу исключить шесть, соответствующих смещению и вращению комплекса как целого. Далее нужно иметь в виду, что нас могут интересовать только симметричные координаты, ибо лишь они могут содержаться в линейных членах разложения потенциала кристаллического поля. Таких симметричных координат имеется только шесть, а именно:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{\sqrt{16}} (u_{1x} - u_{4x} + u_{2y} - u_{5y} + u_{3z} - u_{6z}), \\ Q_2 &= \frac{1}{2} (u_{1x} - u_{4x} - u_{2y} + u_{5y}), \\ Q_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{1}{2} (u_{1x} - u_{4x} + u_{2y} - u_{5y}) - u_{3z} - u_{6z} \right], \\ Q_4 &= \frac{1}{2} (u_{1y} - u_{4y} + u_{2x} - u_{5x}), \\ Q_5 &= \frac{1}{2} (u_{1z} - u_{4z} + u_{3x} - u_{6x}), \\ Q_6 &= \frac{1}{2} (u_{2z} - u_{5z} + u_{3y} - u_{6y}). \end{aligned} \quad (5.79)$$

Иногда приходится пользоваться системой координат с осью z' , направленной вдоль тригональной оси октаэдра. В этом случае вместо (5.79) удобнее ввести следующие координаты:

$$\begin{aligned} Q'_1 &= Q_1, & Q'_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (Q_1 + Q_2 + Q_3), \\ Q'_2 &= Q_2, & Q'_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_5 - Q_6), \\ Q'_3 &= Q_3, & Q'_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_5 + Q_6 - 2Q_4). \end{aligned} \quad (5.80)$$

Разлагая потенциал V кристаллического поля по нормальным координатам Q_f , получим

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \sum_f \frac{\partial V}{\partial Q_f} Q_f + \frac{1}{2} \sum_{f, f'} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_f \partial Q_{f'}} Q_f Q_{f'} + \dots \equiv \\ &\equiv V_0 + \sum_f V_f Q_f + \frac{1}{2} \sum_{f, f'} V_{ff'} Q_f Q_{f'} + \dots \end{aligned} \quad (5.81)$$

Коэффициенты разложения $V_f, V_{ff'}$ представляют собой функции координат x, y, z d -электронов. Эти функции были вычислены Ван Флеком [11] и имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= B \sum \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \\
 V_2 &= \sum \{ A(x^2 - y^2) + B(x^4 - y^4) + \dots \}, \\
 V_3 &= \sum \{ A(r^2 - 3z^2) + B(x^4 + y^4 - 2z^4) + \dots \} / \sqrt{3}, \\
 V_4 &= \sum \{ Cxy + E(x^3y + xy^3) + \dots \}, \\
 V_5 &= \sum \{ Cxz + E(x^3y + xz^3) + \dots \}, \\
 V_6 &= \sum \{ Cyz + E(y^3z + yz^3) + \dots \}.
 \end{aligned} \tag{5.82}$$

Сумма распространяется на все d -электроны; A, B, C, E — некоторые функции от r . Если воспользоваться моделью точечных зарядов и считать, что в вершинах октаэдра находятся заряды e' , то получим

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{4} ee' (18R^{-4} - 75R^{-6}r^2), & B &= 175ee'/8R^6, \\
 C &= ee' (-6R^{-4} + 15R^{-6}r^2), & E &= -35ee'/2R^6.
 \end{aligned} \tag{5.83}$$

Так как в дальнейших расчетах понадобятся только матричные элементы функций V_f , то удобно, пользуясь (3.5), заменить V_f эквивалентными операторами O_n^M и Ω_n^M , являющимися функциями компонент орбитального момента L . Операторы V_f имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{35}{48} \sqrt{\frac{3}{2}} \beta\beta_4 (O_4^0 + 5O_4^4), \\
 V_2 &= \frac{9}{2} \alpha\beta_2 O_2^2 - \frac{25}{8} \beta\beta_4 O_4^2, \\
 V_3 &= -\frac{3\sqrt{3}}{2} \alpha\beta_2 O_2^0 - \frac{25\sqrt{3}}{96} \beta\beta_4 (O_4^0 + 7O_4^4), \\
 V_4 &= -3\alpha\beta_2 \Omega_2^2 + \frac{5}{4} \beta\beta_4 \Omega_4^2, \\
 V_5 &= -6\alpha\beta_2 O_2^1 - \frac{5}{8} \beta\beta_4 (7O_4^3 + Q_4^1), \\
 V_6 &= -6\alpha\beta_2 \Omega_2^1 + \frac{5}{8} \beta\beta_4 (7\Omega_4^3 - \Omega_4^1),
 \end{aligned} \tag{5.82a}$$

где

$$\beta_2 = \frac{ee'r^2}{R^4}, \quad \beta_4 = \frac{ee'r^4}{R^6}.$$

Матричные элементы эквивалентных операторов O_n^M и Ω_n^M даны в Приложении V. Значения $\langle r^n \rangle$ для ионов группы железа и ионов группы редких земель приведены в табл. 5.2 и 5.3.

ТАБЛИЦА 5.2

Значения $\langle r^n \rangle$ для ионов группы железа
в атомных единицах (1 ат. ед. = 0,52917 Å) [71]

Ион	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	Ион	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$
Ti ³⁺	2,552	1,893	7,071	Fe ³⁺	5,724	1,150	2,789
V ³⁺	3,217	1,643	5,447	Co ⁴⁺	7,421	0,9080	1,659
Ti ¹⁺	1,706	3,508	31,62	Fe ²⁺	5,081	1,393	4,496
V ²⁺	2,748	2,070	9,605	Co ³⁺	6,699	1,049	2,342
Cr ³⁺	3,959	1,447	4,297	Co ²⁺	6,035	1,251	3,655
Mn ⁴⁺	5,361	1,104	2,389	Ni ³⁺	7,790	0,9582	1,971
Cr ²⁺	3,451	1,781	7,211	Co ¹⁺	5,388	1,576	6,637
Mn ³⁺	4,790	1,286	3,446	Ni ²⁺	7,094	1,130	3,003
Cr ¹⁺	2,968	2,319	14,14	Cu ³⁺	9,018	0,8763	1,662
Mn ²⁺	4,250	1,548	5,513	Cu ²⁺	8,251	1,028	2,498

ТАБЛИЦА 5.3

Значения $\langle r^n \rangle$ для редкоземельных ионов¹⁾ в атомных единицах [72]

Ион	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	Ион	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$
Ce ³⁺	1,200	3,455	21,226	Dy ³⁺	0,726	1,322	5,102
Pr ³⁺	1,086	2,822	15,726	Ho ²⁺	0,763	1,515	7,78
Nd ³⁺	1,001	2,401	12,396	Er ³⁺	0,666	1,126	3,978
Sm ³⁺	0,883	1,897	8,775	Tu ²⁺	0,728	1,552	7,510
Eu ²⁺	0,938	2,243	11,67	Yb ³⁺	0,613	0,960	3,104
Gd ³⁺	0,785	1,515	6,281				

¹⁾ Для других ионов радиальные функции приведены в [73].

Коэффициенты разложения по штрихованным координатам Q'_f равны: $V'_f = V_f$.

Для прямых процессов важен второй член разложения (5.81), который при помощи (5.79) можно представить в следующем виде:

$$\sum V_f Q_f = \sum_{j, \alpha} V_{j\alpha} u_{\alpha}^{(j)},$$

где

$$V_{1x} = \frac{1}{\sqrt{16}} V_1 + \frac{1}{2} V_2 + \frac{1}{2\sqrt{3}} V_3, \quad V_{2x} = \frac{1}{2} V_4, \dots$$

При помощи (5.21) и (5.24а) легко заключить, что

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{xx} &= \left(\frac{2}{\sqrt{16}} V_1 + V_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} V_3 \right) R, & \mathcal{G}_{xy} &= V_4 R, \\ \mathcal{G}_{yy} &= \left(\frac{2}{\sqrt{16}} V_1 - V_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} V_3 \right) R, & \mathcal{G}_{xz} &= V_5 R, \\ \mathcal{G}_{zz} &= \left(\frac{2}{\sqrt{16}} V_1 - \frac{2}{\sqrt{3}} V_3 \right) R, & \mathcal{G}_{yz} &= V_6 R. \end{aligned} \quad (5.84)$$

Для получения константы спин-фононной связи, относящейся к переходу $m \leftrightarrow m'$, согласно (5.36) остается вычислить матричные элементы $\langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle$. Сначала допустим, что нижний орбитальный уровень является синглетом. Обозначим орбитальную волновую функцию через Φ_0 , а спиновые функции — η_M ($M = S, S-1, \dots, -S$). Недиагональный матричный элемент $\langle 0, M | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | 0, M_2 \rangle = 0$, ибо оператор $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$ не содержит спиновых переменных, а состояния $\Phi_0 \eta_{M_1}$ и $\Phi_0 \eta_{M_2}$ ортогональны друг другу. Отсутствие релаксационных переходов в принятом нами приближении объясняется тем, что в состоянии $\Phi_0 \eta_M$ парамагнитный ион обладает только спиновым магнитным моментом. Следовательно, необходимо учесть наличие слабого орбитального магнетизма, для чего нужно вычислить, как примешиваются к волновой функции основного состояния Φ_0 волновые функции Φ_n верхних орбитальных уровней E_n . Процедура совершенно аналогична приему, применявшемуся в гл. III для получения спинового гамильтониана. Мэттак и Стрэндберг [16], выполнив эти вычисления, выразили свои результаты в следующей удобной форме. Пусть $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ — два состояния, являющиеся решением спинового гамильтониана. Для расчета вероятности релаксационного перехода вместо полных волновых функций можно воспользоваться спиновыми функциями $|m\rangle$ и $|m'\rangle$, если оператор $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$ заменить следующим спиновым оператором:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} &= \sum_{i>j} \{ 2\beta H \lambda T_i [g_{mm'} \hat{S}_i + g(\hat{S}_i \hat{\epsilon} - \hat{\epsilon} \hat{S}_i)] + \\ &+ 2\beta \lambda T_{ij} (\hat{S}_i H_j + \hat{S}_j H_i) + \lambda^2 T_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j + \hat{S}_j \hat{S}_i) \}, \end{aligned} \quad (5.85)$$

где

$$T_i = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | n \rangle \langle n | L_i | 0 \rangle}{(E_n - E_0)^2},$$

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \\ &= \sum_{n, n' \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | n' \rangle \langle n' | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | 0 \rangle + \langle 0 | L_i \mathcal{G}_{\alpha\beta} L_j | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{G}_{\alpha\beta} L_i L_j | 0 \rangle}{(E_n - E_0)(E_{n'} - E_0)}, \\ g_{mm'} &= \frac{(E_m - E_{m'})}{\beta H}, \quad \langle S' | \varepsilon | S \rangle = \frac{\delta_{SS'} E_{S'}}{\beta H}. \end{aligned} \quad (5.86)$$

Здесь $i, j = x, y, z$; E_S и $|S\rangle$ — собственные значения и собственные функции спинового оператора $2\beta SH$. Последний член в (5.85) при обычных напряженностях магнитного поля примерно в $(\lambda/4\beta H)$ раз больше первых членов, на величине которых сказалось «ван-флековское аннулирование». Для $S = 1/2$ антикоммутирует $S_i S_j + S_j S_i = 0$; более того, $\langle m | S_i S_j + S_j S_i | m' \rangle = 0$, если спиновые функции $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ имеют вид

$$|m\rangle = a|M\rangle + b|-M\rangle, \quad |m'\rangle = b|M\rangle - a|-M\rangle. \quad (5.87)$$

Таким образом, для релаксационных переходов имеют место своеобразные правила отбора, носящие квадрупольный характер. Грубая оценка спин-фононного взаимодействия может быть произведена следующим образом. Согласно (5.83) и (5.84) по порядку величины $\langle n | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | n' \rangle \sim 6ee'r^2/R^3$ и, следовательно,

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta} \approx \frac{6ee'r^2}{\Delta^2 R^3} [2\beta\lambda H \hat{S}_i + \lambda^2 (\hat{S}_i \hat{S}_j + \hat{S}_j \hat{S}_i)]. \quad (5.88)$$

Процессы комбинационного рассеяния могут быть рассчитаны, как мы знаем, двумя способами: 1) при помощи квадратичного члена разложения (5.81) и 2) с помощью линейного члена в высших приближениях теории возмущений. Вклад квадратичных членов может быть вычислен по формулам (5.85) и (5.86), если повсюду заменить операторы $\hat{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}$ операторами $\hat{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}$. По порядку величины $\langle n | R_{\alpha\beta\gamma\delta} | n' \rangle \sim 12ee'r^2/R^3$. Расчет релаксации, обусловленной линейными членами, приводит к очень громоздким выражениям [16].

В § 3.7 указаны некоторые случаи, когда нижний орбитальный уровень является мультиплетом. Для таких ионов, например для Ti^{3+} в корунде, формула (5.85) не может быть использована, и поэтому требуется применить развитую выше общую теорию. Такого рода расчеты были выполнены для Ti^{3+} в корунде в работе [32].

Детальные расчеты спин-фононной связи выполнены для многих случаев. Ионы Ti^{3+} и Cr^{3+} в октаэдрическом окружении

с тригональным искажением рассмотрены Ван Флеком [12]. Прямые процессы для ионов Ti^{3+} дают следующую константу спин-фононной связи:

$$\Phi = K_1 \frac{(g\beta H)^2 \lambda^2}{\delta^4} \left(\frac{ee'}{R} \right)^2, \quad (5.89)$$

$$K_1 = \frac{16}{15} \left(\alpha_i^5 + \frac{3}{2} \alpha_i^5 \right) [504a^2 + 52b^2 + (126a^2 - 5b^2) \times \\ \times (m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2)] \frac{18a^2 + b^2}{9(432a^2 + 24b^2)}, \\ a = \frac{3}{7} \frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{25}{63} \frac{\bar{r}^4}{R^4}, \quad b = \frac{6}{7} \frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{10}{21} \frac{\bar{r}^4}{R^4}.$$

Здесь δ — расщепление в тригональном кристаллическом поле (рис. 3.1, а), а m_1, m_2, m_3 — направляющие косинусы магнитного поля H по отношению к кубическим осям. Комбинационные процессы приводят для вероятности перехода к формуле (5.76) с константой спин-фононной связи, равной

$$\epsilon' = K_2 \lambda^2 \left(\frac{ee'}{R\delta} \right)^4, \quad (5.90)$$

где

$$K_2 = \frac{1024}{75} \left(\alpha_i^5 + \frac{3}{2} \alpha_i^5 \right)^2 \left(a^4 + \frac{11}{18} a^2 b^2 + \frac{11}{648} b^4 \right).$$

Ti^{3+} может служить примером крамерсова иона с характерной для него зависимостью скорости спин-решеточной релаксации от магнитного поля (прямые процессы) и температуры (комбинационные процессы). Несмотря на то, что Ti^{3+} является крамерсовым ионом, он отличается сильной спин-фононной связью, что объясняется малой величиной расщепления δ . У иона Cr^{3+} $S > 1/2$, и поэтому основная роль принадлежит переходам между несопряженными по Крамерсу состояниями. Для таких переходов в случае прямых процессов имеем

$$\Phi_{mm'} = K_1 \frac{\lambda^2}{\Delta^2} \left(\frac{ee'}{R} \right)^2, \quad (5.91)$$

где численный множитель K_1 существенно зависит от ориентации кристалла в поле H и от выбора спиновых состояний m и m' . Релаксация, обусловленная комбинационными процессами, описывается формулой (5.40) с константой спин-фононной связи

$$\epsilon_{mm'} = K_2 \frac{\lambda^4}{\Delta^6} \left(\frac{ee'}{R} \right)^4. \quad (5.92)$$

Спин-решеточное взаимодействие относительно мало вследствие того, что велико расщепление Δ , создаваемое сильным октаэдрическим полем. Довольно громоздкие выражения для K_1 и K_2 приведены в [33].

Башкиров [34] произвел расчет спин-решеточной релаксации солей меди, электрическое поле которых имеет тетрагональную симметрию. Ион Cu^{2+} , как и ион Ti^{3+} , имеет $S = 1/2$. Однако, в отличие от солей титана, в данном случае матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, связывающий два самых низких орбитальных состояния, равен нулю. Поэтому вместо одного интервала δ в формулах (5.89) и (5.90) входят два интервала δ и Δ ; необходимо заменить δ^4 на $\delta^2\Delta^2$.

Аввакумов [35] предпринял детальные расчеты спин-решеточного взаимодействия для ионов с четным числом электронов (V^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}).

Специального рассмотрения требуют кристаллы, содержащие ионы в S -состоянии. Спин-решеточная релаксация в таких кристаллах была рассмотрена в работах [36, 37]. Для одно-фононных процессов в кубических кристаллах Леушин показал, что главное значение имеет не модуляция спин-орбитальной связи, а вызываемое колебаниями решетки изменение распределения электронного облака парамагнитного иона, и, следовательно, спин-спиновых взаимодействий его электронов. Этот вывод, правда, становится спорным, если принять во внимание расчет одноэлектронных радиальных функций, произведенный в работе [38].

В основе теории Ван Флека лежит представление об ионном характере химической связи парамагнитного атома с ближайшим диамагнитным окружением. Между тем данные по спектрам ЭПР (см. гл. III) и по оптическим спектрам указывают на заметную делокализацию неспаренных электронов. Овчинникову [39] принадлежит одна из первых попыток расчета влияния ковалентного характера химической связи на величину времени спин-решеточной релаксации. В рамках теории молекулярных орбит получен оператор орбитально-решеточного взаимодействия для октаэдрического комплекса с одним неспаренным электроном. Он отличается от обычного ван-флековского оператора зависимостью эффективного заряда лиганда e' от степени ковалентности и появлением дополнительных членов, обусловленных отклонением от сферической симметрии электронного распределения у лигандов и неполной экранировкой ядер лигандов.

Численная оценка окончательных выражений для времен спин-решеточной релаксации позволяет сделать вывод, что, по-видимому, в большинстве комплексных соединений элементов d -групп учет ковалентности приводит к удлинению времен релаксации по сравнению с вычисленными в ионном приближении.

Жданский [61] проделал вычисления констант спин-фононной связи для ионов с конфигурацией $d^3 - d^8$ в кристалле MgO

с учетом ковалентных связей и получил хорошее согласие с экспериментальными данными по осевому давлению.

Были предприняты также расчеты влияния ковалентной связи на спин-решеточную релаксацию ионов в S -состоянии [40, 41].

В заключение остановимся на некоторых общих вопросах. В § 5.4 было сделано заключение, что среди двухфононных процессов наиболее эффективными являются процессы комбинационного рассеяния, описываемые формулой (5.39). Башкиров [42] показал, что в некоторых случаях, когда энергия фонона предельной частоты ненамного меньше кристаллического расщепления δ , главная роль может перейти к двухфононным процессам типа (5.38). В особенности это относится к уширению резонансной линии, обусловленному спин-фононными взаимодействиями. По-видимому, с такими обстоятельствами мы встречаемся у иона Ti^{3+} в квасцах. Рассматриваемые двухфононные процессы могут быть обнаружены по своеобразной температурной зависимости времени релаксации.

До сих пор, говоря о явлениях парамагнитной релаксации, обусловленной колебаниями решетки, мы имели в виду только акустические колебания низкой частоты.

Относительные смещения взаимодействующих атомов мы рассчитывали в предположении, что тепловые колебания решетки могут быть представлены волнами Дебая. Между тем хорошо известно, что точность результатов, получаемых методом Дебая, зависит от того, насколько кристалл близок по своим свойствам к сплошной однородной среде: массы всех атомов одинаковы, отсутствуют выделенные комплексы, не нарушена идеальная периодичность решетки. В реальных парамагнетиках различие сил связи между разными атомами и различие масс атомов могут быть настолько значительными, что существенную роль начинают играть оптические колебания решетки. Впервые этот вопрос был рассмотрен Кочелаевым [43] на примере ядерной квадрупольной релаксации в кристаллах типа $NaCl$. Оказалось, что при комнатной температуре вклад оптических колебаний в вероятность перехода является определяющим, если различие масс атомов кристалла велико.

Аминов и Кочелаев [44] выяснили, как сказывается на спин-решеточной релаксации наличие в кристалле выделенных парамагнитных комплексов. Примером веществ, содержащих выделенные парамагнитные комплексы, могут служить гидратированные соли элементов группы железа, в которых парамагнитный ион M окружен октаэдром водных молекул X . Из спектроскопических данных известно, что частоты собственных колебаний Ω комплекса MX_6 очень высоки ($\Omega \sim 10^{14}$ $гц$) и мало меняются при переходе от одного вещества к другому. Ясно,

что относительное смещение частиц M и X определяется главным образом собственными колебаниями комплекса. Благодаря этому, как показали расчеты, время релаксации парамагнитных ионов, находящихся в комплексах и молекулах, удлиняется в K^2 и K^4 раз для прямых и двухфононных процессов соответственно, если обозначить

$$K = \frac{mM}{(m+M)^2} \left(\frac{R\Omega}{V} \right)^2, \quad (5.93)$$

где M и m — массы парамагнитного иона и лиганда.

Авторы [45—47] продолжают изучение роли оптических колебаний. Большинство экспериментальных исследований относится к кристаллам, в которых небольшое число диамагнитных атомов случайно заменено парамагнитными частицами. Такая замена приводит к изменению спектра колебаний решетки. Уолкер [48] выяснил, как скажется на спин-решеточной релаксации наличие примесного парамагнитного иона, внедренного в простую кубическую решетку. При этом учитывалось только различие в массах атомов, изменение силовых констант не принималось во внимание. Расчеты показали, что наличие точечных дефектов не сказывается на прямых процессах парамагнитной релаксации, но заметно изменяются комбинационные процессы. Благодаря этому при низких температурах у некрамерсовых ионов в выражении для скорости релаксации к члену, пропорциональному T^7 , добавляется член $\sim T^{11}$. Если масса парамагнитной частицы больше массы диамагнитного атома, новый член может стать доминирующим. Влияние локальных колебаний примесных парамагнитных ионов на спин-решеточную релаксацию рассмотрено также в [49, 50]. Ван Кранендонк и Уолкер [51] выяснили, как влияет на спин-решеточную релаксацию ангармоничность колебаний решетки. Расчеты показали, что эффективность комбинационных процессов заметно возрастает, оставляя неизменным характер зависимости от температуры и магнитного поля.

Излагая теорию спин-фононных взаимодействий, мы полностью игнорировали существование сверхтонкой структуры спектров ЭПР. В [52] выясняется, как влияет существование ядерного спина на прямые процессы спин-решеточной релаксации.

§ 5.9. Динамический спиновый гамильтониан

Сложные расчеты спин-решеточной релаксации удается провести до конца только после каких-либо простых допущений о кристаллическом поле, действующем на парамагнитный ион. Использование грубых моделей, подобных модели точечных за-

рядов, делает точность вычислений крайне низкой. Между тем для многих целей важно установить правильную зависимость вероятности перехода $A_{mm'}$ от ориентации кристалла, от выбора подуровней m и m' в многоуровневых спиновых системах, от напряженности магнитного поля H . Если теория дает лишь грубую оценку абсолютной величины, то можно надеяться, что отношение вероятностей перехода между различными подуровнями и их зависимость от ориентации кристалла и поля H могут быть вычислены с большой точностью. Здесь мы сталкиваемся с положением, которое сходно с ситуацией, сложившейся в начале 50-х годов в теории спектров ЭПР, где исключительно плодотворной оказалась идея о спиновом гамильтониане (§ 3.4). Естественно возникла мысль описать спин-фононные взаимодействия с помощью гамильтониана, содержащего только тензор деформации кристалла, спиновые матрицы и ряд неизвестных параметров. Число параметров может быть сведено к минимуму, если воспользоваться соображениями симметрии. Оставшиеся параметры могут быть определены путем сравнения выводов теории с опытом. Помимо измерений времен спин-решеточной релаксации, для этой цели могут служить также экспериментальные исследования других явлений: акустического парамагнитного резонанса, изменения спектра ЭПР под влиянием деформации кристалла, мазер-эффекта и т. п.

Заметим, что описание спин-фононных взаимодействий при помощи спинового гамильтониана имеется уже у Ван Флека [12] и в особенности у Мэттака и Стрэндберга [16]. В этих работах динамический спиновый гамильтониан был получен в результате подробного микроскопического расчета. Позднее рядом авторов [54—59] была разработана феноменологическая теория динамического спинового гамильтониана. Мы будем следовать в основном работе [57].

Ограничимся сначала линейной относительно тензора $e_{\alpha\beta}$ частью взаимодействия спинов с полем деформации решетки. Тогда в качестве феноменологического гамильтониана спин-фононного взаимодействия мы можем взять выражение (5.25), рассматривая компоненты тензора $\mathcal{G}_{\alpha\beta}^{(2)}$ как некоторые параметры и считая операторы $\hat{O}^{(2)}$ многочленами, составленными из спиновых матриц и внешнего магнитного поля H . Так же как и обычный спиновый гамильтониан, оператор \mathcal{H}' будет состоять из трех частей:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}'_Q + \hat{\mathcal{H}}'_z + \hat{\mathcal{H}}'_1. \quad (5.94)$$

Здесь $\hat{\mathcal{H}}'_Q$ — изменение взаимодействия квадрупольных моментов парамагнитного атома с кристаллическим полем деформации решетки, $\hat{\mathcal{H}}'_z$ — обусловленное деформацией изменение

зеemanовской энергии, \mathcal{H}'_I — соответствующее изменение сверхтонкого взаимодействия. Из требования инвариантности гамильтониана \mathcal{H}'_Q относительно обращения времени вытекает, что он не может содержать нечетных степеней S_α . По этой же причине квадратичные функции S_α должны быть симметричны, т. е. иметь вид: $S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha$. Если ограничиться квадратичной относительно S_α частью \mathcal{H}'_Q , то получим

$$\widehat{\mathcal{H}}'_Q = \frac{1}{2} \sum (\widehat{S}_\alpha \widehat{S}_\beta + \widehat{S}_\beta \widehat{S}_\alpha) \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}. \quad (5.95)$$

Это выражение при $S = 1/2$ исчезает; оно содержит главную часть спин-фононных взаимодействий, определяющих переходы между спиновыми подуровнями, несопряженными по Крамерсу. В случае $S = 1/2$ спин-фононные взаимодействия определяются зеemanовской частью \mathcal{H}' , обязанной изменению g -тензора и имеющей вид

$$\widehat{\mathcal{H}}'_z = \frac{1}{2} \sum (\widehat{S}_\alpha H_\beta + \widehat{S}_\beta H_\alpha) \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}. \quad (5.96)$$

Симметричность тензора $\mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ относительно индексов α, β есть следствие симметричности g -тензора. Наконец, иногда приходится учитывать сверхтонкие взаимодействия; соответствующему гамильтониану спин-фононной связи мы придали вид

$$\widehat{\mathcal{H}}'_I = \frac{1}{2} \sum (\widehat{I}_\alpha \widehat{S}_\beta + \widehat{I}_\beta \widehat{S}_\alpha) T_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}. \quad (5.97)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}' &= \sum \widehat{W}'_{\gamma\delta} e_{\gamma\delta}, \\ \widehat{W}'_{\gamma\delta} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \{ \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} (\widehat{S}_\alpha \widehat{S}_\beta + \widehat{S}_\beta \widehat{S}_\alpha) + \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta} (\widehat{S}_\alpha H_\beta + \widehat{S}_\beta H_\alpha) + \\ &\quad + T_{\alpha\beta\gamma\delta} (\widehat{I}_\alpha \widehat{S}_\beta + \widehat{I}_\beta \widehat{S}_\alpha) \}. \end{aligned} \quad (5.98)$$

Вероятность перехода, обусловленная прямыми процессами, может быть рассчитана по формуле (5.35), если, согласно (5.36), для $\Phi_{mm'}$ принять следующее выражение:

$$\Phi_{mm'} = \frac{1}{3} \sum_{\gamma, \delta} | \langle m | \widehat{W}'_{\gamma\delta} | m' \rangle |^2. \quad (5.99)$$

В дальнейшем для компонент тензоров мы будем большей частью пользоваться обозначениями Фогта: $xx = 1$, $yy = 2$, $zz = 3$, $yz = 4$, $xz = 5$, $xy = 6$. Общие выражения гамильтониана спин-фононной связи крайне громоздки из-за большого числа неопределенных параметров связи. Число их может быть уменьшено из различных соображений. Прежде всего мы можем положить $\text{Sp } \widehat{\mathcal{H}}' = 0$, ибо добавление члена, пропорцио-

нального $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, смещает лишь все уровни на одну и ту же величину. Вследствие того, что $\text{Sp } \mathcal{H}'_z = \text{Sp } \mathcal{H}'_l = 0$, также и $\text{Sp } \mathcal{H}'_Q = 0$. Поскольку матрицы $(S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha)$ имеют не равные нулю диагональные элементы только при $\alpha = \beta$ и так как компоненты $e_{\gamma\delta}$ произвольны, то получаем

$$\mathcal{G}_{1k} + \mathcal{G}_{2k} + \mathcal{G}_{3k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, 6). \quad (5.100)$$

Как уменьшить число параметров, пользуясь соображениями симметрии, покажем на примере группы октаэдра. Пусть оси декартовых координат совпадают с тремя осями четвертого порядка. Инвариантность в отношении отражений от плоскостей σ_v ($x \rightarrow -x, y \rightarrow y, z \rightarrow z$; $x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$; $x \rightarrow x, y \rightarrow y, z \rightarrow -z$) делает равными нулю все компоненты тензора $\mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ с тремя одинаковыми индексами. Повороты на угол 90° делают равными компоненты тензора, получающиеся путем преобразований $x \leftrightarrow y, y \leftrightarrow z, z \leftrightarrow x$. В результате остаются различными только компоненты $\mathcal{G}_{xxxx}, \mathcal{G}_{xxyy}, \mathcal{G}_{xyxy}$ или в обозначениях Фогга: $\mathcal{G}_{11}, \mathcal{G}_{12}, \mathcal{G}_{44}$. Условия (5.100) дают

$$\mathcal{G}_{11} + 2\mathcal{G}_{12} = 0.$$

В табл. 5.4 приведены данные о параметрах связи, вытекающие из соображений симметрии для всех 32 точечных групп.

ТАБЛИЦА 5.4

Коэффициенты спин-фононной связи [60]

а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л
3	4	6	8	8	12	10	10	12	20	36	3	4	6	8	8	12	10	10	12	20	36
2	3	5	6	6	8	8	6	9	12	30	2	3	5	6	6	8	8	6	9	12	30
11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	00	00	00	00	41	41	00	00	00	00	41
12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	00	00	00	00	-41	-41	00	00	00	00	42
12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	43
00	00	00	00	14	14	00	00	00	00	14	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
00	00	00	00	00	15	00	00	00	00	15	00	00	00	45	00	45	00	45	00	45	45
00	00	00	16	00	16	00	16	00	16	16	00	00	00	00	00	46	00	00	00	46	46
12	13	12	12	12	12	21	12	21	21	21	00	00	00	00	00	-46	00	00	00	51	51
11	11	11	11	11	11	22	11	22	22	22	00	00	00	00	00	46	00	00	00	52	52
12	12	13	13	13	13	23	13	23	23	23	00	00	00	00	00	00	00	00	00	53	53
00	00	00	00	-14	-14	00	00	00	00	24	00	00	00	-45	00	-45	00	-45	00	54	54
00	00	00	00	00	-15	00	00	00	00	25	44	44	44	44	44	44	44	44	55	55	55
00	00	00	-16	00	-16	00	-16	00	26	26	00	00	00	00	41	41	00	00	00	56	56
12	12	31	31	31	31	31	31	31	31	31	00	00	00	-16	00	-16	00	61	00	61	61
12	13	31	31	31	31	31	31	32	32	32	00	00	00	16	00	16	00	-61	00	62	62
11	11	33	33	33	33	33	33	33	33	33	00	00	00	00	00	00	00	00	00	63	63
00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	34	00	00	00	00	00	-15	00	00	00	64	64
00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	35	00	00	00	00	14	14	00	00	00	65	65
00	00	00	00	00	00	00	00	00	36	36	44	44	a ¹⁾	a ¹⁾	a ¹⁾	a ¹⁾	66	66	66	66	66

¹⁾ a = (1/2)(11-12).

В первой строке первыми буквами алфавита указаны группы в соответствии с классификацией, проведенной в § 3.13. Во второй строке даны числа независимых компонент тензоров \mathcal{G}' и T . В третьей строке помещено число независимых компонент тензора \mathcal{G} . В последующих 36 строках помещены данные о тензорах связи. Для получения компонент тензора \mathcal{G} эти данные необходимо подчинить условиям (5.100).

Иногда оказывается нужным в гамильтониане \mathcal{H}' учесть члены, биквадратные относительно спиновых матриц:

$$\hat{\mathcal{H}}'' = \frac{1}{4} \sum (\hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha) (\hat{S}_\gamma \hat{S}_\delta + \hat{S}_\delta \hat{S}_\gamma) \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta\kappa\eta} e_{\kappa\eta}. \quad (5.101)$$

Для расчета процессов комбинационного рассеяния может понадобиться гамильтониан, квадратичный относительно деформаций $e_{\alpha\beta}$. Если ограничиться квадратичными спиновыми функциями, то данный гамильтониан имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}' = \frac{1}{2} \sum (\hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha) R_{\alpha\beta\gamma\delta\kappa\eta} e_{\gamma\delta} e_{\kappa\eta}. \quad (5.102)$$

Некоторые данные о тензорах \mathcal{G}'' и R приведены в [56, 57]. В заключение укажем на возможность построения полуфеноменологической теории путем применения группового метода Костера для получения гамильтониана спин-фононного взаимодействия. Такого рода теория, предложенная Морочей [58], обладает известными преимуществами, ибо содержит вообще говоря, меньшее число параметров и более полно выясняет их происхождение.

Задача об ориентационной зависимости вероятности релаксационного перехода A_{Ih} , как показал Аминов [112], может быть решена без проведения детальных расчетов.

Теоретико-групповые соображения позволяют записать угловые части вероятностей переходов A_{Ih} с участием любого числа фононов, если известна симметрия кристалла и эффективный спин парамагнитного иона. Угловая зависимость A_{Ih} определяется различными степенями магнитного поля H и инвариантами группы симметрии, составленными из волновых функций состояний, между которыми наблюдается переход. Для случая $S = 1/2$ имеем $A_{\pm} \sim |\langle - | \mathcal{H}' | + \rangle|^2$.

Так как состояния $|\pm\rangle$ выражаются через собственные функции S_z следующим образом:

$$|\pm\rangle = \psi_{\pm}^1 |1/2\rangle + \psi_{\pm}^2 | - 1/2\rangle,$$

то выражение A_{\pm} , как видно, составляется из компонент симметричного спинора 2-го ранга $\psi_{\pm}^{\alpha} \psi_{\pm}^{\beta}$ и сопряженного ему спи-

нора. Этому спинору по обычным правилам можно сопоставить вектор a [111]:

$$\psi_+^1 \psi_+^2 = -\frac{i}{\sqrt{2}} a_z, \quad \psi_+^1 \psi_+^1 = \frac{i}{\sqrt{2}} a_-, \quad \psi_+^2 \psi_+^2 = -\frac{i}{\sqrt{2}} a_+.$$

Ограничиваясь в \mathcal{H}' членами, линейно зависящими от поля H , можно вероятность перехода записать в виде

$$A_{\pm} = (M_{\alpha\beta} + N_{\alpha\beta\gamma\delta} H_{\gamma} H_{\delta}) (a_{\alpha} a_{\beta}^* + a_{\beta} a_{\alpha}^*).$$

Тензоры M и N не зависят от H и не меняются при преобразованиях, входящих в группу симметрии парамагнитного иона. Окончательно для различных групп симметрии получаются следующие выражения для вероятностей перехода:

$$A_{\text{куб}} = a + b(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4),$$

$$A_{\text{гексаг}} = a + bn_z^2 + cn_x^4,$$

$$A_{\text{триг}} = a + bn_z^2 + cn_z^4 + dn_z n_x (n_x^2 - 3n_y^2) + en_z n_y (n_y^2 - 3n_x^2),$$

$$A_{\text{тетр}} = a + bn_z^2 + cn_z^4 + d(n_x^4 + n_y^4) + en_x n_y (n_x^2 - n_y^2).$$

Если к тому же имеется ось второго порядка (y), то следует положить $e = 0$. В этих формулах n — единичный вектор направления магнитного поля H . Параметры a, b, c, d, e пропорциональны $1/g^4$. Коэффициенты при угловых частях A_{lk} по-разному зависят от температуры T , вследствие чего роль отдельных слагаемых при различных температурах неодинакова. При высоких температурах, когда преобладают двухфононные процессы, не зависящие от H , в выражении для A_{\pm} можно положить $N_{\alpha\beta\gamma\delta} \approx 0$. В этом случае $A_{\text{куб}}$ будет изотропно, а для осевых симметрий

$$A = p + q(g_{\parallel}/g)^2 \cos^2 \theta,$$

где p и q не зависят от ориентации H .

Последняя формула получена также путем прямых расчетов [110].

§ 5.10. Сопоставление теории с экспериментом. Трудности теории спин-решеточной релаксации

В таблицах Приложения IV собраны результаты измерений времени спин-решеточной релаксации для ионов элементов промежуточных групп. Общие выводы теории Ван Флека хорошо согласуются с результатами многочисленных экспериментальных исследований в кристаллах с сильным магнитным разбавлением. Времена релаксации у ионов с нечетным числом электронов, вообще говоря, длиннее, чем у ионов с четной электронной

оболочкой. Время релаксации тем короче, чем меньше интервал между нижними штарковскими подуровнями, возникающими под действием кристаллического поля. Требуемая теорией при $T < \Theta$ температурная зависимость времени релаксации

$$T_1^{-1} = AT + CT^9 + Be^{-\Delta/T} \quad (5.103)$$

для ионов с $S = 1/2$ и

$$T_1^{-1} = AT + CT^7 + Be^{-\Delta/T} \quad (5.104)$$

для ионов с $S > 1/2$ довольно хорошо воспроизводится на опыте. Хуже обстоит дело с зависимостью T_1 от внешнего магнитного поля H . В случае прямых процессов из теории следует, что

$$T_1^{-1} \sim H^2 (S > 1/2) \quad \text{и} \quad T_1^{-1} \sim H^4 (S = 1/2).$$

На опыте в некоторых случаях, в особенности в сильных магнитных полях, удалось установить такие зависимости T_1 от H . Большей частью, однако, характер зависимости T_1 от H более сложен. Иногда обнаруживается даже зависимость, обратная требуемой теорией: с ростом H время T_1 удлиняется.

Если релаксация обязана механизму Ван Флека, должна, очевидно, отсутствовать зависимость T_1 от концентрации s парамагнитных центров. Ведь спин-фононная связь возникает из-за модуляции колебаниями решетки кристаллического поля, создаваемого окружающими парамагнитный ион диамагнитными частицами. Расстояние между парамагнитными ионами не имеет значения. На опыте, как правило, наблюдается рост скорости релаксации с увеличением концентрации парамагнитных центров. Правда, в случае редких земель пока не удалось установить определенных закономерностей. Данные различных авторов противоречат друг другу. Очень вероятно, что обнаруженная концентрационная зависимость в действительности свидетельствует о влиянии на скорость релаксации дефектов кристаллической решетки или каких-либо быстро релаксирующих примесей.

В случае элементов группы железа можно выделить ионы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , для которых зависимость T_1 от концентрации s и поля H явно противоречит теории Ван Флека. Все указанные ионы отличаются большой величиной интервала между нижними орбитальными уровнями. Поэтому, видимо, механизм Ван Флека мало эффективен и существует какой-то другой более быстрый способ обмена энергией между спин-системой и колебаниями решетки.

По мнению Ван Флека [62], дело заключается в существовании иррегулярностей кристаллической решетки, отличающихся исключительно сильным спин-фононным взаимодействием. Та-

кими иррегулярностями могли бы быть случайные группы близко расположенных парамагнитных атомов, между которыми действуют значительные обменные силы. Эти группы Ван Флек назвал «обменными карманами». Энергия отдельных ионов благодаря спин-спиновым взаимодействиям переходит к «обменным карманам», а затем быстро поступает в решетку. В рубине и других кристаллах были открыты обменные пары. Прямые измерения показали, что спин-фононная связь этих пар на порядок сильнее, чем у отдельных атомов. Из грубой оценки Эллиота [63] вытекало, что можно добиться хорошего согласия между теорией и экспериментом, если сделать следующие допущения: 1) энергия от индивидуальных частиц легко может быть передана парам, 2) связь обменной пары с решеткой осуществляется при помощи механизма Ван Флека и 3) основную роль в спин-решеточной релаксации обменных пар играют двухступенчатые переходы (процесс Орбаха — Аминова) между уровнями с различными значениями суммарного спина.

Вопрос о том, насколько быстро передается энергия отдельных частиц парам, решается в зависимости от того, имеются ли совпадающие интервалы между уровнями у отдельных частиц и пар. Если совпадение энергетических интервалов имеется, то процесс передачи энергии носит характер спиновой диффузии; в противном случае решающую роль играют процессы типа кроссрелаксации, вероятность которых становится заметной при больших концентрациях парамагнитных центров.

Допущение о ван-флековском механизме спин-решеточной релаксации пары находится в противоречии с экспериментальными данными о концентрационной зависимости T_1 . Наиболее показательны исследования Песковацкого [64] и в особенности Маненкова [65], которые провели измерения T_1 в рубине в отсутствие статического магнитного поля. Благодаря этому они избавились от влияния кроссрелаксации и от других осложнений, возникающих в системах с большим числом спиновых уровней. Эти измерения с большой точностью показали, что $T_1^{-1} \sim c^2$. Между тем, согласно теории Эллиота, скорость релаксации пропорциональна отношению числа пар к числу отдельных парамагнитных частиц, т. е., $T_1^{-1} \sim c$.

Третьему допущению противоречат данные о температурной зависимости T_1 в рубине. Опыт показывает, что при низких температурах вплоть до $T \approx 1^\circ \text{K}$, $T_1^{-1} \sim T$. Достаточно сильную связь с решеткой могут обеспечить пары с обменным интегралом $J > 0,5 \text{ см}^{-1}$. У таких пар температурная зависимость близка к экспоненциальной.

Расчеты, выполненные в работах [66, 67], показали, что отмеченные расхождения теории с опытом могут быть устранены,

если принять, что наиболее эффективная связь спин-системы с решеткой обеспечивается модуляцией колебаниями решетки обменных взаимодействий. Параметр спин-фононной связи, обусловленной изотропным обменным взаимодействием $J(R)$ (SS'), согласно (5.30) равен

$$\Phi \approx \left(R \frac{\partial J}{\partial R} \right)^2 | \langle i, j | SS' | k, l \rangle |^2. \quad (5.105)$$

Можно ожидать, что обменные взаимодействия окажутся весьма эффективными благодаря сильной зависимости от R . Если положить $R \frac{\partial J}{\partial R} \approx \gamma J$, то γ будет большим числом; из опытных данных [67, 68] можно заключить, что для ионов Cr^{3+} в корунде $\gamma \approx 200$.

Вследствие того, что оператор $J(SS')$ коммутирует с зеемановской энергией $g\beta HS$, изотропные обменные силы не могут служить причиной переходов между зеемановскими подуровнями энергии, если $S = 1/2$. Положение меняется, если $S > 1/2$ и имеется расщепление спиновых уровней в кристаллическом поле. Матричный элемент $\langle i, j | SS' | k, l \rangle$, связывающий два различных энергетических уровня, перестает быть равным нулю; в сильных магнитных полях, когда характеризующий расщепление в кристаллическом поле параметр $D \ll g\beta H$, $\langle i, j | SS' | k, l \rangle \sim \sim D/H$. Так как вероятность релаксационного перехода $A_{ij, kl} \sim \sim H^2 \langle i, j | SS' | k, l \rangle$, то ясно, что зависимость T_1 от поля H практически отсутствует.

Формула (5.105) пригодна для оценки скорости спин-решеточной релаксации в кристаллах с упорядоченным расположением парамагнитных частиц. В кристаллах, в которых парамагнитные частицы являются примесью, необходимо учесть случайное распределение парамагнитных ионов по узлам решетки. Вероятность того, что расстояние между двумя произвольно взятыми соседними ионами лежит в пределах R и $R + dR$, с достаточной точностью может быть определена на формуле Герца [69]

$$dW(R) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} R^3 N\right) \cdot 4\pi R^2 N dR. \quad (5.106)$$

Было бы неверно думать, что вероятность перехода A для всего кристалла может быть получена путем усреднения выражения (5.105) при помощи (5.106). Дело в том, что обычно время спин-спиновой релаксации T_2 на несколько порядков короче времени спин-решеточной релаксации, и поэтому процессы спин-решеточной релаксации нельзя рассматривать независимо от переходов, обусловленных спин-спиновыми взаимодействиями. Переход энергии от спин-системы к колебаниям решетки

будет происходить преимущественно в тех местах, где парамагнитные частицы случайно расположены близко друг другу — на расстоянии R , значительно меньшем среднего расстояния $\bar{R} = N^{-1/3}$, и где, следовательно, $J(R) \gg J(\bar{R})$. Спин-спиновые взаимодействия, вызывая непрерывный обмен состояниями между частицами, будут быстро компенсировать исчезновение возбуждения спин-системы из-за рождения фононов.

Необходимо иметь в виду, что с уменьшением R и ростом $J(R)$ система спиновых уровней начнет заметно искажаться, что затруднит переход энергии от большинства частиц к рассматриваемой паре с малым R . Поэтому введем предельное расстояние R_0 , пользуясь соотношением $J(R_0) = nh\Delta\nu$ ($n \sim 10$).

Сначала рассмотрим спин-решеточную релаксацию, не обращая внимания на существование частиц с $R < R_0$. Благодаря притоку энергии от соседних частиц число переходов под влиянием колебаний решетки, совершаемых частицами, расстояние между которыми лежит внутри R , $R + dR$ ($R > \bar{R}$), возрастет в $A(R)/A$ раз. Вследствие этого вероятность релаксационного перехода можно положить равной

$$A = \int_{R_0}^{\infty} \frac{A^2(R)}{A} dW(R). \quad (5.107)$$

Чтоб оценить этот интеграл, допустим, что $J = J_0 e^{-\alpha R}$. Тогда нетрудно заключить, что константа связи равна

$$\Phi_0 \approx \sqrt{\frac{\pi N R_0^2}{\alpha}} [\gamma J(R_0)]^2. \quad (5.108)$$

Пары частиц с $R < R_0$, спектры которых существенно отличаются от спектров отдельных частиц, будем называть обменными парами. Релаксацию через обменные пары можно оценить при помощи константы связи

$$\Phi_p = q \frac{N_p}{N} \left(R \frac{\partial J}{\partial R} \right)^2 \sum_{i,l} |\langle i, j | \mathbf{SS}' | k, l \rangle|^2, \quad (5.109)$$

где N_p — число пар в единице объема, а черта означает усреднение по конечным состояниям k, l . Множитель q указывает, какая часть обменных пар эффективно участвует в обмене энергией с отдельными частицами. Оценка q требует детального сопоставления систем спиновых уровней обменной пары и отдельной частицы. Заметим, что число пар $N_p \sim N^2$, так что $\Phi_p \sim N$, если считать q не зависящим от N .

Наконец, рассмотрим релаксацию через тройки обменно-связанных частиц. Хотя число троек N_t мало, их роль может

оказаться решающей благодаря следующим обстоятельствам: 1) матричные элементы обменного взаимодействия, относящиеся к состояниям с различной энергией, велики; они отличны от нуля даже в отсутствие расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле; 2) число уровней тройки настолько велико, что $q \sim 1$; 3) большое число уровней увеличивает число возможных переходов, связывающих частицы с решеткой. Константа связи через тройки Φ_t может быть оценена по формуле (5.109), если N_p заменить числом троек $N_t \sim N^3$. Вследствие того, что число пар или троек быстро убывает с уменьшением R , и так как системы уровней пар или троек с большей величиной J особенно сильно отличаются от системы уровней отдельной частицы, главная роль в релаксации принадлежит парам и тройкам с небольшими значениями $J \sim 0,5 \text{ см}^{-1}$. Поэтому релаксация через пары и тройки приводит к обычной для прямых процессов температурной зависимости $T_1^{-1} \sim T$.

Учитывая все рассмотренные нами обменные механизмы, приближенно можно положить константу спин-фононной связи равной $\Phi = \Phi_0 + \Phi_p + \Phi_t$. С ростом концентрации парамагнитных центров главная роль в непосредственной связи с решеткой переходит от отдельных частиц к обменным парам, а затем к обменным тройкам. Квадратичная зависимость T_1^{-1} от концентрации, установленная опытами Маненкова [65] и Песковацкого [64], показывает, что в рубине при $c > 0,1\%$ релаксация идет в основном через тройки. Важная роль обменных троек установлена также в опытах Харриса и Ингвессона [70] на ионах Ir^{4+} в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{Ir}, \text{PtCl}_6$. Интересно, что в данном случае спин $S = 1/2$, и поэтому модуляция обменных взаимодействий у пар не может привести к связи с решеткой.

§ 5.11. Эффект фононной горловины

До сих пор при рассмотрении релаксационных процессов всегда предполагалось, что колебания решетки можно рассматривать как термостат, в который погружена спин-система. Теплоемкость спин-системы считалась всегда малой по сравнению с теплоемкостью решетки. Между тем, если температура спин-системы выше температуры решетки, то восстановление равновесия при помощи однофононных процессов будет происходить путем возбуждения колебаний в узкой области частот, приблизительно удовлетворяющих условию (5.32). Теплоемкость низкочастотных фононов, находящихся в непосредственном контакте со спин-системой, невелика. Поэтому существенно, насколько быстро приобретенная этими «резонансными» фононами избыточная энергия будет передаваться либо фононам других частот, либо окружающему кристалл гелиевому термо-

стату. Обозначим температуру спин-системы через T_s , температуру системы резонансных фононов T' , температуру термостата T . Если энергия, переходящая к резонансным фононам, будет отсасываться настолько быстро, что для разностей температур будет справедливо соотношение $T_s - T' \gg T' - T$, то узким местом в цепи, связывающей спин-систему с термостатом, будет контакт спин-системы с решеткой, и, следовательно, продольное время релаксации T_1 будет равно времени τ . Если же стационарный процесс установления равновесия между спин-системой и термостатом таков, что $T_s - T' \ll T' - T$, то наряду с временем спин-решеточной релаксации τ необходимо ввести время, характеризующее процесс обмена энергией между резонансными фононами и гелиевым термостатом (или фононами других частот). Это время обозначим T_p ; теперь $T_1 = T_p$.

Существование явлений, связанных с «узкой фононной горловиной», было предсказано и рассмотрено теоретически Ван Флеком [74]. Позднее теория была развита Фауеном и Стрэндбергом [75] и др. Экспериментально эффект был обнаружен Гортером [76] и др. [82] в опытах по релаксации в параллельных полях. Однако наиболее удобным способом изучения данного эффекта оказался парамагнитный резонанс, позволяющий избирательно возбуждать фононы определенной частоты.

Перейдем к установлению кинетических уравнений, определяющих процесс установления равновесия в рассматриваемой нами сложной системе совокупность спинов \rightarrow резонансные фононы \rightarrow термостат [75]. Для простоты ограничимся случаем $S = 1/2$. Придадим формуле (5.35) для вероятности перехода с нижнего уровня 1 на верхний уровень 2 следующий вид:

$$A_{12} = B \rho_\nu \bar{n},$$

где

$$B = \frac{2\pi}{3} \frac{\nu}{h\nu^2} \Phi_{12}, \quad \rho_\nu = \frac{12\pi^2 \nu^2}{v^3}, \quad \bar{n} = (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}.$$

Если температура резонансных фононов $T' > T$, то вероятность перехода становится равной

$$A'_{12} = B \rho_\nu \bar{n}', \quad \bar{n}' = (e^{h\nu/kT'} - 1)^{-1}.$$

Для дальнейшего необходимо подсчитать число резонансных фононов. Если бы энергетический спектр спинов и колебаний решетки был дискретным, то число фононов, участвующих в обмене энергией между спин-системой и решеткой, было бы бесконечно мало. В действительности же вследствие спин-спиновых взаимодействий, с одной стороны, и конечности времени жизни фононов, с другой, произойдет расширение энергетических уровней. Обозначим интервал частот фононов, осуществляющих

сильные взаимодействия со спинами, через $\Delta\nu$. По порядку величины $\Delta\nu$ совпадает с шириной линии ЭПР. Число резонансных фононов, очевидно, при температуре T равно $\rho = \bar{n}_\nu \Delta\nu$, при температуре T' $\rho' = (\bar{n}'/n)\rho$, следовательно,

$$A'_{12} = \frac{\rho'}{\rho} A_{12}, \quad A'_{21} = A_{21} + \frac{\rho' - \rho}{\rho} A_{12}.$$

Вместо (5.9) для изменения заселенности спиновых уровней мы теперь можем записать следующее уравнение:

$$\frac{dN_{12}}{dt} = 2(A'_{21}N_2 - A'_{12}N_1) = 2\left(A_{21}N_2 - A_{12}N_1 + A_{12}\frac{\rho' - \rho}{\rho}N_{12}\right). \quad (5.110)$$

Этого уравнения недостаточно для определения N_{12} , ибо появилась еще одна неизвестная величина ρ' . Мы примем, что число «горячих» фононов ρ' стремится к величине ρ по экспоненциальному закону с постоянной времени T_p . Тогда второе кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d(\rho - \rho')}{dt} = \frac{\rho' - \rho}{T_p} - (A'_{12}N_2 - A'_{12}N_1). \quad (5.111)$$

Второй член правой части учитывает рост ρ из-за переориентации спинов. Следует иметь в виду, что при переходе частицы с верхнего спинового уровня на нижний под влиянием колебаний решетки число N_{12} изменяется на две единицы, а ρ' на одну. Из (5.111) в первом приближении ($\frac{d(\rho' - \rho)}{dt} \approx 0$, $A'_{mm'} \approx A_{mm'}$) вытекает, что

$$\frac{\rho' - \rho}{\rho} = (A_{21}N_2 - A_{12}N_1) \frac{T_p}{\rho}.$$

Подставляя в (5.110), получаем

$$-\frac{dN_{12}}{dt} = \frac{N_{12} - N_{12}^0}{\tau} \left(1 + \frac{A_{12}N_{12}T_p}{2\pi\rho\nu\Delta\nu}\right).$$

Если принять во внимание, что $N_{12}^0 \approx \frac{N}{2} \frac{h\nu}{kT}$, $\bar{n} = \frac{kT}{h\nu}$, $A_{12} \approx \frac{1}{2\tau}$, то

$$-\frac{dN_{12}}{dt} = \frac{N_{12} - N_{12}^0}{\tau} \left(1 + \sigma \frac{N_{12}}{N_{12}^0}\right), \quad (5.112)$$

где

$$\sigma = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{h}{4kT}\right)^2 \frac{N\nu^3 T_p}{\tau \Delta\nu}. \quad (5.113)$$

Параметр σ является важной характеристикой процесса установления равновесия между системой спинов и термостатом. Если $\sigma \ll 1$, то повышением температуры системы резонансных

фононов можно пренебречь. Если же $\sigma \geq 1$, то фононная горловина становится узким местом процесса. Параметр σ имеет простой смысл, он равен

$$\sigma = \frac{C_S/\tau}{C_p/T_p}, \quad (5.114)$$

ибо теплоемкость системы спинов

$$C_S = -\frac{d}{dT} \left(\frac{N_{12}^0}{2} h\nu \right) \approx k \frac{N}{4} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2,$$

а теплоемкость системы резонансных фононов

$$C_p = \frac{d}{dT} (p h\nu) = k\rho_\nu \Delta\nu.$$

Так как τ есть время, которое требуется, чтобы благодаря процессам спин-решеточной релаксации температура спин-системы понизилась на 1° , то отношение C_S/τ — это количество энергии, которое переходит за 1 сек от спин-системы к решетке, если разность температур составляет 1° . Точно так же C_p/T_p — это количество энергии, переносимое за 1 сек к термостату при такой же разности температур $T' - T$.

Численное решение нелинейного уравнения (5.112) выполнено для различных значений σ . Если $\sigma > 1$, то приближенно можно считать, что релаксация характеризуется временным параметром

$$T_1 \approx \sigma\tau, \quad \frac{1}{T_1} \approx \frac{96\pi k^2 \Delta\nu}{h^2\nu^3} \frac{T^2}{NT_p}. \quad (5.115)$$

Мы видим, что зависимость T_1 от концентрации N и температуры T существенно отличается от того, что мы имели для τ .

Процессы, определяющие время T_p , изучены мало. Установление равновесия между спин-системой и гелиевым термостатом возможно различными путями. Фрелих и Гейтлер [77] показали, что теплопроводность спин-системы очень мала. Поэтому прямой путь перехода энергии от спин-системы к термостату мало эффективен. Это легко понять, если принять во внимание, что скорость распространения возбуждений спин-системы (магнонов) в веществах с неслишком высокой концентрацией парамагнитных центров намного меньше скорости звука: $v \gg \beta^2/\hbar a^2$ (a — расстояние между соседними парамагнитными частицами).

Остаются три возможных механизма: а) переход энергии резонансных фононов ко всем остальным фононам; б) рассеяние фононов на дефектах решетки; в) поглощение и рассеяние фононов на границе с гелиевым термостатом.

а) Передача энергии резонансных фононов фононам других частот возможна, если учесть ангармоничность колебаний

решетки. Из расчетов Клеменса [78] вытекает следующая приближенная формула для времени жизни фононов:

$$T_p = 1,5 \cdot 10^{-20} \frac{\rho v^5}{\gamma^2} \frac{1}{vT^4}, \quad (5.116)$$

где γ — коэффициент Грюнэйзена. Для Al_2O_3 $\rho = 4,0 \text{ г/см}^3$, $v = 7,6 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $\gamma = 3$ и, следовательно, при $T = 4,2^\circ$ и $\nu = 9 \cdot 10^9 \text{ гц}$ имеем: $T_p \approx 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$. Экспериментальные исследования распространения гиперзвука в кварце [79, 80] при $T = 4,2^\circ$ подтвердили заключение теории о продолжительности жизни микроволновых фононов.

б) Для времени жизни фононов, ограниченного рассеянием на точечных дефектах, получена следующая формула [78]:

$$T_p = \frac{16\pi^3}{3} \frac{v^3}{ca^3\nu^4}, \quad (5.117)$$

где c — концентрация дефектов. Для Al_2O_3 при $c = 10^{-4}$ получается $T_p = 0,1 \text{ сек}$. Это время, вероятно, значительно укоротится, если учесть рассеяние на других дефектах.

в) Рассеяние и поглощение фононов на границе с гелиевым термостатом, видимо, является наиболее эффективным механизмом, укорачивающим время жизни T_p , если линейные размеры кристалла составляют несколько миллиметров. В особенности существенно диффузное рассеяние, если поверхность кристалла не полирована. При этом время жизни фононов определяется временем распространения звука изнутри кристалла к его поверхности $T_p \sim l/2v$ и оказывается порядка 10^{-6} — 10^{-7} сек . Эффективность этого механизма фононной релаксации подтверждается рядом экспериментов. Скотт и Джеффрис [83] исследовали спин-решеточную релаксацию редкоземельных ионов в этилсульфатах и двойных нитратах. Наличие эффекта фононной горловины обнаруживалось по температурной зависимости времени релаксации. Время жизни фононов T_p оказалось зависящим от размеров кристалла и составляло примерно $2 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ для кристаллов с толщиной 1 мм. Наиболее резко эффект фононной горловины выражен в случае Pr^{3+} в лантан-магниево-нитрате, когда параметр $\sigma \approx 10^3$.

В работе [84] изучалась релаксация ионов Ce^{3+} в двойном нитрате при температурах до $0,2^\circ \text{ К}$. При толщине кристалла 1 мм $T_p \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$.

На тех же ионах Ce^{3+} эффект фононной горловины изучался также при помощи инвертирования заселенностей магнитных уровней [85].

Нэш [81], исследуя зависимость времени релаксации от размеров кристалла туттоновой соли меди, нашел несколько более

длинные времена жизни микроволновых фононов ($2,5 \cdot 10^{-6}$ сек для кристалла толщиной 1 мм). Эффект фононной горловины обнаружен также для Ni^{2+} во фторосиликате цинка [86]. Здесь $T_p \sim 1,7 \cdot 10^{-7}$ сек при толщине кристалла 1,5 мм.

§ 5.12. Влияние однородной деформации кристалла на спектры ЭПР

Если подвергнуть кристалл осевому или гидростатическому давлению, то происходит уширение или сдвиг линий ЭПР, обусловленный изменением локального кристаллического поля, действующего на парамагнитные атомы. Впервые изменение спектра ЭПР под влиянием однородной осевой деформации наблюдал Уолш [87] на кристаллах фторосиликата никеля. Затем число подобных исследований значительно возросло, ибо они дают возможность наиболее точно и, видимо, наиболее просто измерить все константы спин-фононной связи, обусловленной механизмом Ван Флека.

Пусть спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом $\mathcal{H}_{\text{сп}}^0$. После деформации кристалла спектр будет определяться гамильтонианом $\mathcal{H}_{\text{сп}} = \mathcal{H}_{\text{сп}}^0 + \mathcal{H}'$. Согласно (5.98) возмущение равно

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \{ D'_{\alpha\beta} (\hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_\alpha) + g'_{\alpha\beta} (\hat{S}_\alpha H_\beta + \hat{S}_\beta H_\alpha) + A'_{\alpha\beta} (\hat{I}_\alpha \hat{S}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{S}_\alpha) \}, \quad (5.118)$$

где

$$D'_{\alpha\beta} = \sum \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}, \quad g'_{\alpha\beta} = \sum \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}, \quad A'_{\alpha\beta} = \sum T_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\gamma\delta}.$$

Если X — тензор механических напряжений, действующих на кристалл, S — тензор упругости, то из $e = SX$ следует, что

$$D'_{\alpha\beta} = \sum C_{\alpha\beta\chi\eta} X_{\chi\eta}, \quad C_{\alpha\beta\chi\eta} = \sum \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\gamma\delta\chi\eta}. \quad (5.119)$$

Аналогичные соотношения будут иметь место для тензоров $g'_{\alpha\beta}$ и $A'_{\alpha\beta}$. Производя измерения сдвига линий ЭПР при различных направлениях осевого давления и различных направлениях магнитного поля, можно получить данные, достаточные для определения всех параметров $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$, $\mathcal{G}'_{\alpha\beta}$, $T_{\alpha\beta}$. Проиллюстрируем сказанное на двух примерах.

Фехер [88] изучала действие осевого давления на Fe^{3+} в MgO . Спектр ЭПР описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{сп}}^0 = g\beta H \hat{S} + \frac{1}{6} a \left[\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right].$$

Так как спин $S > 1/2$, то основную роль в спин-фононной связи

играет первый член в (5.118), рассмотрением которого мы и ограничимся. Локальное поле обладает кубической симметрией, и поэтому тензор \mathcal{G} или C имеет две не равные нулю независимые компоненты: \mathcal{G}_{11} и \mathcal{G}_{44} (C_{11} и C_{44}). Следовательно (в обозначениях Фогта), имеем

$$\begin{bmatrix} D'_1 \\ D'_2 \\ D'_3 \\ D'_4 \\ D'_5 \\ D'_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & -\frac{1}{2}C_{11} & -\frac{1}{2}C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}C_{11} & C_{11} & -\frac{1}{2}C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}C_{11} & -\frac{1}{2}C_{11} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix}.$$

Отсюда, согласно (5.118), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & C_{11} \left\{ \left[X_1 - \frac{1}{2}(X_2 + X_3) \right] \hat{S}_x^2 + \left[X_2 - \frac{1}{2}(X_3 + X_1) \right] \hat{S}_y^2 + \right. \\ & \left. + \left[X_3 - \frac{1}{2}(X_2 + X_1) \right] \hat{S}_z^2 \right\} + \frac{1}{2} C_{44} \{ X_4 (\hat{S}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_y) + \\ & + X_5 (\hat{S}_z \hat{S}_x + \hat{S}_x \hat{S}_z) + X_6 (\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x) \}. \end{aligned}$$

Допустим, что давление $P \parallel [001]$; тогда $X_3 = P$, $X_1 = X_2 = X_4 = X_5 = X_6 = 0$ и, следовательно,

$$\mathcal{H}' = \frac{3}{2} C_{11} P \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right].$$

Если же $P \parallel [110]$, то $X_1 = X_2 = X_6 = \frac{1}{2} P$, $X_3 = X_4 = X_5 = 0$,

$$\mathcal{H}' = -\frac{3}{2} C_{11} P \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{4} P C_{44} (\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x).$$

Этих двух типов измерений достаточно для определения обоих неизвестных параметров C_{11} и C_{44} . Так как

$$C_{11} = \mathcal{G}_{11} (S_{11} - S_{12}), \quad C_{44} = \mathcal{G}_{44} S_{44},$$

то, если известны упругие константы S_{11} , S_{12} , S_{44} , сразу определяются параметры связи \mathcal{G}_{11} и \mathcal{G}_{44} . Такер [89] провел измерения на ионе Co^{2+} в MgO , интересные тем, что в данном случае основным состоянием парамагнитного иона является крамерсов дублет. Если не обращать внимания на сверхтонкую структуру, то спин-фононная связь будет определяться вторым членом (5.118). В отличие от предыдущего случая, число независимых

параметров связи равно трем: \mathcal{G}'_{11} , \mathcal{G}'_{12} , \mathcal{G}'_{44} (C'_{11} , C'_{12} , C'_{44}), так что:

$$\begin{bmatrix} g'_1 \\ g'_2 \\ g'_3 \\ g'_4 \\ g'_5 \\ g'_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'_{11} & C'_{12} & C'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C'_{12} & C'_{11} & C'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C'_{12} & C'_{12} & C'_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix}.$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}' = & \beta \{ [C'_{11}X_1 + C'_{12}(X_2 + X_3)] \hat{S}_x H_x + [C'_{11}X_2 + C'_{12}(X_1 + X_3)] \hat{S}_y H_y + \\ & + [C'_{11}X_3 + C'_{12}(X_1 + X_2)] \hat{S}_z H_z + \frac{1}{2} C'_{44} [X_4 (\hat{S}_y H_z + \hat{S}_z H_y) + \\ & + X_5 (\hat{S}_z H_x + \hat{S}_x H_z) + X_6 (\hat{S}_x H_y + \hat{S}_y H_x)] \}. \end{aligned}$$

Допустим, что давление $P \parallel [100]$, поле $H \parallel [100]$; тогда $X_1 = P$, $X_k = 0$ ($k \neq 1$), $H_x = H$, $H_y = H_z = 0$ и, следовательно

$$\hat{\mathcal{H}}' = C'_{11} P \beta \hat{S}_x H_x = (\mathcal{G}'_{11} S_{11} + 2\mathcal{G}'_{12} S_{12}) P \beta \hat{S}_x H_x.$$

На опыте будет наблюдаться изменение g -фактора, равное

$$\delta g = (\mathcal{G}'_{11} S_{11} + 2\mathcal{G}'_{12} S_{12}) P.$$

Если $P \parallel [100]$, $H \parallel [010]$; тогда $X_1 = P$, $X_k = 0$ ($k \neq 1$), $H_y = H$, $H_x = H_z = 0$.

$$\hat{\mathcal{H}}' = C'_{12} \beta P \hat{S}_y H_y, \quad \delta g = (\mathcal{G}'_{12} S_{11} + \mathcal{G}'_{12} S_{12} + \mathcal{G}'_{11} S_{12}) P.$$

Если $P \parallel [110]$, $H \parallel [110]$; тогда $X_1 = X_2 = X_6 = \frac{1}{2} P$,

$$X_3 = X_4 = X_5 = 0, \quad H_x = H_y = \frac{1}{\sqrt{2}} H, \quad H_z = 0,$$

$$\hat{\mathcal{H}}' = \frac{1}{\sqrt{8}} P \left(C'_{11} + C'_{12} + \frac{1}{2} C'_{44} \right) \beta (\hat{S}_x + \hat{S}_y) H,$$

$$\delta g = \left\{ \frac{1}{2} (\mathcal{G}'_{11} + \mathcal{G}'_{12}) (S_{11} + S_{12}) + \mathcal{G}'_{12} S_{12} + \frac{1}{2} \mathcal{G}'_{44} S_{44} \right\} P.$$

Таким образом, три измерения сдвига g -фактора позволят определить параметры \mathcal{G}'_{11} , \mathcal{G}'_{12} , \mathcal{G}'_{44} .

Наиболее полно экспериментально изучен кристалл MgO с различными парамагнитными примесями. В табл. 5.5 приведены полученные из этих экспериментов [88, 90—93] значения параметров связи \mathcal{G}'_{11} и \mathcal{G}'_{44} для ионов группы железа со спином

ТАБЛИЦА 5.5

Параметры спин-фононной связи в MgO в см^{-1} на единицу напряжения

	V^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}
\mathcal{G}_{11}	0,42	0,6	1,5	5,4	800	57
\mathcal{G}_{44}	3,0	4,2	-0,31	-0,81	540	36

$S > 1/2$. Для Co^{2+} в MgO [89], у которого эффективный спин $S' = 1/2$, получено

$$\mathcal{G}'_{11} = -69, \mathcal{G}'_{12} = 32, \mathcal{G}'_{44} = 10, T_{ik} \approx 1,74 \cdot 10^{-8} \mathcal{G}'_{ik} \text{ эрг.}$$

Детально был исследован также рубин [94]; оказалось $\mathcal{G}_{11} = 4,16 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{12} = -1,19 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{33} = 6,04 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{44} = 1,80 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{14} = \mathcal{G}_{41} = -0,5 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{25} = \mathcal{G}_{52} = 1,5 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{G}_{16} = \mathcal{G}_{45} = 0$, причем знак \mathcal{G}_{25} для одной половины атомов Cr в решетке положителен, а для другой отрицателен.

Эффект был наблюден на Cr^{3+} в изумруде [93] и Mn^{2+} в кальците [95]. Сопоставление констант спин-фононной связи, измеренных методом осевого давления, с опытными данными, полученными из экспериментов по спин-решеточной релаксации в кристаллах с максимальным разбавлением парамагнитных центров и из измерений величины эффекта акустического парамагнитного резонанса, обнаруживает, в общем, хорошее согласие.

Из редкоземельных ионов были изучены Nd^{3+} в CaWO_4 [96] и Nd^{3+} и U^{3+} (тетрагональные центры) в CaF_2 [97]. Для флюорита получены следующие данные.

ТАБЛИЦА 5.6

	\mathcal{F}_{11}	\mathcal{F}_{12}	\mathcal{F}_{18}	\mathcal{F}_{31}	\mathcal{F}_{33}	\mathcal{F}_{44}	\mathcal{F}_{66}
Nd^{3+}	$4,6 \pm 1,0$	$-3,1 \pm 1,0$	$4,6 \pm 1,5$	$1,8 \pm 1,0$	$-0,7 \pm 1,0$	$-8,9 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,1$
U^{3+}	$1,6 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,5$	$2,8 \pm 1,0$	$3,2 \pm 1,0$	$-8,9 \pm 1,0$	$-5,9 \pm 0,1$

Вычисленные на основе этих данных времена релаксации оказались ожидаемой величины для U^{3+} и на четыре порядка длиннее времени T_1 , полученного из релаксационных экспериментов для Nd^{3+} .

Измерения в шеелите дали $\mathcal{G}'_{ik} \sim 1 \div 65$. Вычисленное с помощью этих констант связи время релаксации оказалось на порядок короче наблюдаемого на опыте. Если расхождения ме-

жду данными по осевому давлению и временам спин-решеточной релаксации в случае флюорита могут быть объяснены тем, что не учтен какой-то важный релаксационный механизм, то случай с шеелитом является совсем неожиданным. Быть может, применяемые для вычисления \mathcal{G}'_{ik} макроскопические константы упругости флюорита S_{ik} существенно отличаются от спиновых констант примесного иона Nd^{3+} .

§ 5.13. Уширение линии ЭПР под влиянием неоднородной деформации

В § 4.10 было отмечено, что одной из важных причин изменения формы линии ЭПР может оказаться неоднородная деформация кристалла, обусловленная различными дефектами решетки. Если известен тензор e в месте нахождения парамагнитного центра, то при помощи (5.118) легко вычислить, насколько изменится вследствие деформации резонансная частота. Для Co^{2+} в MgO , например, если магнитное поле H направлено вдоль $[100]$, легко заключить, что изменение резонансной частоты $u = 2\beta H \mathcal{G}'_{11} \left(e_1 - \frac{1}{2} e_2 - \frac{1}{2} e_3 \right)$.

В общем случае, если ограничиться линейным относительно деформаций приближением,

$$u = \sum a_j e_j,$$

где a_j — некоторые величины, пропорциональные константам спин-фононной связи. Нас будет интересовать деформация, созданная случайно распределенными по кристаллу источниками напряжений. Пусть r_i — вектор, определяющий положение i -го дефекта; через q_i обозначим совокупность характеризующих его внутренних переменных. Очевидно, $e_j = e_j(r_1, q_1, \dots, r_n, q_n)$. Полагая, что напряжения не настолько велики, чтобы перестала быть справедливой линейная теория упругости, мы можем считать, что

$$e_j = \sum_{i=1}^n e_j(r_i, q_i). \tag{5.120}$$

Расчет уширения удобно выполнить статистическим методом Маркова — Маргенау, развитым в § 4.9, б. Согласно (4.10) симметричная функция формы описывается формулой

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos ute^{-NF} dt, \tag{5.121}$$

где N — число дефектов в единице объема. Мы изложим статистическую теорию деформационного уширения линии ЭПР,

развитую Стонехэмом [98]. Допустим, что поле микроскопически неоднородных напряжений создается статистически изотропным и однородным распределением дислокаций. Каждую дислокацию можно описать пятью переменными: r — кратчайшее расстояние от парамагнитного центра до линии дислокации, b — длина вектора Бюргера, углы θ и φ определяют направление оси дислокаций; для краевой дислокации α — угол между r и b . Из допущения об изотропности и однородности статистического распределения дислокаций следует, что среднее значение какой-либо функции $f(r, \theta, \varphi, \alpha)$ с точностью до нормировочного множителя равно

$$\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\alpha \int_{R_1}^{R_2} f(r, \theta, \varphi, \alpha) r dr.$$

Нижний предел r определяется структурой решетки и без большой ошибки можно принять $R_1 = 0$; верхний предел задается размерами кристалла. Принимая весовую функцию $W = 1$ для кристалла сферической формы радиуса R , согласно (4.132), имеем

$$U = 4\pi^2 R^2.$$

Обозначим полную длину дислокаций в единице объема через L , среднюю длину дислокаций можно принять равной $4/3R$, так что

$$\frac{N}{\lambda} = \frac{NV}{U} = \frac{L}{4\pi}.$$

В кристалле с изотропными упругими свойствами поле напряжений, создаваемое дислокацией, описывается следующей формулой [99]:

$$e_j = \frac{b}{\pi r} \psi_j(\theta, \varphi, \alpha),$$

и, следовательно,

$$u = \frac{b}{\pi r} \psi(\theta, \varphi, \alpha), \quad \psi = \sum a_j \psi_j.$$

Отсюда, согласно (4.139),

$$U'(t) = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^R \left\{ 1 - \cos\left(\frac{b}{\pi r} \psi t\right) \right\} r dr.$$

Нетрудно показать, что этот интеграл равен

$$U'(t) = t^2 L b^2 (A - B \ln |t|),$$

где

$$A = \frac{1}{8\pi^3} \left[\left\{ 0,9228 + \ln\left(\frac{\pi R}{b}\right) \right\} I_2 + I_3 \right], \quad B = \frac{1}{8\pi^3} I_3.$$

Величины

$$I_2 = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} |\psi(\theta, \varphi, \alpha)|^2 d\alpha,$$

$$I_3 = - \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 \ln \psi d\alpha$$

требуют численного интегрирования. Окончательно получаем

$$\bar{g}(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(ut) \exp\{-t^2 L b^2 (A - B \ln t)\} dt. \quad (5.122)$$

Если $B = 0$, получается кривая гауссовой формы; при этом ширина линии оказывается пропорциональной \sqrt{L} . Член $B \ln t$ уменьшает $\bar{g}(u)$ для больших u .

Подробные расчеты формы линии были выполнены в [98] для линии ЭПР $\Delta M = 1$ иона Fe^{2+} в MgO . Вычисленное теоретически отношение ширин линий, получающихся в магнитных полях, направленных вдоль [111] и [001], хорошо согласуется с опытной величиной, но абсолютные значения ширин на опыте вдвое больше теоретических. К тому же форма экспериментальной кривой ближе к лоренцевой. Расхождение между теорией и опытом, возможно, удастся устранить, если учесть мозаичную структуру кристалла.

В кристалле MgO с примесью Fe^{2+} , помимо линии $\Delta M = 1$, наблюдаются еще две «запрещенные» линии, объяснение деформационной ширины которых возможно, если принять во внимание роль квадратичных относительно e_j членов разложения резонансной частоты $\nu = \nu(e_j)$. Расчет формы запрещенных линий [100] выполнен на основе упрощенной теории, в основе которой лежит предположение о статистической независимости различных компонент тензора e . Хотя, вообще говоря, это допущение неверно, но результаты расчета хорошо согласуются с данными опыта.

Заметим в заключение, что применение метода моментов для расчета деформационного уширения нецелесообразно по двум причинам: 1) расчет приводит к трудно устранимым расхождениям, 2) статистическая теория для одночастичных взаимодействий особенно проста и дает более богатую информацию.

§ 5.14. Влияние спин-фононных взаимодействий на положение и форму линий ЭПР

К разнообразным проявлениям связи спин-системы с полем фононов следует отнести также взаимодействие между спинами, дополняющее хорошо изученные магнитные диполь-дипольные

и обменные взаимодействия. Оценка этих сил, действующих между спинами вследствие обмена виртуальными фононами, производилась рядом авторов [101—105]. Если записать гамильтониан спин-фононной связи в представлении вторичного квантования и затем провести вычисления, аналогичные расчету в квантовой электродинамике электростатических сил, связывающих два заряда, то, согласно [104, 105], для частиц со спинами S_i и S_j , удаленных друг от друга на расстояние r_{ij} , получается следующий оператор энергии взаимодействия:

$$\hat{U}_{ij} = \frac{1}{8\pi r_{ij}^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \sum_{\alpha, \beta=1}^6 B_{\alpha\beta} L^{(\alpha)}(\hat{S}_i) L^{(\beta)}(\hat{S}_j), \quad (5.123)$$

где

$$\begin{aligned} L^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (L_{xx} + L_{yy} + L_{zz}), & L^{(4)} &= L_{yz}, \\ L^{(2)} &= \frac{1}{2} (L_{xx} - L_{yy}), & L^{(5)} &= L_{xz}, \\ L^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (L_{xx} + L_{yy} - 2L_{zz}), & L^{(6)} &= L_{xy}. \end{aligned}$$

Если $S > 1/2$, то

$$\begin{aligned} L_{\gamma\delta} &= \frac{3}{2} \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \mathcal{G}_{zz\gamma\delta} + \frac{1}{2} (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) (\mathcal{G}_{xx\gamma\delta} - \mathcal{G}_{yy\gamma\delta}) + \\ &+ (\hat{S}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_y) \mathcal{G}_{yz\gamma\delta} + (\hat{S}_x \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_x) \mathcal{G}_{xz\gamma\delta} + (\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x) \mathcal{G}_{xy\gamma\delta}. \end{aligned} \quad (5.124)$$

В случае $S = 1/2$

$$L_{\gamma\delta} = \sum_{\alpha, \beta} H_{\alpha} \hat{S}_{\beta} \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (5.125)$$

Коэффициенты $B_{\alpha\beta}$ определяют угловую зависимость взаимодействия. Если α_{ij} , β_{ij} , γ_{ij} — направляющие косинусы вектора r_{ij} , то

$$\begin{aligned} B_{11} &= B_{26} = 0, & B_{12} &= \sqrt{2} B_{23} = \sqrt{\frac{3}{2}} (\alpha_{ij}^2 - \beta_{ij}^2), \\ B_{13} &= \sqrt{2} B_{22} = -\sqrt{2} B_{33} = \sqrt{2} B_{66} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - 3\gamma_{ij}^2), & (5.126) \\ B_{16} &= \sqrt{2} B_{36} = \sqrt{\frac{8}{3}} B_{45} = \sqrt{6} \alpha_{ij} \beta_{ij}, \\ B_{15} &= \sqrt{\frac{8}{3}} B_{25} = -\sqrt{8} B_{35} = \sqrt{\frac{8}{3}} B_{46} = \sqrt{6} \alpha_{ij} \gamma_{ij}, \\ B_{14} &= -\sqrt{\frac{8}{3}} B_{24} = -\sqrt{8} B_{34} = \sqrt{\frac{8}{3}} B_{56} = \sqrt{6} \beta_{ij} \gamma_{ij}, \\ B_{44} &= \frac{1}{2} (1 - \alpha_{ij}^2), & B_{55} &= \frac{1}{2} (1 - 3\beta_{ij}^2). \end{aligned}$$

Энергия спин-спинового взаимодействия через поле фононов, как и в случае магнитных сил, обратно пропорциональна r_{ij}^3 и в кристаллах с короткими временами спин-решеточной релаксации имеет тот же порядок величины. Обнаружить, однако, на опыте спин-спиновые взаимодействия через поле фононов пока не удалось из-за трудности отделить вызываемый ими эффект от действия других факторов.

По аналогии с лэмбовским сдвигом должен существовать также сдвиг спиновых уровней из-за взаимодействия с полем фононов. Теоретически данный вопрос был рассмотрен Аминовым и Кочелаевым [106]. Резонансная частота ν_0 изменяется на величину $\Delta\nu$, состоящую из двух частей $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$. Сдвиг $\Delta\nu_1$ происходит из-за взаимодействия с нулевыми колебаниями решетки и поэтому не зависит от температуры кристалла T . Если τ — есть время спин-решеточной релаксации, обусловленное прямыми процессами, и если $S > 1/2$, то сдвиг можно оценить по следующей формуле:

$$\Delta\nu_1 \approx \frac{\nu_m^3}{\tau (kT/h) \nu_0^2}. \quad (5.127)$$

Так как $(1/\tau) \sim kT\nu_0^2$, то $\Delta\nu_1$ не зависит ни от температуры T , ни от внешнего поля H . Численные оценки показывают, что сдвиг $\Delta\nu_1$ может оказаться весьма значительным. К сожалению, неясно, как отделить данный сдвиг от расщеплений спиновых уровней кристаллическим полем.

Если $S = 1/2$, то

$$\Delta\nu_1 = \frac{\nu_m^2}{\tau (kT/h) \nu_0}. \quad (5.128)$$

В этом случае $1/\tau \sim \nu_0^4$, и поэтому можно надеяться, что сдвиг $\Delta\nu_1$ удастся установить на опыте по зависимости от магнитного поля H . Зависящий от температуры сдвиг частоты равен

$$\Delta\nu_2 \approx \frac{kT/h}{\nu_0\tau}. \quad (5.129)$$

Оценка показывает, что величина $\Delta\nu_2$ сравнительно мала. Мак Магон [107] провел специальные исследования с целью обнаружения спин-спиновых взаимодействий через поле фононов и сдвига уровней, но результат оказался отрицательным.

Если связь спинов с колебаниями решетки сильнее, чем спин-спиновые взаимодействия, то ширина и форма линий ЭПР будут определяться спин-фононными переходами. Практически данное условие выполняется редко. Но в экспериментальных исследованиях последнего времени все чаще начинают применяться сильные статические магнитные поля и соответственно все более высокие частоты переменных полей. Так как вероятности однофо-

нонных релаксационных процессов пропорциональны второй или четвертой степени частоты, то, несомненно, в ближайшем будущем экспериментаторы часто будут встречаться с линиями, уширение которых вызвано спин-фононными взаимодействиями.

Обычно исследование поведения парамагнетика в переменном магнитном поле разбивается на две самостоятельные задачи: квантово-механическое вычисление релаксационных параметров и решение кинетических уравнений, в которые входят эти параметры. Примером такого подхода могут служить известные феноменологические уравнения Блоха, в которые в качестве параметров входят времена релаксации T_1 и T_2 .

Однако при этом оставляется без внимания то обстоятельство, что внешнее переменное поле каким-то образом влияет на ход релаксационных процессов в системе, что должно выразиться в зависимости параметров релаксации от амплитуд и частот переменного поля. В результате форма линий ЭПР должна отличаться от предсказываемой с помощью феноменологических уравнений. По-видимому, впервые на это обстоятельство обратили внимание Аржирес и Келли [108].

Аминов [109] в качестве объекта исследования избрал совокупность независимых спинов, взаимодействующих с колебаниями решетки. С помощью диаграммного метода, сформулированного для произвольного приближения по внешнему переменному полю, произведен расчет формы линии резонансного поглощения. Из феноменологических уравнений Блоха в этих условиях вытекает лоренцева форма линии. Расчет Аминова показал, что та же лоренцева форма получается, если основную роль в релаксации играют двухфононные процессы. Если же релаксация определяется однофононными процессами, то в лоренцевой функции (4.8) вместо $\Delta = 1/\tau$ следует подставить

$$\Delta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^2. \quad (5.130)$$

Отличие от обычной лоренцевой функции становится заметным, если частота релаксации $1/\tau$ сравнима с резонансной частотой ν_0 ; при этом существенно изменяются ширина линии и положение резонансного пика. Кроме того, вследствие конечности спектра колебаний решетки происходит «обрезание» линии со стороны высоких частот на частоте порядка дебаевской.

С ростом интенсивности переменного поля могут стать заметными нелинейные эффекты. Для примера укажем на следующий. Пусть мы имеем две близкие линии ЭПР, и пусть при понижении температуры одна из них исчезает из-за уменьшения заселенности соответствующей пары уровней. Тогда, если усилить радиочастотное поле, линия может появиться вновь с достаточной интенсивностью.

ГЛАВА VI

АКУСТИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

§ 6.1. Введение

Подобно обычному парамагнитному резонансу, заключающемуся в избирательном поглощении парамагнетиком энергии переменного магнитного поля, возможно также парамагнитное резонансное поглощение энергии звуковых колебаний. Первые результаты теоретического рассмотрения этого явления как для электронных, так и для ядерных парамагнетиков были опубликованы в 1952 г. [1]. В этом же году Кастлер качественно рассмотрел вопрос о влиянии ультразвука на ядерный магнитный резонанс [2]. Затем были проведены детальные расчеты величины эффекта для различных типов парамагнетиков [3, 4].

Впервые парамагнитное резонансное поглощение звука наблюдали Проктор и Тантила [5], измерившие данный эффект на спинах ядер Cl^{35} в кристаллах NaClO_3 . Экспериментальному исследованию акустического парамагнитного резонанса на электронных спинах препятствовали трудности получения звука больших частот. После того как Баранский впервые успешно осуществил генерацию гиперзвука при помощи пьезоэлектрического преобразователя [6], эти трудности были преодолены. В 1959 г. Джекобсен, Шайрен и Такер [7] обнаружили резонансное поглощение гиперзвука в кварце на F центрах и ионах Mn^{2+} , внедренных в кристалл. Затем последовало довольно большое число экспериментальных и теоретических исследований, обзору которых посвящено несколько статей [8—11].

Акустический парамагнитный резонанс (АПР) заключается в передаче энергии звука системе магнитных частиц, происходящей тогда, когда квант энергии упругих колебаний равен разности энергии магнитных уровней. Таким образом, так же как и в случае обычного парамагнитного резонанса, акустический эффект будет иметь место, если выполнено условие (1.2), в котором теперь под ν следует понимать частоту звука.

Механизм, совершающий передачу энергии звуковых колебаний спин-системе, имеет ту же природу, что и парамагнитная

спин-решеточная релаксация, осуществляемая при помощи однофононных процессов. Поэтому резонансное поглощение звука можно рассматривать как обращенное явление парамагнитной релаксации. Под влиянием звуковых колебаний будут периодически изменяться силы, действующие на магнитные частицы и возникнут переходы с одного магнитного подуровня на другой. Большая заселенность нижних уровней приведет к тому, что число переходов, связанных с поглощением энергии звукового поля, будет превышать число обратных переходов. Равновесие будет восстанавливаться путем передачи избытка энергии спин-системы тепловым колебаниям решетки.

§ 6.2. Коэффициент поглощения звука

Рассмотрим пучок когерентных плоскополяризованных фононов, распространяющихся в парамагнитном кристалле. Пусть n_v — число фононов, \mathbf{f} — единичный вектор, указывающий направление распространения, λ — единичный вектор поляризации, $\rho_v = Vv^2/v^3$ — спектральная плотность продольных или поперечных колебаний. Вероятность того, что парамагнитный атом за 1 сек совершит переход с магнитного уровня m на уровень m' , поглотив при этом один квант колебаний решетки, согласно (5.33) равна

$$A_{mm'} = \frac{4\pi^2}{h} \int |\langle m, n_v | \mathcal{H}' | m', n_v - 1 \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m - h\nu) V k^2 dk. \quad (6.1)$$

В отличие от формулы (5.33), относящейся к тепловым фононам, мы не производим интегрирования по разным направлениям распространения и не усредняем по различным колебательным состояниям. Подставив в (6.1) выражение (5.25) для \mathcal{H}' и воспользовавшись формулой (5.27), нетрудно получить следующее:

$$A_{mm'} = \frac{2\pi^2 v^3 n_v}{h\rho v^5} \Phi_{mm'}, \quad (6.2)$$

где

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta} | m' \rangle \frac{1}{2} (\lambda_{\alpha f} + \lambda_{\beta f}) \right|^2. \quad (6.3)$$

Величину $\Phi_{mm'}$ можно назвать константой связи с монохроматической звуковой волной. Усреднение по различным направлениям распространения и поляризации дает константу связи с тепловыми колебаниями решетки (см. гл. V).

Если звуковые колебания почти монохроматичны со средним разбросом частот $\Delta\nu$, то интенсивность звуковой волны, т. е. энергия, проходящая за 1 сек через площадку в 1 см^2 , равна $I = I_v \Delta\nu$, где $I_v = v\rho n_v h\nu/V$. Допустим, что интервал $\Delta\nu$ намного меньше ширины линии ЭПР. Тогда энергия звуковых ко-

лебаний, поглощенная за 1 сек единицей объема парамагнетика, равна

$$\varepsilon = \frac{N}{2S+1} A_{mm'} \frac{(h\nu)^2}{kT} g(\nu) \Delta\nu. \quad (6.4)$$

Здесь $g(\nu)$ — функция формы линии поглощения, а множитель $h\nu/kT$ определяет разность заселенностей уровней m и m' и тем самым избыток актов поглощения над актами испускания фононов. При помощи (6.4) и (6.2) для коэффициента поглощения звука получаем

$$\sigma_{mm'} = \frac{\varepsilon}{I} = \frac{2\pi^2 N \nu^2}{(2S+1) \rho v^3 kT} g(\nu) \Phi_{mm'}. \quad (6.5)$$

Вычисление константы $\Phi_{mm'}$ требует знания структуры энергетических уровней магнитных частиц и механизма взаимодействия спин-системы с колебаниями решетки. Функцию формы $g(\nu)$ определяют те же факторы, которые вызывают уширение линии ЭПР.

Отметим некоторые общие закономерности резонансного поглощения звука. Если параметр $\Phi_{mm'}$ не зависит от частоты ν , то $\sigma \sim \nu^2$, т. е. частотная зависимость коэффициента поглощения звука в максимуме резонансной кривой такова же, как и коэффициента поглощения переменного магнитного поля (см. (1.7)). Установленная нами температурная зависимость $\sigma \sim 1/T$ будет справедлива постольку, поскольку разность заселенностей спиновых уровней m и m' обратно пропорциональна температуре T . Очень существенна скорость распространения звука, ибо $\sigma \sim 1/v^3$; уже поэтому поглощение поперечных и продольных звуковых волн будет различным.

§ 6.3. Механизм Ван Флека

Если воспользоваться феноменологическим гамильтонианом спин-фононного взаимодействия (5.98), то константа связи примет вид

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \frac{1}{2} \left\{ \langle m | \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha) + \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_\alpha H_\beta + S_\beta H_\alpha) + T_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_\alpha I_\beta + S_\beta I_\alpha) | m' \rangle \frac{1}{2} (\lambda_\gamma f_\delta + \lambda_\delta f_\gamma) \right\} \right|^2. \quad (6.6)$$

В § 5.9 мы установили, что наибольший вклад вносит первый член суммы, но он не равен нулю только для ионов с $S > 1/2$. Если $S = 1/2$, то основная роль переходит ко второму члену. Третий член учитывает влияние сверхтонкого взаимодействия. Резонансное поглощение звука сильно зависит от направления магнитного поля H , от направления распространения и характера поляризации звуковой волны. Проиллюстрируем эти зависимости на двух простых, но важных примерах.

1. Ион со спином $S = 1$ в поле кубической симметрии.

В этом случае

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \frac{1}{2} \langle m | S_{\alpha} S_{\beta} + S_{\beta} S_{\alpha} | m' \rangle \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{1}{2} (\lambda_{\gamma} f_{\delta} + \lambda_{\delta} f_{\gamma}) \right|^2. \quad (6.6a)$$

Направим магнитное поле \mathbf{H} вдоль оси z — одной из осей четвертого порядка кристалла. Допустим, что векторы λ и f также параллельны тетрагональным осям. Чтоб указать поляризацию и направление распространения звука, мы снабдим константу связи $\Phi_{mm'}$ двумя верхними индексами. В § 5.9 было показано, что в поле кубической симметрии тензор спин-фононной связи \mathcal{G} содержит лишь две независимые компоненты: \mathcal{G}_{11} и \mathcal{G}_{44} . При помощи табл. 5.4 и формулы (6.6a) легко заключить, что не равная нулю константа связи получается в следующих случаях:

а) Переходы $0 \rightarrow \pm 1$.

$$\Phi_{0, \pm 1}^{xz} = \Phi_{0, \pm 1}^{zx} = \Phi_{0, \pm 1}^{yz} = \Phi_{0, \pm 1}^{zy} = \frac{1}{32} \mathcal{G}_{44}^2.$$

Как видим, поглощаются только поперечные звуковые волны, направление распространения или поляризация которых параллельны магнитному полю \mathbf{H} .

б) Переход $-1 \rightarrow 1$.

$$\Phi_{-1, 1}^{xx} = \Phi_{-1, 1}^{yy} = \frac{1}{16} \mathcal{G}_{11}^2,$$

$$\Phi_{-1, 1}^{xy} = \Phi_{-1, 1}^{yx} = \frac{1}{16} \mathcal{G}_{44}^2.$$

Имеет место поглощение как поперечных, так и продольных звуковых волн, если направления распространения и поляризации перпендикулярны к магнитному полю \mathbf{H} .

2. Ион со спином $S = 1/2$ в поле тетрагональной симметрии.

В этом случае

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \frac{1}{2} \langle m | S_{\alpha} H_{\beta} + S_{\beta} H_{\alpha} | m' \rangle \mathcal{G}'_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{1}{2} (\lambda_{\gamma} f_{\delta} + \lambda_{\delta} f_{\gamma}) \right|^2. \quad (6.6b)$$

Тензор \mathcal{G}' имеет семь независимых компонент. При помощи табл. 5.4 и формулы (6.6b), направляя векторы \mathbf{H} , λ , f параллельно или перпендикулярно к оси z , получим следующее.

а) Магнитное поле параллельно тетрагональной оси: $\mathbf{H} \parallel z$.

$$\Phi_{-1/2, 1/2}^{xz} = \Phi_{-1/2, 1/2}^{zx} = \Phi_{-1/2, 1/2}^{yz} = \Phi_{-1/2, 1/2}^{zy} = \frac{1}{16} \mathcal{G}'_{44}{}^2.$$

Поглощаются только поперечные звуковые волны, у которых либо направление распространения, либо вектор поляризации параллельны тетрагональной оси.

б) Магнитное поле перпендикулярно к тетрагональной оси: $H \parallel x$.

$$\Phi_{\psi_1, \psi_2}^{xz} = \Phi_{\psi_1, \psi_2}^{zx} = \frac{1}{16} \mathcal{G}'_{44}{}^2, \quad \Phi_{\psi_1, \psi_2}^{xy} = \Phi_{\psi_1, \psi_2}^{yx} = \frac{1}{16} \mathcal{G}'_{66}{}^2,$$

где

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\rangle + |-1/2\rangle), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\rangle - |-1/2\rangle).$$

Поглощаются только поперечные звуковые волны. Коэффициент поглощения зависит лишь от двух компонент тензора \mathcal{G}' . Для определения остальных компонент \mathcal{G}' -тензора нужно направить звук под углом $\theta \neq 0, \pi/2$ к тетрагональной оси.

§ 6.4. Ионы группы железа

Сначала рассмотрим кристаллы, содержащие ионы с эффективным спином $S' > 1/2$. Главная роль в гамильтониане спин-фононных взаимодействий в этом случае принадлежит многочлену, квадратичному относительно спиновых переменных, и поэтому в формуле (6.6) мы сохраним только первый член. Детальные расчеты были выполнены для октаэдрических парамагнитных комплексов при помощи модели точечных зарядов [3, 12, 13, 9]. Константа спин-фононной связи равна:

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum_{p=1}^6 a_p \langle m | \mathcal{H}_p | m' \rangle \right|^2 (ee'/R)^2 \quad (6.7)$$

$$a_1 = \sqrt{2/3} (\lambda_x f_x + \lambda_y f_y + \lambda_z f_z), \quad a_4 = \lambda_x f_y + \lambda_y f_x, \\ a_2 = \lambda_x f_x - \lambda_y f_y, \quad a_5 = \lambda_z f_x + \lambda_x f_z, \quad (6.8)$$

$$a_3 = \sqrt{1/3} (\lambda_x f_x + \lambda_y f_y - 2\lambda_z f_z), \quad a_6 = \lambda_y f_z + \lambda_z f_y,$$

$$\mathcal{H}_1 = \varepsilon_1 (S_x^2 + S_y^2), \quad \mathcal{H}_4 = \varepsilon_4 (S_x S_y + S_y S_x), \\ \mathcal{H}_2 = \varepsilon_2 (S_x^2 - S_y^2), \quad \mathcal{H}_5 = \varepsilon_5 (S_z S_x + S_x S_z), \quad (6.9) \\ \mathcal{H}_3 = \varepsilon_3 \sqrt{1/3} (S_x^2 + S_y^2 - \eta S_z^2), \quad \mathcal{H}_6 = \varepsilon_6 (S_y S_z + S_z S_y).$$

Эти формулы получены в предположении, что оси координат x, y, z совпадают с тетрагональными осями октаэдра. Такой выбор осей удобен, если поле низкой симметрии, накладывающееся на кубическое поле, является тетрагональным. Если же оно имеет тригональную симметрию, то более удобно перейти к новой системе координат x', y', z' с осью z' , параллельной тригональной

оси октаэдра, и осью y' , расположенной в плоскости xOy . Вместо (6.8) и (6.9) теперь имеем:

$$\begin{aligned} a'_1 &= \sqrt{2/3} (\lambda_{x'} f_x + \lambda_{y'} f_{y'} + \lambda_{z'} f_{z'}), \\ a'_2 &= \sqrt{1/3} [\sqrt{2} (\lambda_{y'} f_{z'} + \lambda_{z'} f_{y'}) - \lambda_{x'} f_{y'} - \lambda_{y'} f_{x'}], \\ a'_3 &= - \sqrt{1/3} [\lambda_{x'} f_{x'} - \lambda_{y'} f_{y'} + \sqrt{2} (\lambda_{z'} f_{x'} + \lambda_{x'} f_{z'})], \\ a'_4 &= - \sqrt{1/3} (\lambda_{x'} f_{x'} + \lambda_{y'} f_{y'} - 2\lambda_{z'} f_{z'}), \\ a'_5 &= \sqrt{1/3} [\sqrt{2} (\lambda_{x'} f_{y'} + \lambda_{y'} f_{x'}) + \lambda_{y'} f_{z'} + \lambda_{z'} f_{y'}], \\ a'_6 &= \sqrt{1/3} [\lambda_{z'} f_{x'} + \lambda_{x'} f_{z'} - \sqrt{2} (\lambda_{x'} f_{x'} - \lambda_{y'} f_{y'})], \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_1 &= e'_1 (S_{x'}^2 + S_{y'}^2), \\ \mathcal{H}'_2 &= \sqrt{1/3} e'_2 [(S_{x'} S_{y'} + S_{y'} S_{x'}) - \sqrt{2} (S_{y'} S_{z'} + S_{z'} S_{y'})], \\ \mathcal{H}'_3 &= \sqrt{1/3} e'_3 [\sqrt{2} (S_{z'} S_{x'} + S_{x'} S_{z'}) + (S_{x'}^2 - S_{y'}^2)], \\ \mathcal{H}'_4 &= \sqrt{1/3} e'_4 (S_{x'}^2 + S_{y'}^2 - \eta S_{z'}^2), \\ \mathcal{H}'_5 &= \sqrt{1/3} e'_5 [\sqrt{2} (S_{x'} S_{y'} + S_{y'} S_{x'}) + (S_{y'} S_{z'} + S_{z'} S_{y'})], \\ \mathcal{H}'_6 &= \sqrt{1/3} e'_6 [\sqrt{2} (S_{y'}^2 - S_{x'}^2) + (S_{z'} S_{x'} + S_{x'} S_{z'})]. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Перейдем к рассмотрению отдельных ионов, структура энергетических уровней которых подробно описана в § 3.7. Вычисления дали следующие результаты:

1) $3d^2$, V^{3+} .

$$\begin{aligned} e_1 = e'_1 &= \frac{15\sqrt{6}}{8} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \frac{\bar{r}^4}{R^4}, \\ e_2 = e'_2 = e_3 = e'_3 &= \frac{27}{56} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{12}{5} \frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{25}{6} \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right), \\ e_4 = e'_4 = e_5 = e'_5 = e_6 = e'_6 &= - \frac{27}{28} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{1}{5} \frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{5}{3} \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right), \\ \eta &= 0. \end{aligned} \quad (6.12)$$

2) $3d^3$, V^{2+} , Cr^{3+} ; $3d^8$, Ni^{2+} .

$$\begin{aligned} e_1 = e'_1 &= 0, \\ e_2 = e'_2 = -e_3 = e'_3 &= \frac{675}{16} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \frac{\bar{r}^4}{R^4}, \\ e_4 = -e'_4 = e_5 = e'_5 = e_6 = e'_6 &= - \frac{45}{56} \left(\frac{\lambda}{\Delta} \right)^2 \left(17 \frac{\bar{r}^2}{R^2} - 2 \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right), \\ \eta &= 2. \end{aligned} \quad (6.13)$$

3) $3d^4$, Cr^{2+} , Mn^{3+} .

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0, \\ \varepsilon_2 = -\frac{36}{7} \left(\frac{\lambda^2}{\Delta\delta} \right) \left(\frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{25}{36} \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Поле тригональной симметрии не расщепляет дублет Γ_3 , и поэтому в силу эффекта Яна — Теллера кристаллическое поле приобретает более низкую симметрию.

4) $3d^6$, Fe^{2+} .

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon'_1 = -\frac{5\sqrt{6}}{9} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \frac{\bar{r}^4}{R^4}, \\ \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 = -\frac{9}{7} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{25}{27} \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right), \\ \varepsilon_4 = \varepsilon'_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon'_6 = \frac{6}{7} \left(\frac{\lambda}{\delta} \right)^2 \left(\frac{\bar{r}^2}{R^2} - \frac{5}{9} \frac{\bar{r}^4}{R^4} \right), \\ \eta = 0. \end{aligned} \quad (6.15)$$

5) $3d^5$, Mn^{2+} , Fe^{3+} . Для ионов, находящихся в S -состоянии выражения для ε_l крайне громоздки. Укажем правила отбора в сильных магнитных полях. Запрещены переходы $M \rightarrow -M$ (M — магнитное квантовое число). Возможны переходы $\Delta M = 1$ (кроме $1/2 \rightarrow -1/2$) под влиянием поперечных колебаний и переходы $\Delta M = 2$ под действием продольных волн.

Следует отметить, что для всех ионов с $S' > 1/2$, поскольку мы пренебрегаем линейно зависящей от спиновых переменных частью \mathcal{H}_p , переходы между сопряженными по Крамерсу состояниями невозможны. Матричные элементы $\langle m | \mathcal{H}_p | m' \rangle$ с большой точностью не зависят от частоты ν , и поэтому $\sigma \sim \nu^2$. Величина константы спин-фононной связи $\Phi_{mm'}$ меняется очень сильно при переходе от одного иона к другому благодаря, главным образом, различному характеру расщепления орбитальных уровней в кристаллическом поле, а также из-за различия констант спин-орбитального взаимодействия. Порядок величины параметра $\Phi_{mm'}$ для различных ионов, получающийся, если не обращать внимания на угловые множители, указан в табл. 6.1.

Перейдем к рассмотрению ионов с эффективным спином $S' = 1/2$. В этом случае первый член в формуле (6.6) равен нулю и поэтому спин-фононная связь определяется главным образом вторым членом, линейно зависящим от компонент внешнего магнитного поля H . Расчеты, выполненные на основе модели точечных зарядов [3, 11, 12, 9], показали, что остается справедливой формула (6.7) для константы связи с прежними угловыми функциями a_i и a'_i , но с другими операторами \mathcal{H}_p . Введем обозначения: $W = 2\beta H/\lambda$, l_x , l_y , l_z — направляющие косинусы магнитного

ТАБЛИЦА 6.1

Константа связи для ионов группы железа с $S' > 1/2$.

$$\Phi_{mm'} \approx \gamma \cdot 10^{-30} \text{ эрг}^2$$

Конфигурация и терм иона	Спин S	Ион	γ
$d^2 \ ^3F$	1	V^{3+}	10^6
$d^3 \ ^4F$	$3/2$	Cr^{3+}, V^{2+}	1
$d^4 \ ^5D$	2	Cr^{2+}, Mn^{3+}	10^5
$d^6 \ ^5D$	2	Fe^{2+}	10^6
$d^8 \ ^3F$	1	Ni^{2+}	10^3

поля H . Если кристаллическое поле низкой симметрии является тетрагональным, то

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_1 &= W e_1 (l_x \hat{S}_x + l_y \hat{S}_y), & \hat{H}_4 &= W e_4 (l_x \hat{S}_y + l_y \hat{S}_x), \\
 \hat{H}_2 &= W e_2 (l_y \hat{S}_y - l_x \hat{S}_x), & \hat{H}_5 &= 2W e_5 l_x \hat{S}_z, \\
 \hat{H}_3 &= 1/\sqrt{3} W e_3 (l_x \hat{S}_x + l_y \hat{S}_y), & \hat{H}_6 &= 2W e_6 l_y \hat{S}_z.
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Если поле низкой симметрии является тригональным, то

$$\begin{aligned}
 \hat{H}'_1 &= W e_1 (l_{x'} \hat{S}_{x'} + l_{y'} \hat{S}_{y'}), \\
 \hat{H}'_2 &= W e_2 \sqrt{1/3} (l_{x'} \hat{S}_{y'} + l_{y'} \hat{S}_{x'} - 2 \sqrt{2} l_{y'} \hat{S}_{z'}), \\
 \hat{H}'_3 &= W e_3 \sqrt{1/3} (l_{x'} \hat{S}_{x'} - l_{y'} \hat{S}_{y'} + 2 \sqrt{2} l_{x'} \hat{S}_{z'}), \\
 \hat{H}'_4 &= W e_4 \sqrt{1/3} (l_{x'} \hat{S}_{x'} + l_{y'} \hat{S}_{y'}), \\
 \hat{H}'_5 &= W e_5 \sqrt{2/3} (l_{x'} \hat{S}_{y'} + l_{y'} \hat{S}_{x'} + \sqrt{2} l_{y'} \hat{S}_{z'}), \\
 \hat{H}'_6 &= W e_6 \sqrt{2/3} (l_{y'} \hat{S}_{y'} - l_{x'} \hat{S}_{x'} + \sqrt{2} l_{x'} \hat{S}_{z'}).
 \end{aligned} \tag{6.17}$$

Рассмотрим отдельные ионы.

1) $3d^1, Ti^{3+}$. Расчет спин-фононного взаимодействия, учитывающий только уровни энергии нижнего орбитального триплетта Γ_5 , показал, что

$$e_i(Ti^{3+}) = e_i(Fe^{2+}). \tag{6.18}$$

2) $3d^9, Cu^{2+}$. Поле тригональной симметрии не расщепляет нижний орбитальный дублет, и поэтому расчеты выполнены только для тетрагонального поля. Оказалось, что

$$e_i(Cu^{2+}) = e_i(Cr^{2+}). \tag{6.19}$$

3) $3d^7, Co^{2+}$. У этого иона расщепления в кристаллическом поле низкой симметрии имеют одинаковый порядок с энергией

спин-орбитальной связи. Поэтому система уровней сложна и расчеты спин-фононного взаимодействия были проведены для поля H , направленного вдоль тетрагональной оси z , с учетом только ближайшего к основному крамерсова дублета. В этом случае константа спин-фононной связи равна

$$\Phi_{mm'} = q \left(\frac{2\beta H}{g_{\parallel}} \right)^2 (a_5^2 + a_6^2), \quad (6.20)$$

где $q \approx 10^9$. Детальные расчеты $\Phi_{mm'}$ для Co^{2+} в кубической решетке выполнены Кульвахаузем [18] и Такером [19]. Ионы с $S' = 1/2$ выделяются тем, что у них константа спин-фононной связи зависит от частоты, $\Phi_{mm'} \sim \nu^2$. Благодаря этому коэффициент поглощения $\sigma \sim \nu^4$, в отличие от ионов с $S' > 1/2$, у которых, как мы видели, $\sigma \sim \nu^2$. Порядок величины константы $\Phi_{mm'}$ указан для различных ионов в табл. 6.2.

ТАБЛИЦА 6.2

Константа связи для ионов группы
железа с $S' = 1/2$

$$\Phi_{mm'} \approx a (\hbar\nu)^2 \cdot 10^4 \text{ эрг}^2$$

Конфигурация и терм иона	Спин S	Ион	a
$d^1 \ ^2D$	$1/2$	Tl^{3+}	10^4
$d^7 \ ^4F$	$3/2$	Co^{2+}	10^2
$d^9 \ ^2D$	$1/2$	Cu^{2+}	1

§ 6.5. Ионы редких земель

В подавляющем числе кристаллов, содержащих редкоземельные ионы, локальное электрическое поле имеет тригональную или еще более низкую симметрию. Поэтому после расщепления в кристаллическом поле уровни энергии парамагнитных ионов оказываются либо двукратно вырожденными, либо простыми. У ионов с нечетным числом электронов энергетические уровни будут представлять собой крамерсовы дублеты. Благодаря этому между ионами с четным и нечетным числом электронов имеется большое различие в величине спин-фононного взаимодействия, обусловленного однофононными процессами. У ионов с четным числом электронов матричные элементы спин-фононного взаимодействия отличны от нуля уже в первом приближении, и поэтому, согласно (5.62), имеем

$$\Phi_{mm'} = \gamma \left(\frac{ee'}{R} \right)^2 \left(\frac{\bar{r}^2}{R} \right)^2. \quad (6.21)$$

Множитель γ сильно зависит от относительной ориентации осей кристаллического поля и векторов λ и f . Детальные расчеты γ выполнены для этилсульфатов различных редких земель [14]. Результаты расчетов для звуковой волны, распространяющейся перпендикулярно к тригональной оси, приведены в табл. 6.3.

ТАБЛИЦА 6.3

Константа связи для редкоземельных ионов с четным числом электронов в этилсульфатах

$$\Phi = \gamma \cdot 10^{-24} \text{ эрг}^2$$

Ион	№ дублета	Интервал между дублетом и основным уровнем (в см^{-1})	γ	Ион	№ дублета	Интервал между дублетом и основным уровнем (в см^{-1})	γ
Pr^{3+}	1	0	1,7	Ho^{3+}	1	4	7
	2	170	9		2	47	16
	3	212	1,7		3	60	150
Eu^{3+}	1	270	800	4	139	0	
				5	141	1,5	
Tb^{3+}	1	7	4	6	197	150	
				1	14	6	
				2	26	12	
				3	98	49	
	4	50	11	4	129	13	

Вследствие того, что у ионов с четным числом электронов кристаллическое поле низкой симметрии полностью снимает вырождение энергетических уровней, необходимо иметь в виду следующее. В кристаллах, обладающих достаточно высокой симметрией, из-за дефектов решетки, а возможно и по другим причинам, имеются небольшие расщепления уровней энергии даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Эти расщепления, обычно порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$, вызывают значительное уширение линий поглощения. Иногда нижний уровень может оказаться синглетом, вышележащие дублетные уровни при низких температурах могут быть слабо заселенными. В данном случае наблюдение эффекта невозможно, ибо низкие температуры являются необходимым условием существования резонансных эффектов на редкоземельных ионах (за исключением ионов в S -состоянии).

Расчеты константы спин-фононной связи следует признать весьма грубыми по следующим причинам. Во-первых, применяется модель точечных зарядов. Во-вторых, используется упрощенная картина нормальных колебаний решетки. Более точному

учету характера колебаний в большинстве случаев препятствует сложная структура кристаллической ячейки. В-третьих, наконец, применение метода возмущений может оказаться недопустимым из-за большой величины спин-фононных взаимодействий.

Чтобы точнее описать зависимость резонансного поглощения звука от направления распространения и характера поляризации звуковой волны, естественно использовать для расчетов феноменологический гамильтониан спин-фононной связи. Однако, здесь возникают некоторые трудности. С одной стороны, у ионов с четным числом электронов основная роль принадлежит спин-фононным взаимодействиям, независящим от магнитного поля. С другой стороны, основной энергетический уровень является дублетом, ему приписывается эффективный спин $S' = 1/2$. В этом случае, как мы видели, независящая от H квадратичная относительно спиновых переменных часть гамильтониана \mathcal{H}' исчезает. Чтобы обойти эту трудность, было предложено [15] использовать следующий линейный относительно \hat{S}_α гамильтониан:

$$\mathcal{H}' = \sum \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_\alpha e_{\beta\gamma}.$$

Однако это выражение не инвариантно относительно обращения времени и поэтому явно непригодно. Более удовлетворительным является предложение Орбаха [16] рассматривать интересующий нас дублет как состояния $|\pm 1\rangle$ триплета, отделенные большим интервалом от подуровня $|0\rangle$. Тогда расчет $\Phi_{mm'}$ может быть проведен при помощи гамильтониана (6.6а).

У ионов с нечетным числом электронов, как правило, приходится рассматривать переходы между подуровнями крамерсова дублета. Матричные элементы спин-фононного взаимодействия отличны от нуля лишь во втором приближении и поэтому в формуле (6.21) появляется множитель $(h\nu/\Delta)^2$. Частотная зависимость констант связи такая же, как у ионов группы железа с $S' = 1/2$. Величина поглощения, очевидно, очень чувствительна к расположению штарковских уровней. В этилсульфатах, например, для Nd^{3+} $\Delta = 270 \text{ см}^{-1}$, а для Ce^{3+} $\Delta = 3 \text{ см}^{-1}$.

Особого рассмотрения требуют ионы, находящиеся в поле кубической симметрии. В этом случае у ионов с нечетным числом электронов величина эффекта становится по порядку величины такою же, как у ионов с четной электронной оболочкой, если нижним штарковским уровнем оказывается квадруплет. Частотная зависимость коэффициента поглощения будет квадратичной. Угловая зависимость эффекта может быть рассчитана при помощи феноменологического гамильтониана, в который необходимо включить не только квадратичную относительно спиновых переменных часть, но и члены, содержащие четвертые и пятые степени S_α [17].

§ 6.6. Механизм Валлера

Теоретические оценки, приведённые в § 5.7, показывают, что в ионных кристаллах, содержащих элементы промежуточных групп, связь спин-системы с колебаниями решетки, как правило, осуществляется посредством механизма Ван Флека. Все выполненные до сих пор экспериментальные исследования акустического парамагнитного резонанса также свидетельствуют об эффективности данного механизма. Все же целесообразно рассмотреть возможный эффект резонансного поглощения звука, обусловленный модуляцией колебаниями решетки спин-спиновых взаимодействий. Дело в том, что, во-первых, в веществах с большой плотностью парамагнитных ионов, имеющих большой спин S , можно ожидать, что механизм Валлера станет преобладающим. Во-вторых, следует иметь в виду, что в спектре поглощения, обусловленном спин-спиновыми взаимодействиями, будут содержаться резонансные линии, отсутствующие в обычном спектре ЭПР. Обнаружение дополнительных линий поглощения возможно даже тогда, когда валлеровский механизм уступает по эффективности механизму Ван Флека. Наконец, в-третьих, можно ожидать, что удастся обнаружить резонансное поглощение звука на парах ионов, связанных обменными, дипольными или квадрупольными взаимодействиями.

Теоретически вопрос о резонансном поглощении звука, обусловленном спин-спиновыми взаимодействиями, рассмотрен в работах [4, 20]. Общее выражение для коэффициента связи, согласно (5.55) и (6.3), имеет вид

$$\Phi_{mm'} = \left| \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \frac{1}{2} \langle m | (S_{\alpha} S'_{\beta} + S_{\beta} S'_{\alpha}) | m' \rangle P_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} a_{\gamma\delta} \right|^2, \quad (6.22)$$

где

$$P_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P^{\alpha\beta}}{\partial \gamma} R_{\delta} + \frac{\partial P^{\alpha\beta}}{\partial \delta} R_{\gamma} \right),$$

$$a_{\gamma\delta} = \frac{1}{2} (\lambda_{\gamma} f_{\delta} + \lambda_{\delta} f_{\gamma}).$$

В случае чисто спинового парамагнетизма возникают две линии поглощения. Одна линия на частоте $\nu_1 = \frac{g\beta H}{h}$, обусловленная переходами, при которых частица со спином S перескакивает на соседний зеемановский уровень ($M \rightarrow M \pm 1$), а другая частица не меняет своего состояния ($M' \rightarrow M'$). Вторая линия поглощения на частоте $\nu_2 = 2g\beta H/h$ обязана переходам: $M \rightarrow$

$\rightarrow M \pm 1, M' \rightarrow M' \pm 1$. Для первой линии формула (6.22) принимает вид

$$\Phi_1 = \frac{1}{2S+1} \sum_{M=-S}^{S-1} \sum_{M'=-S}^S \left| \sum_{\gamma, \delta} a_{\gamma\delta} \langle M, M' | P_{\gamma\delta}^{xz} S_x S'_z + P_{\gamma\delta}^{yz} S_y S'_z | M+1, M' \rangle \right|^2. \quad (6.23)$$

Для второй линии имеем

$$\Phi_2 = \frac{1}{2S+1} \sum_{M=-S}^{S-1} \sum_{M'=-S}^{S-1} \left| \sum_{\gamma, \delta} a_{\gamma\delta} \langle M, M' | P_{\gamma\delta}^{xx} S_x S'_x + P_{\gamma\delta}^{yy} S_y S'_y + P_{\gamma\delta}^{xy} (S_x S'_y + S_y S'_x) | M+1, M'+1 \rangle \right|^2. \quad (6.24)$$

Если принять во внимание, что

$$\sum_{M=-S}^S M^2 = \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1),$$

$$\sum_{M=-S}^{S-1} \frac{1}{2^2} \{S(S+1) - M(M+1)\} = \frac{1}{6} S(S+1)(2S+1),$$

то получим

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{18} S^2 (S+1)^2 (2S+1) \left| \sum_{\gamma, \delta} a_{\gamma\delta} (P_{\gamma\delta}^{xz} + iP_{\gamma\delta}^{yz}) \right|^2 \\ \Phi_2 &= \frac{1}{36} S^2 (S+1)^2 (2S+1) \left| \sum_{\gamma, \delta} a_{\gamma\delta} (P_{\gamma\delta}^{xx} - P_{\gamma\delta}^{yy} + 2iP_{\gamma\delta}^{xy}) \right|^2. \end{aligned} \quad (6.25)$$

В случае магнитных дипольных взаимодействий

$$P^{\alpha\beta} = \frac{g^2 \beta^2}{R^3} \left(\delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{R_\alpha R_\beta}{R^2} \right),$$

и следовательно,

$$\begin{aligned} P_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} &= \frac{3g^2 \beta^2}{R^3} \left(\frac{5R_\alpha R_\beta R_\gamma R_\delta}{R^2} - R_\gamma R_\delta \delta_{\alpha\beta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} R_\beta R_\delta \delta_{\alpha\gamma} - \frac{1}{2} R_\alpha R_\delta \delta_{\beta\gamma} - \frac{1}{2} R_\beta R_\gamma \delta_{\alpha\delta} - \frac{1}{2} R_\alpha R_\gamma \delta_{\beta\delta} \right). \end{aligned}$$

Для продольной звуковой волны, распространяющейся параллельно внешнему магнитному полю, имеем

$$\lambda_x = \lambda_y = f_x = f_y = 0, \quad \lambda_z = f_z = 1,$$

и следовательно,

$$\Phi_1 = \frac{1}{18} S^2 (S+1)^2 (2S+1) \frac{9g^4 \beta^4}{R^{10}} R_z^2 \left(\frac{5R_z^2}{R^2} - 1 \right) (R_x^2 + R_y^2).$$

Усредняя по различным направлениям кристаллических осей, получим

$$\Phi_1 = 8 \left(\frac{g^2 \beta^2}{R^3} \right) S^2 (S+1)^2 (2S+1).$$

Если принять $S = 5/2$, $g = 2$, $R = 4 \cdot 10^{-8}$ см, то $\Phi_1 \approx 10^{-30}$ эрг², т. е. константа связи имеет порядок величины, который дает механизм Ван Флека для ионов Cr^{3+} .

Изотропные обменные взаимодействия $J(\mathbf{SS}')$ могут служить причиной резонансного поглощения звука, если имеется расщепление спиновых уровней кристаллическим полем. Эффект может оказаться значительным, если учесть реальные значения величины $\Phi \sim R \frac{\partial J}{\partial R}$. В рубине, например, при концентрации ионов $\text{Cr} \sim 1\%$ средние расстояния между парамагнитными частицами таковы, что, по-видимому, $\Phi \sim 10^{-30}$ эрг². Резонансное поглощение звука, вызываемое обменными силами, легко отличить от эффекта, обусловленного другими причинами. Каждый акт поглощения фонона в результате модуляции обменных взаимодействий колебаниями решетки сопровождается изменением энергии двух взаимодействующих парамагнитных ионов. Обозначим через a_1 и a_2 начальные состояния этих ионов, через e_1 и e_2 — их конечные состояния и, наконец, через E_{a_1} и E_{e_1} энергии соответствующих спиновых уровней. Если матричный элемент $\langle a_1, a_2 | J(\mathbf{SS}') | e_1, e_2 \rangle \neq 0$, то резонансная частота поглощения звука будет определяться равенством [30]

$$h\nu = E_{e_1} - E_{a_1} + E_{e_2} - E_{a_2},$$

имеющим вид, отличающийся от условия обычного парамагнитного резонанса.

§ 6.7. Форма линий акустического парамагнитного резонанса (АПР)

Если сравнить линию АПР с обычной линией ЭПР в одном и том же парамагнитном кристалле, то на первый взгляд их форма должна быть одинакова, ибо в обоих случаях переходы совершаются между одинаковыми системами спиновых уровней. Однако в действительности линии могут иметь существенно различную форму вследствие различных свойств возмущения, вызывающего переходы. Вероятность перехода под влиянием переменного магнитного поля H_1 определяется квадратом мат-

ричного элемента $\langle m | g\beta SH_r | m' \rangle$, между тем как действие ультразвука пропорционально квадрату матричного элемента спин-фононной связи $\langle m | \mathcal{H}' | m' \rangle$. Вопрос о форме линий АПР был изучен методом моментов [21—23]. Рассмотрим кристалл с, чисто спиновым магнетизмом. Произведем расчет уширения, обусловленного спин-спиновыми взаимодействиями. Вместо формулы (4.28) мы теперь имеем

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{mm'} v_{mm'}^2 |\langle m | \mathcal{H}' | m' \rangle|^2}{\sum_{mm'} |\langle m | \mathcal{H}' | m' \rangle|^2}. \quad (6.26)$$

Эта формула легко преобразуется к следующему виду:

$$\langle v^2 \rangle = - \frac{\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{H}}']}{h^2 \text{Sp} \hat{\mathcal{H}}'^2}. \quad (6.27)$$

По причинам, подробно обсуждаемым в §§ 4.3 и 4.5, матрицы $\hat{\mathcal{H}}$ и $\hat{\mathcal{H}}'$ необходимо заменить усеченными матрицами $\hat{\mathcal{H}}_0$ и $\hat{\mathcal{H}}'_0$. При этом получается выражение для приведенного второго момента относительно центра линии поглощения

$$M_2 = - \frac{\text{Sp} [\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{\mathcal{H}}'_0]}{h^2 \text{Sp} \hat{\mathcal{H}}_0'^2}. \quad (6.28)$$

Из общего выражения для гамильтониана спин-спиновых взаимодействий (4.78) легко выделяется коммутирующая с зеемановской энергией полудиAGONАЛЬНАЯ часть, которая равна

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i>1} \left\{ P_{zz}^{ii} \hat{S}_z^i \hat{S}_z^i + \frac{1}{4} (P_{xx}^{ii} + P_{yy}^{ii}) (\hat{S}_+^i \hat{S}_-^i + \hat{S}_-^i \hat{S}_+^i) \right\}. \quad (6.29)$$

Предположим, что спин-фононная связь обеспечивается механизмом Ван Флека. Если $S = 1/2$, то, как мы знаем, \mathcal{H}' будет линейной функцией S_α , и поэтому формула (6.28) совпадет с формулой (4.32). Следовательно, линии АПР и обычного эффекта ЭПР будут иметь одинаковую форму.

Иначе обстоит дело с ионами, спин которых $S > 1/2$, ибо в этом случае \mathcal{H}' является квадратичной функцией S_α , которой может быть придан следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}'_0 = \sum_I \left\{ A [3\hat{S}_z^I - S(S+1)] + B (\hat{S}_+^I \hat{S}_z^I + \hat{S}_z^I \hat{S}_+^I) + B^* (\hat{S}_-^I \hat{S}_z^I + \hat{S}_z^I \hat{S}_-^I) + C \hat{S}_+^I \hat{S}_+^I + C^* \hat{S}_-^I \hat{S}_-^I \right\}. \quad (6.30)$$

Члены, содержащие параметры B и B^* , вызывают переходы между соседними группами зеемановских уровней, в результате

чего возникает линия на частоте $\nu_1 = g\beta H/h$. Члены, содержащие C и C^* , служат причиной возникновения линии на частоте $\nu_2 = 2g\beta H/h$.

Подставляя теперь в (6.28) для $\hat{\mathcal{H}}$ выражение (6.29) и для $\hat{\mathcal{H}}'$ — часть \mathcal{H}' , содержащую B и B^* , нетрудно получить 2-й момент линии на частоте ν_1 :

$$M_2 = \frac{1}{12} S(S+1) \sum_{j (\neq k)} [5 (P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 + 4 (P_{zz}^{jk})^2]. \quad (6.31)$$

Если же для $\hat{\mathcal{H}}'$ взять часть, содержащую C и C^* , то получим 2-й момент линии на частоте ν_2 :

$$M_2 = \frac{1}{6} S(S+1) \sum_{j (\neq k)} [(P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 + 8 (P_{zz}^{jk})^2]. \quad (6.32)$$

Полагая, что связь между спинами осуществляется посредством магнитных диполь-дипольных и изотропных обменных взаимодействий, подставив в (6.31) и (6.32) значения $P_{\alpha\beta}^{jk}$ согласно (4.79), мы легко установим следующее.

1. Если $J = 0$, то формула (6.31) переходит в (4.37), т. е. линии резонансного поглощения переменного магнитного поля и резонансного поглощения звука на частоте ν_1 обладают одинаковым вторым моментом.

2. Если $J \neq 0$, то 2-й момент линии поглощения звука на частоте ν_2 вдвое больше 2-го момента линии на частоте ν_1 .

3. В противоположность обычному магнитному резонансу второй момент резонансного поглощения звука зависит от изотропных обменных сил, эффект обменного сужения отсутствует.

Стивенс и Такер [24] обратили внимание еще на одну причину уширения линий АПР. В случае обычного эффекта ЭПР длина электромагнитной волны велика, и поэтому можно не учитывать пространственную неоднородность магнитного поля. Для гиперзвука указанное приближение неверно. Расчет 2-го и 4-го моментов кривой поглощения показал, что обменные силы не только увеличивают ширину линии, но также изменяют ее зависимость от величины и направления статического магнитного поля.

Вследствие расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле, развитая выше теория неприменима к большинству кристаллов, содержащих ионы со спином $S > 1/2$. Расчет Колосковой [25] для аксиального кристаллического поля и магнитного поля, параллельного оси симметрии, дал следующее:

1) ширина линии $\Delta M = \pm 1$ та же, что и в случае обычного

эффекта ЭПР, 2) для линии $\Delta M = \pm 2$ 2-й момент равен

$$M_2 = \sum_{j(\neq k)} \frac{4}{3} (P_{zz}^{jk})^2 S(S+1) + \\ + \frac{1}{16(2S+1)} (P_{xx}^{jk} + P_{yy}^{jk})^2 \{4(M+1)^2 + [S(S+1) - M(M-1)]^2 + \\ + [S(S+1) - (M+2)(M+3)]^2\}. \quad (6.33)$$

В концентрированных парамагнетиках заметный вклад в ширину, как мы видели в § 4.6, вносят квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Соответствующий расчет 2-го момента линий $\Delta M = \pm 1$ и $\Delta M = \pm 2$ выполнен для акустического эффекта [26]. В разбавленных парамагнетиках неоднородное уширение, вызываемое дислокациями кристалла, рассмотрено методом моментов [27—29]. Линии $\Delta M = \pm 2$ акустического резонанса оказались примерно вдвое шире обычных линий ЭПР.

§ 6.8. Методы измерения АПР

Для наблюдения АПР необходимы частоты звука порядка 10^9 — 10^{11} гц. Поэтому прежде всего остановимся на методах генерирования гиперзвука. Полуволновые пьезоэлектрические пластинки, применяемые для генерации гиперзвука путем возбуждения их на высоких гармониках, по мере увеличения частоты становятся очень тонкими и неудобными в работе. Предельные частоты гиперзвука, полученного таким способом, составляли приблизительно 1300 Мгц [31, 32]. Баранский [6] впервые предложил эффективный метод генерации гиперзвука, заключающийся в следующем. Пьезоэлектрический кристалл своей рабочей поверхностью помещается в максимум электрического поля сверхвысокой частоты внутрь объемного резонатора, причем электрическое поле должно быть направлено перпендикулярно к этой поверхности. На последней имеет место скачок переменного пьезоэлектрического напряжения, на работу против которого тратится энергия высокочастотного электрического поля. Эту свободную поверхность пьезокристалла можно рассматривать как излучатель гиперзвуковых волн, в то время как остальная его часть является просто передающей средой. Поляризация излучения определяется ориентацией среза кварцевого преобразователя: чтобы получить продольные или поперечные волны, применяют соответственно пластины X-среза или косых Y-срезов.

Боммель и Дрансфельд [33], развив метод Баранского, использовали его не только для генерации, но и для приема гиперзвука. Позднее верхняя граница частот гиперзвука была существенно расширена [34, 47, 48]. Заслуживает внимания

применение рядом авторов [49—51] преобразователей из ниобата лития, позволяющих получать гиперзвук высокой частоты при комнатной температуре. Использование ферромагнитных пленок [52—54] встречает ограничения, связанные с магнитным полем.

Для экспериментального изучения АПР используются установки, работающие как в импульсном, так и в непрерывном режиме [65—67]. Метод акустического импульсного эха был успешно применен на сверхвысоких частотах Такером [35, 9] для определения константы спин-решеточного взаимодействия путем измерения затухания гиперзвука. В этом спектрометре применен двухрезонаторный акустический датчик. Один резонатор служит для возбуждения гиперзвука, а второй резонатор, в котором находится исследуемый образец, связан со спектрометром. Коэффициент поглощения звука σ находят, измеряя амплитуды сигналов эхо-импульсов A_n и A'_n при резонансном и нерезонансном значениях магнитного поля соответственно. При линейном детектировании по напряжению затухание равно

$$(A_n/A'_n)^2 = e^{-\sigma x},$$

где x — пройденное волной расстояние. При этом для количественного определения изменения амплитуды сигнала должна быть проведена калибровка, например, с помощью прецизионного аттенюатора, чтобы избежать ошибок из-за наличия в системе нелинейностей. Выражение для затухания не зависит от амплитуды деформации, поэтому в этом методе не требуется знания абсолютной величины акустической мощности в кристалле. Если пройденное акустической волной расстояние невелико, то чувствительность, достигаемая с помощью этого метода, также невелика. Улучшить отношение сигнала к шуму в десятки раз можно выделением данного эха схемой стробирования [36] с последующим интегрированием и записью на ленту самописца. Измерения с помощью такой аппаратуры были выполнены рядом автором [37—40].

Непрерывные звуковые колебания используются для изучения АПР либо в методе парамагнитного насыщения, либо в методе непосредственного измерения акустического поглощения.

В первом методе звуковыми колебаниями производится насыщение рассматриваемого перехода, а детектирование осуществляется путем наблюдения обычного сигнала ЭПР. Формула (1.14) для фактора насыщения теперь принимает вид

$$q = [1 + 2(P + U)\tau]^{-1},$$

где U есть вероятность перехода под влиянием гиперзвука. Данное выражение получено в предположении, что звуковое поле не меняет величину τ . Это имеет место, если звук сосредоточен

в частотном интервале, меньшем ширины линии парамагнитного резонанса. Для экспериментов такого типа можно использовать обычную аппаратуру ЭПР с двойным резонатором, о котором упоминалось выше. Недостатком этого метода является необходимость дополнительных измерений времени спин-решеточной релаксации, что может привести к лишним ошибкам. Часто этого избегают с помощью вторичного насыщения до той же самой степени электромагнитным высокочастотным полем. Тогда, очевидно, $U = P$.

На основании полученного значения U вычисляются константы спин-фононной связи. Для этого нужно определить амплитуду деформации, которая входит в выражение для U . Один из методов определения амплитуды деформации требует знания времени жизни фононов и величины акустической мощности в кристалле. Отсутствие надежных способов определения этой мощности делает описанный метод грубым и нелегким.

Другой метод определения амплитуды деформации [41] использует ее связь с эквивалентным электрическим сопротивлением акустического преобразователя, которое можно измерить с помощью Q -метра или мостовым методом. Но он годится, по-видимому, не для слишком высоких частот.

Методом насыщения легко измерить относительные величины констант связи разных ионов в одном и том же кристалле [42]. Метод насыщения гиперзвуком удобно применять в качестве детектора, нечувствительного к фазовой когерентности звуковой волны на поверхности кристалла, но для детектирования импульсов он, вообще говоря, неэффективен из-за ограничений, налагаемых временем релаксации.

Эта задача может быть решена с помощью фотон-фононного детектора, использующего трехуровневую систему [55, 9]. Один квант, энергия которого соответствует, например, переходу $1 \rightarrow 2$, берется электромагнитным и на частоту этого перехода настраивается обычный спектрометр ЭПР, а другой квант — ультразвуковой, с энергией, соответствующей переходу $2 \rightarrow 3$. ЭПР-спектрометр работает на большом уровне мощности, но насыщения не наступает из-за малого времени релаксации. Ультразвуковой импульс приводит к дополнительному поглощению мощности электромагнитных колебаний, обусловленному двухквантовыми переходами между уровнями $1 \rightarrow 3$. Чувствительность такой индикации гиперзвука сравнима с чувствительностью пьезоэлектрических детекторов, но для непрерывного сигнала такая индикация мало подходяща, поскольку затруднительно зафиксировать небольшое увеличение на фоне большего уровня поглощения.

Длительности импульсов в рассматриваемом методе ограничены временами, имеющими порядок обратной ширины линии

($\approx 10^{-8}$ сек). Непосредственное измерение акустического поглощения непрерывного сигнала основано на использовании высокой добротности механического составного резонатора, образованного исследуемым кристаллом, обработанным с оптической точностью, и одним или двумя пьезоэлектрическими преобразователями. Такая система имеет характерный спектр линий механического резонанса, соответствующий последовательному ряду чисел полуволи звуковых колебаний, укладывающихся на приведенной (эквивалентной) длине составного резонатора. Частота генератора настраивается на один из этих пиков механического резонанса.

Как и в методе ЭПР, можно строить блок-схему спектрометра «проходного» типа или с резонатором, работающим в режиме «отражения». В зависимости от того, совпадает частота задающего генератора с пиком механического резонанса или с точкой перегиба резонансной кривой, наблюдается сигнал поглощения или дисперсии соответственно.

К стабильности частоты незатухающих колебаний, подводимых к акустическому резонатору, предъявляются весьма высокие требования, обусловленные высокой добротностью линий механического резонанса, лежащей в пределах от 10^3 до 10^5 . Стационарный метод наблюдения акустического резонанса был использован в дециметровом диапазоне Болефом, Клерком и Госсером [45], которые создали акустический спектрометр «проходного» типа. Чувствительность в нем обеспечивается уменьшением эффективной ширины шумовой полосы частот до десятых или сотых долей герца обычными методами модуляции линии акустического резонанса низкой частотой с последующим синхронным детектированием. Несколько типов спектрометров в диапазоне частот от 1 до 1000 Мгц было рассмотрено в работе [46].

Для не очень высоких частот можно также использовать автодинный генератор Паунда — Уоткинса, в котором импедансы резонансного контура генератора и составного резонатора согласуются с помощью двухконтурного резонансного трансформатора с сильной связью. При совпадении частоты автодина со средней частотой одного из механических резонансов произойдет захват частоты автодина линией механического резонанса.

При конструировании акустических спектрометров любого типа важно согласовать импедансы акустического датчика с импедансами как генератора, так и приемника. Для этого проводятся предварительные измерения акустических характеристик составного резонатора с помощью импульсной аппаратуры и Q-метра.

Особой заботой в ультразвуковых экспериментах является осуществление удовлетворительной связи между пьезоэлектрическим преобразователем (чаще всего кварцевым) и парамаг-

нитным кристаллом. Этот промежуточный слой должен не только пропускать звук высокой частоты с малыми потерями, но также должен быть достаточно упругим, чтобы согласовать различные по величине температурные коэффициенты расширения преобразователя и образца. Плоскопараллельность связующих пленок должна удовлетворять оптическим требованиям, так как длины волн ультразвуковых колебаний частоты $\sim 10^{10}$ *гц* лежат в пределах от 5000 до 10 000 Å. Мы здесь встречаемся с теми же трудностями, что и в просветлении оптики. Задача усложняется еще тем, что обычно образец и преобразователь являются кристаллами, а материал связки изотропен. Обычно связка пропускает от нескольких процентов до 50% подаваемой на нее мощности.

В настоящее время большие надежды возлагаются на преобразователи из ориентированных монокристаллических пленок CdS [43—44], с помощью которых задача согласования импедансов облегчается не только для продольных, но и для поперечных волн. В качестве связок обычно применяются металлы, замазки и клеи. Из металлических связок почти во всех случаях применяется индий, который хорошо сцепляется с поверхностями кристаллов. Для этого поверхности, на которые предварительно нанесен индий напылением или залуживанием, сжимаются при достаточно высокой температуре. Индиевые связки были успешно использованы также и для поперечных волн.

Замазки типа силиконового масла удовлетворительно пропускают продольные волны в диапазоне от комнатной температуры до температуры жидкого гелия. Прозрачность замазок позволяет юстировать параллельность по интерференционным кольцам. Параллельность в случае использования замазок нужно контролировать после каждого опыта с охлаждением. В качестве связок из клеев чаще всего применяются эпоксидные смолы, но их недостаток заключается в том, что из-за своей жесткости они плохо компенсируют разницу в тепловом расширении преобразователя и образца. Для «одноразового» использования при низких температурах успешно может быть применен глипталевый клей. Все эти типы связок для поперечных волн менее эффективны, чем для продольных, и в каждом случае их применения требуется индивидуальный подход в зависимости от применяемого образца, температурного диапазона и пр.

§ 6.9. Результаты экспериментальных исследований

В табл. 6.4 дана сводка кристаллов с внедренными в них парамагнитными ионами, в которых в настоящее время удалось обнаружить резонансное поглощение звука. Отрицательный результат был получен для ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} ,

Yb^{3+} в CaF_2 при возбуждении продольных колебаний в кристалле [17].

В кристаллах кварца, корунда, окиси магния, флюорита и ниобата лития, в которых парамагнитные ионы находятся в виде небольшой примеси, спин-фононные взаимодействия, очевидно, обязаны механизму Ван Флека. В кристаллах астраханита и медного купороса, содержащих ионы Co^{2+} и Cu^{2+} в больших концентрациях, можно ожидать, что станет заметным резонансное поглощение звука, обусловленное спин-спиновыми взаимодействиями. Пока обнаружить такой эффект не удалось.

ТАБЛИЦА 6.4

Список веществ, в которых обнаружено резонансное поглощение звука

Вещество	Парамагнитный ион	Литературные ссылки
SiO_2 (кварц)	Mn^{2+}	[7, 56]
Al_2O_3 (корунд)	Cr^{3+}	[47, 55, 57, 58, 64, 70]
MgO	Cr^{3+}	[57]
	Cr^{2+}	[76]
	Mn^{2+}	[55, 42]
	Fe^{3+}	[55]
	Fe^{2+}	[60, 62, 63, 68, 71, 72, 73, 75, 80, 119]
	Ni^{2+}	[62, 63, 73, 75, 119]
$LiNbO_3$ (ниобат лития)	Cr^{3+}	[50, 83, 84]
	Nd^{3+}	[84]
	Co^{2+}	[84]
$Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (астраханит)	Co^{2+}	[84]
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Cu^{2+}	[84]
CaF_2 (флюорит)	Eu^{2+}	[17]
	Dy^{3+}	[17, 74]
	U^{4+}	[16, 78, 79, 81, 82]

Среди изученных парамагнитных ионов группы железа имеются представители различных типов. Наибольший эффект в соответствии с предсказаниями теории дают ионы с четным числом электронов: Cr^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} . У ионов Ni^{2+} эффект намного слабее, чем у ионов Fe^{2+} и Cr^{2+} , что естественно, ибо у Ni^{2+} очень велик интервал между нижними орбитальными уровнями. Другую группу составляют парамагнитные ионы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , для которых характерно нечетное число электронов, но спин $S > 1/2$. Эффект намного меньше, чем у ионов первой группы, но все же заметен, поскольку поглощение связано с переходами между состояниями, не являющимися сопряженными по Кра-

мерсу. Третью группу составляют ионы Co^{2+} и Cu^{2+} , у которых эффективный спин $S' = 1/2$. Несмотря на то, что здесь резонансное поглощение звука обусловлено переходами между подуровнями крамерсова дублета, эффект все же не мал вследствие того, что орбитальный магнетизм подавлен слабо.

Редкие земли и актиниды изучены слабо, но и здесь мы имеем представителей трех групп ионов: U^{4+} — четное число электронов, Eu^{2+} , Dy^{3+} (в кубическом поле) — $S' > 1/2$, Nd^{3+} — крамерсов дублет.

Специальные исследования были предприняты для проверки правил отбора [59], зависимости эффекта от характера поляризации и направления распространения звуковой волны [58]. После того как впервые удалось осуществить абсолютные измерения коэффициента поглощения σ , были определены компоненты тензора магнитоупругой связи \mathcal{S}_{ik} для ряда кристаллов с различными парамагнитными примесями. В кристаллах MgO с примесью Fe^{2+} изучалась температурная зависимость эффекта [69, 71]. Оказалось, что с ростом температуры T коэффициент поглощения убывает быстрее, чем T^{-1} , благодаря изменению при нагревании ширины линии, в особенности из-за эффекта насыщения. В условиях насыщения к тому же возникают трудности наблюдения эхо-импульсов вблизи резонанса, по-видимому, из-за того, что пространственная неоднородность распределения парамагнитных ионов может изменить фронт звуковой волны.

Метод АПР используется главным образом для получения информации о спин-фононных взаимодействиях. Однако имеется пример, когда этот метод был применен для спектроскопических исследований. Ионы Sr^{2+} в MgO были обнаружены по акустическому эффекту, в то время как обычный метод ЭПР положительного результата не дал.

В кристалле CaF_2 с примесью U^{4+} были открыты сначала двухфононные [77], а затем многофононные резонансные процессы [81, 82]. Если H_0 — напряженность магнитного поля, соответствующего главной линии поглощения, то дополнительные резонансные пики наблюдаются в полях $2H_0$, $3H_0$, ... По всей вероятности, неожиданно большая интенсивность многофононных процессов объясняется тем, что при большой мощности звукового поля начинает проявляться ангармоничность колебаний решетки.

Форма линий АПР экспериментально изучена слабо. На ионах Fe^{2+} в MgO и в некоторых других случаях обнаружены аномалии, не нашедшие окончательного объяснения. На ионах Dy^{3+} в CaF_2 обнаружено поглощение с максимумом в поле $H_0 = 0$. Возможно, что это поглощение не является резонансным.

Произведем сопоставление АПР с другими методами исследования спин-фононных взаимодействий и прежде всего с релаксационными исследованиями. Метод АПР выгодно отличается тем, что измерения коэффициента поглощения звука $\sigma_{mm'}$ дают сразу величину, пропорциональную вероятности однофононного перехода между определенной парой спиновых уровней. Меняя магнитное поле и переходя, таким образом, от одной резонансной линии к другой, можно последовательно измерить релаксационные вероятности, относящиеся к различным парам спиновых уровней. Между тем в результате измерений другими методами обычно определяются времена релаксации τ , являющиеся сложными функциями вероятностей переходов между спиновыми уровнями. К тому же релаксационные измерения не позволяют однозначно отделить однофононные процессы от двухфононных, спин-решеточную релаксацию от кроссрелаксации.

Если из акустических экспериментов определены компоненты тензоров \mathcal{G}_{ik} или \mathcal{G}'_{ik} , то, очевидно, нетрудно вычислить время релаксации τ . В особенности просто это сделать для ионов с $S' = 1/2$. Если через σ обозначить коэффициент поглощения, усредненный по различным направлениям векторов поляризации и скорости звуковых волн, то из (6.5) и (5.37) вытекает следующее соотношение:

$$\tau = \frac{h^2 N v^2}{16 \pi k^2 T^2 \sigma} g(v). \quad (6.34)$$

Эта же формула пригодна для грубых оценок в случае $S' > 1/2$.

Сопоставление измеренных величин τ и σ позволяет сделать важные заключения о механизме спин-решеточной релаксации. Так, например, для рубина установлено, что значения \mathcal{G}_{ik} , определенные из акустических измерений, дают время τ , хорошо согласующееся с величиной, получающейся из релаксационных измерений в кристаллах с максимальным парамагнитным разбавлением (концентрация Cr^{3+} $c < 0,05\%$). Отсюда следует, что механизм Ван Флека эффективен только в кристаллах с большим магнитным разбавлением.

С методом АПР успешно конкурирует метод осевого давления, отличающийся большей простотой. Следует, однако, иметь в виду, что определение магнитоупругого тензора требует знания коэффициентов упругости. Между тем значения этих коэффициентов для диамагнитных кристаллов могут существенно отличаться от величин, характеризующих упругие свойства решетки в тех местах, в которых находятся примесные парамагнитные центры. Больше того, как хорошо известно, симметрия окружения парамагнитного иона может оказаться ниже симметрий решетки.

§ 6.10. Металлы.

Изучение ЭПР в металлах связано с большими трудностями из-за скин-эффекта. Поэтому особенно привлекательными представляются исследования АПР в металлах. Теория АПР на спицах электронов проводимости в металлах была развита Герасименко [86] на основе предположения, что спин-фононная связь осуществляется путем воздействия на спин электрона через спин-орбитальную связь модуляции кристаллического поля, обусловленной звуковыми колебаниями решетки. Расчет основан на рассмотрении изменения намагниченности электронного газа M в присутствии звукового поля. Движение электронов описывается феноменологически посредством скорости u , длины свободного пробега t_l и времени парамагнитной релаксации τ . Оказывается, что зависимость M от частоты звука ν носит резонансный характер с шириной резонанса

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\nu\tau} + \nu \left(\frac{u}{v} \right)^2 t_l \right) \nu. \quad (6.35)$$

Так как наблюдение резонанса возможно, только когда $\Delta\nu \ll \nu$, то из (6.35) вытекает, что частота ν должна удовлетворять следующему условию:

$$\tau^{-1} \ll \nu \ll t_l^{-1} (v/u)^2. \quad (6.36)$$

Для Li и Be, например, у которых парамагнитная релаксация определяется примесями при высоких температурах ($t_l \sim 10^{-13}$ — 10^{-14} сек), численная оценка дает

$$10^7 < \nu < 10^9.$$

Численная оценка может быть произведена по следующей формуле для коэффициента поглощения:

$$\sigma \approx \ln 2 \frac{\nu_0^2}{\nu^2} \frac{\chi_0 \Delta g e a q^2 k (\overline{qu})^2}{\beta \rho v [(v_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2]}, \quad (6.37)$$

где χ_0 — статическая парамагнитная восприимчивость, Δg — изменение g -фактора свободного электрона в решетке, a — постоянная решетки, e и u — энергия и скорость электрона на граничной ферми-поверхности, \bar{a} — усреднение по ней; q и k — волновые векторы звука и электрона соответственно. По порядку величины $\sigma \sim 10^{-5}$ см $^{-1}$, что вполне доступно современным средствам измерения.

Интересных результатов, по-видимому, можно ожидать от исследований эффекта АПР в редкоземельных металлах [4, 87]. Парамагнетизм этих металлов обязан глубоколежащим $4f$ -электронам; роль электронов проводимости незначительна. Поэтому магнитные свойства редкоземельных металлов и солей редкоземельных элементов имеют много сходного. Редкоземельные атомы в металлах, как и в солях, как правило, трехкратно ионизованы. В обоих случаях хорошим приближением является представление о кристаллическом поле, вызывающем одинакового порядка расщепления энергетических уровней.

На первый взгляд наблюдение парамагнитного резонанса на редкоземельных ионах в металле вряд ли осуществимо вследствие следующих двух обстоятельств. Редкоземельные металлы при не очень низких температурах переходят в ферро- или антиферромагнитное состояние [88]. При высоких же температурах, если судить по солям редких земель, времена спин-решеточной релаксации τ настолько коротки, что резонансные линии полностью расплываются. Однако экспериментальное исследование ЭПР в металлическом церии при комнатной температуре [89] доказало, что $\tau > 10^{-9}$ сек. С другой стороны, теоретическое рассмотрение [90] также показало, что значение времени τ для металла, вообще говоря, больше, чем для солей. Главная причина увеличения времени τ заключается, вероятно, в том, что наименьшее расстояние R между соседними ионами в металле примерно в 1,5 раза больше, чем в диэлектрике. Если в спин-решеточной релаксации основная роль принадлежит комбинационным процессам, то, согласно модели точечных зарядов, $\tau \sim R^{12}$. К этому следует добавить, что возможна постановка экспериментов при низких температурах, если вместо редкоземельных металлов изучать сплавы, содержащие редкоземельные металлы в виде примесей.

Остановимся подробнее на теории эффекта АПР в металлическом γ -церии [87]. В данной фазе решетка кубическая гранцентрированная. Если совместить какой-либо атом церия с началом декартовой системы координат, оси которой направлены вдоль осей четвертого порядка, то положение 12 ближайших атомов в равновесном положении определяется следующими неравными нулю координатами: $x_1 = -x_3 = x_5 = -x_6 = -x_7 = x_8 = x_9 = -x_{11} = y_2 = -y_4 = y_5 = y_6 = -y_7 = -y_8 = y_{10} = -y_{12} = z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = -z_9 = -z_{10} = -z_{11} = -z_{12} = a$, где a равняется половине постоянной решетки.

Для того чтобы получить гамильтониан спин-фононного взаимодействия, необходимо провести расчеты, аналогичные описанным в § 5.8 для октаэдрического комплекса. Описание колебаний кубического комплекса производится при помощи $3(1+12) = 39$ симметрических координат, из которых нас мо-

гут интересоваться только 15. Вместо формулы (5.79) будем иметь следующее:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (u_{1x} + u_{1z} + u_{2y} + u_{2z} - u_{3x} + u_{3z} - u_{4y} + u_{4z} + \\
 &\quad + u_{5x} + u_{5y} + u_{6y} - u_{6x} + \text{р. и.}), \\
 Q_2 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (-u_{1x} + u_{1z} + u_{2y} - u_{2z} + u_{3x} + u_{3z} - u_{4y} - \\
 &\quad - u_{4z} + u_{5x} - u_{5y} - u_{6x} - u_{6y} + \text{р. и.}), \\
 Q_3 &= \frac{1}{4} (-u_{1x} + u_{1z} - u_{2y} + u_{2z} + u_{3x} + u_{3z} + \\
 &\quad + u_{4y} + u_{4z} + \text{р. и.}), \\
 Q_4 &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (u_{1x} - u_{1z} - u_{2y} + u_{2z} - u_{3x} - u_{3z} + u_{4y} + u_{4z} + \\
 &\quad + 2u_{5x} - 2u_{5y} - 2u_{6x} - 2u_{6y} + \text{р. и.}), \\
 Q_5 &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (u_{1x} + u_{1z} + u_{2y} + u_{2z} - u_{3x} + u_{3z} - u_{4y} + u_{4z} - \\
 &\quad - 2u_{5x} - 2u_{5y} + 2u_{6x} - 2u_{6y} + \text{р. и.}), \\
 Q_6 &= \frac{1}{4} (u_{1x} + u_{1z} - u_{2y} - u_{2z} - u_{3x} + u_{3z} + \\
 &\quad + u_{4y} - u_{4z} + \text{р. и.}), \\
 Q_7 &= \frac{1}{4} (-u_{1y} + u_{2y} - u_{2z} - u_{3y} + u_{4y} + u_{4z} + \\
 &\quad + u_{5z} + u_{6z} + \text{р. и.}), \\
 Q_8 &= \frac{1}{4} (-u_{1x} + u_{1z} + u_{2x} - u_{3x} - u_{3z} + u_{4x} - \\
 &\quad - u_{5z} + u_{6z} + \text{р. и.}), \\
 Q_9 &= \frac{1}{4} (u_{1y} - u_{2x} - u_{3y} + u_{4x} + u_{5x} - u_{5y} + \\
 &\quad + u_{6x} + u_{6y} + \text{р. и.}), \\
 Q_{10} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{1y} + u_{3y} + u_{5z} + u_{6z} + \text{р. и.}), \\
 Q_{11} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{2x} + u_{4x} + u_{5z} - u_{6z} + \text{р. и.}), \\
 Q_{12} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{1y} + u_{2x} - u_{3y} - u_{4x} + \text{р. и.}), \\
 Q_{13} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{2y} + u_{2z} + u_{4y} - u_{4z} + \text{р. и.}), \\
 Q_{14} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{1x} + u_{1z} + u_{3x} - u_{3z} + \text{р. и.}), \\
 Q_{15} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{5x} + u_{5y} + u_{6x} - u_{6y} + \text{р. и.}).
 \end{aligned} \tag{6.38}$$

В этих выражениях p и o означает результат инверсии предыдущей части суммы; например:

$$Q_{10} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (u_{1y} + u_{3y} + u_{5z} + u_{6z} - u_{7z} - u_{8z} - u_{9y} - u_{11y}).$$

Если ограничиться разложением потенциала кристаллического поля до вторых степеней координат f -электронов и воспользоваться моделью точечных зарядов, то, как показывают детальные расчеты, гамильтониан спин-фононного взаимодействия примет вид

$$\mathcal{H}' = \frac{3ee'}{R^4} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{4} (3z^2 - r^2) Q_3 + \frac{\sqrt{6}}{4} (x^2 - y^2) Q_4 - yzQ_{10} - xzQ_{11} - xyQ_{12} \right\}. \quad (6.39)$$

Ход дальнейших вычислений зависит от того, рассматривается ли АПР, обусловленный переходами между уровнями крамерсова дублета, или же переходами между несопряженными по Крамерсу состояниями. Шестикратно вырожденный уровень свободного иона Ce^{3+} в кристаллическом поле кубической симметрии расщепляется на дублет и квартет (см. § 3.11). В металле, в отличие от ионного кристалла, поле, действующее на парамагнитный ион, создается положительными ионами. Поэтому, если в ионном кристалле нижним уровнем является квартет, в металле внизу находится дублет; квартет отделен интервалом $\Delta = 140 \text{ см}^{-1}$. Уровни энергии квартета в магнитном поле H будем нумеровать числами 1, 2, 3, 4. Коэффициент поглощения σ может быть вычислен по формуле (6.5). Для дублета и линий, обусловленных переходами $1 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 3$, величины \mathcal{H}_p определяются формулой (6.16). Численная оценка, произведенная для поперечных колебаний в предположении, что $T = 300^\circ \text{ К}$, $g(v_0) = 10^{-9} \text{ сек}^{-1}$, $v_t = 2,3 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $e' = 1,2e$, $N = 2,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 6,77 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, дала $\sigma = 5,1 \cdot 10^{-40} \text{ в}^4 \text{ см}^{-1}$. Для переходов между некрамерсовыми состояниями справедлива формула (6.9). Численная оценка дает для переходов $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$: $\sigma = 8 \cdot 10^{-15} \text{ в}^2 \text{ см}^{-1}$; для переходов $1 \leftrightarrow 3$, $2 \leftrightarrow 4$: $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-40} \text{ в}^2 \text{ см}^{-1}$.

Кубическую гранцентрированную решетку имеет также металлический иттербий. В кристаллическом поле образуются два дублета и один лежащий внизу квартет. Заметим, что дублетам в кубическом поле соответствует изотропный g -фактор, и поэтому наблюдение магнитного резонанса возможно в поликристаллических образцах. Во многих фазах редкоземельных металлов решетка является гексагональной. В этом случае система уровней представляет собой совокупность крамерсовых дублетов (ионы с нечетным числом электронов), либо совокуп-

ность синглетов и дублетов (ионы с нечетным числом электронов). По порядку величины ожидаемые эффекты можно оценить путем сравнения с результатами расчетов для крамерсова дублета и пары некрамерсовых состояний церия. Следует иметь в виду, что из-за меньших интервалов Δ значение времени τ может оказаться намного меньше, чем для церия, и поэтому для наблюдения эффекта могут потребоваться низкие температуры.

§ 6.11. Дисперсия звука

До сих пор, рассматривая акустический парамагнитный резонанс, мы имели в виду резонансное поглощение звука в парамагнетиках. Но поглощение всегда сопровождается дисперсией, скорость звука может заметно измениться в области резонанса. Теоретически изменение скорости звука, обусловленное спин-фононными взаимодействиями, рассмотрено в работах [91—96].

Пусть плоская звуковая волна $e^{2\pi i(vt - kr)}$ распространяется в среде с затуханием, так что волновой вектор $k(v)$ становится комплексным:

$$k(v) = \alpha(v) - i\beta(v). \quad (6.40)$$

Характеризующий затухание звуковой волны коэффициент $\beta(v)$ просто связан с введенным нами ранее коэффициентом поглощения: $\sigma = 4\pi\beta(v)$. Коэффициент $\alpha(v)$ определяет фазовую скорость звука, которая равна $v(v) = v/\alpha(v)$. В линейных системах, подвергнутых воздействию монохроматического излучения частоты v , между коэффициентами α и β имеют место соотношения Крамерса (см., например, [97])

$$\alpha(v) - \alpha_\infty = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta(v_1) dv_1}{v_1 - v}, \quad (6.41)$$

$$\beta(v) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(v) - \alpha_\infty}{v_1 - v} dv_1.$$

Эти формулы легко получаются из соотношений (1.18), если в них восприимчивости χ' и χ'' заменить коэффициентами α и β . В (6.41) через α_∞ обозначен волновой вектор вдали от резонансной области, где уже отсутствует поглощение.

Если умножить коэффициенты α и β на одну и ту же регулярную функцию $\Phi(v)$, то новые величины $A(v) = \alpha(v)\Phi(v)$ и $B(v) = \beta(v)\Phi(v)$ будут по-прежнему связаны соотношениями Крамерса. Этот вывод следует из того, что под интегрированием в (1.18) и (6.41) понимается нахождение главного значения

интеграла. Из формул (1.19) и (6.5) видно, что как $\chi''(\nu)$, так и $\beta(\nu)$ получаются умножением функции формы $g(\nu)$ на некоторые регулярные функции частоты ν . Таким образом, коэффициент $\beta(\nu)$ получается путем умножения восприимчивости $\chi''(\nu)$ на некоторую регулярную функцию от ν . Допустим, что функция формы лоренцева и, следовательно,

$$\chi' - \chi'_\infty - i\chi'' = \frac{1}{2} \nu \chi_0 \frac{1}{\nu_0 - \nu + i\Delta/2}. \quad (6.42)$$

Отсюда вытекает, что $\chi' - \chi'_\infty = \frac{2(\nu_0 - \nu)}{\Delta} \chi''$. Для акустического эффекта будет справедливо аналогичное соотношение

$$\alpha(\nu) - \alpha_\infty = \frac{2(\nu_0 - \nu)}{\Delta} \beta(\nu) = \frac{\nu_0 - \nu}{2\pi\Delta} \sigma. \quad (6.43)$$

Так как скорость звука $v(\nu) = \nu/\alpha(\nu)$, то максимальное изменение скорости звука равно

$$\delta v = v(\nu_0 + \Delta/2) - v(\nu_0 - \Delta/2) = \frac{\sigma v_0^2}{2\pi\nu}, \quad (6.44)$$

где v_0 — скорость звука при $\nu = \nu_0$. Согласно (6.43) при $\nu = \nu_0$ изменение волнового вектора равно нулю. В работах [92, 95] показано, что вывод этот неверен. Дело в том, что роль спин-фононного взаимодействия до сих пор учитывалась неполно. В развитой выше теории спин-система и система фононов рассматривались сначала независимо друг от друга, и затем рассчитывались изменения, вносимые спин-фононным взаимодействием в каждую из этих систем. Однако более правильно рассматривать обе системы как единое целое, в котором существуют колебания, не являющиеся ни чисто решеточными, ни спиновыми. Наибольшее перемешивание состояний спин-системы и системы фононов происходит при $\nu = \nu_0$. Функция $k(\nu)$ становится двузначной: каждому значению частоты ν соответствуют два значения волнового вектора $k(\nu)$, характеризующего распространение в кристалле спин-фононных колебаний. Щель, отделяющая две ветви дисперсионной кривой становится наименьшей при $\nu = \nu_0$. При этом разность значений $k(\nu)$ равна

$$\delta k \approx \sqrt{\sigma\Delta/v_0}. \quad (6.45)$$

Эта формула имеет смысл, если ширина резонанса $\Delta < \sqrt{v_0\sigma\Delta}$. Экспериментально изменение фазовой скорости звука в условиях АПР изучалось в нескольких работах [42, 61, 68, 73]. Эффект, описываемый формулой (6.45), пока не установлен.

В диспергирующей среде от фазовой скорости приходится отличать групповую скорость и скорость сигнала. Сложные во-

просы, связанные с понятием скорости сигнала, рассматривались в работах [98, 99]. Шайрену [42, 61], по-видимому впервые, в опытах по распространению гиперзвука в кристалле MgO с парамагнитными примесями удалось проверить и подтвердить правильность развитой теории.

Одним из интересных следствий дисперсии звука в парамагнетике в резонансных условиях является вращение плоскости поляризации линейно поляризованной волны. Теоретическое рассмотрение [93] показало, что если разложить линейно поляризованную поперечную звуковую волну на две волны, поляризованные по кругу, то фазовые скорости этих волн будут различными. В результате после прохождения через кристалл длиной l плоскость поляризации окажется повернутой на угол:

$$\varphi \approx \pm 2\pi\sigma l. \quad (6.46)$$

Знак φ совпадает со знаком величины $(v_0 - v)$. Эффект может иметь значительную величину, если вспомнить, что в благоприятных условиях $\sigma \sim 1 \text{ см}^{-1}$.

§ 6.12. Эффект Мандельштама — Бриллюэна в парамагнитных кристаллах

Возбуждение гиперзвука, в особенности передача его от пьезоэлектрических кристаллов исследуемым объектам, связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому несомненный интерес имеет выяснение возможности наблюдения резонансных эффектов в парамагнетиках на дебаевских волнах. В работах [94—96] предложено для детектирования АПР на тепловых упругих колебаниях решетки использовать явление Мандельштама — Бриллюэна. Тонкая структура релеевской линии рассеяния света или явление Мандельштама — Бриллюэна представляет собой следующее. Свет, проходящий через кристалл, дифрагирует на периодической структуре, возникающей из-за существования дебаевских волн. В определенных направлениях свет, рассеянный на упругой волне длины Λ , имеет максимумы интенсивности. Угол θ между направлением максимальной интенсивности рассеянного света и направлением падающего света может быть определен из условия Брэгга — Вульфа

$$2n\Lambda \sin(\theta/2) = \lambda, \quad (6.47)$$

где n — показатель преломления света, λ — длина световой волны в вакууме. Благодаря тому, что плотность в каждой точке кристалла периодически изменяется во времени, рассеянный свет будет модулироваться с частотой $\Delta\nu = v/\Lambda = \frac{2n\nu}{\lambda} \sin(\theta/2)$.

Если $\nu_{св}$ — есть частота падающей световой волны, то рассеянный свет будет содержать также дискретные компоненты с частотами $\nu_{св} \pm \Delta\nu$. Относительное изменение частоты рассеянного света равно

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_{св}} = \pm 2n \left(\frac{v}{c} \right) \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6.48)$$

Для примера укажем, что при рассеянии света ртутной дуги ($\nu_{св} = 7 \cdot 10^{14}$ гц) под прямым углом в кристалле MgO ($n = 1,74$, $v = 9,25 \cdot 10^5$ см/сек) интервал между компонентами тонкой структуры, согласно (6.48), составляет $\Delta\nu = 5,4 \cdot 10^{10}$ гц. Таким образом, частоты фононов, участвующих в рассеянии света, имеют порядок $10^{10} - 10^{11}$ гц, что как раз соответствует расщеплению спиновых уровней парамагнитных ионов в обычно применяемых магнитных полях. Если создать резонансные условия, например, наложением магнитного поля H определенной величины, то вследствие спин-фононных взаимодействий наряду с поглощением звука произойдет изменение его скорости. Так как величина тонкой структуры релеевского рассеяния пропорциональна скорости звука, то в магнитном поле H произойдет сдвиг линий тонкой структуры рассеянного света, равный

$$\delta\nu = \frac{\delta v}{v_0} \Delta\nu, \quad (6.49)$$

величина которого может быть вычислена по формуле (6.44). Для примера оценим эффект в кристалле MgO с примесью никеля. Измерения АПР на частоте $\nu = 9,225 \cdot 10^9$ гц показали [39], что $\sigma = 0,25$ см⁻¹ при температуре жидкого гелия, если концентрация ионов Ni²⁺ составляет $c = 5 \cdot 10^{-6}$. Относительное изменение скорости, согласно (6.44), равно $\delta v/v = 4 \cdot 10^{-5}$. Отсюда видно, что при концентрации $c = 10^{-2} - 10^{-3}$ сдвиг $\delta\nu$ становится легко измеримым. Еще большего эффекта можно ожидать на ионах Fe²⁺, Ti³⁺ и т. п., а также на ионах редкоземельных элементов с четным числом электронов.

Помимо сдвига компонент тонкой структуры линий рассеянного света, как показал Кочелаев [95], должно иметь место расщепление этих компонент в условиях АПР на две компоненты одинаковой интенсивности. Таким образом, появится сверхтонкая структура линий релеевского рассеяния. Объясняется это тем, что вследствие спин-фононного взаимодействия вырождение в системе, составленной из независимых подсистем спинов и фононов, снимается и свет рассеивается на смешанных спин-фононных колебаниях (см. § 6.11). Интервал между компонентами сверхтонкой структуры, согласно (6.45), равен

$$(\delta\nu)_{стс} \approx \sqrt{v\sigma\Delta}. \quad (6.50)$$

Наблюдение сверхтонкой структуры, конечно, возможно, если ширина линии АПР $\Delta < (\delta\nu)_{\text{стс}}$.

Нужно отметить следующее важное обстоятельство. Для того чтобы получить большие сдвиги $\delta\nu$, приходится обращаться к парамагнитным ионам с сильной спин-фононной связью. Но в таком случае, для того чтобы избежать чрезмерного уширения резонансных линий, эксперимент необходимо проводить при низких температурах. С другой стороны, интенсивность релеевского рассеяния обратно пропорциональна температуре кристалла. Эта трудность может быть обойдена, если в качестве источника света пользоваться квантовым оптическим генератором.

Особый интерес представляет использование явления Мандельштам — Бриллюэна для исследования динамики установления равновесия в системе спинов и фононов. Среди возможных опытов такого рода укажем на наблюдение релеевского рассеяния в условиях инвертированных или выровненных заселенностей спиновых уровней при помощи насыщения обычного эффекта ЭПР. В особенности привлекательной представляется возможность непосредственного наблюдения «узкой фононной горловины» благодаря сильному возрастанию интенсивности света, рассеянного на резонансных фононах.

§ 6.13. Двойной резонанс. Квантовые усилители и генераторы звука

Научные и технические применения двойного резонанса хорошо известны. Комбинация ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса лежит в основе динамических методов ориентации ядер. Электронный парамагнитный резонанс на двух различных частотах используется для создания малошумящих квантовых парамагнитных усилителей (мазеров). Большое научное направление выросло из исследований радиочастотного резонанса на атомах, подвергнутых оптической подсветке. Во всех этих случаях на многоуровневую систему оказывается резонансное воздействие при помощи электромагнитных колебаний двух различных частот. Можно надеяться, что замена одного или обоих электромагнитных полей звуковыми колебаниями резонансных частот приведет к новым интересным результатам.

Кастлер [100] предлагал использовать двойной магнитно-акустический резонанс для ориентации ядер в металлах. Из более подробного анализа [86] следует, что это предложение вряд ли осуществимо, ибо, как мы видели в § 6.10, наблюдение АПР на электронах проводимости возможно только в слабых магнитных полях и при низких температурах, между тем для поляризации ядер необходимы сильные поля и низкие температуры.

Дейген и Жеру [120] теоретически рассмотрели двойной электронно-ядерный магнитоакустический резонанс: ядерная спин-система возбуждается ультразвуком, эффект детектируется обычным методом ЭПР. Данный метод выгоден тем, что, во-первых, вероятность переходов под влиянием ультразвука часто велика и, во-вторых, способ детектирования эффекта прост.

Независимо друг от друга Таунс [101], Киттель [102], Копвиллем и Корепанов [85, 103] рассмотрели вопрос о создании фононного мазера. Допустим, что каким-нибудь способом кристалл приведен в такое неравновесное состояние, что число парамагнитных центров $N_{m'}$ на верхнем спиновом уровне $E_{m'}$ больше числа центров N_m на нижнем уровне E_m . Тогда АПР на частоте $\nu = (E_{m'} - E_m)/h$ приведет к отрицательному поглощению энергии звукового поля. Таким образом, становится возможным возникновение фононного мазер-эффекта, а следовательно, и создание генераторов и усилителей когерентных звуковых колебаний в области микроволновых и более высоких частот. Распространение звука в кристалле сопровождается разнообразными потерями энергии колебаний резонансной частоты: 1) внутренними потерями из-за ангармоничности колебаний и т. п., 2) потерями при отражении от окружающего кристалл жидкого гелия, 3) внешними потерями благодаря связи парамагнетика с пьезоэлектрическим кристаллом. Если прирост звуковой энергии вследствие отрицательного поглощения перекрывает все три источника потерь, то выполнено условие самовозбуждения и система будет работать как генератор. Если прирост звуковой энергии меньше полных потерь, но превышает внутренние потери, то система будет работать как усилитель. Для получения акустического мазер-эффекта необходимо, кроме того, чтобы вероятность испускания фотонов была меньше вероятности образования фононов.

Такер [104] на розовом рубине экспериментально осуществил усиление гиперзвука частоты $\nu = 9,3 \cdot 10^9$ *гц*. Изменение населенности спиновых уровней производилось путем насыщения сигнала ЭПР на частоте $2,4 \cdot 10^{10}$ *гц*, когда оптическая ось кристалла была наклонена на угол $55^\circ 44'$ к статическому магнитному полю. Если в условиях обычного эффекта АПР наблюдается затухание звуковых импульсов, то после включения подсветки не только исчезло затухание, но больше того, было установлено возрастание интенсивности последовательных звуковых импульсов. Позднее Такер [105], увеличив интенсивность подсветки, получил генерацию гиперзвука. Возбужденный в рубине звук имел мощность порядка 10^{-7} *вт*.

Наряду с парамагнитным резонансом в стационарном режиме широкое применение, в особенности на ядерных спин-системах, нашли импульсные методы исследования магнитного

резонанса: метод магнитной индукции и метод спинового эха [97]. В работах [106—109] теоретически были рассмотрены акустические аналоги этих явлений. Копвиллем и Нагибаров [110—111] предложили использовать явление фононной индукции и эхо для получения мощных звуковых импульсов после короткой импульсной накачки парамагнитного кристалла внешним генератором произвольной природы. Эти же авторы [112] рассмотрели возможность создания генератора гипер- и теразвука в кристаллах, содержащих оптически активные центры. Генерация звука возникает после лазерной подкачки. Численные оценки для кристалла MgO с примесью Cr^{3+} показали, что звук частоты $\sim 3 \cdot 10^{12}$ гц может быть получен в легко достижимых условиях.

§ 6.14. Нерезонансное парамагнитное поглощение звука

На опыте парамагнитное резонансное поглощение звука отличается от других источников затухания звука в кристалле прежде всего зависимостью от приложенного извне статического магнитного поля H . Зависимость от поля H свойственна не только резонансному, но и релаксационному (нерезонансному) поглощению звука, которое является акустическим аналогом релаксационного поглощения энергии осциллирующего магнитного поля, направленного вдоль поля H .

Под влиянием звуковых колебаний состояние парамагнетика перестает быть равновесным: термодинамическое равновесие нарушается как внутри спин-системы, так и между системой спинов и системой колебаний решетки. Релаксационные процессы, стремящиеся восстановить равновесное состояние, и являются причиной нерезонансного парамагнитного поглощения звука. Теория поглощения звука, обусловленного взаимодействием спин-системы с колебаниями решетки, была предложена Кочелавым [113]. Расчеты показали, что для коэффициента поглощения звука может быть сохранена формула (6.5), в которой параметр спин-фононной связи $\Phi_{mm'}$ имеет примерно то же значение, а вместо функции формы нужно подставить следующее выражение:

$$g(\nu) = \frac{ND^2}{kT^2 C_H} \frac{\tau}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau^2}. \quad (6.51)$$

Здесь C_H — теплоемкость спин-системы (см. [114]). В сильном магнитном поле $C_H = CH^2/T^2$, где C — константа Кюри. Если спин $S' > 1/2$, то D — параметр спинового гамильтониана, определяющий расщепление спиновых уровней при $H = 0$. Если же $S' = 1/2$, то $D = \beta H$. В случае $S' > 1/2$ с ростом поля H релаксационное поглощение исчезает. Если же $S' = 1/2$, то, так как $\Phi_{mm'} \sim H^2$, с ростом H растет и коэффициент поглощения g .

Численная оценка дала для хромокалиевых квасцов ($S = 3/2$) при $\nu = 10^7$ гц, $T = 300^\circ \text{K}$, $\sigma \sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$; для солей меди ($S = 1/2$) при $H = 10^4$ э и той же частоте и температуре $\sigma \sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Нерезонансное поглощение звука, обусловленное внутриспиновой релаксацией, определяется опять-таки формулой (6.5), но функция формы должна быть заменена следующим выражением [115]:

$$g(\nu) = \frac{1}{\nu_S} e^{-\nu^2/2\nu_S^2}, \quad (6.52)$$

где

$$\nu_S^2 = \frac{2g^4 \beta^4}{\hbar^2} S(S+1) \sum_k (5r_{jk}^{-6} - 3z_{jk}^2 r_{jk}^{-8} + 2J_{jk}^2).$$

Максимум поглощения лежит около частоты $\sqrt{2} \nu_S$. Экспериментально нерезонансное поглощение звука было впервые изучено на хромо-калиевых квасцах Голенищевым-Кутузовым [116]. В работе [117] резонансное и релаксационное поглощения звука рассмотрены с единой точки зрения. Копвиллем [118] изучил вопрос о магнитном резонансе и релаксационном поглощении на виртуальных фононах.

ГЛАВА VII

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ И В СТЕКЛАХ

§ 7.1. Спектры ЭПР в жидких растворах солей

Спектры ЭПР, наблюдаемые в жидких растворах солей, оказываются, как правило, значительно проще, чем спектры тех же соединений, изучаемых в виде магнитноразведенных монокристаллов. Причина этого лежит в усредняющем действии, оказываемом на анизотропную часть параметров спинового гамильтониана хаотическими тепловыми движениями (вращательными и поступательными) частиц жидкости.

Согласно теории жидкого состояния Френкеля [1], частица жидкости в течение некоторого времени τ колеблется около среднего положения, находясь в окружении одних и тех же частиц. Затем частица перескакивает в новое, соседнее положение равновесия, причем этот перескок происходит в течение времени, сравнимого с периодом колебания. При этом

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT}, \quad (7.1)$$

где E — энергия активации, необходимая для перехода из одного положения равновесия в другое, соседнее, а τ_0 — время, приблизительно равное периоду колебания частицы.

В растворах электролитов ситуация осложняется благодаря наличию электростатических взаимодействий между заряженным парамагнитным ионом и окружающими его дипольными молекулами растворителя. Наличие этих взаимодействий приводит к тому, что оказывается целесообразным допустить существование в растворе не «голых» ионов, а более или менее устойчивых сольватных комплексов. Опыты по парамагнитному резонансу приводят к выводу, что по крайней мере в большинстве случаев время жизни сольватных комплексов значительно превосходит времена парамагнитной релаксации, и, таким образом, по отношению к опытам по ЭПР мы можем говорить о существовании в растворе как бы твердых образований или «микрорекристалликов». Впервые это было экспериментально

установлено Козыревым [2, 3], поддержано Пейком [4], а впоследствии легло в основу теорий парамагнитной релаксации в растворах электролитов.

Из опытов по ЭПР и по парамагнитной релаксации не вытекает, однако, что время жизни «микрористалликов» неограниченно велико. В действительности мы имеем дело с динамическим равновесием между молекулами сольвата и «свободными» молекулами жидкости. Исходя из теории Френкеля, можно положить, что потенциальный барьер E для молекул растворителя, непосредственно примыкающих к иону, должен измениться на некоторую величину ΔE . Как показал Самойлов [5] на основании анализа рентгенограмм высококонцентрированных растворов, ΔE в зависимости от природы иона и растворителя может иметь различные значения, включая даже отрицательные, что наблюдается, например, у одновалентных ионов большого радиуса K^+ , Rb^+ , Cs^+ в воде. В этом случае подвижность молекул растворителя вблизи иона оказывается больше, чем в свободном объеме жидкости («отрицательная гидратация»). Однако для всех изученных парамагнетиков ΔE должно быть положительным, и «микрористаллическая» модель оказывается вполне оправданной, по крайней мере при не слишком высоких температурах.

В большинстве случаев ближайшее окружение парамагнитных ионов в растворах является октаэдрическим с той или иной степенью аксиальных искажений. При большой вытянутости октаэдра вдоль одной из его осей окружение иона может считаться практически плоскочувственным. Не исключена, конечно, возможность образования в растворах и тетраэдрических сольватных комплексов, однако случаев наблюдения спектров ЭПР, соответствующих правильным тетраэдрам, что приводило бы к обращению порядка спиновых подуровней, в жидких системах до сих пор не отмечено.

Следует заметить, что первая сольватная сфера не всегда состоит только из одних молекул растворителя. При подходящих условиях часть их может оказаться замещенной анионами, что должно приводить к изменению симметрии «микрористаллика». То же, естественно, происходит и при комплексообразовании путем специального добавления в раствор соответствующих лигандов. Поскольку спектры ЭПР являются весьма чувствительными индикаторами изменений, происходящих в первой координационной сфере парамагнитного иона, анализ этих спектров, наблюдаемых в растворах, нашел себе очень широкие применения в химии комплексных соединений. С другой стороны, химическая лабильность жидких систем приводит к серьезным осложнениям при попытках изучения чисто физических сторон явления ЭПР в растворах.

Парамагнитный резонанс в растворах электролитов обнаружен на ряде «простых» (сольватированных) и комплексных ионов переходных групп, а также на ионах Gd^{3+} и Eu^{2+} (см. таблицы констант спинового гамильтониана в Приложении II).

В отсутствие сверхтонкой структуры спектр ЭПР в жидких растворах почти всегда состоит из единственной линии с эффективным g -фактором, который обычно достаточно близко соответствует величине $g = (g_x + g_y + g_z)/3$ или $(g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$, где анизотропные g -факторы определяются из спектров того же раствора, находящегося в замороженном или стеклообразном состоянии (см. ниже, § 7.5). Грубые отклонения от этих соотношений указывают на существенное изменение характера ближайшего окружения парамагнитного иона в стеклообразном состоянии сравнительно с жидким. Следует, впрочем, отметить, что в последнее время обнаружено, что при изменении температуры даже в пределах жидкого состояния системы изотропный g -фактор может изменяться, хотя и не очень значительно, но за пределами точности измерений. Так, при повышении температуры от -40 до $+120^{\circ}C$ значение g -фактора комплекса ацетилацетоната ванадила, растворенного в толуоле, монотонно убывает от 1,971 до 1,968 [6]. Авторы этой работы приписывают наблюдаемый эффект изменению степени ковалентности связей ванадила с лигандами.

Тонкая структура линий ЭПР в жидких растворах наблюдается редко. Обычно хаотическое расположение частиц при наличии усредняющего действия вращательного молекулярного движения приводит к тому, что тонкая структура сказывается только на ширине линий.

Обнаружены, однако, и исключения. В связи с установлением двуядерного строения молекул моногидрата ацетата $Cu(II)$, в которых два атома меди расположены достаточно близко друг к другу, для возникновения прямых обменных взаимодействий между спинами атомов $Cu-Cu$ [7], Яблоковым было произведено исследование спектров ЭПР ряда карбоксилатов меди в жидких растворах [8].

Обменные взаимодействия типа $J\hat{S}_1\hat{S}_2$ приводят в карбоксилатах меди к спариванию спинов в основном состоянии и возникновению возбужденного парамагнитного триплетного состояния. В этом случае ЭПР описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 \hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (7.2)$$

с эффективным спином $S = 1$ и близким к нулю значением E .

Исследование спектров ЭПР молекул с $S = 1$ в жидком состоянии непосредственно связано с возможностью детектирования

и анализа спектров ЭПР порошков аналогичных веществ. Было установлено [8], что, несмотря на весьма значительную анизотропию переходов между триплетными уровнями энергии, характеризуемыми решениями векового уравнения

$$\epsilon^3 - \left(\frac{D^2}{3} + g^2 \beta^2 H_0^2 \right) \epsilon + \frac{2}{27} D^3 - \frac{D}{3} g^2 \beta^2 H_0 (3 \cos^2 \theta - 1) = 0, \quad (7.2a)$$

в усредненном спектре ЭПР случайным образом ориентированных молекул порошка наблюдаются лишь сигналы, отвечающие переходам в главных ориентациях ($\theta = 0^\circ$ и $\theta = 90^\circ$). Это позволяет определить все константы спинового гамильтониана (7.2).

Среди жидких систем был измерен ЭПР безводных солей состава $(C_n H_{2n+1} COO)_2 Cu$ с $n = 1, 2, \dots, 5$ [8], растворенных в соответствующих безводных карбоновых кислотах. Растворы разбавлялись также инертными растворителями. Во всех случаях наблюдалась тонкая структура спектра ЭПР парамагнитных молекул, имеющих результирующий спин $S = 1$. Этот факт свидетельствует о том, что молекулы изученных карбоксилатов Cu сохраняют и в растворах двуядерное строение. Возможность наблюдения тонкой структуры в жидких растворах обусловлена тем, что броуновское вращение молекул с характеристической частотой τ_c^{-1} не в состоянии усреднить спектр ЭПР, пока выполняется условие $\tau_c^{-1} \ll D/\hbar$. Анализ полученных спектров ЭПР показал, что в растворенных молекулах обменные взаимодействия несколько уменьшаются, приводя к значению $D \sim 0,31 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $D = 0,345 \text{ см}^{-1}$ для молекул в кристаллической решетке.

Недавно [9] тонкая структура спектра ЭПР была обнаружена также в жидких растворах ацетилацетоната трехвалентного хрома в толуоле. Величина $D \approx 0,6 \text{ см}^{-1}$ близка к найденной для твердого ацетилацетоната хрома.

В случае, когда ядерный спин парамагнитного иона $I \neq 0$, при достаточно низкой концентрации парамагнетика (и, разумеется, при не слишком коротком времени «спин-решеточной» релаксации) в жидких растворах наблюдается изотропная сверхтонкая структура линий ЭПР. Далее, если частицы, входящие в первую координационную сферу, ковалентно связаны с центральным ионом и содержат ядра со спинами I_1, I_2 , не равными нулю, то возникает дополнительная СТС (ДСТС). Она позволяет получать важную информацию о структуре парамагнитных комплексов.

Примеры спектров ЭПР в жидких растворах приведены на рис. 71, кривые *a* и *б*.

Таким образом, в отсутствие тонкой структуры спектр ЭПР в растворах может быть описан спиновым гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_0 \hat{S} + A\hat{I}\hat{S} + \Sigma A_1 \hat{I}_1 \hat{S} + \Sigma A_2 \hat{I}_2 \hat{S} + \dots, \quad (7.3)$$

где $A_1, A_2 \dots$ суть константы СТС, соответствующие эквивалентным атомам лигандов, обладающим ядерными спинами $J_1, J_2 \dots$.

Отметим, что в разведенных водных растворах солей Mn^{2+} при низких частотах осциллирующего поля ($\nu \approx \approx 100$ МГц), т. е. в условиях, соответствующих эффекту Зеемана на сверхтонкой структуре в слабых полях, был наблюден единственный пик парамагнитного поглощения с $g_{эфф} = 1,00$. Положение этого пика описывается формулой

$$h\nu = g_F \beta H. \quad (7.4)$$

Здесь F — квантовое число результирующего момента электронной оболочки и ядра и

$$g_F = g_e \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)},$$

где $g_e = 2$ есть изотропный g -фактор иона $Mn(II)$ в растворе без учета влияния ядерного спина.

Действительно, при $J = I = 5/2$ для $^{55}Mn^{2+}$ мы получаем $g_F = 1$. Этот эффект, открытый в 1948 г. Альтшулером, Козыревым и Салиховым [10]¹⁾, был первым свидетельством влияния ядерного спина на линии ЭПР. Приложимость формулы (7.4) к описанию спектра ЭПР в слабых полях указывает на весьма высокую симметрию гидратного комплекса Mn^{2+} и на малость тонких расщеплений сравнительно с сверхтонкими. Измерения в слабых полях в растворах других ионов показали, что согласия с формулой (7.4) не имеется.

Отметим в заключение, что в ряде случаев спектры ЭПР в растворах отличаются некоторыми особенностями. Это относится, в частности, к водным растворам нитрата двухвалентной

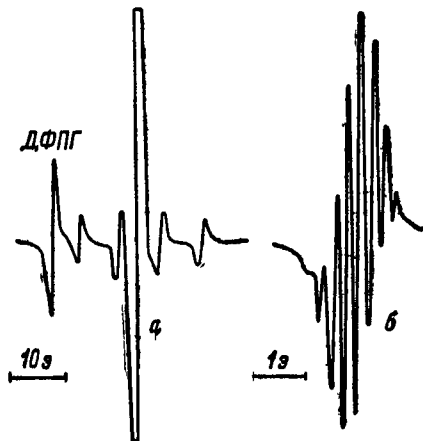


Рис. 7.1. Спектр ЭПР жидкого раствора этиленгликолевого комплекса $Cr(V)$.

Кривая a — относительно большая концентрация. Видна СТС от нечетных изотопов хрома с $J = 3/2$ (ДФПГ — сигнал от свободного радикала дифенилкрилгидразида). Кривая b — сильно разведенный раствор. Центральная линия расщеплена на девятикомпонентную дополнительную СТС от восьми эквивалентных протонов, входящих в комплекс.

¹⁾ Работа [10] была доложена Академии наук СССР 7 марта 1948 г.

меди. Хотя в жидких растворах различных комплексных соединений меди обычно удается легко наблюдать четырехкомпонентную СТС, обязанную спину $I = 3/2$ изотопов Cu^{63} и Cu^{65} , в водных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, где ион меди должен находиться в форме простого гидрата, наблюдать СТС удается лишь при значительных разведениях. Возможное объяснение этого факта, выдвинутое еще в 1955 г. [2], заключалось в допущении сильных обменных взаимодействий между гидратированными ионами меди в водной среде. Поскольку ширина линий δH между точками перегиба кривой поглощения сужается в 1,7 раза при повышении концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ от 0,01 до 5 м/л, а единственным механизмом, который может приводить к подобному сужению, является обмен, эта точка зрения нашла себе экспериментальное подтверждение [11].

Не исключено, однако, что наряду с обменом здесь имеет место влияние и еще одного механизма на «свертывание» сверхтонкой структуры. В водных растворах ион меди окружен деформированным октаэдром молекул воды; одна из осей его сильно вытянута вследствие эффекта Яна — Теллера. Очевидно, мы имеем три возможные деформации такого типа, отвечающие одинаковой энергии. Между ними могут происходить переходы, придающие эффекту Яна — Теллера для данного случая динамический характер. Расчет Аввакумова [12] показал возможность объяснить, исходя из этого, наблюдаемую одиночную линию ЭПР для гидратированного иона Cu^{2+} в воде. Наличие же гораздо легче разрешаемой сверхтонкой структуры в растворах многочисленных комплексных солей меди должно быть с этой точки зрения обязано тому, что вследствие большей массы лигандов и более прочной связи их с ионом Cu^{2+} эффект Яна — Теллера в той или иной степени теряет свой динамический характер, в соответствии с чем константы СТС, обязанные спинам ядер Cu^{63} , 65 , возрастают [12]. Действительно, константа A для водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ равна лишь 37 э, тогда как для растворов различных комплексных соединений меди она колеблется от ~ 50 э до ~ 80 э. Поэтому вполне возможно, что трудность разрешения СТС в водных растворах нитрата меди обязана действию обоих факторов — и обмена и динамического эффекта Яна — Теллера.

Другой случай, когда при возрастании концентрации парамагнетика происходит исчезновение сверхтонкой структуры, сопровождающееся сужением линии, мы имеем в концентрированных водных растворах солей ванадила [3]. Здесь влияние эффекта Яна — Теллера не может быть значительным и причина «свертывания» СТС должна лежать лишь в сильном обмене. Отметим, что, в отличие от гидратированных солей меди, СТС, обязанная спину ядра V^{51} , не разрешается лишь при очень вы-

соких концентрациях парамагнетика (от $\sim 6,5$ м/л до ~ 3 м/л VOCl_2) [13].

В заключение остановимся еще на одном интересном явлении, недавно обнаруженном в спектрах ЭПР некоторых жидких растворов. Речь идет об изменении величины изотропной константы сверхтонкой структуры a от температуры¹⁾.

Впервые эффект возрастания константы a с повышением температуры был отмечен Уилсоном и Кивельсоном [6] при исследовании толуоловых растворов ацетилацетоната ванадила. Величина a изменялась от $a \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \approx 1,845$ при -35°C до $a \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \approx 1,873$ при 125°C . При этом значения изотропного g -фактора также заметно изменялись с ростом температуры, но в обратную сторону (от $g = 1,971$ при -35°C до $g = 1,968$ при 120°C). Как величина Δa , так и Δg лежат вне пределов ошибок измерения. В указанной работе причина изменения a и g детально не анализировалась; было сделано предположение, что она заключается в изменении степени ковалентности связи иона VO^{2+} с лигандами.

В работе [14] были исследованы растворы ацетилацетоната меди в мезитиле и *o*-терфениле; в пределах точности g -фактор оказался не зависящим от температуры, а константа \bar{a} убывала от $\sim 235 \text{ мс/с}$ до 215 мс/с при повышении температуры от $\sim 275^\circ \text{K}$ до $\sim 500^\circ \text{K}$. В этой работе температурная зависимость приписана изменению с температурой колебательного состояния системы, состоящей из атома Си и четырех ближайших к нему атомов кислорода. При этом предположении получено

$$\bar{a} = \frac{a_0 \sum_i a_i \exp(-\Delta E_i/kT)}{1 + \sum_i \exp(-\Delta E_i/kT)} \quad (7.5)$$

Здесь a_0 — изотропное сверхтонкое расщепление в основном колебательном состоянии, a_i — в i -м колебательном состоянии; ΔE_i — разность энергии между двумя состояниями.

§ 7.2. Теория времен парамагнитной релаксации в жидких растворах солей

Расчеты формы линии в жидкостях проводятся на основе корреляционной теории. С ее помощью можно очень просто учесть влияние молекулярного (броуновского) движения на ширину линии поглощения.

¹⁾ Аналогичный эффект отмечен и в некоторых кристаллических веществах [14].

Мы опишем вкратце этот метод и его применение для расчета уширения линий.

Пусть $F(t)$ есть некоторая случайная функция времени, среднее значение которой обозначим $\langle F(t) \rangle$. Примем, что $\langle F(t) \rangle = 0$. Функцией корреляции, как известно [15], называется

$$K(\tau) = \langle F(t) F(t + \tau) \rangle. \quad (7.6)$$

Введем интеграл Фурье $J(\nu)$ функции корреляции следующим образом:

$$J(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{-2\pi i \nu \tau} d\tau. \quad (7.7)$$

С ростом τ функция корреляции, очевидно, убывает. Для большинства случаев, которые будут рассмотрены ниже, можно доказать, что корреляционная функция зависит от времени по закону Маркова:

$$K(\tau) = \langle |F(t)|^2 \rangle e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}. \quad (7.8)$$

Здесь τ — некоторый параметр, называемый временем корреляции. Подставляя (7.8) в (7.7), получаем

$$J(\nu) = \frac{1}{2\pi} \langle |F(t)|^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \tau_c^2 \nu_{lk}^2}. \quad (7.9)$$

Пусть мы имеем квантовую систему с энергетическими уровнями E_l , подверженную действию меняющихся со временем случайных возмущений $\hat{\mathcal{H}}'(t)$. Матричный элемент возмущения $\mathcal{H}'_{lk}(t)$ будет случайной функцией времени. Пользуясь обычной теорией возмущений, зависящих от времени, можно легко показать, что вероятность перехода квантовой системы за 1 сек из состояния E_l в состояние E_k под влиянием возмущения будет равна

$$A_{lk} = \frac{4\pi^2}{h^2} J(\nu_{kl}). \quad (7.10)$$

При помощи (7.9) окончательно получим

$$A_{lk} = \frac{(2\pi)^2}{h^2} \langle |\mathcal{H}'_{lk}(t)|^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2 \tau_c^2 \nu_{lk}^2}. \quad (7.11)$$

Для дальнейших расчетов необходимо выяснить природу релаксационного механизма, иначе говоря, происхождение возмущения $\hat{\mathcal{H}}'(t)$.

Первая теория формы линий парамагнитного резонанса в жидкостях была предложена Блумбергом, Парселлом и Паундом [16]. Правда, в этой работе рассматривался специально

ядерный резонанс, но ее результаты могут быть непосредственно применены и к жидким электронным парамагнетикам. В теории Блумбергена и др., подобно тому как это было сделано Валлером для кристаллов, предполагается, что релаксация обязана магнитным взаимодействиям частиц. Следовательно, возмущение $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ можно выразить при помощи (4.17) и (4.18), считая, что r , ϑ и φ изменяются во времени благодаря броуновскому движению. Допустим, что все зеемановские уровни магнитной частицы эквидистантны, так что имеется лишь одна частота ларморовой прецессии ν_0 . Если вычислить недиагональные матричные элементы $\hat{\mathcal{H}}'(t)$, произвести необходимые усреднения и затем получившиеся выражения для A_{lk} подставить в (5.4), то для времени продольной релаксации получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{5h^2} g^2 \beta^2 S(S+1) \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 \tau_c^2 \nu_0^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 16\pi^2 \tau_c^2 \nu_0^2} \right] \sum_k \left\langle \frac{1}{r_k^6} \right\rangle. \quad (7.12)$$

Если r — расстояние между двумя взаимодействующими частицами, то за время корреляции τ_c следует принять среднее время, необходимое для того, чтобы это расстояние благодаря броуновскому движению удвоилось. Таким образом, величина τ_c будет функцией r , а именно

$$\tau_c = \frac{r^2}{12D}, \quad (7.13)$$

где D — коэффициент диффузии, равный по формуле Стокса

$$D = \frac{kT}{6\pi a_0 \eta}. \quad (7.14)$$

Здесь a_0 — радиус магнитной частицы, η — коэффициент вязкости. Если учесть, что для всех частиц, настолько близких друг к другу, что их взаимодействие существенно для процесса релаксации, справедливо неравенство $2\pi\nu\tau_c \ll 1$, то формула (7.12) после замены суммирования интегрированием по r дает

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^4 g^4 \beta^4 N_0 \eta S(S+1)}{h^2 kT}. \quad (7.15)$$

Блумберген, Парселл и Паунд учли также влияние броуновского движения на величину времени поперечной релаксации. Впоследствии этот вопрос исследовался в ряде работ [17, 18, 19 и др.].

Оценка времени поперечной релаксации, обязанной магнитным взаимодействиям частиц, может быть произведена по следующей формуле:

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{\frac{3}{\pi} K_1 \operatorname{arctg} \frac{2\tau_c}{T_2}}, \quad K = \frac{2}{5} \frac{g^2 \beta^2}{h^2} S(S+1) \sum_k \left\langle \frac{1}{r_k^6} \right\rangle. \quad (7.16)$$

Если $\tau_c \ll T_2$, то после преобразований, подобных тем, что были сделаны при переходе от (7.12) к (7.15), мы получим из (7.16) формулу

$$\frac{1}{T_2} = \frac{48\pi^3}{5} \frac{g^4 \beta^4 N_0 \eta}{h^2 k T} S(S+1). \quad (7.17)$$

При высоких вязкостях и концентрациях парамагнитной соли механизм Блумбергена, Парселла и Паунда может давать существенный вклад во времена T_1 и T_2 .

При очень высоких концентрациях парамагнетика большое влияние на форму линий и на времена релаксации в растворах могут оказывать и обменные взаимодействия. Как уже упоминалось выше (см. § 7.1), «свертывание» сверхтонкой структуры, сопровождающееся сужением единственной линии ЭПР при возрастании концентрации, было наблюдеено на примерах солей ванадила [2, 3] и меди [11]. Усредняющее действие обменных взаимодействий на магнитное диполь-дипольное взаимодействие в твердых телах было теоретически рассмотрено в работах Андерсона [18], Кубо и Томиты и др. [19].

Для жидких электронных парамагнетиков задача усредняющего влияния обмена на параметры тонких и сверхтонких взаимодействий была рассмотрена Тимеровым [20]. Эта задача усложняется тем, что при одновременном действии и броуновского движения, и обмена необходимо учитывать, что сами обменные взаимодействия модулируются броуновским движением.

С помощью метода Кубо и Томита Тимеров вычислил статические моменты внутреннего поля для жидких парамагнитных растворов высокой концентрации и получил общее выражение для функции корреляции этого поля, которая учитывает модуляцию взаимодействий, ответственных за релаксацию, броуновским движением молекул жидкости и обменным движением в спин-системе.

Вводя гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_k \quad (7.18)$$

(где $\hat{\mathcal{H}}_s$ — спиновый гамильтониан, а $\hat{\mathcal{H}}_k$ — гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию частиц жидкости и не зависящие от спинов взаимодействия), Тимеров разделяет его на три части:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}', \quad \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_0, \quad (7.19)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_z^{\text{изотр}}; \quad \hat{\mathcal{H}}_2 = \hat{\mathcal{H}}_k + \hat{\mathcal{H}}_e; \quad \hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_{ss} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{тонк}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{ст}} + \hat{\mathcal{H}}_z^{\text{ан}}.$$

Здесь, $\hat{\mathcal{H}}_z^{\text{изотр}}$ и $\hat{\mathcal{H}}_z^{\text{ан}}$ — энергии изотропной и анизотропной частей взаимодействия магнитных частиц с внешним полем H_0 ;

$\hat{\mathcal{H}}_e$ — обменного взаимодействия, $\hat{\mathcal{H}}_{ss}$ — магнитного диполь-дипольного взаимодействия, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{тонк}}$ — штарковского взаимодействия, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ст}}$ — сверхтонкого взаимодействия, состоящего из изотропной и анизотропной частей.

Вклады в обратные времена релаксации T_1^{-1} и T_2^{-1} от различных слагаемых в возмущении $\hat{\mathcal{H}}'$ для систем с наличием обмена аддитивны. Поэтому эти вклады можно вычислить по отдельности и затем сложить.

Используя найденные статические моменты внутреннего поля и функцию корреляции этого поля, Тимеров вычислил времена релаксации T_1 и T_2 , соответствующие различным взаимодействиям, по формуле

$$T_{\alpha}^{-1} = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i\beta\omega_0\tau} f_{\alpha\beta}(\tau) d\tau,$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ — статические моменты, $f_{\alpha\beta}$ — функция корреляции.

С ростом скорости броуновского движения эффективность обменной модуляции убывает из-за сокращения времени τ_e , в течение которого реализуется обменное взаимодействие между двумя частицами. Если же скорость броуновского движения мала, то обменная модуляция может стать преобладающей.

В частности, при очень сильном обмене, когда выполняется условие $\omega_e^2 \tau_c^2 \gg 1$ (где ω_e есть частота обменного взаимодействия, τ_c — время корреляции броуновского движения), формула для времени T_1^{-1} имеет вид

$$T_1^{-1} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\sigma^2}{\omega_e} \left[\frac{2}{5} e^{\omega_0^2/2\omega_e^2} + \frac{8}{5} e^{2\omega_0^2/\omega_e^2} \right]. \quad (7.20)$$

При одновременном учете и обмена и движения для дипольного вклада

$$T_1^{-1} = \sigma^2 K \left[\frac{2}{5} \frac{1}{1 + \omega_0^2 K^2} + \frac{8}{5} \frac{1}{1 + 4\omega_0^2 K^2} \right]. \quad (7.21)$$

Здесь

$$K = \frac{\tau_a}{1 + \tau_c \tau_1 \omega_e^2}, \quad \sigma^2 = g^4 \beta^4 \hbar^{-2} S(S+1) \sum \langle r_{ki}^{-6} \rangle,$$

$\omega_0 = g\beta H_0 \hbar^{-1}$; τ_1 есть характеристическое время модуляции энергии обмена тепловым движением ($\tau_1 \leq \tau_c$). Из формулы (7.20) следует, что при сильном обмене T_1 не зависит от температуры. Это было подтверждено экспериментально [21] на высококонцентрированных водных растворах VOCl_2 (6,5—6 м/л) - в интервале 278—368° К. Для $C = 6,5$ м/л частота обменного взаимодействия, оцененная с помощью (7.20), оказалась

$\omega_e = 3 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$. Экспериментальная зависимость T_1 от внешнего поля H_0 не очень значительна, что также соответствует ожиданию (см. ниже, § 7.3). Следует также отметить, что Пейком и Татлом [118] был предложен механизм уширения линий ЭПР за счет обменных взаимодействий при столкновениях парамагнитных частиц в жидкой фазе.

Перейдем теперь к теориям парамагнитной релаксации для «одночастичных» взаимодействий.

Как уже было сказано, эксперименты показали наличие у парамагнитных ионов в растворах сольватных оболочек, время жизни которых превосходит времена парамагнитной релаксации.

Мак Коннелл [23] рассмотрел следующий, связанный с наличием устойчивых сольватных оболочек, механизм релаксации. При вращении «микрористаллика» под влиянием броуновских сил интервалы между спиновыми подуровнями парамагнитного иона будут изменяться. Поэтому при поворотах «микрористаллика» будет происходить обмен энергией между парамагнитными ионами и броуновским движением.

Мак Коннелл произвел расчеты для иона Cu^{2+} , для которого он принял следующий спиновый гамильтониан:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta [g_{\parallel} H_r S_r + g_{\perp} (H_p S_p + H_q S_q)] + A J_r S_r + B (J_p S_p + J_q S_q). \quad (7.22)$$

Здесь r, q, p — орты осей прямоугольной системы координат, твердо связанной с октаэдром молекул воды. Через x, y, z обозначим неподвижную систему координат; направление внешнего магнитного поля H_0 пусть совпадает с осью z . Спиновый гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_z, \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \beta H S_z + \frac{1}{3} (A + 2B) S J. \quad (7.23)$$

Основная часть гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0$ сохраняется со временем. Вычислив матричные элементы изменяющегося со временем возмущения $\hat{\mathcal{H}}_z(t)$ и подставив в (7.11) и (5.4), мы получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{15} \frac{(\Delta g \beta H_0 + b J_z)^2 h^{-2} \tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2}, \quad (7.24)$$

где $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$; $b = A - B$.

Для времени корреляции было принято выражение, вытекающее из известной теории Дебая [24]:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad (7.25)$$

где a — радиус иона.

Мак Коннеллом был также рассмотрен вклад в величину времени поперечной релаксации T_2 , связанный с броуновским

вращением микрокристалликов, при котором резонансные условия изменяются. Уширение линий ЭПР частицы, состояние которой описывается спиновым гамильтонианом (7.22), может быть оценено при помощи следующей формулы:

$$\frac{1}{T_2^2} = \frac{32\pi}{45} (\Delta g \beta H_0 + b J_z)^2 h^{-2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_c}{T_2}. \quad (7.26)$$

Из формул (7.26) и (7.24) вытекают два важных результата: 1) ширина линии должна сильно зависеть от напряженности поля; 2) различные сверхтонкие компоненты линии ЭПР должны иметь неодинаковую ширину. Проверка на спектрах ЭПР растворов солей Cu^{2+} и VO^{2+} показала, что оба результата качественно согласуются с опытом.

Мак Гарви [25] распространил теорию Мак Коннелла на ионы с $S > 1/2$. Для Cr^{3+} он принял спиновый гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H_0 S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (7.27)$$

и получил

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi^2}{5} \cdot \frac{D^2}{h^2} \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (7.28)$$

$$\frac{1}{T_2^2} = \frac{64\pi}{15} \frac{D^2}{h^2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_c}{T_2}. \quad (7.29)$$

Для ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} к спиновому гамильтониану (7.27) был добавлен член

$$\frac{1}{6} a \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right]. \quad (7.30)$$

Расчеты показали, что

$$\frac{1}{T_1} = \frac{16\pi^2}{25} \frac{D^2}{h^2} \left[\frac{67\tau_c}{1 + 4\pi^2 \tau_c^2 \nu_0^2} + \frac{52\tau_c}{1 + 16\pi^2 \tau_c^2 \nu_0^2} \right], \quad (7.31)$$

$$\frac{1}{T_2^2} = \frac{64\pi}{5} \frac{D^2}{h^2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_c}{T_2} + \frac{656\pi}{105} \frac{a^2}{h^2} \operatorname{arctg} \frac{0,6\tau_c}{T_2}. \quad (7.32)$$

При вычислении T_1 положено $a = 0$. Все расчеты производились в предположении, что тонкие компоненты линий Cr^{3+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} сливаются в одну линию.

В общем виде спиновый гамильтониан для жидкости, учитывающий как анизотропию g и A , так и тонкую структуру может

быть записан [27] так:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & g\beta H_0 S_z + a\hat{I}\hat{S} + \frac{D}{2}(3\cos^2\theta - 1)S_z^2 + \\
 & + \frac{D}{2}\sin\theta\cos\theta[(S_z S_+ + S_+ S_z)e^{-i\varphi} + (S_z S_- + S_- S_z)e^{i\varphi}] + \\
 & + \frac{1}{3}(\Delta g\beta H_0 + bJ_z)(3\cos^2\theta - 1)S_z + \\
 & + \frac{b}{2}\sin\theta\cos\theta(J_+ e^{-i\varphi} + J_- e^{i\varphi})S_z + \\
 & + \frac{1}{2}(\Delta g\beta H_0 + bJ_z)\sin\theta\cos\theta(S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{i\varphi}) + \\
 & + \frac{b}{4}\sin^2\theta(J_+ S_+ e^{-2i\varphi} + J_- S_- e^{2i\varphi}) - \\
 & - \frac{b}{12}(3\cos^2\theta - 1)(J_+ S_- + J_- S_+). \quad (7.33)
 \end{aligned}$$

Все члены, кроме двух первых, зависят от ориентации «микрорекристаллика», т. е. случайным образом меняются во времени. Если частоты вращений ω , умноженные на \hbar , значительно превышают энергию взаимодействия в рассматриваемом конкретном случае, то в результате усреднения соответствующий вклад будет незначительным.

В дальнейшем Валиев [28] усовершенствовал модель Мак Коннелла, учтя в гамильтониане те члены возмущения, которые были опущены Мак Коннеллом. Кроме того, он принял во внимание возможные отклонения парамагнитного комплекса от сферической формы [29]. Работы Валиева в этом направлении были продолжены в исследованиях Юльметьева [85].

Несмотря на очевидный успех теории Мак Коннелла в описании зависимости ширины компонент сверхтонкой структуры спектров ЭПР в растворах солей Cu^{2+} и VO^{2+} от величины J_z , эта теория (так же как ее расширение для $S > 1/2$, сделанное Мак Гарви), во многих случаях оказывается не в состоянии объяснить зависимость ширины линий ЭПР и времени релаксации T_1 от температуры и от напряженности внешнего поля H_0 , наблюдаемую на опыте.

Альтшулер и Валиев [30] предложили следующий механизм, определяющий продольное время релаксации T_1 . В ионных кристаллах парамагнитные частицы вместе с находящимися в непосредственной близости к ним диамагнитными частицами образуют обычно парамагнитный комплекс, например, октаэдрического строения MX_6 , где M — ион металла, а X — молекулы воды или другие диамагнитные частицы. Магнитные свойства вещества могут быть объяснены в первую очередь взаимодействиями внутри такого комплекса. В жидкостях наличие стабильных

сольватных оболочек приводит к возможности аналогичного допущения.

Как уже говорилось выше, можно принять, что время жизни этих сольватных комплексов «микрористалликов» значительно больше времени релаксации. Колебания такого комплекса можно характеризовать совокупностью координат нормальных колебаний. Броуновское движение молекул жидкости возмущает колебания парамагнитного комплекса и тем самым изменяет локальное электрическое поле, в котором находится парамагнитный ион. Эти изменения поля сказываются на спин-орбитальном взаимодействии электронов парамагнитного иона и, следовательно, могут приводить к переориентации его магнитного момента.

Энергия взаимодействия между спином иона M и колебаниями комплекса может быть разложена в ряд

$$\mathcal{H}'(t) = \hat{\mathcal{H}}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots = \sum_i P^i(S) Q_i + \sum_{i,j} P^{ij}(S) Q_i Q_j + \dots, \quad (7.34)$$

причем $P^i(S)$, $P^{ij}(S)$ представляют собой квадратичные функции от S'_x , S'_y , S'_z , а x' , y' , z' — направляющие S_H — оси октаэдра MX_6 .

В работе [30] была вычислена скорость релаксации, которая определяется членом $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ в разложении (7.34). Позднее в [31] было показано, что квадратичный по Q_i член разложения $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$ важнее¹⁾ и что достигнутое в [30] удовлетворительное описание экспериментальных результатов обязано выбору в качестве корреляционной функции случайного процесса $Q_i(t)$ выражения $\exp(-\lambda_i(t))$, описывающего корреляцию амплитуд $A_j(t)$ процессов $Q_i(t) = A_i(t) \cos(\omega t + \phi_i)$.

Рассмотрим $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$ как произведение независимых случайных процессов $\langle M | P_{ij}(S) | M' \rangle$ и запишем функцию корреляции для $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$ как произведение функций корреляции случайных величин $\langle M | P_{ij}(S) | M' \rangle$ и $Q_i Q_j$. Заметим, что $P_{ij}(S)$ являются функциями статистически изменяющегося угла между осями молекулы (x' , y' , z') и лабораторной системой координат (x , y , z). В качестве функции корреляции для $P_{ij}(S)$ применим (7.8) с временем τ_c , которое дается формулой (7.25). В дальнейших расчетах для упрощения пренебрежем в $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$ произведениями $Q_i Q_j$, $i \neq j$. Функцию корреляции случайных величин $Q_j^2(t)$ запишем

¹⁾ Роль квадратичных по Q_i членов разложения энергии взаимодействия в релаксационных процессах анализировалась также в работе Александрова и Житомирова [35].

в виде

$$K_{Q_j^2}(t) = \bar{Q}^4 \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3} e^{-2\lambda_j |t|} + \frac{1}{3} e^{-2\lambda_j |t|} \cos 4\pi\nu_j t \right). \quad (7.35)$$

С помощью (7.7) и (7.11) легко получаем

$$A_{lk} = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_j \langle |P_{lk}^j|^2 \rangle \bar{Q}_j^4 \rho_{jj}(\nu_{lk}), \quad (7.36)$$

где

$$\rho_{jj}(\nu_{lk}) = \frac{2}{3} \frac{\tau_c^{-1}}{\tau_c^{-2} + 4\pi^2\nu_{lk}^2} + \frac{2}{3} \frac{2\lambda_j + \tau_c^{-1}}{(2\lambda_j + \tau_c^{-1})^2 + 4\pi^2\nu_{lk}^2} + \\ + \frac{1}{3} \frac{2\lambda_j + \tau_c^{-1}}{(2\lambda_j + \tau_c^{-1})^2 + 4\pi^2(2\nu_0 + \nu_{lk})^2} + \frac{2\lambda_j + \tau_c^{-1}}{(2\lambda_j + \tau_c^{-1})^2 + 4\pi^2(2\nu_0 - \nu_{lk})^2}.$$

Среднее значение четвертой степени амплитуды осциллятора можно легко рассчитать [15] по следующей формуле:

$$\bar{Q}^4 = \frac{3h^2}{16\pi^2 m^2 \nu_0^2} \operatorname{cth} \frac{h\nu_0}{2kT}. \quad (7.37)$$

Параметр λ_j , который встречается в (7.36), имеет значение вероятности диссипативного перехода энергии колебаний комплекса в тепловое движение находящихся по соседству частиц. Согласно Валиеву [32], эта вероятность (при условии, что $\nu\tau_0 \gg 1$) имеет порядок $\lambda_j \sim 10^{-12}$ сек.

Температурная зависимость дается выражением

$$A_{lk} \sim \operatorname{cth}^2 \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right) \frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2\nu_{lk}^2\tau_c^2}. \quad (7.38)$$

Если сравнить (7.38) и (7.24) или (7.31), то мы увидим, что до температур $T \approx h\nu_0/2k$ зависимость величины A_{lk} от T в теории Мак Коннелла и Мак Гарви и в рассмотренной здесь теории практически одинаковы. При дальнейшем же нагревании жидкости A_{lk} по формуле (7.38) изменяется медленнее, чем по формулам (7.24) или (7.31). Даже при $T \gg h\nu_0/2k$ следует ожидать еще увеличения A_{lk} .

Рассмотрим теперь некоторые типичные ионы.

Cu²⁺. Энергетические уровни, возникающие в сильном кубическом поле, слабом поле более низкой симметрии и внешнем магнитном поле H_0 даны на рис. 7.2. Здесь характерны два относительно близко лежащих уровня. Расстояние Δ между этими уровнями у твердых солей имеет порядок 1000 см^{-1} .

Ширина резонансной линии в растворах солей Cu^{2+} обуславливается релаксационными переходами между этими энергетическими уровнями без изменения направления спина.

Для ширины линии мы получаем следующее выражение:

$$\Delta\nu = 2A_{ab} \approx \frac{4\pi^2}{h^2} a^2 [\bar{Q}_{55}^4(\nu_{ab}) + \bar{Q}_{66}^4(\nu_{ab})] e^{-\delta/2kT},$$

где

$$a = \frac{9\sqrt{3}}{8} \frac{ee'}{R^3} \left(\frac{2}{21} \frac{r^2}{R^2} + \frac{825}{8} \frac{2}{21 \cdot 3} \frac{r^4}{R^4} \right). \quad (7.39)$$

Здесь R есть расстояние между центрами тяжести иона Cu^{2+} и молекулы H_2O с эффективным зарядом e' .

В противоположность теории Мак Коннелла из этой формулы следует, что ширина линии не должна зависеть от напряженности поля H_0 . Если принять, что $\delta \approx 500 \text{ см}^{-1}$ [33], то температурная зависимость будет представлена формулой

$$\Delta\nu \sim e^{-\delta, 2kT} \text{cth}^2 \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right) e^{-E/kT}. \quad (7.40)$$

Это выражение дает довольно быстрое расширение линии с повышением температуры, что действительно наблюдается в водных растворах простых солей меди. В (7.40) величина $E \approx 2 \text{ ккал/моль}$ (вязкостный барьер жидкости).

Зависимость между временем релаксации и полушириной линии имеет несколько необычную форму:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{\Delta\nu}{2} \frac{\exp(\delta/kT)}{1 - \exp(-\delta/kT)}. \quad (7.41)$$

Интересно, что величина $1/T_1$, в противоположность $\Delta\nu$, уменьшается с ростом температуры. Эта на первый взгляд странная зависимость объясняется тем, что в рассматриваемом случае теплоемкость спин-системы растет при нагревании быстрее, чем вероятности релаксационных переходов.

Отклонения от равновесного распределения частиц по уровням $a, -1/2$ и $a, +1/2$ (или по уровням $b, -1/2$ и $b, +1/2$) не могут быть устранены за счет релаксационных переходов $a, -1/2 \rightarrow b, -1/2$ и $a, +1/2 \rightarrow b, +1/2$. Поэтому, кроме времени T_1 , должно существовать другое время релаксации T_1' . Это время можно рассчитать по формуле

$$\frac{1}{T_1'} \approx \frac{1}{h^2} \left(\frac{\lambda g \beta H_0}{\Delta^2} \right)^2 a^2 [\bar{Q}_{55}^4(\nu_0) + \bar{Q}_{66}^4(\nu_0)]. \quad (7.42)$$

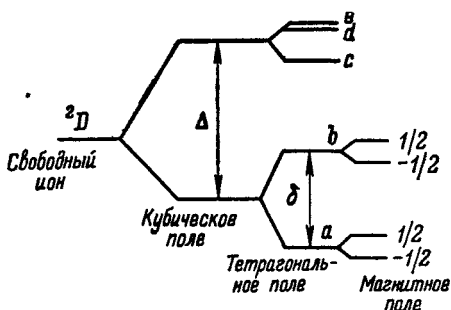


Рис. 7.2. Расщепление основного энергетического уровня иона Cu^{2+} .

Cr^{3+} . Матричные элементы возмущения $\hat{\mathcal{H}}^{(2)} + \lambda \hat{L} \hat{S}$ между спиновыми уровнями M и M' появляются в приближении третьего порядка [34] и равны

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{M, M'} = e_1 \left[\frac{33}{40} (Q_5^2 - Q_6^2) (S_{y'}^2 - S_{x'}^2) + \right. \\ \left. + \left(-\frac{1}{2} Q_2^2 + \frac{1}{2} Q_3^2 + \frac{11}{20} Q_4^2 + \frac{11}{40} Q_5^2 - \frac{11}{40} Q_6^2 \right) (3S_{z'}^2 - S(S+1)) \right]_{M, M'}, \end{aligned} \quad (7.43)$$

$$e_1 = -\frac{27}{R^2} \left(\frac{\lambda}{\Delta_0} \right)^2 \left(\frac{ee'}{R} \right) \frac{\bar{r}^4}{R^4}.$$

Для вероятности перехода $M \rightarrow M+2$ из (7.43) получаем

$$\begin{aligned} A_{M, M+2} = (S_x^2)_{M, M+2}^2 h^{-2} e_1^2 \left[\frac{6}{5} (\bar{Q}_2^4 \rho_{22} + \bar{Q}_3^4 \rho_{33}) + \frac{363}{250} \bar{Q}_2^4 \rho_{22} + \right. \\ \left. + \frac{19}{5} \left(\frac{33}{40} \right)^2 (\bar{Q}_5^4 \rho_{55} + \bar{Q}_6^4 \rho_{66}) \right]. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Температурная зависимость $A_{M, M'} \sim T_1^{-1}$ имеет форму (7.40).

Mn^{2+} . Обозначим в спиновом гамильтониане константу расщепления в нулевом поле H_0 через D ; тогда

$$\frac{1}{T_2} = C \frac{D^2}{h^2} \rho_{11}(\nu_0) \left(\frac{h/m\nu_0}{R^2} \right) \text{cth}^2 \frac{h\nu_0}{2kT}, \quad (7.45)$$

где C есть множитель порядка 10^4 . При температурах 300—400° К для Mn^{2+} [79] $h\nu_0 \approx kT$. Поэтому величина $1/T_1$ с повышением температуры сначала уменьшается, а при дальнейшем нагревании начинает расти.

Хотя приведенные выше расчеты позволяют качественно объяснить ряд экспериментально установленных зависимостей ширины линии ЭПР и времен парамагнитной релаксации в растворах (в первую очередь их зависимость от температуры), количественного согласия добиться, однако, оказалось невозможно. Расширение линии ЭПР (и соответственно укорочение времени T_1 с ростом температуры, наблюдаемое, например, в растворах солей Mn^{2+}), оказывается более быстрым, чем это может быть получено из формул теории Альтшулера — Валиева. Зарипов [36] сделал попытку улучшить согласие, учтя ангармоничность внутренних колебаний парамагнитного комплекса. Он рассмотрел лишь небольшие отклонения от гармоничности и поэтому мог пользоваться понятием нормальных координат как нулевым приближением, введя ангармонические поправки как возмущение. Согласно расчетам Зарипова положение минимума величины T_1^{-1} на кривой $T_1^{-1}(T^0)$ определяется величиной энергетического барьера E_r вращательного движения комплекса, средней

частотой ω_0 внутренних колебаний комплекса и параметром ангармоничности λ . Подробные расчеты были произведены для зависимости скорости релаксации в растворах Mn^{2+} и Gd^{3+} . Они

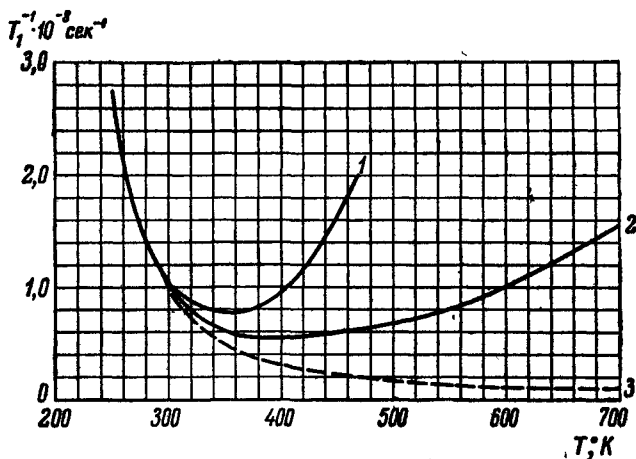


Рис. 7.3. Зависимость скорости релаксации T_1^{-1} от температуры T в растворах солей Mn^{2+} . 1 — эксперимент, 2 — приближение ангармонического осциллятора, 3 — приближение гармонического осциллятора.

дали значительно лучшее качественное согласие, чем формулы, полученные для чисто гармонического осциллятора (рис. 7.3 и 7.4). Однако, как видно, полного согласия получено не было и в этом случае. Очевидно, исходя из представления о сольватном комплексе, колебания которого возмущаются броуновским движением, мы не должны ограничиваться рассмотрением слабо ангармонических колебаний, а пойти дальше, допустив, что при достаточном повышении температуры колебания не только становятся ангармоническими, но и приводят к частичной диссоциации комплекса. Впервые это предположение было высказано еще в 1955 г. [37], а в дальнейшем рассматривалось в работе [28].

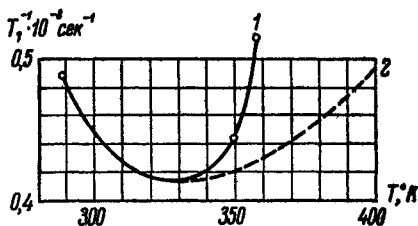


Рис. 7.4. Зависимость скорости релаксации T_1^{-1} от температуры в растворах солей Gd^{3+} . 1 — эксперимент, 2 — приближение ангармонического осциллятора.

Блумберген и Морган [26] использовали для расчетов времени электронной парамагнитной релаксации T_1 формулу, аналогичную (7.32); при этом они исходили из экспериментальных

данных, полученных относительно T_1 косвенным путем, с помощью измерений ядерного магнитного резонанса в растворах парамагнитных солей. В отличие от Мак Гарви, они предположили, что энергия $D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$ в спиновом гамильтониане получается в результате деформации парамагнитного комплекса вследствие столкновения с соседними частицами.

Общая черта механизмов Альтшулера Валиева и Блумбергена — Моргана состоит в том, что времена парамагнитной релаксации обусловлены модуляцией поля лигандов тепловым движением. Но, в отличие от механизма Альтшулера — Валиева, механизм Блумбергена — Моргана допускает модуляцию за счет тепловой деформации комплекса. Последнее, как кажется, противоречит данным по колебательным спектрам [28]. Однако этот аргумент нельзя считать вполне строгим, так как колебательные спектры обусловлены лишь суммарным состоянием раствора. Если предположить, что время жизни искаженных комплексов меньше времени жизни недеформированных и их доля поэтому невелика, то возможно, что деформированные комплексы просто не чувствуются колебательными спектрами.

К сожалению, до настоящего времени нет хорошей модели механизма Блумбергена — Моргана. Поэтому окончательное суждение о сравнительной ценности обоих механизмов в низкотемпературной области представляется преждевременным. В высокотемпературной же области из этих двух механизмов качественно описывает явления лишь механизм Альтшулера — Валиева — Зарипова.

Иной подход к объяснению уширения линий ЭПР и укорочению времени T_1 , наблюдаемого с ростом температуры по достижению некоторого значения ее, был предложен Кивельсоном и сотрудниками [38, 39, 40].

Этот экспериментальный факт, уже ранее отмеченный по отношению к гидратированным солям Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} и VO^{2+} (см. ниже, § 7.3), Кивельсон тщательно изучил на примере хелатных комплексов ацетилацетоната ванадила и меди, растворенных в недипольных растворителях. Эти весьма стабильные комплексы были взяты, чтобы быть уверенным, что процесс диссоциации не влияет на ход температурной зависимости $\Delta H(T)$. Было установлено, что один механизм Мак Коннелла не может объяснить наблюдаемую ширину компонент сверхтонкой структуры. «Остаточная» ширина линий α , которая должна быть приписана релаксационному механизму не мак-коннелловского типа, оказывается пропорциональной T/η , где η — вязкость жидкости, и не зависят от внешнего поля H_0 .

Проведенные в работе [40] расчеты времен поперечной релаксации иона VO^{2+} показали, что дополнительное уширение α

можно объяснить спин-вращательным взаимодействием. Рассмотрим последнее более подробно.

Когда парамагнитный комплекс (молекула) вращается, то его движение создает магнитное поле, которое, воздействуя на электронные (или ядерные) магнитные моменты, приводит к спин-вращательному взаимодействию. Магнитное поле складывается из двух частей: первая часть связана с вращением ядер, вторая — с вращением электронов. Следует иметь в виду, что при вращении электроны не следуют жестко за ядрами, а несколько отстают.

Теоретически спин-вращательное взаимодействие рассматривалось в работах [41—43]. Оно может быть записано в следующем виде:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_N \mathbf{R}_N \alpha_N \mathbf{S} + \mathbf{R} \gamma \mathbf{S}, \quad (7.46)$$

где \mathbf{R}_N , \mathbf{R} — момент вращения N ядра и всего парамагнитного комплекса, соответственно, в единицах \hbar , \mathbf{S} — спин в единицах \hbar , α_N и γ — тензоры спин-вращательного взаимодействия в единицах энергии. Второе слагаемое в (7.46) возникает в результате комбинации спин-орбитального и орбитально-вращательного взаимодействий неспаренных электронов.

Тензор $\bar{\gamma}$ имеет следующие компоненты:

$$\gamma_{ij} = -4\lambda A_{ij} \sum_n |\langle 0 | \alpha_j | n \rangle|^2 \Delta_{0n}^{-1}, \quad (7.47)$$

где λ — константа спин-орбитальной связи, $\mathbf{A} = \hbar^2 (2\mathbf{I})^{-1}$, \mathbf{I} — тензор инерции парамагнитного комплекса, α_j — j -компонента электронного орбитального момента, Δ_{0n} — разность энергий основного $|0\rangle$ и возбужденного $|n\rangle$ электронных состояний. Из (7.47) легко получить в соответствии с [40 и 44] следующее соотношение (с точностью до членов высшего порядка и при условии совпадения главных осей тензора спектроскопического расщепления \mathbf{g} и тензора \mathbf{I}):

$$\bar{\gamma} = -2\mathbf{A} \Delta \mathbf{g}, \quad (7.48)$$

где

$$\Delta \mathbf{g} = 2\lambda \sum_n |\langle 0 | \alpha | n \rangle|^2 \Delta_{0n}^{-1}.$$

Обычно первый член правой части (7.46) оказывается меньше второго, и им можно пренебречь.

Если парамагнитный комплекс находится в жидкости, то взаимодействие (7.46) становится зависящим от времени, что приводит к спин-вращательной релаксации. Следует иметь в виду, что от времени зависят как тензор $\bar{\gamma}$ (вследствие изменения ориентации комплекса относительно направления внешнего

магнитного поля), так и вектор R (из-за столкновений, вызывающих очень быстрые изменения вращательного состояния).

Наиболее последовательная теория спин-вращательной релаксации была предложена Хаббардом [45]. Его результаты в одинаковой мере относятся к ядерному и электронному магнетизму [40]. В теории Хаббарда делается различие между временем корреляции τ_1 , определяющим скорость изменения вектора R , и реориентационным временем корреляции τ_2 , характеризующим скорость изменения тензора γ . Предполагается, что как τ_1 , так и τ_2 зависят от вязкости η жидкости: τ_2 пропорционально η , поскольку реориентация более затруднена в сильно вязкой жидкости, а τ_1 пропорционально η^{-1} , так как R быстрее релаксирует в более вязкой жидкости.

Используя классическую модель молекулярного движения в жидкой среде, Хаббард нашел, что корреляционная функция момента вращения R имеет обычную экспоненциальную форму с временной константой

$$\tau_1 = 3ID/4r^2kT = I/8\pi r^3\eta, \quad (7.49)$$

тогда как τ_2 , согласно [16], равно

$$\tau_2 = 2r^2/9D = 4\pi r^3\eta/3kT; \quad (7.50)$$

здесь D — коэффициент поступательной диффузии, I — момент инерции, r — радиус парамагнитного комплекса соответственно. Эти результаты относятся к комплексу, имеющему форму сферического волчка. Обычно выполняется неравенство $\tau_1 \ll \tau_2$ (так как даже самые «мягкие» столкновения оказываются в состоянии изменить вращательный момент R [46]), что приводит к следующему выражению для времен электронной релаксации [45]:

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = (2kT\tau_1/3\hbar^4)(2\gamma_{\perp}^2 + \gamma_{\parallel}^2), \quad (7.51)$$

где γ_{\parallel} и γ_{\perp} — главные значения аксиально-симметричного тензора γ . Из (7.50) видно, что более медленный процесс — реориентация парамагнитного комплекса в жидкости — не оказывает влияния на электронную релаксацию. Если воспользоваться соотношениями (7.48) и (7.49), то выражение (7.51) можно переписать в следующем виде:

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = (12\pi r^3)^{-1} (\Delta g_{\parallel}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2) kT/\eta. \quad (7.52)$$

Замечая, что $(\Delta g_{\parallel}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2) = \text{Sp} \{ \Delta g \cdot \Delta g \}$ [47], имеем окончательно

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = (12\pi r^3)^{-1} \text{Sp} \{ \Delta g \cdot \Delta g \} kT/\eta. \quad (7.53)$$

Ясно, что релаксация, обусловленная спин-вращательным взаимодействием в жидкости, может доминировать лишь при больших температурах. Это и было подтверждено опытами Кивелсона (комплексы ванадила [39], меди [48] и некоторые радикалы [47]).

§ 7.3. Парамагнитная релаксация в растворах солей. Метод нерезонансного парамагнитного поглощения

Экспериментальные исследования парамагнитной релаксации в растворах солей осложняются электрической проводимостью этих растворов, вызывающей дополнительные потери в образце. К тому же наличие проводимости, как было показано Блумбергенем и Морганом [26], приводит к тому, что эффективный коэффициент парамагнитного поглощения становится линейной комбинацией величин χ' и χ'' , если глубина проникновения высокочастотного поля в образец значительно меньше толщины образца. В силу сказанного обычный метод определения времен релаксации с помощью насыщения линий ЭПР оказывается для ионных растворов непригодным.

Кодрингтону и Блумбергену в 1958 г. [49] удалось оценить время спин-решеточной релаксации $T_1 = 2,5 \cdot 10^{-9}$ сек при 25°C и $3,7 \cdot 10^{-9}$ сек при 50°C для водного раствора хлорида марганца концентрации 0,005 м/л с помощью эффекта Оверхаузера в слабых магнитных полях 5—20 э. Была наблюдаена большая по величине положительная ядерная поляризация, обязанная скалярному $a \cdot I \cdot S$ -взаимодействию.

В недавней работе [80] эффект Оверхаузера был использован для измерения относительных значений времен релаксации отдельных компонент сверхтонкой структуры в водных растворах солей ванадила $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{VO}(\text{SO}_4)$. Полученные результаты были сопоставлены с теорией Кивелсона [40] и оказались в очень хорошем (с точностью до нескольких процентов) согласии с вычисленными значениями T_1 .

Наконец, Федотов [50] применил эффект Оверхаузера для определения времени релаксации $\tau_s = \sqrt{T_1 T_2}$ в растворах этиленгликолевых комплексов пентавалентных хрома и молибдена. Эти времена оказались равными $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ сек для 0,02 м/л раствора комплекса Cr(V) в гликоле и $\sim 0,6 \cdot 10^{-8}$ сек для раствора примерно той же концентрации комплекса Mo(V) в диоксане. Эталонном сравнения служил раствор свободного радикала дифенилпикрилгидразида.

Все другие сведения о применении эффекта Оверхаузера к изучению парамагнитной релаксации в растворах относятся лишь к свободным радикалам.

Изучение эффекта Оверхаузера позволяет получать ценную информацию не только о временах электронной парамагнитной

релаксации, но и о молекулярном движении и о структуре жидкостей. Знак поляризации указывает на преобладание того или другого вида электронно-ядерных взаимодействий (скалярного или диполь-дипольного). В случае диполь-дипольного взаимодействия изучение температурной и частотной зависимостей эффекта Оверхаузера позволяет судить о временах корреляции молекулярного движения в жидкости, а в случае скалярного — о путях переноса и о распределении спиновой плотности в комплексах.

Общая теория динамической ядерной поляризации в жидкостях была разработана Абрагамом, Комбриссоном и Соломоном [81].

Следует упомянуть еще о нескольких работах по оценке времен электронной парамагнитной релаксации с помощью измерения ядерной магнитной релаксации в жидких растворах парамагнитных солей [26, 51]. Этот способ, как и все косвенные методы вообще, далеко не всегда приводит к вполне убедительным результатам. Так, данные работы [52] по растворам солей Gd^{3+} очень грубо расходятся с измерениями, выполненными другими методами.

Можно, наконец, оценивать времена парамагнитной релаксации в растворах, исходя из ширины линий ЭПР. Измерения ширины линий в последнее время производятся с большой точностью, поэтому результаты их являются вполне надежными. Однако данные по времени спин-решеточной релаксации при этом методе могут быть получены лишь для предельно низких концентраций парамагнитных солей. При повышении концентрации наблюдаемое уширение линий вызывается обычно магнитными дипольными взаимодействиями, а при очень высоких концентрациях на ширину линий может влиять и обмен. Далее, при невыполнении условий полного усреднения анизотропных параметров спинового гамильтониана ширина линий может зависеть от анизотропии g -фактора и константы сверхтонкой структуры. Значительный вклад в ширину могут также давать неразрешенные тонкая и сверхтонкая структуры. Поэтому метод изучения спин-решеточной релаксации с помощью измерения ширины линий приложим лишь в тех случаях, когда можно быть уверенным в наличии всех необходимых условий, что реализуется не часто.

Ввиду сказанного для исследования релаксации в жидких растворах сохраняет важное значение метод измерения нерезонансного парамагнитного поглощения. Такие эксперименты с твердыми парамагнетиками были начаты Гортером [53] еще в 30-х годах, т. е. до открытия парамагнитного резонанса. Метод Гортера заключается в измерении зависимости коэффициентов χ' и χ'' от напряженности сильного статического магнитного

поля H_{\parallel} , расположенного параллельно слабому осциллирующему магнитному полю постоянной частоты ν .

Термодинамическая теория спин-решеточной релаксации в параллельных полях была предложена Казимиром и дю Пре [54] для случая, когда равновесие внутри спин-системы устанавливается гораздо быстрее, чем равновесие между тепловыми колебаниями решетки и спин-системой, т. е. при $\rho_L \gg \rho_S$, где ρ_L и ρ_S — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

Формулы Казимира и дю Пре для χ' и χ'' имеют вид

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{F}{1 + \rho_L^2 \nu^2} + (1 - F), \quad \frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F \cdot \rho_L \nu}{1 + \rho_L^2 \nu^2}. \quad (7.54)$$

Здесь χ_0 — статическая восприимчивость вещества. Величина $F = \frac{H_{\parallel}^2}{b/c + H_{\parallel}^2}$, где b/c — параметр вещества, называемый «константой внутреннего поля»¹⁾.

Отметим, что влияние поля H_{\parallel} на величины χ' и χ'' будет иметь место лишь при соблюдении неравенства $\rho_L \gg \rho_S$. Поэтому при сильных разведениях парамагнетика, когда $\rho_L \approx \rho_S$, определение времен релаксации методом параллельных полей невозможно.

Как показали многочисленные измерения χ' и χ'' Гортера и его сотрудников [53] зависимость времен спин-решеточной релаксации от поля H_{\parallel} обычно хорошо описываются формулой Бронса — Ван Флека

$$\rho_L = \rho_0 \frac{b/c + H^2}{b/c + p H^2}, \quad (7.55)$$

где $p = \rho_0/\rho_{\infty} < 1$ есть отношение времен спин-решеточной релаксации при $H_{\parallel} = 0$ к тому же времени при $H_{\parallel} \rightarrow \infty$.

Формулы Казимира и дю Пре хорошо согласуются с опытом при условии, что $\nu \rho_S \ll 1$.

Дальнейшее развитие термодинамической теории парамагнитной релаксации в параллельных полях было сделано Шапошниковым [55], который учел роль спин-спинового поглощения в эффекте параллельных полей. Поскольку спин-система в процессе поглощения энергии находится в неравновесном состоянии, пользоваться равновесными термодинамическими функциями и равновесным уравнением состояния (например, законом Кюри)

¹⁾ В термодинамической теории $\rho_L/2\pi$ определяется как C_H/α ; C_H есть магнитная теплоемкость вещества при $H = \text{const}$, α — теплопроводность, $C_H = \frac{b + c H_{\parallel}^2}{T^2}$, где c — константа Кюри.

нельзя. Шапошников принял для своих расчетов метод, разработанный Мандельштамом и Леонтовичем [56] в теории акустических релаксационных явлений. Полученное им выражение для мнимой части восприимчивости имеет вид

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{(F\rho_L + \rho_S)\nu + (1-F)^2\rho_L^2\rho_S\nu^3}{[1 - (1-F)\rho_L\rho_S\nu^2]^2 + (\rho_L + \rho_S)^2\nu^2}. \quad (7.56)$$

Если положить $\rho_S = 0$, то получится выражение, найденное для χ'' Казимиром и дю Пре. При допущении, что $\rho_S\nu \ll 1$ формула (7.56) переходит в (7.56')

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F\rho_L\nu}{1 + \rho_L^2\nu^2} + \frac{\{1 + [2(1-F) - F^2]\rho_L^2\nu^2 + (1-F)^2\rho_L^4\nu^4\}\rho_S\nu}{(1 + \rho_L^2\nu^2)^2}. \quad (7.56')$$

В исследованных жидких растворах (см. ниже) парамагнитная релаксация описывается формулой (7.56'). Поправка на спиновое поглощение определяется путем измерения χ'' при $H = 0$ из опытов в перпендикулярных полях.

В дальнейшем феноменологические теории релаксационных и резонансных явлений в парамагнетиках были предложены в работах [57—60]. Скроцкий и Курбатов рассмотрели случай, когда система содержит два сорта магнитных частиц.

Для использования в задачах парамагнитного резонанса значений времен релаксации ρ_L и ρ_S , получаемых методом параллельных полей, необходимо знать связь этих величин с продольным T_1 и поперечным T_2 временем электронной парамагнитной релаксации. Иными словами, необходимо иметь квантовую теорию нерезонансного поглощения. Первая попытка в этом направлении была сделана Пейком [61].

Квантовой теории нерезонансного парамагнитного поглощения в жидкостях посвящена также работа Кесселя и Донской [62], в которой рассматриваются парамагнитные частицы со спином $1/2$ в условиях, когда внутренним локальным полем можно пренебречь по сравнению с постоянным внешним магнитным полем H_0 .

В работе [62] используется квантовое кинетическое уравнение для спиновых операторов [63, 64], дополненное членом, учитывающим одновременное действие на спин внешнего переменного поля и релаксационных процессов. Из этого кинетического уравнения получено уравнение движения для параллельной магнитным полям компоненты намагниченности

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - \chi_0 H_0 - \text{Re}\sigma_{zz}^* e^{i\omega t} H_1}{T_1}, \quad (7.57)$$

из которого затем определяется величина нерезонансного поглощения. В уравнении (7.57) χ_0 есть статическая парамагнит-

ная восприимчивость Кюри, а $T_1 = \rho_L/2\pi$ — время спин-решеточной релаксации.

Величина σ_{zz}^* в обычных для опытов по нерезонансному поглощению условиях ($\omega \ll \omega_0$) равна

$$\sigma_{zz}^* = \chi_0 [1 - i\omega\tau_c f(\omega_0\tau_c)], \quad (7.58)$$

где χ_0 — статическая восприимчивость Кюри, ω_0 — частота Лармора, τ_c — время корреляции, а вид функции f определяется свойствами механизма релаксации¹⁾. (Для любого одночастичного механизма, например, механизма Мак Коннелла, $f(x) = (1 - x^2)/(1 + x^2)$.)

По своему физическому смыслу величина $\sigma_{zz}^* = \sigma'_{zz} - i\sigma''_{zz}$ является zz -компонентой некоторой динамической восприимчивости $\sigma_{\alpha\beta}^*$.

В отличие от восприимчивости $\chi_{\alpha,\beta}^*$, определяющей в линейном приближении величину вектора намагниченности $M(t)$ в данных постоянных и переменных полях, тензор $\sigma_{\alpha\beta}^* = \sigma'_{\alpha\beta} - i\sigma''_{\alpha\beta}$ определяет тот предел

$$M_0(t) = \chi_0 H_0 + \text{Re} \sigma^* e^{i\omega t} H_1, \quad (7.59)$$

к которому в каждый момент времени t стремится вектор $M(t)$ под влиянием релаксационных процессов.

При $\sigma_{\alpha\beta}^* = 0$ уравнение (7.57) переходит в уравнение для $M_z(t)$ феноменологической системы Блоха [65], взятой для $H_0 \parallel H_1$, которая, кстати сказать, вообще не описывает парамагнитного поглощения в параллельных полях, давая $\chi'' = 0$. При $\sigma_{\alpha\beta}^* = \chi_0$ уравнение (7.57) соответствует обобщенной феноменологической системе уравнений Блоха, которая нашла применение для описания поведения парамагнетиков в постоянных и переменных полях сравнимой величины, а также в других явлениях [66]. В частности, она использовалась Пейком [27] для построения теории нерезонансного парамагнитного поглощения.

Для определяющей нерезонансное поглощение мнимой части восприимчивости χ_{zz}^* уравнение (7.57) дает

$$\chi_{zz}^* = \chi_0 \frac{\omega T_1}{1 + \omega^2 T_1^2} \left[1 + \frac{\tau_c}{T_1} f(\omega_0 \tau_c) \right]. \quad (7.60)$$

При условии $\tau_c \ll T_1$, которое в большинстве случаев выполняется в жидкостях, выражение (7.60) переходит в результат Казимира и дю Пре, который получил, таким образом, свое квантомеханическое обоснование.

¹⁾ В работе [62] рассмотрен механизм релаксации Мак Коннелла и магнитные дипольные взаимодействия.

В экспериментах на более высоких частотах приближение $\sigma^* = \chi_0$ не имеет обоснования. В этих условиях можно ждать отклонений от формулы Казимира и дю Пре.

Проведенные в работе [62] расчеты относятся к парамагнитным частицам со спином $1/2$. У частиц со спином $S > 1/2$, могут существовать значительные электрические квадрупольные (тонкие) взаимодействия с окружением. Если тонкие взаимодействия целиком усредняются тепловым движением, то они вносят вклад в уравнение (7.57) только в качестве аддитивного механизма релаксации и не вызовут существенного изменения в нерезонансном поглощении. Произойдет лишь переопределение параметров T_1 и $f(\omega_0\tau_c)$. Если же усреднение полностью не происходит, то тонкие взаимодействия проявятся также в качестве локального поля. В этом случае $F \neq 1$ и зависимость χ'' от H_0 будет другая.

Этот вопрос нельзя пока считать выясненным до конца, и он требует в будущем специального рассмотрения.

§ 7.4. Экспериментальные результаты измерения парамагнитной релаксации

Рассмотрим основные экспериментальные результаты по временам релаксации в растворах. Остановимся сначала на методе параллельных полей. Этим методом Вишневецкая, Тишков и Козырев исследовали растворы ионов конфигурации $3d^1$ (VO^{2+} и Ti^{3+}), $3d^3$ (Cr^{3+}), $3d^5$ (Mn^{2+}), $3d^9$ (Cu^{2+}) и, наконец, $4f^7$ (Gd^{3+}). Наиболее подробно были изучены растворы солей ванадила, марганца и гадолиния.

Время спин-решеточной релаксации ионов конфигурации $3d^1$ может быть достаточно длинным при комнатных температурах, чтобы удовлетворять условию $\rho_L \gg \rho_S$ (и, следовательно, обеспечивать возможность измерения эффекта параллельных полей) лишь при наличии сильной аксиальной слагающей локального электрического поля. Этому требованию удовлетворяют

ТАБЛИЦА 7.1

$\rho_L \cdot 10^8$ сек в водных растворах $VOSO_4$ при 293° К

N, моль/л	H, э						
	1000	1330	1670	2000	2330	2670	3000
3,5	1,5	1,7	2,2	2,9	3,6	4,3	4,9
2,5	1,7	2,4	3,1	3,9	4,5	5,3	5,9
1,5	2,3	3,1	4,0	4,9	5,7	6,1	6,4

соли ванадила благодаря группе $(VO)^{2+}$ с сильной ковалентной связью между металлом и кислородом.

В табл. 7.1 приведены данные по растворам $VOSO_4$ [68].

Данные таблицы найдены из отношения экспериментальных величин $\chi''(v_1)/(\chi''(v_2))$ для каждого значения H_{\parallel} . Времена ρ_L , определенные с помощью построения кривых $\chi''(v)_{H=\text{const}}$, согласуются с данными табл. 7.1. Зависимость $\rho_L(H)$ хорошо описывается формулой Бронса — Ван Флека (7.55).

Табл. 7.2 содержит времена ρ_L для высококонцентрированных водных растворов $VOCl_2$ при комнатной температуре [69]. Из таблицы видно, что при концентрации от 6,5 моль/л до ~4 моль/л зависимость ρ_L от напряженности поля H_{\parallel} слаба, что соответствует ожиданию теории для сильного обмена [20]. Рис. 7.5 показывает, что при концентрации 6,5 моль/л и температурная зависимость ρ_L также практически отсутствует в согласии с [20] (см. § 7.2).

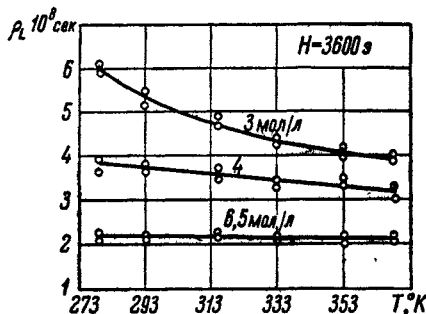


Рис. 7.5. Зависимость времени релаксации ρ_L от температуры в высококонцентрированных растворах хлорида ванадила.

ТАБЛИЦА 7.2

$\rho_L \cdot 10^8$ сек в водных растворах $VOCl_2$ при комнатной температуре

N, моль/л	H_{\parallel} , э						
	1200	2000	2800	3600	4400	5200	5600
2	3,3	4,5	7,3	12			
3	2,2	3,2	4,6	5,4	7,8	10,4	11,8
4	1,6	2,2	3,0	3,8	4,8	5,8	6,5
4,5	1,3	1,9	2,5	3,2	3,9	4,7	5,1
5	1,5	1,9	2,2	2,8	3,3	3,6	3,9
5,5	1,3	1,8	2,1	2,5	2,8	3,1	3,9
6	1,2	1,7	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2
6,5	1,5	1,7	2,0	2,1	2,2	2,6	2,7

Для 3 моль/л время ρ_L с ростом температуры сначала падает, а начиная с $\sim 340^\circ K$ падение замедляется. Расчеты, проведенные по формуле (7.21) при одновременном учете обмена и движения, показали, что при T до $340^\circ K$ выполняются условия $\tau_c \tau_1 \omega_c^2 \gg 1$ и $\omega_0^2 K^2 \ll 1$, поэтому $\rho_L/2\pi = T_1 = 1/2\sigma^2 K$. Таким

образом, повышение температуры должно приводить к укорочению времени релаксации ρ_L . Но при повышении температуры относительная эффективность обмена уменьшается и по мере дальнейшего нагревания $\tau_1 \tau_c \omega_e^2$ приближается к единице, но не делается меньше ее в изученной области температур. Таким образом, ход $\rho_L(T)$ и для трехмолярного раствора находит объяснение в теории [20].

Сложнее дело обстоит с зависимостью ρ_L от поля H , которая уже при 3 моль/л весьма сильна. Дело, видимо, связано с тем, что при этой концентрации механизмы релаксации, определяемые тепловым движением (например, механизм Альтшулера — Валиева или Кивелсона) начинают давать свой вклад, который и приводит к возникновению зависимости $\rho_L(H)$.

В той же работе [69] были изучены и времена спин-спиновой релаксации для водных растворов VOCl_2 . Оказалось, что с ростом концентрации, начиная от 3 моль/л, ρ_S медленно возрастает (от $1,2 \cdot 10^{-9}$ сек при 3 моль/л до $3,3 \cdot 10^{-9}$ при 6,5 моль/л). Этот ход зависимости качественно согласуется с теорией Кубо и Томита [19] для времени поперечной релаксации T_2 в системах с сильным обменом. При более низких концентрациях ρ_S определяется магнитными дипольными взаимодействиями и описывается теорией Бломбергена, Парселла и Паунда [16].

Мы должны еще отметить, что сильное повышение кислотности растворов VOCl_2 укорачивает время ρ_L и удлиняет время ρ_S , т. е. приводит к усилению обменных взаимодействий между электронными спинами VO^{2+} [70]. Этот результат подтверждает наблюдаемое ранее сужение линий ЭПР в концентрированных растворах хлористого ванадила при повышении кислотности [71]. Останавливаться здесь на анализе механизма этого явления мы не будем.

Было изучено влияние среды на времена ρ_L в 3 моль/л растворах солей ванадила [72]; времена ρ_L измерялись в ацетоне, воде и в смесях: глицерин + вода, ацетон + вода, ацетонитрил + вода. Оказалось, что зависимости $\rho_L(H)$ и $\rho_L(T^\circ)$ слабее всего в ацетоне, а сильнее всего в смесях глицерин + вода и диоксан + вода. Очевидно, что обменные взаимодействия сильно зависят от вязкости растворителя и от способности его образовывать стабильные сольватные оболочки парамагнитных ионов.

Сопоставление «полуширины» линии ЭПР, вычисленной по приближенной формуле $1/\rho_L + 1/\rho_S \approx \Delta H_{\text{рел}}$ с экспериментальными значениями $\Delta H_{\text{рез}}$ показало, что в тех случаях, когда структурный вклад в ширину линии невелик или отсутствует совсем, значения $\Delta H_{\text{рел}}$ и $\Delta H_{\text{рез}}$ хорошо согласуются друг с другом. Так, для 6,5 моль/л водного раствора VOCl_2 на частоте 9320 Мгц наблюдается лоренцева линия с $\Delta H_{\text{рез}} \approx 140$ э,

релаксационная же «ширина» $\Delta H_{\text{рел}}$ для этого раствора равна 125 э. Неплохое согласие имеет место и для разведенных растворов солей VO^{2+} , где ширина отдельной сверхтонкой компоненты оказывается близкой к релаксационной величине $\Delta H_{\text{рел}}$ [73].

Парамагнитная релаксация эквивалентного иону ванадила иона Ti^{3+} изучена в жидких растворах значительно слабее. Имеются данные [74] для зеленых водных растворов, содержащих комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$ с сильной аксиальной слагающей локального электрического поля, и для растворов $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине, где окружение иона Ti^{3+} , видимо, также имеет аксиальную симметрию, возможно, за счет образования смешанных водно-глицериновых сольватов. Времена релаксации приведены в табл. 7.3.

ТАБЛИЦА 7.3

Значение констант парамагнитной релаксации для растворов Ti^{3+}

Соединение	T, °C	$\rho_L \cdot 10^8$, сек ($\pm 5\%$) при H_0 , э					$\rho_S \cdot 10^8$, сек ($\pm 5\%$)	ΔH , э
		1200	2000	2800	3600	4400		
Зеленые растворы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$	3,0	2,6	2,7	3,1	3,4	3,8	5	82
	2,0	3,4	4,0	4,4	4,8	4,9	5,5	72
	1,5	—	—	5,7	6,2	6,8	6,3	62
$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в глицерине	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	—11	3,0	3,5	4,2	4,7	5,1	5,7	70

Зависимость ρ_L от концентрации Ti^{3+} , наблюдаемая в растворах фторидных комплексов, вероятно, связана не столько с механизмом релаксации, сколько с одновременным наличием в растворе нескольких типов комплексов [75], в частности, высокосимметричного «фиолетового» комплекса $[\text{TiF}_6]^{3-}$ с весьма коротким временем релаксации. При изменении суммарной концентрации Ti^{3+} в растворе меняется и относительное содержание различных комплексов, из которых лишь $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$ обуславливает наблюдаемый эффект парамагнитного поглощения [75].

Среди растворов, содержащих соединения Cr(III), парамагнитная релаксация изучалась в водном растворе нитрата хрома [74] и в растворах диэтилфосфатных комплексов Cr(III) в диэтилфосфорной кислоте [116]. Оказалось, что значения ρ_L практически не зависят от разведения в изученных пределах концентраций, что говорит о преобладании одночастичного

релаксационного механизма. Температурная и полевая зависимость времен релаксации, а также значения «константы внутреннего поля» b/c приведены в табл. 7.4а и 7.4б.

ТАБЛИЦА 7.4а

Значения параметров парамагнитной релаксации для водного раствора нитрата хрома при концентрации $N \text{Cr}^{3+} = 2,7 \text{ моль/л}$

T, °C	$\rho_L \cdot 10^8, \text{ сек} (\pm 5\%) \text{ при } H_0, \text{ э}$						$\rho_S \cdot 10^8, \text{ сек}$ ($\pm 15\%$)	$b/c,$ $10^{-6}, \text{ э}$	$\Delta H, \text{ э}$
	2400	2800	3200	3600	4000	4400			
-11	1,8	1,95	2,1	2,1	2,2	2,2	0,8	9,3	440
+20	2,2	2,2	2,3	2,3	2,4	2,4	2,0	9	197
+40	2,4	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,4	6,3	162
+65	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	4,7	3,5	90
+85	1,6	1,9	2,1	2,3	2,5	2,6	5,1	2,4	86

ТАБЛИЦА 7.4б

Значения параметров парамагнитной релаксации для диэтилфосфатного комплекса Cr(III), растворенного в диэтилфосфорной кислоте

T, °C	$\rho_L \cdot 10^8, \text{ сек при } H_0, \text{ э}$				$\rho_S \cdot 10^8, \text{ сек}$	T, °C	$\rho_L \cdot 10^8, \text{ сек при } H_0, \text{ э}$				$\rho_S \cdot 10^8, \text{ сек}$
	2000	2800	3600	4400			2000	2800	3600	4400	
-27	1,9	2,0	2,2	2,4	4,0	30	1,0	1,4	1,8	2,0	4,8
-14	1,5	1,7	1,8	2,0	4,1	40	1,9	1,9	1,95	2,0	4,3
0	1,3	1,4	1,5	1,55	4,0	45	1,2	1,2	1,2	1,2	3,7
+11	1,1	1,2	1,3	1,4	3,9	50	0,5	0,5	0,5	0,5	—
22	0,9	1,0	1,1	1,2	4,8						

Спадающую ветвь кривой $\rho_L(T)$ в области «высоких» температур нельзя интерпретировать с помощью теории Мак Коннелла — Мак Гарви. Качественное согласие может быть получено, исходя из теории Альтшулера — Валиева с учетом ангармоничности колебаний комплекса и его термической диссоциации или с помощью теории Кивелсона (см. § 7.2).

Измерения нерезонансного парамагнитного поглощения позволяют, как мы знаем, наряду с влиянием температуры изучать и зависимость ρ_L от постоянного магнитного поля $\rho_L(H)$. Эта последняя зависимость является важным дополнительным критерием для определения механизма релаксации, действующего в данной системе.

Так, для механизма Альтшулера — Валиева (как и для Мак Коннелла — Мак Гарви) характерен рост ρ_L с увеличением напряженности поля H , причем быстрота этого роста зависит от

того, насколько произведение $\omega_0^2 \tau_c^2$ отличается от единицы. В спин-вращательном же механизме ρ_L практически не должно зависеть от H в силу очень малой величины времени корреляции τ_1 (см. формулу (7.49)).

Рассмотрение табл. 7.4а и 7.4б показывает, что в растворах солей хрома могут реализоваться оба релаксационных механизма, ведущих к укорочению ρ_L с нагреванием. В самом деле, из табл. 7.4б видно, что для диэтилфосфатных комплексов Cr(III) в диэтилфосфорной кислоте, начиная с температуры $\sim 40^\circ\text{C}$ и выше, время ρ_L перестает зависеть от H . В этом случае господствует, очевидно, механизм Кивелсона. Для водных же растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ укорочение ρ_L при нагревании, наблюдаемое также при температурах 40°C и выше, не может быть связано со спин-вращательной релаксацией, благодаря наличию ясно выраженной зависимости $\rho_L(H)$, и должно быть поэтому приписано механизму Альтшулера — Валиева.

Отметим, что в растворах диэтилфосфатного комплекса Cr(III) в силу значительного изменения вязкости растворителя в диапазоне температур от -30 до $+50^\circ\text{C}$ удается наблюдать переход $\rho_L(T)$ как через минимум, так и через максимум. До точки максимума основными механизмами релаксации являются, видимо, механизмы Мак Гарви и Альтшулера — Валиева. Согласно этим механизмам $\rho_L \sim \frac{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}{\tau_c}$.

В области температур от -30 до $+20^\circ\text{C}$, когда время корреляции велико, выполняется условие $\omega_0 \tau_c > 1$; при дальнейшем же нагревании начинает выполняться условие $\omega_0 \tau_c < 1$. Точка минимума отвечает $\omega_0 \tau_c \approx 1$. Отсюда появляется возможность оценить времена корреляции τ_c . Они оказались равными при -27°C $5,9 \cdot 10^{-11}$ сек, при 0°C $4 \cdot 10^{-11}$ сек, при 20°C $1,5 \cdot 10^{-11}$ сек и, наконец, при 40°C $0,2 \cdot 10^{-11}$ сек.

Величина

$$\Delta H_{\text{рел}} = \frac{1}{\rho_L} + \frac{1}{\rho_S}$$

для растворов изученных соединений Cr(III) примерно вдвое меньше, чем $\Delta H_{\text{рез}}$, откуда следует, что линия ЭПР уширена за счет не полностью усредненной тонкой структуры¹⁾.

Энергия активации молекулярного движения гидратированного иона Cr^{3+} , определенная из тангенса угла наклона прямой $\ln \Delta H_{\text{рел}} = f(1/T)$, оказалась равной $E = 2,6$ ккал/моль в хорошем согласии с [26].

¹⁾ Как упоминалось выше, произведенные в последнее время измерения ЭПР в жидких растворах солей Cr(III) обнаруживают явное наличие неусредненной тонкой структуры [9].

Парамагнитная релаксация в растворах солей Mn^{2+} была изучена в работах [67, 76 и 77]. Измерения показали, что зависимость $\rho_L(H)$ хорошо описывается формулой (7.55). На рис. 7.6 приведена зависимость ρ_L от концентрации солей Mn^{2+} в воде при комнатной температуре ($H = 3600$ э). Как видно, для соли $Mn(NO_3)_2$ при $c = 0,75$ моль/л и ниже ρ_L практически перестает зависеть от разведения; отсюда вытекает, что уже при таких значительных концентрациях ρ_L определяется в основном одночастичным механизмом релаксации. При промежуточных концентрациях 1—3,5 моль/л наблюдается заметное укорочение ρ_L с ростом концентрации, показывающее, что здесь, по-

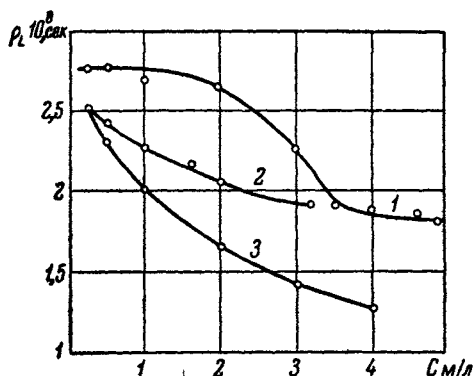


Рис. 7.6. Зависимость ρ_L от концентрации солей марганца в водных растворах.
1 — $Mn(NO_3)_2$, 2 — $MnSO_4$, 3 — $MnCl_2$.

видимому, вступает в игру двухчастичный механизм Блумбергера — Парселла — Паунда. Выше же 3,5 моль/л рост концентрации снова перестает влиять на ρ_L , что, по-видимому, указывает на то, что большая часть ионов Mn^{2+} при этих концентрациях входит в состав «псевдокристаллических агрегатов» (кристаллитов).

В растворах $Mn(ClO_4)_2$ достижимой концентрации (до ~ 3 моль/л) ход ρ_L с концентрацией в пределах точности не отличается от растворов $Mn(NO_3)_2$. Анионы этих двух солей, как известно, не входят в первую координационную сферу. У хлорида и сульфата марганца времена релаксации заметно короче и непрерывно убывают с ростом концентрации; это, несомненно, связано с постепенным внедрением анионов Cl^- и SO_4^{2-} в первую координационную сферу, т. е. с изменением химической природы комплекса.

Температурный ход ρ_L в растворах солей Mn^{2+} , как было показано в [77], существенно зависит от комплексообразования (внедрения анионов в первую координационную сферу), которое усиливается с повышением температуры. Однако ход кривой $\rho_L(t^\circ)$ и для перхлората марганца не соответствует ожиданию теории Мак Коннелла — Мак Гарви, как это видно из рис. 7.7а: начиная с $\sim 70^\circ C$ рост ρ_L с температурой заметно замедляется. Как мы увидим ниже, измерения ЭПР еще более отчетливо показывают наличие минимума на кривых $\Delta H(T)$ в растворах солей Mn^{2+} (рис. 7.7б).

Были исследованы также релаксационные параметры Mn^{2+} в органических растворителях. Оказалось, что времена ρ_L не слишком сильно отличаются от соответствующих значений в водных растворах; вычисленные значения «релаксационных ширин»

$$\Delta H_{\text{рел}} = \frac{1}{\rho_L} + \frac{1}{\rho_S}$$

хорошо согласуются с ширинами, измеренными методом ЭПР [84].

Измерения нерезонансного поглощения в водных растворах нитрата меди [74] показали, что время релаксации ρ_L не слишком

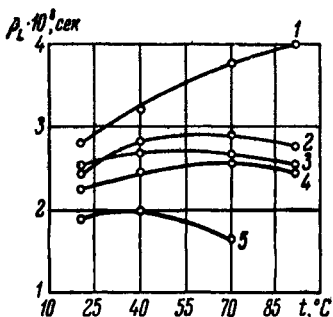


Рис. 7.7а. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации при $H_0 = 2800$ э для водных растворов.

1 — 0,75 моль/л $Mn(ClO_4)_2$; 2 — 0,75 моль/л $Mn(ClO_4)_2 + 0,75$ моль/л $NaCl$; 3 — 0,75 моль/л $MnCl_2$; 4 — 0,75 моль/л $Mn(ClO_4)_2 + 1,5$ моль/л Na_2SO_4 ; 5 — 0,75 моль/л $Mn(ClO_4)_2 + 3,7$ моль/л $NaCl$.

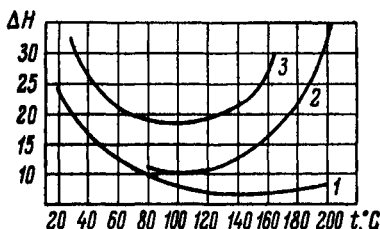


Рис. 7.7б. Температурная зависимость ширины компоненты СТС ($m_I = 1/2$) для 0,05 моль/л растворов.

1 — $Mn(ClO_4)_2$; 2 — $MnCl_2$; 3 — $MnSO_4$.

сильно отличается по величине от соответствующего значения ρ_S . Поэтому для водных растворов Cu^{2+} можно говорить лишь о грубо приближенных значениях обоих времен, ибо строгое применение термодинамических формул для χ'' требует $\rho_L \gg \rho_S$. Однако само наличие эффекта параллельных полей показывает, что и в этом случае мы еще имеем право говорить о существовании двух подсистем: спин-системы и системы тепловых колебаний жидкости. В поле $H_0 = 3600$ э приблизительное значение $\rho_L \approx 2,4 \cdot 10^{-8}$ сек и $\rho_S \approx 1 \cdot 10^{-8}$ сек для 5-молярного водного раствора $Cu(NO_3)_2$, а для 2,5-молярного — $3,4 \cdot 10^{-8}$ и $1,2 \cdot 10^{-8}$ сек соответственно. Данные о температурной зависимости спин-решеточной релаксации недостаточно достоверны.

Остановимся, наконец, на растворах солей гадолиния. В табл. 7.5 приведены значения ρ_L из работ [82 и 83] для водных и некоторых неводных растворов $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

ТАБЛИЦА 7.5

Значение констант парамагнитной релаксации для некоторых растворов нитрата гадолиния

Растворитель	С, моль/л	$\rho_L \cdot 10^4$, сек при H , э			
		2800	3600	4400	5200
Вода	4	1,6	1,7	1,8	—
	3	1,6	1,7	1,8	1,8
	2	1,7	1,75	1,8	1,9
	1	1,9	2,0	2,2	2,3
	0,5	2,1	2,3	2,5	2,6
Метанол	1	2	2,1	2,1	2,2
	0,5	2,5	2,6	2,7	2,7
Этанол	1	1,6	1,7	1,8	1,8
	0,5	2,0	2,2	2,3	2,4
Амиловый спирт	0,5	2,0	2,1	2,2	2,2
	1,0	3,4	4,2	5,2	6,6
Глицерин	0,5	3,7	4,6	5,8	7,2
	0,25	4,1	5,4	7,4	9,2
	0,1	4,5	6,2	8,4	10,0
	0,5	2,4	2,5	2,5	2,6
Ацетон	0,5	2,0	2,1	2,2	2,3

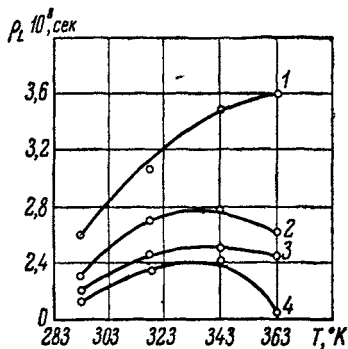


Рис. 7.8. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ρ_L в 0,5 M растворах нитрата гадолиния при $H_0 = 3600$ э.

Растворители: 1 — метанол, 2 — н-бутанол, 3 — этанол, 4 — амиловый спирт.

Таблица показывает небольшое удлинение ρ_L с разведением. Постоянство ρ_L на высоких концентрациях в водных растворах (4—3 моль/л), вероятно, связано с образованием псевдо-кристаллических агрегатов частиц (кристаллитов), как и в случае водных растворов Mn^{2+} . Зависимость ρ_L от поля H в пределах точности измерений соответствует формуле Бронса — Ван Флека.

Зависимость от температуры приведена на рис. 7.8 и 7.9 и в табл. 7.5. Как видно, значения ρ_L в большинстве случаев проходят через ясно выраженный максимум, который для водных растворов ле-

жит около $60^\circ C$. Сдвиг максимума в сторону более высоких температур для раствора в метаноле, по-видимому, связан с более низкой вязкостью метанола.

Была изучена также зависимость времен ρ_S от температуры для растворов Gd^{3+} в ацетоне и в одноатомных спиртах

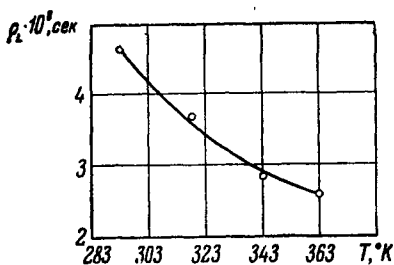


Рис. 7.9. Зависимость времени спи-решеточной релаксации от температуры в 0,5 М раствора $Gd(NO_3)_3$ в глицерине. $H_0 = 3600$ э.

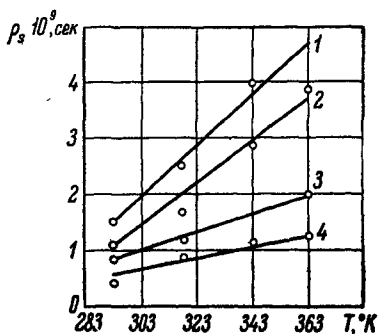


Рис. 7.10. Температурная зависимость времени спи-спиновой релаксации ρ_S в 0,5 М растворах нитрата гадолиния. Растворители: 1 — ацетон, 2 — метанол, 3 — этанол, 4 — н-бутанол.

(рис. 7.10). Отметим, что в ацетоне и метаноле ρ_S растет с температурой линейно, что соответствует ожиданию теории Блумбергена и др. [16].

§ 7.5. Экспериментальные данные по ширине линий ЭПР в растворах солей

Имеется очень большое число экспериментальных данных по спектрам и по ширине линий ЭПР в жидких растворах простых и комплексных солей переходных металлов. Что касается результатов измерения спектров ЭПР, то они по возможности полно приведены в виде рассчитанных из опытных данных параметров спинового гамильтониана в Приложении II.

По отношению же к ширинам линий ЭПР мы не имеем возможности останавливаться на всех экспериментальных результатах, а отметим главным образом те, которые были использованы для проверки той или иной теории парамагнитной релаксации.

Ширина ΔH линий ЭПР (или отдельных компонент сверхтонкой структуры) в растворах соединений переходных металлов чрезвычайно сильно зависит от природы растворенного вещества и от растворителя. Значения ΔH могут колебаться от десятков, сотен и тысяч эрстед до десятых долей эрстеда. Иногда эти ширины имеют чисто релаксационную природу, в других же случаях они могут быть частично обязаны неразрешенной сверхтонкой структуре, неполностью усредненной тонкой структуре и другим факторам не релаксационного характера.

Определить в каждом отдельном случае все факторы, определяющие ширину, достаточно сложно и далеко не всегда может быть сделано с уверенностью.

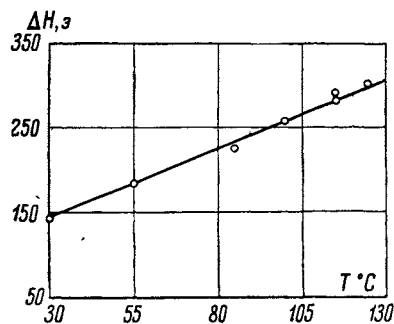


Рис. 7.11. Температурная зависимость ширины линии ЭПР водного раствора 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Обычно приходится полагаться на изучение температурной, концентрационной и других экспериментальных зависимостей ΔH и на сравнение с ожиданием релаксационных теорий.

Рассмотрим отдельные примеры. На рис. 7.11 представлены результаты измерения температурной зависимости величины ΔH в 1-молярном водном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [86]. Как видно, уже начиная с комнатной температуры имеет место рост ΔH при нагревании. Для интервала температур от 300 до 400°K расчеты Зарипова [36] при разумных допущениях относительно величины входящих в них параметров дают уширение линии в 1,8 раза, что находится в очень хорошем согласии с данными эксперимента [86], из которых вытекает, что в указанном интервале температур ширина возрастает в 1,85 раза. Это дает основание полагать, что в данном случае усовершенствованный Зариповым механизм Альтшулера — Валиева оказывается преобладающим.

Рис. 7.12 представляет данные по температурной зависимости водных растворов нитрата хрома различных концентраций [86]. Здесь мы видим более сложную картину: при нагревании линии сначала сужаются почти линейно, как это следует из теории Мак Гарви, а затем сужение замедляется и при весьма высоких температурах намечается слабое расширение. Здесь, возможно, работают или два конкурирующих релаксационных механизма — один Мак Гарви, другой — Альтшулера — Валиева или же Кивелсона. Предполагать образование комплексов с NO_3^- , приводящее к уширению, здесь кажется мало обоснованным как в силу известной прочности гидратной оболочки иона Cr^{3+} ,

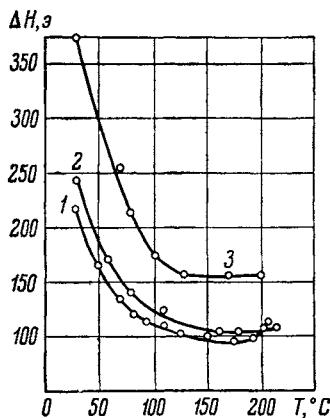


Рис. 7.12. Температурная зависимость ширины линии ЭПР водных растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.
1 — 0,5 моль/л, 2 — 1 моль/л, 3 — 2 моль/л.

так и в силу несклонности NO_3^- к вхождению в первую координационную сферу.

На рис. 7.13 представлена температурная зависимость отдельных компонент СТС в водных растворах нитрата марганца. В § 7.2 уже говорилось, что количественного согласия с теорией Альтшулера — Валиева даже при учете ангармоничности колебаний для этого случая достичь не удастся. Отсюда естественно заключить, что причиной столь сильного температурного уширения компонент СТС в данном случае является термическая диссоциация гидратных комплексов Mn^{2+} , прочность которых достаточно хорошо установлена, и, возможно, комплексобразование.

Как уже упоминалось выше (§ 7.2), форма линий высококонцентрированных растворов парамагнитных солей может определяться не только тепловым движением, но и спиновым обменом. Расчеты [20] были проверены на примере водных растворов солей ванадила как с помощью метода параллельных полей, так и путем изучения зависимости ширины линии ЭПР от разведения в работе Усачевой и др. [87, 21].

Перейдем теперь к экспериментальным результатам работ Кивелсона и сотрудников [39, 48] по изучению ширины компонент СТС в сильно разведенных растворах ацетилацетонатных комплексов ванадила в толуоле и в других растворителях.

Ширина линии компоненты СТС была записана в виде

$$\Delta H_M = \alpha + \beta M + \gamma M^2 + \delta M^3,$$

где M есть Z -компонента ядерного спина. Параметры $\alpha = (\alpha' + \alpha'')$; β ; γ и δ зависят от внешнего поля H , вязкости η и температуры. Эти параметры определялись методом наименьших квадратов из экспериментальных данных, полученных при различных частотах ν осциллирующего поля и при различных значениях η/T . Температура T варьировалась в опытах с толуоловыми растворами от 236 до 384° К. Кроме того, были произведены измерения и в замороженных растворах (77° К). Частоты ν соответствовали постоянному полю H в центре спектра 3329 э и 8828 э. Приведем в качестве примера значения параметров в эрстедах, полученные в одном из опытов при

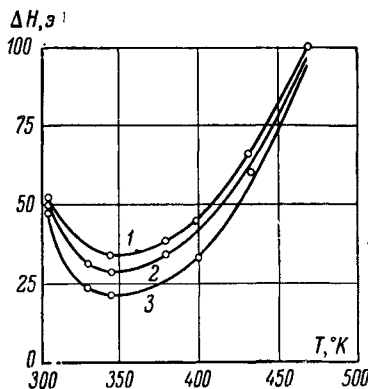


Рис. 7.13. Зависимость ширины ΔH компонента сверхтонкой структуры линии ЭПР в 0,05 моль/л растворе MnCl_2 в воде от температуры при 9400 МГц. 1 — при $m_I = \pm 5/2$; 2 — при $m_I = 3/2$; 3 — при $m_I = \pm 1/2$.

$T = 274,7^\circ \text{K}$ и при $H = 3329$ э: $\alpha = (\alpha' + \alpha'') = 8,803$, $\beta = 1,184$, $\gamma = 0,473$ и $\delta = -0,015$. Параметр α состоит из двух частей: α' — обязанной механизму Мак Коннелла и α'' — обязанной другому механизму, первоначально предложенному, как

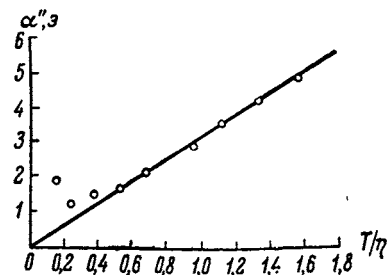


Рис. 7.14. Зависимость величины α'' от T/η для толуолового раствора ацетилацетоната ванадила.

уже упоминалось в § 7.2, Хаббардом для ядерной магнитной релаксации. Величина α'' определялась как разность между экспериментально найденным значением α и вычисленным теоретически значением α' .

В соответствии с ожиданием оказалось, что величина α'' растет с ростом T/η и почти не зависит от поля H .

На рис. 7.14 представлена зависимость $\alpha''(T/\eta)$. Согласие

экспериментальных и вычисленных значений ΔH иллюстрируется в качестве примера табл. 7.6.

ТАБЛИЦА 7.6

Ширина линий ΔH в толуоловом растворе ацетилацетоната ванадила. Температура 236°K ; $\alpha = 13,823$ э, $\beta = 2,442$ э, $\gamma = 1,159$ э и $\delta = -0,040$ э

M	$\Delta H_{\text{эксп}}$	$\Delta H_{\text{выч}}$	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{выч}}$	M	$\Delta H_{\text{эксп}}$	$\Delta H_{\text{выч}}$	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{выч}}$
-7/2	$21,16 \pm 0,28$	21,19	-0,03	1/2	$15,29 \pm 0,09$	15,33	-0,04
-5/2	$15,65 \pm 0,11$	15,59	0,06	3/2	$20,06 \pm 0,24$	19,96	0,10
-3/2	$12,94 \pm 0,06$	12,90	0,04	5/2	$26,52 \pm 0,56$	26,55	-0,03
-1/2	$12,80 \pm 0,05$	12,90	-0,10	7/2	$34,84 \pm 1,25$	34,85	-0,01

Средняя квадратичная ошибка $\sim 0,06$ э. Хотя расчеты Кивелсона требуют введения четырех параметров, большое число экспериментально определяемых величин (8 пиков поглощения) делают сопоставление с опытом вполне возможным. (Заметим, что параметр δ всегда очень мал и, по-видимому, не влияет существенно на результаты.)

Поэтому итоги измерений в растворах ацетилацетоната ванадила могут считаться подтверждающими теорию «спин-вращательной» релаксации.

Дальнейшие эксперименты [48] по изучению влияния природы растворителя на ΔH показали, что высокотемпературная доля ширины линии, возникающая из-за анизотропии g -фактора и константы СТС, как и низкотемпературная доля ширины,

обязанная спин-вращательному эффекту, еще не нашли себе полного объяснения.

Таким образом, к настоящему времени выводы о природе уширения линии ЭПР в разведенных жидких растворах солей или внутрикислечных соединений можно свести к следующему.

1. В большинстве случаев при достаточно низких температурах наблюдаемая зависимость ΔH от температуры (сужение линий при нагревании) хорошо описывается как теорией Мак Коннелла или Мак Гарви, так и теорией Альтшулера — Валиева. Вместе с тем в подавляющем большинстве случаев в растворах тех соединений, спектры ЭПР которых обнаруживают сверхтонкую структуру, зависимость ширины компонент этой структуры от J_z хорошо описывается теорией Мак Коннелла или Мак Гарви. Таким образом, есть основания полагать, что в указанной области более или менее низких температур основную роль в релаксации чаще всего играют процессы, связанные с вращательным движением парамагнитного комплекса.

2. При повышении температуры выше некоторого значения, характерного для данного парамагнитного комплекса, зависимость $\Delta H(T)$ изменяет знак: дальнейшее нагревание вызывает расширение линии. В ряде случаев это расширение в значительной степени связано с происходящими в этой области температур структурными изменениями в растворе: укорочением времени жизни сольватных оболочек; комплексообразованием (вхождением аниона в первую координационную сферу), а иногда даже полным изменением парамагнитного центра, что, конечно, приводит и к резкому изменению всего вида спектра ЭПР.

Как, однако, было показано опытами Кивелсона и его сотрудников, результаты которых приведены выше, даже в случае весьма прочных комплексных соединений, начиная с некоторой температуры, дальнейшее нагревание приводит к подавлению механизма Мак Коннелла другим релаксационным механизмом, вызывающим уширение компонент СТС с нагреванием. До настоящего времени было предложено два типа механизмов, могущих в принципе обеспечить этот температурный эффект: механизм Альтшулера — Валиева и механизм Кивелсона. Весьма хорошее количественное согласие предсказаний теории Кивелсона с экспериментами его группы приводит к выводу, что по крайней мере в изученных ими растворах ацетил-ацетоната ванадила и меди есть все основания полагать, что «спин-вращательный эффект» дает основной вклад в ширину сверхтонких компонент спектра ЭПР при достаточно высоких температурах.

С другой стороны, экспериментально обнаруженная в водных растворах нитрата Cr(III) значительная зависимость времени спин-решеточной релаксации от напряженности статического поля H показывает, что в этом случае эффективную роль играет, по-видимому, механизм, связанный с модуляцией тепловым движением жидкости колебательного состояния парамагнитного комплекса, поскольку для механизма Кивелсона зависимость от поля не должна наблюдаться вследствие малости времени корреляции τ_1 (см. § 7.2).

Таким образом, и тот и другой механизмы могут участвовать в релаксационной ширине линий ЭПР в растворах при достаточно высоких температурах. Доля же участия их определяется конкретными условиями (природа иона, тип соединения, растворитель, температура и т. д.).

§ 7.6. Электронный парамагнитный резонанс в стеклообразных системах (расчеты формы линий ЭПР)

В настоящее время имеется значительное число работ, посвященных электронному парамагнитному резонансу в неупорядоченных твердых системах, таких, как кристаллические порошки, стекла и замороженные (переохлажденные) растворы. Спектры ЭПР в стеклообразных системах позволяют получить значительную информацию, прежде всего о состоянии парамагнитных частиц и об их ближайшем окружении, а также косвенно и о некоторых свойствах самого стекла.

В стеклах или порошках при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок, т. е. по объему образца магнитные комплексы расположены произвольно относительно внешнего магнитного поля H . От жидких же растворов рассматриваемые в этом параграфе неупорядоченные твердые системы отличаются отсутствием усредняющего действия броуновского движения. Поэтому спектры ЭПР стеклообразных систем и порошков сложнее, чем в жидкостях.

Задача расчета формы линий ЭПР в стеклах с учетом возможной анизотропии всех взаимодействий и при конечной ширине отдельных компонент спектра ЭПР в высшей степени трудна.

Положение и интенсивность линий ЭПР, принадлежащих данному магнитному комплексу в стекле, зависит от углов, образуемых осями симметрии этого комплекса с направлением внешнего магнитного поля H ; наблюдаемый суммарный спектр ЭПР представляет собой огибающую всех индивидуальных линий, получаемых от отдельных магнитных комплексов.

Еще в 1950 г. Блини [88] начал анализ некоторых вопросов формы линий ЭПР в кристаллических порошках. Он рассмот-

рел частный случай аксиальной симметрии кристаллического поля при $S = 1/2$; индивидуальная линия аппроксимировалась дираковской δ -функцией. Им было найдено распределение числа магнитных комплексов по углам относительно магнитного поля H , а в дальнейшем и угловая зависимость вероятностей перехода.

Сандс [89] учел, кроме анизотропии g -фактора, также и влияние аксиальной сверхтонкой структуры, рассмотрев случай иона Cu^{2+} в стекле. Мы остановимся вкратце на его расчетах.

Величина dN/N , указывающая долю магнитных комплексов, имеющих углы между их осью симметрии и направлением поля в интервале от θ до $\theta + d\theta$, равна

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (7.61)$$

Далее для аксиальной симметрии имеем

$$H = \frac{h\nu}{\beta} = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}. \quad (7.62)$$

Отсюда, учитывая условие резонанса $H_0 = h\nu/2\beta$, находим

$$\frac{dN}{N} = \frac{(2H_0)^2}{H^3} \left\{ (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left[\left(\frac{2H_0}{H} \right)^2 - g_{\perp}^2 \right] \right\}^{-1/2} dH. \quad (7.63)$$

Если принять во внимание анизотропную сверхтонкую структуру, то получается

$$H(M_I, \theta) = \frac{2H_0}{g} - 2M_I \beta^{-1} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} (d^2 \cos^2 \theta + f^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}, \quad (7.64)$$

где $d = Ag_{\parallel}/2$ и $f = Bg_{\perp}/2$.

Зависимость dN/dH от H вытекает из (7.61) и (7.64); ее удобнее всего представлять графически. В предельных случаях, когда $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$, т. е. когда ось кристаллического поля параллельна или перпендикулярна к полю H , Сандс нашел:

$$H_{\parallel}(M_I) = \frac{2H_0}{g_{\parallel}} - \frac{2Md}{g_{\parallel}^2 \beta}. \quad (7.65)$$

$$H_{\perp}(M_I) = \frac{2H_0}{g_{\perp}} - \frac{2Mf}{g_{\perp}^2 \beta}. \quad (7.66)$$

Из выражений (7.5) и (7.7) следует, что сигнал ЭПР для ионов Cu^{2+} в стеклах должен состоять из двух групп сверхтонких компонент, по четыре компоненты в каждой (если, конечно, не имеет место частичное перекрывание этих групп). Опыт полностью подтвердил это. Группа компонент меньшей интегральной интенсивности соответствует параллельной, а большей

интенсивности — перпендикулярной ориентации оси магнитного комплекса относительно поля H .

В работах [90] был рассмотрен вопрос об анизотропной СТС при изотропном g -факторе в неупорядоченных системах. Тонкая структура линий ЭПР в таких системах для изотропного g -фактора и $S = 3/2$ рассматривалась в работах [91]. Яблоков [92] проанализировал случай, когда $S = 1$ и $|D|$ порядка радиочастотного кванта. Этот случай реализуется в порошкообразных двухядерных соединениях Cu^{2+} с сильным обменом между соседними ионами меди. В более общем виде аксиальную тонкую структуру при аксиальной же анизотропии g -фактора

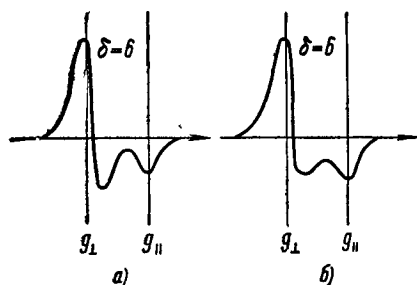


Рис. 7.15. Теоретически рассчитанная форма производной асимметричной линии ЭПР при параметре анизотропии $\delta = 6$ для а) гауссовой формы индивидуальных линий и б) для лоренцевой формы [99].

ментаальных кривых выражения формы результирующего спектра ЭПР в неупорядоченных системах для случая малой аксиальной анизотропии g -фактора или сверхтонкого расщепления. Функция формы выражается в работе [96] через единственный параметр $\delta = \Delta H_{\text{ан}}/\Delta H_{\text{и}}$, где $\Delta H_{\text{и}}$ — ширина индивидуальной компоненты. Кривые первой производной резонансного парамагнитного поглощения в функции от напряженности поля H были рассчитаны Лебедевым для значений δ от 1 до 100 как при лоренцевой, так и гауссовой форме индивидуальной компоненты. Из сопоставления экспериментальных кривых с расчетными находятся параметры $\Delta H_{\text{ан}}$, $\Delta H_{\text{и}}$, g_{\parallel} и g_{\perp} . Показано, что при $\delta \geq 5$ величины g -факторов приблизительно соответствуют положению главного максимума и дополнительного минимума

кривой $\frac{d\chi''}{dH} f(H)$. На рис. 7.15 приведен вид расчетных кривых для $\delta = 6$ [96]. В той же работе был рассмотрен вопрос о форме кривых при разбросе значений g -факторов, обязанном разбросу в симметрии локальных кристаллических полей, действующих на парамагнитный центр (опять-таки для случая малой анизотропии).

рассмотрел Кнейбюль [93]. Им же был проанализирован и случай формы линии в неупорядоченных системах при $g_x \neq g_y \neq g_z$ [94].

Во всех вышеназванных работах индивидуальная компонента приблизительно описывалась δ -функцией. В ряде других исследований рассматривался случай, когда эта компонента имеет гауссову или лоренцеву форму [95].

Лебедев [96] дал весьма удобные для анализа экспериментальных кривых выражения формы результирующего спектра ЭПР в неупорядоченных системах для случая малой аксиальной анизотропии g -фактора или сверхтонкого расщепления. Функция формы выражается в работе [96] через единственный параметр $\delta = \Delta H_{\text{ан}}/\Delta H_{\text{и}}$, где $\Delta H_{\text{и}}$ — ширина индивидуальной компоненты. Кривые первой производной резонансного парамагнитного поглощения в функции от напряженности поля H были рассчитаны Лебедевым для значений δ от 1 до 100 как при лоренцевой, так и гауссовой форме индивидуальной компоненты. Из сопоставления экспериментальных кривых с расчетными находятся параметры $\Delta H_{\text{ан}}$, $\Delta H_{\text{и}}$, g_{\parallel} и g_{\perp} . Показано, что при $\delta \geq 5$ величины g -факторов приблизительно соответствуют положению главного максимума и дополнительного минимума

В этом случае функция формы огибающей линии (при гауссовой форме индивидуальных компонент) имеет вид

$$I(x) = \beta(\beta^2 + 1)^{-1/2} \exp\{-x^2(\beta + 1)^{-1}\} [1 + \operatorname{erf}(\beta x \sqrt{2}) (\beta^2 + 1)^{-1/2}]. \quad (7.67)$$

Здесь $x = \frac{H - H_{\perp}}{\Delta H_{\text{и}}}$, $\operatorname{erf} x$ — интеграл ошибок Гаусса, $\beta = \frac{\langle \Delta H_0^2 \rangle^{1/2}}{\Delta H_{\text{и}}}$, где $\langle \Delta H_0^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичное смещение линии. Примеры рассчитанных по выражению (7.67) форм линий даны на рис. 7.16.

Все рассмотренные до сих пор работы по теории формы линий ЭПР в неупорядоченных системах относятся к случаю малой анизотропии, т. е. сделаны при допущении, что $|g_{\parallel} - g_{\perp}| \ll g_{\parallel}$. Между тем в ряде случаев, например при изучении редкоземельных элементов в порошках или стеклах, компоненты g -тензора очень сильно отличаются друг от друга.

Впервые вопрос о форме интегральной линии ЭПР в неупорядоченных системах при сильной анизотропии g -тензора был рассмотрен в работе Иберса и Суолена [97]. Они приняли, что ширина индивидуальной компоненты определяется диполь-дипольными взаимодействиями. Аналогичный расчет для произвольной величины отношения g_{\parallel}/g_{\perp} , но для случая, когда ширина линии, принадлежащей одинаково ориентированным комплексам, зависит от разброса локальных кристаллических полей, был произведен Альтшулер [98]. Этот случай, несомненно, очень распространен. В порошкообразных образцах такой разброс возможен из-за дефектов кристаллической решетки; в стеклах и замороженных растворах — из-за различий во второй и последующих координационных сферах парамагнитных комплексов, а также из-за существования нескольких типов комплексов в одном образце. Чтобы учесть этот разброс следует допустить, что ширина δH пропорциональна напряженности внешнего поля H . В самом деле, частотная ширина линий, обусловленная разбросом, $\delta\nu = \beta H \Delta g / h$; с другой стороны, $\delta\nu = g \beta \delta H$; поэтому $\delta H = \frac{\Delta g}{g} H = \gamma H$, где γ — фактор, учитывающий отклонение Δg от некоторого среднего значения g . Расчет [98] был сделан в пред-

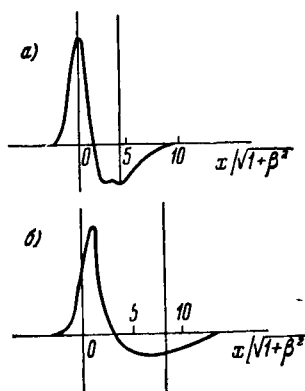


Рис. 7.16. Теоретически рассчитанная форма производной асимметричной линии ЭПР, возникающей вследствие неэквивалентности положений в решетке для значений параметра $\beta=4$ (кривая а) и $\beta=8$ (кривая б). [99]

положении, что: 1) эффективный спин $S = 1/2$; 2) $g_x = g_y = g_{\perp}$; $g_z = g_{\parallel}$; 3) форма индивидуальной линии лоренцева, т. е.

$$f(H) \approx \frac{H\gamma}{[(H-H')^2 + (H\gamma)^2]}; \quad (7.68)$$

4) вероятность поглощения высокочастотной энергии P пропорциональна величине

$$P = \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \left(\frac{g_{\parallel}^2}{g^2} + 1 \right). \quad (7.69)$$

Число частиц, для которых угол между электрической осью и направлением магнитного поля заключен между θ и $\theta + d\theta$, равен

$$dn(\theta) = n \sin \theta d\theta. \quad (7.70)$$

Тогда интенсивность линии поглощения для беспорядочно ориентированного образца запишется как

$$J(H) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} Pf(H) \sin \theta d\theta. \quad (7.71)$$

Выразив dn и P через H , получим

$$J(H) = \int_{H_{\perp}}^{H_{\parallel}} \frac{\gamma H (1 + H_{\parallel}^{-2} H'^2) \cdot dH'}{[(H-H')^2 + (\gamma H)^2] H'^2 (H'^2 - H_{\perp}^2)^{1/2}} \quad \text{для } H_{\parallel} > H_{\perp}, \quad (7.72)$$

$$J(H) = \int_{H_{\parallel}}^{H_{\perp}} \frac{\gamma H (1 + H_{\parallel}^{-2} H'^2) \cdot dH'}{[(H-H')^2 + (\gamma H)^2] H'^2 (H_{\perp}^2 - H'^2)^{1/2}} \quad \text{для } H_{\perp} > H_{\parallel}. \quad (7.73)$$

В результате вычисления интегралов (7.72) и (7.73) получаются следующие выражения:

$$J(H) = \left(\frac{t-f}{2k} \right) \ln \frac{q^2 + kq + n}{q^2 - kq + n} + \frac{t+f}{2p} \left[\arctg \frac{q+k/2}{p} + \arctg \frac{q-k/2}{p} \right] + \frac{2}{\alpha a^2} \arccos \alpha + \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha a^2} \quad \text{для } H_{\parallel} > H_{\perp}, \quad (7.74)$$

$$J(H) = \left(\frac{t+f}{2k} \right) \ln \frac{q^2 + kq + n}{q^2 - kq + n} + \frac{t+f}{2p} \left[\arctg \frac{q+k/2}{p} + \arctg \frac{q-k/2}{p} \right] + \frac{2}{q^2} \ln \frac{1 + \sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha} + \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha q} \quad \text{для } H_{\perp} > H_{\parallel}. \quad (7.75)$$

Здесь

для $H_{\parallel} > H_{\perp}$:

$$\alpha = \frac{H_{\perp}}{H_{\parallel}}$$

$$a = H(1 + \gamma^2)$$

$$b = -2/H\alpha^2$$

$$c = 1 + \frac{3 - \gamma^2}{\alpha^2}$$

$$d = b\alpha + c$$

$$e = b\alpha - c$$

$$l = \gamma H$$

$$r = H + \alpha$$

$$o = H - \alpha$$

$$m = l^2 + r^2$$

$$n = \sqrt{\frac{l^2 + o^2}{m}}$$

$$k = \sqrt{2 \left[n + \frac{H\alpha - \alpha^2}{m} \right]}$$

$$p = \sqrt{n - \frac{k^2}{4}}$$

$$q = \sqrt{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}}$$

$$t = \frac{H\alpha}{nm}$$

$$f = \frac{Hl}{m}$$

для $H_{\perp} > H_{\parallel}$:

$$\alpha = \frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}}$$

$$a = H(1 + \gamma^2)$$

$$b = -2/H\alpha^2$$

$$c = \frac{1}{\alpha^2} + \frac{3 - \gamma^2}{\alpha^2}$$

$$d = b + c$$

$$e = b - c$$

$$l = H\gamma$$

$$r = H + 1$$

$$o = H - 1$$

$$m = l^2 + r^2$$

$$n = \sqrt{\frac{l^2 + o^2}{m}}$$

$$k = \sqrt{2 \left[n - \frac{\alpha H - 1}{m} \right]}$$

$$p = \sqrt{n - \frac{k^2}{4}}$$

$$q = \sqrt{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}}$$

$$t = \frac{H\alpha}{nm}$$

$$f = \frac{Hl}{m}$$

По приведенным формулам были найдены с помощью электронно-вычислительной машины расчетные кривые $J(H)$ для разных значений α и γ . Экспериментальная проверка этих формул на примере свыше двадцати различных редкоземельных комплексов в замороженных растворах, спектры ЭПР которых были сняты на частотах ν от 9500 до 300 Мгц [99], показала в большинстве случаев хорошее согласие. Наилучшее совпадение наблюдается в центре вычисленных и экспериментальных линий, на крыльях же обычно имеют место небольшие расхождения, что, вероятно, объясняется тем, что крылья имеют не лоренцеву, а гауссову форму. Из сопоставления расчета и эксперимента были оценены параметры g_{\parallel} , g_{\perp} и γ .

Если ширина линии, соответствующей одинаково ориентированным магнитным комплексам, определяется не разбросом

локальных кристаллических полей, а диполь-дипольным взаимодействием, то для расчета следует применять формулу (7.76), впервые приведенную в работе [97]. Однако она содержала в этой публикации некоторые ошибки, которые были исправлены в [98]:

$$\left. \begin{aligned}
 J(H) &= \frac{d-nl}{2nkm} L + \frac{d+nl}{2nmp} (T_1 + T_2) + \frac{2H}{\alpha a^2} \arccos \alpha + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha^2 a} \quad \text{для } H_{\parallel} > H_{\perp}, \\
 J(H) &= \frac{d+nl}{2nkm} L_1 + \frac{d-nl}{2nmp} (T_1 + T_2) + \frac{2H}{a^2} L_2 + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha a} \quad \text{для } H_{\perp} > H_{\parallel},
 \end{aligned} \right\} \quad (7.76)$$

где

для $H_{\parallel} > H_{\perp}$:

$$a = H^2 + b^2$$

$$l = -\frac{2H}{a^2}$$

$$c = 1 + \frac{3H^2 - b^2}{a^2}$$

$$d = l\alpha + c$$

$$e = l\alpha - c$$

$$r = H + \alpha$$

$$o = H - \alpha$$

$$m = b^2 + r^2$$

$$n = \sqrt{\frac{b^2 + o^2}{m}}$$

$$k = \sqrt{2 \left[n + \frac{a - \alpha^2}{m} \right]}$$

$$p = \sqrt{n - \frac{k^2}{4}}$$

$$q = \sqrt{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}$$

$$L = \frac{q^2 + kq + n}{q^2 - kq + n}$$

$$T_1 = \arctg \frac{q + k/2}{p}$$

$$T_2 = \arctg \frac{q - k/2}{p}$$

для $H_{\perp} > H_{\parallel}$:

$$a = H^2 + b^2$$

$$l = -\frac{2H}{a^2}$$

$$c = \frac{1}{\alpha^2} + \frac{3H^2 - b^2}{a^2}$$

$$d = l + c$$

$$e = l - c$$

$$r = H + 1$$

$$o = H - 1$$

$$m = b^2 + r^2$$

$$n = \sqrt{\frac{b^2 + o^2}{m}}$$

$$k = \sqrt{2 \left[n - \frac{a-1}{m} \right]}$$

$$p = \sqrt{n - \frac{k^2}{4}}$$

$$q = \sqrt{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}$$

$$L_1 = \ln \frac{q^2 + kq + n}{q^2 - kq + n}$$

$$L_2 = \ln \frac{1 + \sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha}$$

$$T_1 = \arctg \frac{q + k/2}{p}$$

$$T_2 = \arctg \frac{q - k/2}{p}$$

Проверка формулы (7.76) на высококонцентрированных образцах замороженных растворов редкоземельных ионов, спектры ЭПР которых были сообщены в работе [99], показала хорошее согласие в значениях g_{\parallel} , g_{\perp} , а также в полученных на разных частотах значениях γ .

§ 7.7. Экспериментальные данные по ЭПР в стеклах

С помощью рассмотренных в предыдущем параграфе методов расчета были найдены из экспериментальных кривых ЭПР параметры спинового гамильтониана различных ионов в довольно многочисленных стеклообразных системах. Среди этих систем из практических соображений целесообразно различать: а) стекла в собственном смысле слова («высокотемпературные» стекла — силикатные, боратные, фосфатные, фторобериллатные и т. п.) и б) переохлажденные (замороженные) растворы («низкотемпературные» стекла). Последние получают быстрым охлаждением (обычно до 77°K) жидких парамагнитных растворов в подходящих растворителях, таких, например, как спирты, ацетон, растворы некоторых кислот и т. п.).

Сводка параметров спинового гамильтониана для «высокотемпературных» стекол приведена в Приложении 3, а, а для «низкотемпературных» — в Приложении 3, б.

Из многочисленных экспериментальных работ, относящихся к «высокотемпературным» стеклам, мы упомянем здесь лишь некоторые. Впервые наблюдения ЭПР в стеклах были опубликованы Ясайтисом и Смоллером [100]. Сандс [89] произвел упомянутый выше анализ формы линии ЭПР иона Cu^{2+} на основании опытных данных по натриево-кальциево-силикатным стеклам. Гарифьянов [101] обнаружил в ряде образцов силикатных стекол сигнал с $g \approx 4$, интенсивность которого оказалась коррелирующей с содержанием окислов железа в образце. В работе [102] было установлено, что эта линия, как и обнаруженная ранее Сандсом [89] линия с $g \approx 6$ в силикатных стеклах обязана присутствию ионов Fe^{3+} ; основным допущением, позволяющим объяснить экспериментальные значения g , являются неравенства $|D| \gg g_e \beta H$ или $E \gg g_e \beta H$, где g_e есть g -фактор свободного иона Fe^{3+} , равный 2, а D и E — параметры кристаллического поля. При таком допущении собственные функции и собственные значения спинового гамильтониана можно найти сначала для $H = 0$, а затем учесть действие поля H как возмущение.

В случае сильного аксиального поля ($|D| \gg g_e \beta H$; $E = 0$), для перехода $M_S = \pm 1/2$ расчет привел к значениям $g = 6$ при $H \perp z$ и $g = 2$ при $H \parallel z$. При наличии и орторомбического, и аксиального полей, если $E/D = 1/3$, расчет дает $g = 4,286$ для

любой ориентации кристаллических осей относительно H ; экспериментальное значение $g = 4,266 \pm 0,002$ оказывается достаточно близким к расчетному. Из своих измерений и расчетов авторы [102] сделали некоторые заключения о характере окружения ионов Fe^{3+} в стекле, полагая, что эти ионы могут занимать положения как в центре кислородных тетраэдров («стеклообразователи»), так и в промежутках между тетраэдрами («модификаторы»). Однако, по замечанию Яфаева [103], тем же g -факторам могут удовлетворять и модели с октаэдрическим окружением Fe^{3+} .

В работе Карапетяна и др. [104] на некоторых железосодержащих силикатных стеклах изучалась зависимость спектров ЭПР и ряда других свойств от состава, условий варки и содержания железа в стекле. Авторы нашли, что допущение наличия шестикоординированных ионов Fe^{3+} позволяет объяснить высокую электропроводность железосодержащих стекол.

Кроме железа, методом ЭПР изучался и ряд других ионов в высокотемпературных стеклах. Так, в боратных стеклах Гарифьянов и Зарипов [109] исследовали спектры ЭПР трехвалентного хрома, обнаружив на частотах 100—600 $Mгц$ единственную линию с $g \approx 3$, объясненную из предположения, что $|E| \gg |D|$, $g\beta H$. Аналогично была объяснена ими линия ЭПР иона гадолиния с $g = 4,70$ в боратных стеклах. Абдрашитова изучила в ряде различных стеклообразных систем спектры ЭПР иона Mn^{2+} [110]. Но особенно большое внимание было уделено исследователями ионам конфигурации $3d^1$, ибо в отсутствие тонкой структуры спектры ЭПР в неупорядоченных системах оказываются доступными более легкой и более однозначной интерпретации, в особенности если производить измерения в широком диапазоне частот от $\sim 10 Mгц$ до $\sim 10\,000 Mгц$. Впервые начал систематически использовать широкодиапазонные измерения ЭПР для исследования стеклообразных систем Гарифьянов с сотрудниками. В частности, он установил, что при сплавлении силикатных или боратных стекол с бихроматом калия или аммония образуется некоторое количество $Cr(V)$ [105]. Используя в качестве индикаторов происходящих в стекле изменений $Ti(III)$ и $Cr(V)$, Гарифьянов и Токарева [106] изучили процессы перехода некоторых силикатных стекол в кристаллическое состояние («ситаллизация»). Оказалось, что сигнал ЭПР существенно изменяется после соответствующей термической обработки стекол, свидетельствуя о повышении симметрии, об упорядоченности в координационных сферах $Ti(III)$ и $Cr(V)$ в процессе ситаллизации. Об этом говорят как изменения в спектрах ЭПР, так и значительное укорочение времени релаксации T_1 в случае $Ti(III)$. Аналогичные результаты были получены в работе [107]. Яфаевым и Яблоковым [108] было

установлено, что $Ti(III)$ может образоваться в щелочно-силикатных и в боратных стеклах восстановлением TiO_2 при варке. Они показали, что ширина линии ЭПР в содержащих $Ti(III)$ стеклах определяется нерегулярностью симметрии локальных электрических полей при анизотропии g -фактора.

После работы [115], где был обнаружен сигнал от $Mo(V)$ в боратном стекле, появился ряд исследований ионов конфигураций $4d^1$ и $5d^1$ в «высокотемпературных» стеклах; в частности $Zr(III)$, $Nb(IV)$, $Mo(V)$, $W(V)$ были изучены в работах [111]. Относительно ниобия, молибдена, вольфрама (так же как и $V(II)$ и $Ti(III)$) на основании анализа полученных спектров ЭПР и оптических спектров в работе [103] был сделан вывод о том, что указанные элементы образуют в стеклах собственное кислородное окружение, являющееся искаженным октаэдром и в общем аналогичное неорганическим комплексам переходных металлов. Таким образом, названные элементы выступают в роли как бы самостоятельных стеклообразователей, а не только замещают главные стеклообразующие или модифицирующие элементы.

В последнее время начато исследование спектров ЭПР и некоторых редкоземельных ионов в высокотемпературных стеклах. Так, в работе Абдрахманова [112] были изучены силикатные и некоторые другие стекла, содержащие $Ce(III)$ и $Nd(III)$. Было найдено, что ширина линий ЭПР на частоте $\nu \approx 1000 \text{ Мгц}$ при $4,2^\circ \text{ К}$ определяется в основном анизотропией g -фактора.

Отметим также, что наряду с силикатными, боратными и фосфатными стеклами, о которых было сказано выше, изучаются спектры ЭПР ряда ионов и в некоторых других стеклообразных системах. В частности, Абдрашитова [110] исследовала спектры в фторобериллатных стеклах с добавками Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni и Cu ; при этом была разрешена дополнительная СТС от ядер F^{19} в спектре ЭПР двухвалентного марганца и сделан ряд интересных выводов о структуре ближайшего окружения парамагнитных центров.

Небезынтересно, наконец, отметить, что в стеклообразной системе (перл буры) было впервые определено значение спина ядра изотопа Fe^{57} [114].

§ 7.8. Замороженные растворы

В заключение остановимся на выводах, которые можно получать при исследовании спектров ЭПР замороженных растворов солей и внутрикомплексных соединений. Такие системы изучаются обычно совместно с жидкими растворами (а когда это возможно, то и с магнитно-разведенными монокристаллами), содержащими тот же парамагнитный комплекс,

Находимые из данных по растворам значения изотропных и анизотропных параметров спинового гамильтониана позволяют делать целый ряд заключений, важных для квантовой химии комплексных соединений.

Поскольку параметры спинового гамильтониана существенно зависят от ближайшего окружения парамагнитного атома или иона, они могут служить для установления таких характеристик, как: а) валентное состояние парамагнитного центра; б) симметрия ближайшего окружения этого центра; в) делокализация некомпенсированного электрона по парамагнитному комплексу, а косвенно и степень ковалентности химических связей; г) природа лигандов, т. е. атомов или молекул, окружающих парамагнитный комплекс; д) стабильность комплекса и зависимость его состава и строения от температуры, среды, концентрации примесей и т. п. и, наконец, е) некоторые вопросы химической кинетики и катализа.

Кроме того (правда, несколько менее прямым и менее однозначным путем), возможно бывает получать и некоторые данные о строении и свойствах содержащей парамагнитный центр среды. Сюда относятся такие, например, вопросы, как величина микровязкости на границе парамагнитный комплекс — свободная жидкость; образование кристаллов в высококонцентрированных жидких растворах; степень упорядоченности в замороженных растворах и т. п.

Разнообразие химической информации, которую можно извлекать из данных по ЭПР в растворах привлекало за последнее десятилетие внимание многих исследователей. Детальный разбор этих работ выходит за рамки задач, поставленных в настоящей книге. Поэтому мы ограничимся лишь указанием на некоторые особенности метода ЭПР в ряду других физических явлений, используемых для изучения химического строения и свойств комплексов.

Прежде всего необходимо подчеркнуть большое принципиальное значение для всей химии открытия «сверхсверхтонкой» или дополнительной сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР, ибо наличие ее служит единственным пока непосредственным экспериментальным доказательством делокализации электронов. Правда, следует помнить, что дополнительная СТС прямо свидетельствует о делокализации по молекуле или комплексу лишь неспаренного электрона, а не тех электронных пар, которые обуславливают в большинстве случаев химическую связь.

Далее, метод ЭПР весьма эффективен для обнаружения и идентификации малоустойчивых («аномальных») парамагнитных валентных состояний элементов. В особенности он важен для таких состояний, которые могут быть реализованы лишь в жидком или замороженном растворе или в стекле, а при по-

пытке выделения соответствующих соединений в чистом виде переходят в другие валентные состояния.

Сведения о геометрии химических комплексов, которые можно получить с помощью анализа спектров ЭПР, вытекают из определения симметрии локального электрического поля, действующего на центральный атом или ион комплекса. Наличие аксиальной или ромбической компоненты локального поля в замороженном растворе позволяет делать заключение и о симметрии этого комплекса в жидком растворе, если выполняется соотношение $g = (g_x + g_y + g_z)/3$, где g есть изотропный g -фактор в жидкой фазе.

Сама по себе эта информация не очень значительна, но если в составе лигандов содержатся атомные ядра с $J \neq 0$, и связь этих лигандов с центральным парамагнитным атомом не чисто ионная, т. е. если имеются условия для появления дополнительной СТС, то при знании симметрии комплекса появляется возможность с большой степенью уверенности определить число и расположение лигандов вокруг центрального атома. Расстояния между центральным атомом и лигандами остаются, разумеется, неизвестными. Невозможно также установить, какие лиганды из числа не содержащих магнитные атомные ядра входят в комплекс.

Как видно, заключения о геометрической структуре комплексов, которые можно сделать из анализа спектров ЭПР, являются косвенными и чисто качественными и не идут в сравнение с информацией, получаемой более непосредственно с помощью дисперсионных методов, в первую очередь с помощью рентгеновского анализа. Однако для растворов и стекол метод ЭПР и в этом отношении имеет весьма существенное значение. Рентгеновский анализ дает превосходную информацию при изучении кристаллов или порошков, но сколько-нибудь уверенные выводы по отношению к комплексам, содержащимся в растворах или в стеклах, могут быть получены с его помощью лишь при очень высоких концентрациях этих комплексов, что чаще всего недостижимо. К тому же, если изучаемый комплекс и удастся выделить в чистом виде и изучить рентгенографически, мы не всегда можем быть уверены, что в растворе это соединение будет иметь тот же состав и строение, что в твердой фазе. Поэтому и в этом случае информация, даваемая ЭПР для раствора или стекла, отнюдь не является излишней.

Но, разумеется, оптимальными, как всегда при установлении строения веществ, будут условия, когда данный объект удастся исследовать совокупностью различных методов. Наряду с рентгеновским анализом, для эффективного использования ЭПР в химии первостепенное значение имеют данные по оптическим спектрам комплексов. Только при их наличии можно

успешно производить количественные квантовохимические расчеты изучаемых систем.

Здесь мы хотим сделать небольшое замечание относительно расчетов степени ковалентности химических связей в комплексах с помощью данных по ЭПР. Известно, что еще до открытия дополнительной СТС степень ковалентности оценивалась по отклонению g -факторов от значений, ожидаемых для чисто ионной связи (см. гл. III). Однако недавно появились работы [113], в которых было показано, что электронно-колебательные взаимодействия могут приводить к перенормировке g -фактора, причем изменения его по порядку величины оказываются сравнимыми с теми, которые получаются при учете ковалентности связи центрального атома с лигандами. Правда, расчеты [113] были произведены для кристаллов, но, по-видимому, те же соображения должны быть справедливы и для жидких растворов или стекол. Поэтому следует подходить с известной осторожностью к количественным оценкам степени ковалентности, получаемым с помощью только определения g -факторов. По-видимому, более надежным источником экспериментальных сведений о ковалентности является дополнительная сверхтонкая структура линий ЭПР в комплексах.

В заключение остановимся на некоторых существующих направлениях по изучению спектров ЭПР химических комплексов в жидких и замороженных растворах.

Здесь следует прежде всего отметить работы Гарифьянова. Им было исследовано в жидких и замороженных растворах несколько сотен парамагнитных комплексных соединений, преимущественно хелатного типа, причем многие из них малоустойчивы и в чистом виде не могут быть выделены. Значительная часть этих соединений ранее не была известна.

На весьма большом числе примеров Гарифьяновым было показано, что метод исследования строения соединений с помощью анализа спектров ЭПР лишь в растворах, без выделения чистого вещества, приложим к парамагнитным комплексным соединениям не в меньшей степени, чем к свободным радикалам; для малоустойчивых же комплексов, как и для малоустойчивых свободных радикалов, он является в сущности единственным средством, позволяющим устанавливать их наличие и изучать состав и строение.

Отметим, что в ряде случаев структурные данные, полученные Гарифьяновым путем изучения ЭПР в растворах, были впоследствии подтверждены другими исследователями, работавшими с чистыми кристаллическими веществами.

Методом ЭПР в растворах Гарифьяновым были исследованы комплексы, содержащие следующие парамагнитные комплексообразователи.

1) Из группы железа (3d): Ti(III), V(II), VO(II), V(IV), Cr(I), Cr(III), CrO(III), Cr(V), Mn(II), Mn(VI), Fe(I), Fe(III), Ni(I), Ni(III), Cu(II).

2) Из группы палладия (4d): Zr(III), NbO(II), Mo(III), MoO(III), Mo(V), Ru(III), Pd(III), Ag(II);

3) Из группы платины (5d): WO(III), W(V), ReO(IV), Os(III), Pt(III);

4) Из группы редких земель (4f): Ce(III), Nd(III), Eu(II), Gd(III).

Разумеется, уверенную информацию о соединении можно получить лишь при хорошем разрешении структуры линий ЭПР.

Как было показано Гарифьяновым, узкие линии в жидких растворах могут быть наблюдаемы в следующих случаях:

1) Для конфигураций d^1 и d^9 ($S = 1/2$) в октаэдрических комплексах (или в комплексах, образующих тетраэдрическую пирамиду) при наличии достаточно сильных аксиальных или ромбических искажений, создаваемых неэквивалентными лигандами.

2) В подобных же по геометрии комплексах для конфигураций d^5 и d^7 при сильном кристаллическом поле ($S_{эфф} = 1/2$).

3) Для конфигурации d^3 ($S = 3/2$) в симметричных октаэдрических комплексах с эквивалентными лигандами, например $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$.

4) Для конфигурации d^5 ($S = 5/2$) в симметричных октаэдрических высокоспиновых комплексах с эквивалентным кислородным окружением (например, $[Mn(H_2O)]^{+2}$; $[Fe(O_2PC_4H_{10})_3]^0$).

5) Для конфигурации d^9 и в случае сильного кристаллического поля для конфигурации d^7 в плоскоквадратных комплексах.

6) Для конфигурации d^1 в додекаэдрических комплексах.

7) Для конфигурации d^1 в тригонально-призматических комплексах.

Перечисленные случаи в своей совокупности позволяют исследовать методом ЭПР в растворах огромное число веществ, что и было превосходно показано Гарифьяновым и его сотрудниками.

Им не только была получена обширная информация о составе и строении многих комплексов, а также о характере химических связей в них, но и выяснен ряд других интересных вопросов. В частности, на примерах некоторых комплексов, отличающихся лишь главным квантовым числом n комплексообразователя (например, Cr(V), Mo(V), W(V)) была показана зависимость ряда свойств (значения g -факторов и констант СТС, степень ковалентности связи центральный атом-лиганд) от n .

Следует однако отметить, что иногда одно лишь исследование спектров ЭПР не позволяет делать однозначные заключения,

в частности, в вопросах определения валентного состояния парамагнитного атома.

Так обстоит дело, например, с различием между высокоспиновыми комплексами Cr(V) и низкоспиновыми комплексами Cr(III) . Не всегда удается выявить с помощью спектров ЭПР замороженных растворов слабые ромбические компоненты локального поля, обнаруживаемые в кристаллах соответствующих соединений.

Но эти случаи кажутся не столь существенными на фоне общих возможностей метода ЭПР в растворах для исследования комплексов.

Некоторые итоги работ Гарифьянова приведены в [117]. Кроме его группы, интенсивные исследования строения химических комплексов в растворах методом ЭПР проводятся во многих других лабораториях. Укажем, в частности, работы группы, возглавляемой Сыркиным и Дяткиной (Ларин, Мирошниченко) по комплексам меди, платины и других элементов; Молина, Ануфриенко и др. по комплексам меди и ванадила; Марова по комплексам молибдена; наконец, Блюменфельда, Тихомировой, Замараева и других. Среди зарубежных исследователей необходимо упомянуть Пейка, Роджерса и их сотрудников, а также группы Кивелсона, Мак Коннелла, Мак Гарви, Маки, Кона. Можно сказать, что в настоящее время метод ЭПР стал одним из важнейших физических способов изучения комплексных соединений.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные данные по спектрам парамагнитного резонанса в твердых телах представлены в Приложении I. Данные по спектрам в жидких растворах солей и в стеклах содержатся в Приложении II. В Приложении III даны сведения о ядерных спинах, открытых с помощью парамагнитного резонанса. Далее, в Приложении IV приведены результаты экспериментальных исследований парамагнитной релаксации в твердых телах и, наконец, в Приложении V таблицы матричных элементов спиновых операторов.

В первом столбце таблиц Приложений I и II, кроме химических формул парамагнитного вещества, приведены: степень разведения его диамагнетиком (обычно в атомных процентах) и данные о кристаллической структуре. Если последняя относится к числу важнейших типов, рассмотренных в этом параграфе (см. ниже, стр. 376), то в первом столбце приводится соответствующий номер. Например, кр. ст. 1 означает, что соединение относится к типу квасцов. Для других кристаллических структур дана ссылка на соответствующую кристаллографическую литературу; номер такой ссылки сопровождается буквой «к». Список этой литературы приведен в конце главы. В следующих столбцах даны температура опыта и основные константы спинового гамильтониана¹⁾, определяемые из вида спектра в $см^{-1}$. (В отдельных случаях, однако, величины A , D и другие выражены в эрстедах, что всегда оговорено в таблицах).

Порядок расположения элементов в таблицах соответствует периодической системе Менделеева; при наличии нескольких валентных состояний у одного и того же элемента соединения его

¹⁾ Константа сверхтонкой структуры иногда снабжена индексом, указывающим массовое число изотопа, к которому она относится.

расположены в порядке убывания числа, характеризующего формальную валентность.

Внутри группы соединений элемента в данном валентном состоянии расположение отдельных данных соответствует следующим общим правилам.

1. Данные расположены в соответствии с химическими формулами матриц, в которые внедрены парамагнитные частицы (атомы или ионы).

2. Порядок матриц следующий: сначала приводятся данные по солям кислородных кислот, причем кислотообразующие атомы расположены в соответствии с периодическим законом.

Далее идут все остальные парамагнитные соединения, причем порядок неметаллических элементов следующий: сначала идет VII группа, начиная с фторидов (простых и двойных), затем VI группа, начиная с окислов, и т. д. Ввиду чрезвычайно большой сложности материала в отдельных случаях мы вынуждены были несколько отступить от указанного порядка.

В типичных случаях каждому соединению в таблицах соответствуют следующие основные графы. В первой графе слева дается суммарная формула матрицы, содержание парамагнитного элемента, а также, в отдельных случаях, кристаллографический класс матрицы. Вторая графа указывает температуру измерений ЭПР; в следующих графах приводятся параметры спинового гамильтониана (g -факторы, константы тонкой структуры, константы сверхтонкой структуры). Далее следует графа, содержащая литературные ссылки. Укажем здесь, что для раздела таблицы I (кристаллические вещества) литература приводится для каждого валентного состояния элемента отдельно. Разделы же таблиц IIА (жидкие растворы), IIБ и IIВ (стекла и замороженные растворы) имеют один общий список литературы.

Последняя графа (замечания) включает в себя сведения о сверхсверхтонкой структуре (а в отдельных случаях и некоторые основные параметры спинового гамильтониана). Кроме того, в ней приводятся некоторые сведения о геометрии ближайшего окружения парамагнитного центра и т. д. При наличии нескольких неэквивалентных ионов в единичной ячейке они обозначаются в одной из граф таблицы (g , A и т. д.) римскими цифрами I, II и т. д. Порядок элементов в разделах таблиц IIА, IIБ и IIВ тот же, что и в первом разделе. Концентрация парамагнитных центров в разделах таблиц IIА, IIБ и IIВ (вторая графа) выражена в молях на литр. Дополнительная СТС помещена в тех же столбцах, что и главная СТС, с указанием в скобках, к ядру такого атома она относится. Если дополнительная СТС не наблюдается, то значения констант главной СТС даны без указания элемента.

Кроме принятых в других разделах книги обозначений и сокращений, в таблицах I, IIА, IIБ и IIВ применяются следующие:

- ат. % — атомные проценты,
- мол. % — молярные проценты,
- вес. % — весовые проценты,
- mC — милликюри,
- pyr — пиридин,
- dipyr — дипиридин,
- en — этилендиамин,
- phen — фенантролин,
- pc — фталоцианин.

Данные таблицы IIВ (замороженные растворы) соответствуют почти всегда температуре 77° К.

В замечаниях приводятся некоторые специальные сведения, касающиеся структуры данного соединения и других его свойств. Пояснения обозначений, которые приняты в таблицах, см. на стр. 9.

Для каждого иона после данных, полученных на разведенных монокристаллах, приведен список веществ, исследованных лишь в виде порошков или магнитно-концентрированных монокристаллов вместе с теми константами, которые были найдены из этого исследования.

Для объяснения вида спектров парамагнитного резонанса ионных кристаллов нужны некоторые кристаллографические данные, получаемые обычно путем рентгеноструктурного анализа.

Парамагнитные свойства солей в основном определяются содержащимися в них магнитными комплексами. Очень существенно знать, сколько таких комплексов в каждой ячейке кристалла, каково их расположение. Поэтому мы с каждым магнитным комплексом свяжем ортогональную систему координат X, Y, Z . Если в кристаллической ячейке находится только один магнитный комплекс или же если имеется несколько комплексов, но все они эквивалентны и одинаково ориентированы, то оси X, Y, Z совпадают с главными осями K_1, K_2, K_3 тензора парамагнитной восприимчивости. В общем же случае оси K_1, K_2, K_3 возникают в результате усреднения осей X, Y, Z различных магнитных комплексов. Надо иметь в виду, что оси K_1, K_2, K_3 в большинстве случаев не совпадают с кристаллографическими осями a, b, c .

Магнитные комплексы соединений $3d, 4d$ и $5d$ переходных групп часто представляют собой октаэдры, в центре которых расположен парамагнитный ион M , а в вершинах на расстоянии R от центра — одинаковые частицы X . Такими частицами могут быть молекулы воды (интервал между M и атомом кислорода $\sim 2 \text{ \AA}$), ионы галоидов ($R \approx 2,5 \text{ \AA}$), радикалы CN (расстояние

от M до $C \approx 1,8 \text{ \AA}$, до $N \approx 3 \text{ \AA}$). Благодаря 1) эффекту Яна — Теллера и 2) влиянию окружающих магнитный комплекс частиц октаэдр деформируется так, что электрическое поле, действующее на ион M , приобретает либо тригональную, либо тетрагональную, либо еще более низкую симметрию. Первая причина объясняет, почему кристаллическое поле может заметно измениться при замене частицы M другой, если даже при этом окружение полностью сохраняется. Вторая причина объясняет, почему совершенно одинаковые комплексы MX_6 в различных солях могут иметь различную симметрию.

Прежде всего рассмотрим наиболее изученные гидратированные соли элементов группы железа, октаэдрические комплексы которых содержат шесть молекул воды.

1. Квасцы [1—3]: $M'M''(S^*O_4)_2 \cdot 6H_2O$, где $M' = K, Na, Rb, Cs, NH_4, \dots$, $M'' = Al, Gd, La, \dots$ или трехвалентный ион $3d$ -группы, $S^* = S, Se$. Симметрия кристалла кубическая. Каждая ячейка содержит четыре комплекса, положение которых меняется в различных аллотропических модификациях. Существование модификаций α, β, γ связано, видимо, с различием размеров одновалентных ионов M' . В α -модификации октаэдрические комплексы несколько деформированы вдоль тригональных осей кристалла $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$; кубические же оси октаэдров повернуты вокруг кристаллической оси $[111]$. Все четыре комплекса единичной ячейки β -модификации совершенно эквивалентны; кубические оси октаэдров совпадают с кубическими осями кристалла. Парамагнитный резонанс в кристаллах γ -модификации не изучался. При температурах $80\text{--}160^\circ K$ наблюдаются фазовые переходы, изменяющие симметрию магнитных комплексов. α -структура квасцов возникает обычно у солей с $M' = K, Rb, Tl, NH_4$, у β -квасцов $M' = Cs, (NH_3CH_3)$, у γ -квасцов $M' = Na$.

2. Соли Туттона [1, 4, 5]: $M_2M''(S^*O_4)_2 \cdot 6H_2O$, где $M' = K, Rb, NH_4, \dots$, $M'' = Mg, Zn$, или двухвалентный ион $3d$ -группы. Кристалл моноклинный содержит в каждой ячейке два комплекса $M''(H_2O)_6$. Четыре молекулы воды находятся на расстоянии $1,9 \text{ \AA}$ от M'' , образуя почти квадрат, две другие молекулы отстоят от M'' на $2,15 \text{ \AA}$. Таким образом, симметрия комплекса близка к тетрагональной. За ось тетрагональной симметрии можно принять ось Z .

Оси X, Y, Z одного из комплексов переходят в оси другого комплекса, если произвести отражение от плоскости ac . Угол наклона оси Z к плоскости ac обозначается через α ; через ψ обозначается угол между c и проекцией Z на плоскость ac ,

3. Двойные нитраты [1]: $M_3M''(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$, где $M'' = Mg, Zn$, или двухвалентный ион $3d$ -группы, $M''' = Bi, \dots$, или трехвалентный ион $4f$ -группы. Кристалл тригонален и содержит в единичной ячейке по одному трехвалентному и по два двухвалентных иона. Два $3d$ -магнитных комплекса $M''(H_2O)_6$ имеют несколько различные по величине тригональные деформации.

4. Фторосиликаты [1, 6, 7]: $M''SiF_6 \cdot 6H_2O$, где $M'' = Zn, Mg$, или двухвалентный ион $3d$ -группы. Кристалл тригонален; считалось, что он содержит по одной молекуле в ячейке и что магнитный комплекс слегка деформирован в направлении тригональной оси. Из исследований парамагнитного резонанса вытекает, что имеется шесть магнитных комплексов в единичной кристаллической ячейке, отличающихся только ориентацией осей деформации.

5. Броматы [1, 8]: $M''(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, где $M'' = Zn$ или двухвалентный ион $3d$ -группы. Кристалл имеет кубическую симметрию. Четыре комплекса $M''(H_2O)_6$, имеющиеся в единичной ячейке, представляют собой октаэдры, искаженные вдоль тригональных осей, подобно аналогичным комплексам α -квасцов.

6. Сульфаты [1, 9]: $M''SO_4 \cdot 7H_2O$. Изучена структура кристаллов, у которых $M'' = Ni, Zn, Mg$; симметрия орторомбическая. В единичной ячейке кристалла находятся четыре комплекса, оси которых переходят друг в друга при отражении от плоскостей симметрии (100), (010), (001).

Помимо гидратированных солей элементов $3d$ -группы, наиболее тщательно исследованы циановые соединения, в которых октаэдрические комплексы содержат шесть радикалов CN. Изучались две изоморфные серии цианидов:

7а. $K_3M'''(CN)_6$, $M''' = Cr, Mn, Fe, Co$. Кристалл имеет симметрию, очень близкую к орторомбической [1, 10—12].

7б. $K_4M''(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $M'' = V, Mn, Fe$. Симметрия кристалла моноклинная, очень близкая к тетрагональной [1, 13].

В единичной ячейке кристалла как той, так и другой серии находится четыре магнитных комплекса, которые попарно эквивалентны.

Оси X, Y, Z одной пары могут быть получены путем отражения осей другой пары комплексов от трех взаимно перпендикулярных плоскостей кристалла. Среди соединений элементов $4d$ - и $5d$ -групп наиболее детально изучены кристаллы, содержащие октаэдрические комплексы, образуемые галоидами, именно:

8а. $M'_2M^{IV}X_6$, $M' = K, NH_4, \dots$, $M^{IV} = Pt, Ir, Mo, \dots$, $X = Cl, Br$ [1, 14]. Кристаллы имеют кубическую симметрию. В случае $X = Cl$ все магнитные комплексы кристаллической ячейки оказываются полностью эквивалентными друг другу. Если же $X = Br$, то у трех комплексов, содержащихся в кристаллической ячейке, октаэдры несколько искажены вдоль трех различных кубических осей.

8б. $Na_2M^{IV}X_6 \cdot 6H_2O$, $M^{IV} = Ir, Pt$, $X = Cl, Br$ [1]. Кристалл триклинный; число комплексов в единичной ячейке неизвестно, но все они в магнитном отношении совершенно эквивалентны. Имеется небольшое ромбическое, преимущественно тетрагональное искажение симметрии октаэдрического комплекса.

В солях редкоземельных элементов, видимо, отсутствуют октаэдрические комплексы. Детально изучались следующие соединения:

9. Этилсульфаты [1, 15]: $M'''(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, где M''' — трехвалентный ион 4f-группы. Кристаллы тригональны, в единичной ячейке содержится два комплекса, которые полностью эквивалентны. Девять молекул воды находятся в вершинах трех одинаковых и параллельных друг другу равносторонних треугольников, плоскости которых перпендикулярны к тригональной оси кристалла. В центре среднего треугольника находится редкоземельный ион; крайние треугольники повернуты по отношению к среднему треугольнику на угол, равный $\pi/3$.

Двойные нитраты ($M'_3M''(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$) были рассмотрены выше (см. 3). Заметим, что редкоземельный ион окружен группами (NO_3) , создающими поле тригональной симметрии.

10. Нитраты. Из соединений элементов 5f-группы подробно исследованы рубидиевые нитраты, содержащие группы типа уранила [16] ($M^{IV}O_2Rb(NO_3)_3$, где $M^{IV} = U, Np, Pu, \dots$). Симметрия кристалла ромбоэдрическая; в единичной ячейке два эквивалентных комплекса. Каждый комплекс содержит линейную группу $O-M^{IV}-O$, параллельную гексагональной оси кристалла. Вокруг в плоскости, перпендикулярной к гексагональной оси, расположены три группы нитратов.

За последние годы к перечисленным выше типам кристаллических матриц, включающих в себя парамагнитные центры, прибавилось большое число новых. Мы назовем из них лишь важнейшие:

11. Шеелиты $M(II)M(VI)O_4$, где $M(II) = Ca, Sr, Ba, Pb$, а $M(VI) = Mo, W$. Кристаллы типа шеелита с Mo образует также ион кадмия: $CdMoO_4$. Кристаллы тетрагональные. В единичной ячейке содержится 4 комплекса.

Окружение $M(II)$ состоит из двух несколько отличных по форме кислородных тетраэдров, свернутых на небольшой угол по отношению друг к другу вокруг тетрагональной оси [17].

12. Кристаллы со структурой флюорита $M(II)F_2$, где $M(II) = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$. Кристаллы кубические. В единичной ячейке содержится 4 комплекса. Окружение $M(II)$ представляет собой правильный куб из 8 атомов фтора [18].

13. Кристаллы TiO_2 со структурой рутила имеют пространственную группу D_{4h}^{14} . Макроскопическая симметрия тетрагональная. В единичной ячейке 2 комплекса и соответственно 2 типа катионов. Каждый катион окружен атомами кислорода, находящимися в вершинах искаженного октаэдра. Один тип катиона переходит в другой при повороте на 90° относительно кристаллографической оси «с» [18].

14. Кристаллы типа $M(II)O$, где $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba$ имеют кубическую решетку. В единичной ячейке 4 комплекса. Окружение катионов — правильный октаэдр из атомов кислорода [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ПАРАМЕТРАХ СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Соединения титана

Ti³⁺

Формула	T, °K	g			Литература	Замечания
CsTi(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	4,2—2,5	g_{\parallel} 1,25±0,02	g_{\perp} 1,14±0,02		[1] см. также [2]	
Ti ³⁺ в RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	4,2	g_1 1,895±0,002	g_2 1,715±0,002	g_3 1,767±0,002	[3] см. также [4]	
Ti ³⁺ в RbTi(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	4,2	1,938±0,005	1,834±0,005	1,790±0,005	[5]	
KTi(C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	90—20	g_{\parallel} 1,86	g_{\perp} 1,96		[6]	$M_m=2$
Ацетилацетонат Ti(III) в ацетилацетонате Al (<1%)	295—77	2,000±0,002	1,921±0,001		[7]	Моноклинная симметрия 1)
Ti ³⁺ в Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O Ti : Al=1 : 10	77	$g_{эфф}$ 1,91±0,02			[8]	При T > 200°K линия исчезает
Ti ³⁺ в CsAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1,4	I: 1,166±0,008 II: 1,192±0,005 III: 1,241±0,011	g_z 0,23±0,21 0,696±0,020 0,931±0,036	g_{\perp} 0,23±0,21 0,696±0,020 0,931±0,036	[20]	Асимметричные линии Симметричная линия
Ti ³⁺ в Al ₂ Be ₃ (SiO ₃) ₆	77	g_{\parallel} 1,9717±0,005	g_{\perp} 1,8391±0,0005		[21]	$A_{\parallel}^{47}=22,3±0,5$ э $A_{\perp}^{49}=23,2±0,5$ э
Ti ³⁺ в AlCl ₃ ·6H ₂ O	200	1,91±0,02			[8, 16]	
	77	g_{\parallel} 1,91	g_{\perp} 1,84			
Ti : Al=1 : 100	77	g 1,91±0,02				
Ti ³⁺ в Al ₂ O ₃ Ti : Al=1 : 100	1,55—9	g_{\parallel} 1,067±0,001	g_{\perp} 0,1		[9, 10, 11]	

Ti^{3+} в TiO_2 (монокристалл с недостающим кислородом)	1,4	g_x 1,972	g_y 1,975	g_z 1,94	[12]	2)
Ti^{3+} в TiO_x ($x=1,5+2,0$)	77	1,949+1,963			[13, 18]	
Ti^{3+} в ZnS	77	1,9280±0,0005			[14]	$A(Zn^{67})=$ =0,00020±0,00001 $см^{-1}$ $A^{49}=0,00128±0,00001$ $A^{47}=0,00127±0,00001$

Парамагнитный резонанс наблюдается также в порошках: $Ti[(CH_3CO)_2CH]_3$ ($Ti:Al=1:100$, $T=290$ °К, $g_{||}=2,00$, $g_{\perp}=1,93$) [15]; TiF_6 ($T=200$, 77° К, $g=1,91$) [17]; $TiBr_3 \cdot 6H_2O$ ($T=200$ и 77° К, $g=1,90$) [17]; $TiI_3 \cdot 6H_2O$ ($T=200$ и 77° К, $g=1,91$) [17]; $Ti(HCOO)_3$ ($T=77^\circ$ К) [19]; $TiOH(CH_3COO)_2$ ($T=290^\circ$ К) [19].

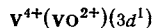
З а м е ч а н и я. 1) $A(Ti^{47,49})=0,00063±0,0003$ $см^{-1}$, $B(Ti^{47,49})=0,00175±0,00005$ $см^{-1}$ (СТС измерена при 77 °К). Угол между осью b и тригональной осью молекулы $\theta=31±1^\circ$.

2) $S=1/2$; четыре магнитных комплекса; четыре оси Z совпадают с осью c кристалла; четыре оси X (или Y) образуют угол $\sim \pm 25^\circ$ осью a .

 Ti^{2+}

Формула	T , °К	$g_{ }$	g_{\perp}	D	A	A' (СТС)	Литература	Замечания
Ti^{2+} в CaF_2	77	1,909±0,005	1,975±0,005	0,04507±0,0003			[1, 2]	$b_4^0 = -0,00010 \pm$ $\pm 0,00004$ $см^{-1}$ $b_4^4 = 0,0013 \pm 0,0008$ $см^{-1}$
Ti^{2+} в ZnS	77	$g=1,9280 \pm$ $\pm 0,0005$			A^{49} 0,00128±0,00001 A^{47} 0,00127±0,00001	$A(Zn^{67})$ -0,00020±0,0001	[3]	
Ti^{2+} в CdS	77	1,923±0,001	1,921±0,001	-0,0480±0,005		$A(Cd^{111, 113})$ 0,00135±0,00005	[4]	

§ 2. Соединения ванадия



Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
VO ²⁺ в Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2) VO : Zn = 1 : 20	290	<i>g_x</i> 1,9813	<i>g_y</i> 1,9801	<i>g_z</i> 1,9331	<i>A_x</i> 0,007120	<i>A_y</i> 0,007244	<i>A_z</i> 0,018281	[1]	Q' = 0,00007 см ⁻¹ ; угол между x и y 23°50'
K ₂ V ₂ O ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·4H ₂ O	290	<i>g₁</i> 1,954	<i>g₂</i> 1,985	<i>g₃</i> 1,967				[2]	1)
K ₂ VO(C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O VO : TiO		<i>g</i> 1,940 ± 0,002		<i>g_⊥</i> 1,972 ± 0,002	<i>A</i> 0,0163 ± 0,0002		<i>A_⊥</i> 0,0059 ± 0,0002	[3, 4]	Q = 0,7 ± 0,1 э
VO ²⁺ в Zn-фталацианине		<i>g</i> 1,966 ± 0,003	<i>g_x</i> 1,933 ± 0,001	<i>g_y</i> 1,981 ± 0,001	<i>A</i> 0,01581 ± ± 0,0001	<i>A_x</i> 0,0055 ± ± 0,0001	<i>A_y</i> 0,0052 ± ± 0,0001	[23]	
VO ₃ (C ₆ H ₄) ₂ N ₂ (CH) ₂	290	<i>g₁</i> 2,02						[5]	
VOSO ₄ ·2H ₂ O	290	1,96						[6, 7]	
RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O Al : VO ²⁺	290	<i>g</i> 1,923 ± 0,003		<i>g_⊥</i> 1,975 ± 0,005	<i>A</i> 0,01822		<i>A_⊥</i> 0,00666	[24]	Три магнитных ком- плекса, 4)
CsAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O Al : VO ²⁺	290	1,932 ± 0,003		1,979 ± 0,005	0,0183		0,00657	[24]	12 магнитных ком- плексов
VO ²⁺ в NH ₄ Cl	290	1,966 ± 0,001					0,01039 ± 0,000	[25]	
	133	1,925 ± 0,003		1,977 ± 0,002	0,01740 ± 0,00009		0,00678 ± 0,00009		
VO ²⁺ в [VOCl ₅] ³⁻	77	1,9450		1,9847	0,0173		0,00639	[22]	
VOCl ₂	290	2,00						[5, 7]	
V ⁴⁺ в α-Al ₂ O ₃	300	1,97 (<i>g</i> ≈ <i>g_⊥</i>)			<i>A</i> = <i>A_⊥</i> 0,000132			[8]	
V ⁴⁺ в TiO; V : Ti = 10 ⁻¹	78	<i>g_x</i> 1,915	<i>g_y</i> 1,912 ₅	<i>g_z</i> 1,9507	<i>A_x</i> 0,00315	<i>A_y</i> 0,0043	<i>A_z</i> 0,0142	[9]	
	77	1,955 ± ± 0,001	1,913 ± ± 0,001	1,912 ± ± 0,001	0,0145 ± ± 0,0007	0,00309 ± ± 0,00003	0,00441 ± ± 0,00003	[10, 11]	
	4,2	1,913	1,912	1,955				[12]	2)
V ⁴⁺ в V ₂ O ₅	300	<i>g</i> 1,88		<i>g_⊥</i> 1,98				[13]	
	77	1,82		1,98	<i>A</i> 0,0089		<i>A_⊥</i> 0,0046		

V^{4+} в GeO_2 (структура рутила) (0,05% V_2O_3)	77	g_x 1,905± ±0,001	g_y 1,981± ±0,001	g_z 1,977± ±0,001	A_x 0,01409± ±0,00005	A_y 0,00487± ±0,00005	A_z 0,00469± ±0,00005	[14]
	290	1,9213± ±0,0006	1,9213± ±0,0001	1,9632± ±0,0003	0,003669± ±0,000001	0,003754± ±0,000001	0,013436± ±0,000002	[15]
(аморфное состояние)	290	g_{\parallel} 1,929±0,001		g_{\perp} 1,976±0,001	A_{\parallel} 0,01755±0,00001		A_{\perp} 0,00682±0,00001	[15]
	77	g_x 1,939	g_y 1,903	g_z 1,943	A_x 0,00211	A_y 0,00417	A_z 0,01400	[16, 17, 18, 19] 3)

Резонанс наблюдался также в порошке $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ [20]: $g=1,9901 \pm 0,002$ (300° K); $1,9987 \pm 0,002$ (70° K) и $1,994 \pm 0,004$ (4° K) [21].

З а м е ч а н и я. 1) В порошке, разбавленном солью Ti^{3+} , наблюдается СТС, обусловленная V^{51} ($I=7/2$) $A^{51}=0,010 \pm 0,001$.

2) ССТС от Ti^{47} и Ti^{49} : $a_x=2$ э, $a_y=2$ э, $a_z=2,4$ э.

3) Ванадий окружен слегка искаженным октаэдром из атомов кислорода и находится дальше — на расстоянии 3,708 Å — восьмью атомами олова. Кроме того, два атома Sn расположены вдоль c -оси кристалла на расстоянии 3,185 Å от V. ССТС от четырех Sn, расположенных в диагональной плоскости элементарной ячейки: $b_x=b_y=b_z=28$ э и ССТС от двух Sn, расположенных вдоль оси c : $a_x \approx 166$ э, $a_y \approx 172,6$ э, $a_z \approx 165,2$ э.

4) Оси V—O направлены вдоль трех кубических осей кристалла.

 $V^{3+} (3d^{2+})$

Формула	T , °K	g	D	A	Литература	Замечания	
V^{3+} в CaF_2	77	1,933±0,005		0,00843±0,00006	[16, 17]		
V^{3+} в CdF_2	77	1,937±0,0005		0,0086±0,00006	[18]		
V^{3+} в Al_2O_3	4,2; 2 90	g_{\parallel} 1,92±0,001		$\approx +10$ э	0,0193±0,0002 350 э	[1, 2, 3, 4, 5, 6]	Наблюден переход $\Delta M=2$
	77	g_{\parallel} 1,915±0,002	g_{\perp} 1,63±0,05	7±0,3 э	0,00959±0,00005	[7, 8, 9]	
0,13% V	4,2			8,29±0,2 э	108 э	[10]	$E < 10^{-2}$ см ⁻¹ $\Delta = -280$ см ⁻¹ $\lambda = 38$ см ⁻¹
V^{3+} в TiO_2 0,01% V	77; 4,2	g_x 1,955±0,001	g_y 1,913±0,001	g_z 1,912±0,001	$A_x=0,01415 \pm 0,00007$ $A_y=0,00309 \pm 0,00003$	[11]	

Формула	T, °K	g		D	A	Литература	Замечания
V ³⁺ в V ₂ O ₅	77	g_{\parallel} 1,911	g_{\perp} 1,983		$A_z = 0,00441 \pm 0,00003$ $A = 0,0078$; $B = 0,00305$	[12]	
V ³⁺ в Y ₂ O ₃	4,2	g 1,66		0,0085		[13]	
V ³⁺ в ZnS	1,3	1,9433 ± 0,0005			$A = 0,00630 \pm 0,00001$	[14]	
V ³⁺ в CdS	290	1,933		0,113	A_{\parallel} 0,0063 A_{\perp} 0,0066	[15]	

V²⁺ (3d³)

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания
V ²⁺ в Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	g_x 1,9717 ± 0,0005 g_y 1,9733 ± 0,0005	-0,15613 ± ± 0,00003	-0,02290 ± ± 0,00003	-0,008263 ± ± 0,000005	[1, 2]	$B = -0,008246 \pm 0,000005$ см ⁻¹ $\psi = 2 \pm 5^\circ$; $\alpha = 20,5^\circ \pm 0,5^\circ$ 1)
		g_x 1,9718 ± 0,0005 g_y 1,9733 ± 0,0005	-0,15609 ± ± 0,00003	-0,02297 ± ± 0,00003	-0,008267 ± ± 0,000005	[2]	$B = -0,008249 \pm 0,000005$ см ⁻¹ $\psi = 3^\circ \pm 1^\circ$; $\alpha = 20,5^\circ \pm 0,5^\circ$ 2)
V : Zn = 10 ⁻³	20	1,951 ± 0,002	0,158 ± 0,010	0,049 ± 0,005	A^{51} 0,0088 ± 0,0002	[3, 4]	$\psi = + 2^\circ$; $\alpha = 22^\circ$ $\frac{A^{50}}{A^{51}} = 0,3792 \pm 0,0008$
V ²⁺ в ZnSiF ₆ ·6H ₂ O (кр. ст. 4)	20	g_{\parallel} 1,970 g_{\perp} 1,976	0,0804		-0,00839	[5]	
K ₄ Fe(CN) ₆ ·6H ₂ O (кр. ст. 7)	90; 20	g_x 1,9919 ± 0,0006	-0,0264 ± 0,0004	-0,0072 ± 0,0004	A^{50} -0,00211 ± ± 0,00003	[6, 7]	3)

$V: Fe = 0,1 - 0,5 \cdot 10^{-2}$		g_y 1,9920 ± 0,0006			A_{51} -0,00555 ± ± 0,00003		
		g_z 1,9920 ± 0,0006					
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$	93	1,996 ± 0,003	-0,0264 ± 0,0015	-0,0055 ± 0,0010	0,0056 ± ± 0,0001	[8]	Температура Кюри $T_C \approx 248$ °К. Выше T_C константы спинового гамильтониана не зависят от температуры. Выше T_C в кристалле имеется центр инверсии и ось симметрии второго порядка, параллельная [010], ниже T_C единственным элементом симметрии является плоскость отражения, перпендикулярная оси [010]
	123		-0,0237 ± 0,0015	-0,0064 ± 0,0010			
	153		-0,0228 ± 0,0015	-0,0060 ± 0,0010			
	173		-0,0226 ± 0,0015	-0,0058 ± 0,0010			
	193		-0,0206 ± 0,0015	-0,0055 ± 0,0010			
	213		-0,0188 ± 0,0015	-0,0051 ± 0,0010			
	223		-0,0181 ± 0,0015	-0,0041 ± 0,0010			
	233		-0,0166 ± 0,0015	-0,0036 ± 0,0010			
	243		-0,0130 ± 0,0015	-0,0027 ± 0,0010			
	253		-0,0040 ± 0,0002	0,0 ± 0,0003			
	273 ÷ 293		-0,0040 ± 0,0002	0,0 ± 0,0003			
V^{2+} в $KMgF_3$	77	1,9720 ± 0,0002			0,00862 ± ± 0,00002	[9]	ССТС от ядер фтора: $A' = 0,00071 \pm 0,00002$ см ⁻¹ $B' = 0,00020 \pm 0,00002$ см ⁻¹
V^{2+} в $KCdF_3$	77	1,9733 ± 0,0002				[9]	$A' = 9,4 \cdot 10^{-4}$ см ⁻¹ $B' = 2,3 \cdot 10^{-4}$ см ⁻¹
V^{2+} в CaF_2	77	g_{\parallel} 1,935 ± 0,005			0,0079 ± ± 0,00003	[28, 29]	$B = 0,00925 \pm 0,00003$ см ⁻¹
		g_{\perp} 1,943 ± 0,005					
V^{2+} в ZnF_2	290	1,97	0,425	0,153	0,003	[10]	
V^{2+} в SrF_2		g_{\parallel} 1,927 ± 0,005	1,587 ± 0,0002		0,00806 ± 0,00003	[31]	$B = 0,0089 \pm 0,00003$ см ⁻¹
		g_{\perp} 1,944 ± 0,005					
V^{2+} в CdF_2	77	g_{\parallel} 1,943 ± 0,005	1,448		0,00756 ± 0,00006	[32]	$B = 0,0084 \pm 0,00006$ см ⁻¹
		g_{\perp} 1,955 ± 0,005					
V^{2+} в $NaCl$	290	g_{\parallel} 1,9704 ± 0,0006	-0,05724 ± ± 0,00007	+0,00005 ± ± 0,00007	-0,00805 ± 0,00007	[11, 12]	Тетрагональное искажение октаэдра
		g_{\perp} 1,9754 ± 0,0006			-0,00788 ± 0,00007		
		g_x 1,969 ± 0,001	-0,0655 ± 0,0001	-0,0197 ± 0,001	-0,0081 ± 0,0001		Орторомбическое искажение октаэдра

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	D	E	A	Литература	Значения
V^{2+} в NaCl		g_y 1,970±0,001			B -0,0080±0,0001		
		g_z 1,976±0,001			C -0,0081±0,0001		
V^{2+} в CdCl ₂	77; 4,2	g_{\parallel} 1,9661±0,0009	-0,2077±0,0002	0,0±0,0002	A 0,00767	[13]	
V^{2+} в MgO	290	g_{\perp} 1,9704±0,0006			-0,00751±0,00005	[14, 15]	Знак A определен при 2° K
		1,9800±0,0005					
$V: \text{Mg} = 2 \cdot 10^{-7}$	290	1,9883±0,0005			A^{51} 0,00740±0,00002	[16]	
V^{2+} в Al ₂ O ₃	290	≈ 1,98	≈ 0,31		$A_{\parallel} \approx A_{\perp}$ 0,0091	[17, 18]	
V^{2+} в CaO	290	2,2198±0,001			A 0,00463±0,00015	[30]	
	77	1,9683±0,0005			0,007604±0,000005	[19, 20]	
	20	1,9683±0,0005			0,007615±0,000005		
V^{2+} в GeO ₂	300	g_{\parallel} 1,921±0,001			A_{\parallel} 0,01755±0,00001	[21]	
		g_{\perp} 1,976±0,001			A_{\perp} 0,00682±0,00001		
V^{2+} в SrO	77; 4	1,9592±0,0006			A 0,00797±0,00001	[22]	
V^{2+} в Si		1,9892			-0,00421	[23]	

Парамагнитный резонанс наблюдался также в VSO₄ ($T=290^\circ\text{K}$) [24]; V(C₆H₄)₄(CN)₈ (T от 270 до 20° K; $g=2,0$) [25]; V²⁺ во фталоцианине ($T=290, 20^\circ\text{K}$, $g=2,0$) [25]; V(C₂H₅)₂ в Fe(C₂H₅)₂ ($2D=50$ Гц) [26]; V²⁺ в MgS ($T=298^\circ\text{K}$, $g=1,9896$, $A=0,00707$) [27].

З а м е ч а н и я. 1) Кристаллы, выращенные с ионами V²⁺.

2) Кристаллы, в которых ионы V²⁺ получены путем облучения кристаллов, содержащих ионы VO²⁺.

3) Направляющие косинусы:

x	a 0,707	b 0	c -0,707
y	0,523	±0,676	-0,523
z	0,470	±0,737	-0,470

§ 3. Соединения хрома

Cr (V)

Формула	T, °K	$g_{ }$	g_{\perp}	Литература	Замечания
Cr(V) в CaWO_4 ($\sim 10^{16}$ атомов Cr в см^3)	20	1,989	1,945	[1]	Наблюдались 4 боковых линии анизотропной СТС. Cr ⁵⁺ замещает W ⁶⁺
Cr(V) в K_3CrO_8		1,95±0,02	1,98±0,01	[2]	
Cr(V) в K_3NbO_8 (1,8% K_3CrO_8)		1,944±0,005	1,982±0,005	[2]	
0,26% K_3CrO_8		1,9434±0,0004	1,9848±0,0004	[2]	
Cr(V) в $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{RCl}$ R-пиридин	300	2,000±0,001	1,978±0,001	[3]	
R-хинолин	300	g 1,991±0,001			
R-тетраметиламмоний	300	1,989±0,001			
Cr(V) в Al_2O_3 (0,5–0,05% Cr_2O_3 по весу)		1,96		[4, 5]	

Cr (IV)

Формула	T, °K	$g_{ }$	D	Литература	Замечания
Cr(IV) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2 \cdot 10^{18}$ атомов/ см^{-3})	4,2	1,90±0,02	$\sim +7$	[1]	$0 \leq E \leq 0,05 \text{ см}^{-1}$

Cr (III) (замечания см. на стр. 504)

Формула	T, °K	g	D	E	Литература	Замечания
$\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. 1)	290	1,98	0,072 ₅ ±0,003		[1–3]	
	193	1,98±0,02	–0,067			
	90; 20	1,98±0,02	–0,066 ₅ ±0,001			

Формула	T, °K	g	D	E	Литература	Замечания
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	290	1,98	0,060±0,003		[1-7]	Ниже 160° K два различных магнитных комплекса; 14)
	193	1,98±0,02	0,027±0,003			
	160	1,98±0,02	0,017 ₅			
	90	1,98±0,02	I : 0,130 II : 0,075±0,005			
	20	1,98±0,02	I : 0,135±0,002 II : 0,075±0,005			
Cr : Al=2 : 17 (NH ₃ CH ₃)Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	290	1,98	0,045 ₅		[4]	Температура кристаллического перехода 157±2° K, ниже этой температуры спектр соответствует ромбической симметрии; 1)
	290	1,98	0,0825±0,003		[1, 2, 8, 9]	
	90	1,97 ₅ ±0,01	0,087±0,002	0,009±0,001		
	20	1,976±0,01	-0,0871±0,0007	-0,0092±0,0008		
Cr : Al=1 : 100	90	1,97 ₅ ±0,01	0,095 ₉ ±0,002	0,009±0,001	[8]	Температура кристаллического перехода 170±2° K, ниже этой точки спектр соответствует ромбической симметрии
	20	1,977±0,003	-0,0958±0,0004	-0,0092±0,0008	[9]	
(NH ₄)Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	323	1,976±0,002	0,224±0,001		[10]	Кристаллический переход около 80° K. Ниже этой точки два различных магнитных комплекса
	300	1,976±0,002	0,195±0,001		[10]	
	273	1,976±0,002	0,170±0,001			
	290	1,98	0,067 ₅ ±0,003			
	193	1,98±0,02	0,042 ₅			
	90	1,98±0,02	0,017 ₅			
	80	1,98±0,02	I : 0,157±0,002 II : 0,121±0,002		[1-5, 7, 10, 11]	
	20	1,98±0,02	I : 0,158±0,002 II : 0,120±0,002			
	290	1,977 (1,978)	0,0495		[12]	
Cr : Al=2 : 17	290	1,97	0,050		[4]	
Cr : Al=1 : 10	295	1,988±0,001	0,0675±0,0010		[13]	δ падает со скоростью около 0,0005 см ⁻¹ ·град ⁻¹ в интервале температур от 295 до 77° K, т. е. тригональная компонента кристаллического поля уменьшается с понижением температуры
Cr : Al=1 : 17		1,9771±0,0010	0,0492±0,0005			
Cr : Al=1 : 47		1,9772±0,0010	0,0490±0,0005			
Cr : Al=1 : 47	77	1,9765±0,0010				
Cr ³⁺ в K ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	290	g	0,3306	0,00101	[14]	Два магнитно неэквивалентных комплекса
		1,977;				
		g _⊥				
		1,979				

$\text{NH}_2\text{CrAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. I)	373	I: $1,980 \pm 0,005$ II: $1,980 \pm 0,002$	I: $0,0610 \pm 0,0004$ II: $0,0488 \pm 0,0004$			[15]	Кристалл имеет три атома Al в единичной ячейке, расположенных на оси C_3 , но только два из них эквивалентны. Это объясняет наблюдаемые интенсивности спектров I и II: спектр I вдвое интенсивнее
Cr : Al = 1 : 20	290	I: $1,980 \pm 0,003$ II: $1,977 \pm 0,001$	I: $0,0750 \pm 0,0002$ II: $0,0590 \pm 0,0002$			[16]	
Cr : Al = 1 : 50	295	$1,975 \pm 0,005$	I: $0,0576 \pm 0,0005$ II: $0,0730 \pm 0,0005$				
Cr : Al = 1 : 100	195	$1,975 \pm 0,005$	I: $0,0696 \pm 0,0006$ II: $0,0882 \pm 0,0010$				
	77	$1,975 \pm 0,005$	I: $0,0822 \pm 0,0010$ II: $0,105 \pm 0,003$				
	35	$1,975 \pm 0,005$	I: $0,085 \pm 0,003$ II: $0,109 \pm 0,005$				
Cr : Al = 1 : 100	290	1,98	I: (0,072) II: (0,0575)			[17]	$S_{\Phi\Phi} = 3/2; M = 3$ 3)
Cr ³⁺ в диэтилдифтофосфате хрома	290	g_{xx} 1,9903	$\pm 0,0138$	$\mp 0,0814$		[18]	
		g_{yy} 1,9914					
		g_{zz} 1,9901					
RbCr(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O (кр. ст. I)	290	1,98	$0,0825 \pm 0,003$			[1-3]	
	193	$1,98 \pm 0,02$	0,063				
Cr : Al	90; 20	$1,98 \pm 0,02$	$0,054 \pm 0,001$				

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания	
RbCr(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O Содержание Cr (%) : 0,031 0,31 3,3 6,0 13,5 16 45 66 100	4,2	$1,975 \pm 0,006$	$0,0344 \pm 0,0004$ $0,0342 \pm 0,0004$ $0,0347 \pm 0,0004$ $0,0348 \pm 0,0004$ $0,035 \pm 0,001$ $0,036 \pm 0,001$ $0,041 \pm 0,001$ $0,047 \pm 0,005$ $0,054 \pm 0,001$				[19]	
Cr ³⁺ в триглицинсульфате (в маточном растворе)	290	I: $1,985 \pm 0,005$	$0,4252 \pm 0,0015$	$0,0668 \pm 0,0010$	$\leq 0,0013$	[20]	Два магнитно эквивалентных комплекса	
Cr ₂ (SO ₄) ₃ : триглицинсульфат = 1 : 100)		II: $1,985 \pm 0,005$	$0,3964 \pm 0,0015$	$0,0489 \pm 0,0010$	$\leq 0,0013$			

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания
KCr(SeO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1)	90		0,064±0,002			[8]	
	20		0,070±0,002				
Cr : Al=1 : 10	90		0,089 ₅ ±0,001				
	20		0,098±0,001				
Cr : Al=1 : 100	90	1,976±0,002	0,0900±0,0003			[21]	
	20	1,976±0,002	0,0983±0,0003				
Cr ³⁺ в Al(SeO ₄) ₂ ·12D ₂ O (кр. ст. 1)	90; 20	1,976±0,002	0,10 ₅		0,0018 ₅ ±0,0001	[21]	
Cr ³⁺ в Al[(CH ₃ CO) ₂ CH] ₃	290	1,983±0,002	0,592±0,002	0,052±0,002	0,0096±0,0005	[22, 23]	11)
Cr : Al=1 : 50							
Cr : Co (0,4 и 0,005% Cr)	290	1,9802±0,0005	0,600±0,001	0,0085±0,0005	0,00162±0,00001	[23]	B=0,00169±0,00001 см ⁻¹
Cr ³⁺ в Al[CH ₃ CF ₃ (CO) ₃ CH] ₃	290	~1,98	~0,59			[24]	M _m =2; орторомбическая симметрия
Cr[(CF ₃ CO) ₂ CH] ₃	290	~1,98	~0,70			[24]	M _m =1; гексагональная симметрия
NH ₄ CoY·2H ₂ O ¹⁾	300; 4,2	g _x =g _y	±1,069± ±0,002	±0,203± ±0,002	0,0017±0,0003	[132]	
Cr : Co=1 : 100		1,982±0,002					
		g _z					
		1,987±0,002					
Cr ³⁺ в K ₂ NaCo(CN) ₆	300	1,992±0,001	0,022±0,001	0,003±0,001		[121]	
KCr(CN) ₆ (кр. ст. 1)	90; 20; 4,2	1,998±0,008	0,045	0,013		[25-31]	Только одна линия 12)
Cr : Co	290	g _x 1,991 ₂	0,07832	0,00902 ₆		[32-33]	λ=±6,5°, M=0
		g _y 1,993 ₆					
	290	g _x 1,993 ₃	0,07866	0,00973		[34]	λ=±6,5°, M=±8,25
		g _y 1,992 ₃					
	290		0,0789±0,0005	0,009±0,0005		[35]	
Cr : Co=1 : 100	297	g _y 1,9826±0,0005	0,0824±0,0005	0,00765±0,0005		[36]	
Cr : Co=10 ⁻¹ - 10 ⁻⁴	90; 20	g _x 1,993±0,001	0,0831±0,0010	0,0108±0,0010	0,00147±0,00005	[26]	4)

Cr : Mn = 10 ⁻¹ - 10 ⁻⁴	90; 20	$g_y = g_z$	0,0538 ± 0,0010	0,0120 ± 0,0010	0,00147 ± 0,00010	[29]	5)
		1,991 ± 0,001					
Cr ³⁺ в Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	290	g_x	I: ≥ 0,163 ± 0,002 ≤ 0,187 ± 0,002 II: ≥ 0,23 ± 0,01 ≤ 0,276 ± 0,01			[37]	$b_2^0 = 0,19 \text{ см}^{-1}$, $b_2^2 = 0,033 \text{ см}^{-1}$
		g_y					
		g_z					
Cr ³⁺ в Zn ₃ La ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O	300-4,2	1,99 ± 0,01				[38]	
Cr ³⁺ в CeZn-нитрате и в LaMg-нитрате	290	g	I: 1,98 ± 0,01 II: 1,98 ± 0,01	-0,159 ± 0,005 -0,232 ± 0,006		[39]	
	77		I: 1,97 ± 0,01 II: 1,98 ± 0,01	-0,184 ± 0,001 -0,260 ± 0,003			
	Cr : La = 3 : 100						
	Cr : Ce = 3 : 100	4,2		I: 1,98 ± 0,01 II: 1,97 ± 0,01	-0,186 ± 0,01 -0,272 ± 0,03	< 0,001	0,0018 ± 0,0002 0,0018 ± 0,0002
Cr ³⁺ в AlPO ₄		g_x g_y				[131]	$\frac{E}{D} = 0,233$
		1,99; 1,92					
Cr ³⁺ в YAl ₃ (BO ₃) ₄	295	g_z	0,517 ± 0,001	0,0116 ± 0,0006		[129]	
		2,00					
		g_x					
Cr ³⁺ в LiAl ₅ O ₈	290	g_y	0,7446	0,0472		[40]	
		1,973 ± 0,002					
		g_z					
		1,9800 ± 0,0002					

1) Y — этилендиаминтетрауксусная кислота.

Формула	T, °K	<i>g</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	Литература	Замечания
Cr ³⁺ в MgAl ₂ O ₄ (природный кристалл)	300	<i>g</i> 1,985±0,001	0,923±0,005			[41, 42]	
		<i>g</i> _⊥ 1,980±0,002					
(синтетический кристалл, 0,6% Cr ₂ O ₃ по весу)	300	<i>g</i> = <i>g</i> _⊥ 1,985±0,005	0,908±0,001			[41]	Стехиометрический состав (MgAl ₂ O ₄) (шпинель)
	300	<i>g</i> 1,985±0,002	0,925±0,020			[41]	Нестехиометрический состав (MgOAl ₂ O ₃) (шпинель)
		<i>g</i> _⊥ 1,98±0,01					
	290	<i>g</i> 1,986±0,001	0,4950±0,0025			[43]	
		<i>g</i> _⊥ 1,989±0,002					
	2,04; 4,22	<i>g</i> 1,9857±0,001	+0,965±0,004			[44]	
		<i>g</i> _⊥ 1,983±0,003					
Cr ³⁺ в ZnAl ₂ O ₄	300	<i>g</i> 1,986±0,0001	0,8910±0,0006			[45]	
		<i>g</i> _⊥ 1,993±0,003					
Cr ³⁺ в YAl ₅ O ₁₂ Cr : Al=3 : 100	300	<i>g</i> 1,98	0,205			[46]	При 77° K <i>D</i> =0,206 см ⁻¹
	290	<i>g</i> 1,9825±0,0005		0,0417±0,0001	0,0017±0,0003	[47]	Искаженная структура перовскита
		<i>g</i> _⊥ 1,985±0,001					
	273			0,04041±0,0001			
	157			0,0414±0,0002			
	80			0,0543±0,0005			
	20			0,0555±0,0002			

Cr^{3+} в $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$	78; 1,6	g_{\parallel} $1,973 \pm 0,002$	g_{\perp} $1,97 \pm 0,01$	$-0,893 \pm 0,002$		[48]	$M=2; M_m=1$; гексагональная симметрия	
Cr^{3+} в Al_2SiO_5 (кианит)		$1,982 \pm 0,0005$	$1,977 \pm 0,002$	I: 0,6363 II: 0,695 III: 0,532	I: 0,017 II: 0,0497 III: 0,0347	[49]	$M_m=3$	
(андалузит)	77	1,976	1,985	0,5316	0,2	[50]		
Cr^{3+} в MgTiO_3 ; 0,5% Cr_2O_3	295	$1,976 \pm 0,002$	$1,981 \pm 0,002$	$0,501 \pm 0,010$		[51]	Ромбическая симметрия	
Cr^{3+} в SrTiO_3 ; 0,005% Cr_2O_3	300	$1,9780 \pm 0,0007$				[52, 53]	15)	
	80			$0,00040 \pm 0,00003$				
Cr^{3+} в $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_4\text{O}_3$	290	g_{\parallel} $1,9767 \pm 0,0020$	g_{\perp} $1,9757 \pm 0,0020$	$0,3510 \pm 0,0010$		[54]	Cr^{3+} замещает Ga^{3+} только в местах с октаэдрической симметрией. При 77°K $D=0,345$	
Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_2$	300	1,98		0,35		[46]		
Cr^{3+} в YAl -гранате	295	$1,977 \pm 0,002$		$0,2088 \pm 0,00005$		[55]		
Cr^{3+} в EuGa -гранате	78; 4	1,968		+0,0934		[56]		
Cr^{3+} в MgMoO_4	290	g_x I: $1,967 \pm 0,004$	g_y $1,978 \pm 0,002$	g_z $1,960 \pm 0,002$	$0,44 \pm 0,003$	$0,136 \pm 0,002$	[57]	Две системы нонов
		$g_x = g_y$						
		II: $1,968 \pm 0,004$	$1,970 \pm 0,004$		$0,694 \pm 0,002$	$0,102 \pm 0,001$		
		$g_x = g_y$						
Cr^{3+} в MgWO_4	290	$1,960 \pm 0,002$	$1,966 \pm 0,002$	$+0,795 \pm 0,001$	$+0,061 \pm 0,002$	$0,0018 \pm 0,0001$	[58, 59]	Моноклинная симметрия
Cr^{3+} в ZnWO_4	295	g_x $1,962 \pm 0,005$	g_y $1,950 \pm 0,005$	g_z $1,967 \pm 0,005$	$1,43 \pm 0,1$	$0,90 \pm 0,01$	[60, 30]	
0,001–0,1 мол. % Cr^{3+} в расплаве	293	$1,958 \pm 0,002$	$1,962 \pm 0,002$	$1,968 \pm 0,002$	$+0,849 \pm 0,001$	$-0,080 \pm 0,001$	[61]	Для Cr^{3+} при $4,2^\circ \text{K}$ $ A =0,00173 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
Cr^{3+} в ZnWO_4	300 + +1,6	1,96	1,97	1,98	0,843	0,079	[62]	
	4,2	$1,954 \pm 0,003$	$1,967 \pm 0,003$	$\pm 1,966 \pm 0,003$	(+) $0,844 \pm 0,003$	(-) $0,083 \pm 0,003$	[63]	

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания
Cr ³⁺ в CdWO ₄		$g_x = g_y$ 1,97±0,01 g_z 1,98±0,01	1,43±0,05	0,0785±0,0002	0,00172±0,00002	[64]	$\nu = 9,4 - 98$ Гц
Cr ³⁺ в KMgF ₃	77	g 1,9733±0,0002				[65]	13)
Cr ³⁺ в MgF ₂		1,973				[66]	$b_2^0 = 9,599$ Гц; $b_2^2 = 12,726$ Гц
Cr ³⁺ в CaF ₂	77	g_{\parallel} g_{\perp} 1,961±0,005 1,97±0,01	1,98±0,06			[123, 124]	
Cr ³⁺ в ScF ₃ ; 0,001% Cr	295	1,967±0,001	<0,0010		~0,0012	[67]	
Cr ³⁺ в ZnF ₂	290	I: 1,95; II: 1,97	I: 0,721 II: 0,783	I: 0,0767 II: 0,0916		[68]	6)
Cr : Zn = 10 ⁻⁵	290	g_{\parallel} g_{\perp} I: 1,976± ±0,007 1,958±0,004 II: 1,975± ±0,007 1,959±0,006	I: 0,602 (D _{max}) II: 0,581±0,008			[69]	7) M=2; 8)
Cr ³⁺ в CdF ₂	77	1,996± ±0,005 1,97±0,01	1,8±0,06			[127]	Тригональная симметрия
Cr ³⁺ в AlCl ₃ ·6H ₂ O	290	g_{\parallel} 1,9769±0,0004	0,0326±0,0005			[70]	
Cr : Al < 10 ⁻⁴	290	($g_{\parallel} - g_{\perp}$) (5±2)·10 ⁻⁴	0,0327±0,0001		0,00170± ±0,00001	[71]	
	77	1,977±0,001 1,977±0,001	0,0430±0,0001			[71]	
AlCl ₃ ·6D ₂ O	290	1,977±0,001	0,0315±0,0001				
Cr : Al < 10 ⁻⁴	77	1,977±0,001	0,0327±0,0001			[71]	
Cr ³⁺ в [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃		I: 1,986±0,003 II: 1,984±0,005 III: 1,984±0,007	0,0313±0,0002 0,0537±0,0003 0,0688±0,0007	0,0019±0,0001 0,00119±0,0001 0,0203±0,0002	0,00172± ±0,00001	[72]	
Co(en) ₃ Cl ₃ ·3H ₂ O ¹⁾	290	1,9900±0,0004	0,036±0,003	0		[73]	
Cr : Co (0,1; 1,0; 10 мол. % Cr)							
Co(en) ₃ Cl ₃	290	1,9871±0,0003	0,0413±0,0001	0			
Cr : Co							

Co(en) ₃ ·Cl ₃ ·NaCl·6H ₂ O Cr : Co (0,3% Cr) trans-[CoCl ₂ (en) ₂]ClHCl·2H ₂ O	290	1,9874 ± 0,0002	0,00495 ± 0,00007	0	0,00162 ± 0,00007		
Cr : Cp (0,2% Cr)							
[CrCl ₅ (H ₂ O)] ²⁻ в (NH ₄) ₂ [InCl ₅ (H ₂ O)]	290	g_{\parallel} 1,9871 ± 0,0005	0,05946 ± 0,00003	0,00507 ± 0,00003	0,00154 ± 0,00003	[74]	$B = 0,00147 \pm \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$
Cr(III) в Co(NH ₃) ₆ ·In Cr ³⁺ в MgO Cr : Mg = 10 ⁻³ + 10 ⁻⁴	295 290; 77	g_{\perp} 1,9828 ± 0,0005 1,9842 ± 0,0005 1,9800 ± 0,0006	0,018 ± 0,002 + 0,0002 + - - 0,0002	< 0,00007	0,00160 ± 0,00003	[75] [76-82]	9), 14), 15)
	290; 77	g_{\parallel} 1,980 ± 0,001	0,0819		$A_{\parallel} = A_{\perp}$ 0,00162 ± 0,00004	[76]	$M_m = 3; 7)$
	90; 20	g_{\perp} 1,986 ± 0,001 1,98	0,031 ± 0,002	0,22 ± 0,01		[83]	$M_m = 6; 10)$
	77	g_{\parallel} 1,97854 ± ± 0,00005 g_{\perp} 1,98171 ± ± 0,00005			A_{\parallel} 0,001637 ± ± 0,000002	[84]	$D^{52} = 0,08125 \pm \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
Cr ³⁺ в MgO		1,9782 ± 0,0003	0,0798 ± 0,0008		A_{\perp} 0,001634 ± ± 0,000002	[130]	$D^{53} - D^{52} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
	4, 22	1,9810 ± 0,0006			A_{\parallel} 0,0016442 A_{\perp} - 0,00148	[133]	$Q = (1,10 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ эц}$ $\mu_N = -0,4751 \pm \pm 0,0005 \text{ яд. магн.}$
Cr ³⁺ в Al ₂ O ₃	290; 4,2	g_{\parallel} 1,982 ± 0,002	-0,1912 ± 0,0010			[85-91, 125]	14), 17)
Cr : Al = 10 ⁻² + 10 ⁻⁴ (обогачен нечетным изотопом)		g_{\perp} 1,979 ± 0,009				[92]	$g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,0005 \pm \pm 0,0002$
		g_{\parallel} 1,9769 ± 0,0004	0,0326 ± 0,0001				

1) en — этилендиамин.

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания
0,01; 0,001; 0,0001% Cr ₂ O ₃	290	g_{\parallel} 1,9840 g_{\perp} 1,9867	-0,1913			[93]	
Cr : Al = 10 ⁻⁴	290				A_{\parallel} 0,001680 ± ± 0,000004 A_{\perp} 0,001680 ± ± 0,000004 A	[94, 88]	
	90				0,00162	[95]	H направлено вдоль оси с кристалла
Cr ³⁺ в CaO	77	1,9732 ± 0,0005			0,00170 ± 0,00001	[96, 97]	
0,1% Cr ³⁺	179	1,9722			0,001715	[98]	
Cr ³⁺ в Sc ₂ O ₃		g_{\parallel} 1,972 ± 0,001 g_{\perp} 1,984 ± 0,001	1,172 ± 0,002			[134]	Кубическая симмет- рия
Cr ³⁺ в β-Ga ₂ O ₃	4,2	$g_x = g_y$ g_z 1,96 1,95	0,544	0,1334		[102]	
	2	$g_x = g_y$ 1,978 g_z 1,983	-0,467	+0,204		[103]	
Cr ³⁺ в V ₂ O ₅	77	g_x g_y g_z I: 3,74 4,008 1,994 II: 2,62 4,96 1,69				[128, 126]	Два различных окру- жения ионов Cr ³⁺
Cr ³⁺ в TiO ₂ Cr : Ti = 10 ⁻³	290	1,97 ± 0,01	-0,68 ± 0,005	-0,14 ± 0,005	0,0015 ± 0,0002	[99, 100]	8)
Cr : Ti = 10 ⁻⁴ (анатаз)	290	1,973 ± 0,002	0,056 ± 0,01		0,00168 ± 0,00005	[101]	
Cr ³⁺ в Y ₂ O ₃	300	1,97 ± 0,001 g_{\parallel} 1,966 ± 0,001 g_{\perp} 1,978 ± 0,001	1,215 ± 0,02 1,214 ± 0,002			[104] [134]	

Cr^{3+} в SnO_2	77	I: 1,975 II: 1,975	+0,576 -0,6840±0,0002 -0,7033±0,0002	0,281 0,1852±0,0002 0,1448±0,0002	0,0014	[105] [122]	ССТС от ядер Sn: 35 и 7 э ССТС от ядер Sn: 38 и 39 э
Cr^{3+} в NaInS_2	300	1,983±0,001	-0,0392±0,0003			[135]	

 $\text{Cr}^{2+} (3d^4)$

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	D	E	Литература	Замечания
$\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	290	1,95	1,99	2,24	0,10	[1]	$M_m=2$; угол между осями Z равен 86°
Cr^{2+} в CdS	1,3	7,747±0,003	~ 0	Δ 0,1503±0,0002		[2-5]	ССТС от Cd^{111} и Cd^{113} : 0,0021±0,0001

 $\text{Cr}^{+} (3d^5)$

Формула	T, °K	g	A^{53}	Литература	Замечания
$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$: $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}$ в $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (1 : 200)		g_{\parallel} 1,9745	A_{\parallel} 0,0030	[1]	Константы ССТС: $A_{\parallel}(N^{14})=0,00016$; $A_{\perp}(N^{14})=0,00065$; $A_{\parallel}(C_{\text{экватор}}^{13})=0,0014$; $A_{\perp}(C_{\text{экватор}}^{13})=0,0010$; $A_{\parallel}(C_{\text{акснальн}}^{13})=0,0007$; $A_{\perp}(C_{\text{акснальн}}^{13})=0,0008$ (см ⁻¹)
		g_{\perp} 2,0052	A_{\perp} 0,0011		
$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ в $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	293	g_{\parallel} I: 1,9726±0,0004	A_{\parallel} 0,0028	[11]	$A_{\parallel}(N)=2,5 \pm 0,2$ э; $A_{\perp}(N)=7,0 \pm 0,2$ э
		g_{\perp} 2,0038±0,0004	A_{\perp} 0,00096	[11]	
		g_{\parallel} II: 1,9750±0,0012	A_{\parallel} 0,0029	[11]	$A_{\parallel}(N)=2,5 \pm 0,3$ э; $A_{\perp}(N)=7,0 \pm 0,2$ э
		g_{\perp} 2,0058±0,0012	A_{\perp} 0,00010		

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	A^{53}	Литература	Замечания
Cr^{3+} в NaF $6 \cdot 10^{15} \text{Cr}^{3+}$ в $0,05 \text{ см}^3$ кристалла	90	$2,000 \pm 0,0002$	$0,001400 \pm 0,00005$	[2, 3]	До облучения Cr^{3+} в NaF вплоть до 20°K спектра не дает, после облучения появляется спектр, который, как предполагают, возникает от Cr^{3+} . Величина параметра кубического расщепления $a = 0,00036 \pm 0,00004$. Константы ССТС от ядер фтора: $A_S = 0,00128 \pm 0,00002$, $A_O = 0,00009 \pm 0,00007 \text{ (см}^{-1}\text{)}$. При нагревании до 150°C эффекты облучения пропадают

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	a	A^{53}	Литература	Замечания
Cr^{3+} в NaF	77	$2,001 \pm 0,001$	$0,00022 \pm 0,00002$		[4]	Константы ССТС от ядер фтора: $A' = 0,00155 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,00110 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$,
Cr^{3+} в KMgF_3	77	$2,0005 \pm 0,0005$	$0,00045 \pm 0,00002$		[4]	$A' = 0,00230 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,00175 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$,
Cr^{3+} в NaCl	77	$1,998 \pm 0,001$	$0,00072 \pm 0,00020$	$0,00183 \pm 0,00010$	[5]	Спектр ЭПР ионов Cr^{3+} наблюдался после облучения кристаллов NaCl, содержащих ионы Cr^{3+} , рентгеновскими лучами
Cr^{3+} в ZnS	300; 77	$1,9995 \pm 0,0005$	$0,00039 \pm 0,00001$	$0,00134 \pm 0,00001$	[6, 7] см. также [10]	Константа ССТС от ядер Zn или S: $A = 0,000123 \pm 0,000015 \text{ см}^{-1}$
Cr^{3+} в ZnSe	77	$2,0016 \pm 0,0005$	$0,000535 \pm 0,000008$	$0,00133 \pm 0,00002$	[8]	Константа ССТС от ядер Zn или Se: $A = 0,000181 \pm 0,000010 \text{ см}^{-1}$
Cr^{3+} в CdTe	1,4	$1,9997 \pm 0,0003$	$0,00031 \pm 0,00006$	$+0,0012781 \pm 0,000005$	[9]	Ядерный g -фактор $\text{Cr}^{53} \gamma^{53} = 0,3161 \pm 0,0008$. Главные значения тензора ССТС от Cd^{113} : $T_1 = +0,000582 \pm 0,000005$, $T_2 = +0,000563 \pm 0,000005$, $T_3 = +0,000561 \pm 0,000005 \text{ см}^{-1}$. Угол между плоскостью, в которой лежат оси $T_{1,2}$ и направлением $[001]$ $\beta = 37 \pm 5^\circ$. Константа взаимодействия с Te или Cd $0,00106 \text{ см}^{-1}$
Cr^{3+} в ZnTe	77	$2,0023 \pm 0,0005$	$0,000660 \pm 0,00002$	$0,00124 \pm 0,00002$	[8]	Константа взаимодействия с Zn или Te равна $0,000359 \pm 0,000011 \text{ см}^{-1}$

§ 4. Соединения марганца

Mn(VI) ($3d^1$)

Формула	T, °K	g _x	g _y	g _z	A	Литература	Замечания
Mn(VI) в K ₂ CrO ₄ (комплекс MnO ₄ ²⁻) Mn : Cr = 1 : 100	20	1,97 ± 0,005	1,966	1,938	0,0025 ± 0,0005	[1]	$A_{z2} + A_{z2y} = 1,869 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$
Mn(VI) в MnO ₃	290	g 1,96				[2]	$A_z A_{xy} + A_y A_{zy} = 0,367 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ $A_{y2} + A_{y2z} = 0,159 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$

[MnO₄]³⁻

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
[MnO ₄] ³⁻ в Na ₂ VO ₄ · 12H ₂ O от 1 до 2% Mn, от 99 до 98%V		2	0,00625	[1]	M=3 или 12; S=1

Mn⁵⁺

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	
Mn(V) в V ₂ O ₅	77	g _x 1,99 g _y 1,895 ± 0,007	0,162	0,0263	A _x -0,0064 A _y -0,0060	[1]	

Формула	T, °K	g	D	E	A	Литература	Замечания
Mn (IV) в TiO ₂	290 77 4,2	1,990	0,404 0,392±0,01	0,0013	0,0072	[1] [2] [3]	1) E/D =0,308±0,001 2)
Mn (IV) в MgO		I: 1,9938±0,0003 II: 1,995±0,001	0,0280±0,0020		0,00708±0,0005	[13, 4]	Октаэдрическая симметрия Аксальная симметрия
Mn (IV) в SnO Mn:Sn=4:100	77	g_x 1,9879±0,0003 g_y 1,9870±0,0003 g_z 1,9907±0,0003	0,8821±0,001	0,026±0,001	A_x 0,007209± ±0,00005 A_y 0,00699±0,00005 A_z 0,007491± ±0,00005	[5, 6, 7]	Константы сверхтонкой структуры, связанной вза- имодействием с ядрами Sn: $a_x=30,5±0,5$ э, $a_y=29,5±0,5$ э, $a_z=34,0±0,5$ э Начальное расщепление 1,985 см ⁻¹
Mn (IV) в α-Al ₂ O ₃	295	$g_{ } \approx g_{\perp}$ 1,9937±0,0007	-0,1957± ±0,0001		$A_{ } \approx A_{\perp}$ 0,00700±0,00005	[8, 9]	
Mn (IV) в Al ₂ O ₃		$g_{ }$ 3,0959±0,006			0,0123±0,0003	[14]	
Mn (IV) в SrTiO ₃ (структура перовскита)	290	1,994±0,001			0,00694±0,00010	[10, 11]	
Mn ⁴⁺ в цирконате кальция (порошок)		1,994			0,0073	[15]	
Mn (IV) в Cs ₂ GeF ₆ : [MnF ₆ ²⁻] (1,0-0,1%)	77	2,00			A_s (F ¹⁹) ±0,00051 ±0,00009 A_p (F ¹⁹) ±0,00088± ±0,00009 A (Mn) 0,00718±0,0001	[12]	

Замечания. 1) Mn⁴⁺ в MnO₂ обладает сильной ковалентной связью с шестью соседними атомами кислорода.

2) Константы ССТС от ядер Ti^{47, 49}: $a_x, a_y < 0,5$ э; $a_z < 1,0$ э.

Mn (III) (3d⁴)

Формула	T, °K	g	D	E	A	a	Литература	Замечания	
Mn (III) в TiO ₂	4,2	g_{\perp}	-3,4±0,1	0,116±0,001	A_x	0,13±0,02	[1, 2]	S=2 $A_{\parallel} = \pm 0,0053 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp} = 0,0083 \text{ см}^{-1}$	
		2,00±0,02							0,00845±0,00020
		g_{\parallel}							A_y
		1,99±0,01			0,01806±0,00010				
					A_z				
					0,00528±0,00005				

Mn²⁺ (3d⁵) (замечания см. на стр. 505)

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания
Mn ²⁺ в Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	300	1,999±0,001	0,0118±0,0001		0,00088± ±0,00001		[237]	
Mn ²⁺ в (NH ₄) ₂ SO ₄		1,992	0,0707	0,0111		0,0086	[231]	Параэлектрическая фаза
(NH ₄) ₂ Me(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,000±0,005	0,0231±0,0002	0,006	0,0003	0,0090±0,0002	[1]	$\psi = +60^\circ$, $\alpha = 30^\circ$
Mn : Mg = 1 : 250	290		0,022 ₀	0,004		0,0095	[2]	$\psi = +59^\circ$, $\alpha = 30,5^\circ$
Mn : Zn	290	2,000±0,005	0,0238	0,007 ₅	0,005	0,0091	[3]	
Mn : Zn = 10 ⁻³	230		+0,0243±0,0005	0,010±0,002	+0,0005±0,0001	-0,0091 ₁ ± ±0,0001	[4]	$\psi = +58^\circ$, $\alpha = 32^\circ$
	195		+0,0258±0,0005	0,008±0,001 ₆	+0,0007±0,0001	-0,0089 ₀ ± ±0,0001		
	90		+0,0275± ±0,0005	0,007±0,001	+0,0007±0,0001	-0,0089 ₉ ± ±0,0001		
	20		+0,0277± ±0,0005	0,005±0,001	+0,0008±0,0002	-0,0093		
Mn ²⁺ в (NH ₄) ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	300	2,000±0,002	-0,01573± ±0,00013		0,00054±0,0001	-0,00943± ±0,00018	[5, 6]	F = -0,00024± ±0,00010 см ⁻¹
	80	1,995±0,002					[5]	1)
Mn ²⁺ в K ₂ SO ₄	300	2,002±0,001	0,04756	0,04780	0,003007	0,008155	[234]	
Mn ²⁺ в MgSO ₄ ·7H ₂ O (кр. ст. 6)	290	2,000±0,005	0,040 ₀	≈ 0		0,0088	[3]	2)

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания
Mn^{2+} в $MgSO_4 \cdot 6H_2O$		$2,0001 \pm 0,0002$	$+0,00182 \pm \pm 0,00005$.	$+0,00079 \pm \pm 0,00001$	$-0,00891 \pm \pm 0,00006$	[7]	$F = -0,00009 \pm \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $ZnMoO_4$	295	$1,999 \pm 0,001$				0,0082	[8]	$B = 0,0076 \text{ см}^{-1}$ 3)
Mn^{2+} в $SrMoO_4$; 0,02 вес. % Mn^{2+}	290	g_{\parallel} $2,0009 \pm 0,003$	$-0,00319 \pm \pm 0,00005$	$-0,00002 \pm \pm 0,00002$		$-0,00878 \pm \pm 0,00005$	[209]	$b_4^4 = -0,00010 \pm \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} $2,0006 \pm 0,003$						
Mn^{2+} в $CaWO_4$	77	g_{\parallel} $2,00006 \pm 0,00005$	$-0,01376 \pm \pm 0,00003$		$(-) 0,000417$	$-0,008893 \pm \pm 0,000006$	[9, 10, 11, 12]	$B = -0,008960 \pm \pm 0,000006 \text{ см}^{-1}$ $b_4^0 = -0,000143 \pm \pm 0,000007 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} $2,00079 \pm 0,00006$						
$\{MnF_4\}^{2-}$ в $CaWO_4$	290	g_{\parallel} I: 1,99987	$-0,01376$		$-0,00046$	0,008893	[13]	Mn^{2+} на месте Ca^{2+} $b_4^0 = -0,00012 \text{ см}^{-1}$ $B = 0,008953 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 1,99980						
		g_{\parallel} II: 1,9955	$+0,0380$		$-0,000101$	$(-) 0,00875$		Mn в положении W $b_4^0 = -0,00002 \text{ см}^{-1}$ $B = -0,00872 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 1,9885						
Mn^{2+} в $ZnWO_4$	290	$2,003 \pm 0,005$	$0,0002096 \pm \pm 0,0018$	$0,00093 \pm 0,00002$		A_x $0,0083 \pm 0,0002$	[207]	$b_2^2 = -0,000152 \pm \pm 0,0029 \text{ см}^{-1}$ $A_z = 0,0081 \pm \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
						A_y $0,0082 \pm 0,0002$		
Mn^{2+} в $SrWO_4$	77	g_{\parallel} $2,001 \pm 0,001$	$-0,01210 \pm \pm 0,00002$	$-0,00011 \pm \pm 0,00002$		$-0,00877 \pm \pm 0,00005$	[213]	$b_4^4 = -0,00094 \pm \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} $2,000 \pm 0,001$						
	4,2	g_{\parallel} $1,9981 \pm 0,0002$	$-0,01077 \pm \pm 0,00003$	$-0,00010 \pm \pm 0,0002$		$-0,00890 \pm \pm 0,00001$	[208]	$b_4^4 = -0,00053 \pm \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$

		g_L	$1,9973 \pm 0,0002$						$B = -0,00901 \pm \pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $CdWO_4$	290	g_x	$2,003 \pm 0,002$	$0,1711 \pm 0,0009$	$0,0965 \pm 0,0003$	A_x	$0,00807 \pm 0,0005$	[14, 15]	Моноклинная симметрия
< 0,001% Mn по весу		g_y	$1,997 \pm 0,002$			A_y	$0,00863 \pm 0,0005$		
		g_z	$2,001 \pm 0,002$			A_z	$0,0082 \pm 0,0005$		
Mn^{2+} в $\alpha-KNO_3$ (арагонит)	298	g	$2,0010 \pm 0,002$				0,00879	[210]	$B = 0,00868 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $\beta-KNO_3$ (кальцит)	403		$2,0016 \pm 0,002$	$\sim 0,0024$			0,00861		$B = 0,00852 \text{ см}^{-1}$
$La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	290	I: $2,0007 \pm \pm 0,001$		$\mp 0,01886 \pm \pm 0,00004$			$\mp 0,00300 \pm \pm 0,00004$	[16]	$a - F = \pm 0,00073 \pm \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
Mn : Mg		II: $2,007 \pm \pm 0,0001$		$\pm 0,00210 \pm \pm 0,00004$			$\mp 0,00895 \pm \pm 0,00004$		$B = A$ $a - F = \pm 0,00088 \pm \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $La_2Mg_3(NO_3)_{12}$	I: 296		$2,001 \pm 0,001$	0,01886		$a - F$	0,00073	[16, 17, 18]	$B = 0,00900 \text{ см}^{-1}$
	248,4			0,01974			0,00075		
	225,4			0,02012			0,00076		
	195,5			0,02058			0,00077		
	163,3			0,02102			0,00077		$B = 0,00902 \text{ см}^{-1}$
	129			0,02140			0,00079		$B = 0,00902 \text{ см}^{-1}$
	77			0,02180			0,00081		$B = 0,00902 \text{ см}^{-1}$
	4,2			0,02205			0,00031		$B = 0,00904 \text{ см}^{-1}$
	II: 296		$2,001 \pm 0,001$	0,00210		$a - F$	0,00083		$B = 0,00895 \text{ см}^{-1}$
	248,4			0,00075			0,00089		
	225,4			0,00011			0,00091		
	195,5			0,00075			0,00092		
	163,8			0,00166			0,00093		$B = 0,00892 \text{ см}^{-1}$
	129			0,00262			0,00095		$B = 0,00897 \text{ см}^{-1}$
	77			0,00401			0,00095		
	4,2			0,00492			0,00097		
$MgBi_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (кр. ст. 3)	90	I: $1,99 \pm 0,02$		$-0,0211 \pm 0,0001$	0		$+0,0008 \pm \pm 0,0001$	[19]	Два различных магнитных комплекса
Mn : Mg = 1 : 200	20		$1,997 \pm 0,003$	$-0,0215 \pm 0,0001$	0		$+0,0008 \pm \pm 0,0001$		
	90	II: $1,99 \pm 0,02$		$-0,0064 \pm 0,0001$	0		$+0,0010 \pm \pm 0,0001$		
	20		$1,997 \pm 0,003$	$-0,0080 \pm 0,0001$	0		$+0,0010 \pm \pm 0,0001$		

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Лите- ратура	Замечания			
[Mn(CN) ₅ NO] ²⁻ : 3% K ₂ Mn(CN) ₅ NO в Na ₂ Fe(CN) ₅ NO·2H ₂ O	290	g_{\parallel} 1,9922				A(Mn ⁵⁵) 0,014878	[238]	A(N ¹⁴)=1,91 э			
		g_{\perp} 2,0311				B(Mn ⁵⁵) 0,00347		B(N ¹⁴)=4,75 э			
Mn ²⁺ в апатите	290	g_{\parallel} 1,9976±0,0005	0,04023			0,00893	[20]	B=0,00870 см ⁻¹ Mn ²⁺ замещает Ca			
Mn ²⁺ в β-Mg ₂ P ₂ O ₇		g_x 2,009	-0,1109	0,0005±0,0002		A _x 0,0081	[21, 205]				
		g_y 2,0018				A _y 0,0082					
		g_z 2,005				A _z 0,0084					
Mn ²⁺ в α-Mg ₂ P ₂ O ₇		I: g_x 2,003	-0,1694	0,0537		A _x 0,0076	[205]				
		g_y 2,0				A _z 0,0077					
		g_z 2,010									
		II: g_x 2,007				-0,0509			0,0158	A _x 0,0084	
		g_y 2,0							0,0082	A _y 0,0082	
		g_z 2,008								A _z 0,0095	
Mn ²⁺ в KH ₂ P ₂ O ₄ (параэлек- трическая фаза)	290	I: g_x 0,63				0,0095	[206]	43): I			
		g_y 0,98									
		g_z (2,2)									
		II: g_x 0,70								A _z 0,00757	43): II
		g_y 1,07									
		g_z (3,5)									

	III:	g_x 0,54			$A_y = A_x$ $0,0070 \pm 0,0010$		43): III
		g_y 1,01			A_z $0,0110 \pm 0,0005$		
		g_z 2,28					
Mn^{2+} в $[Ca_3(PO_4)_2] \cdot CaF_2$	290	$2,0005 \pm 0,0005$	$0,0402 \pm$ $\pm 0,0002$		$0,00887 \pm 0,00005$	[22]	$B = 0,00868 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $Ca(PO_4)_6 \cdot (F, Cl)$	290	$2,000 \pm 0,0001$	$0,04043 \pm$ $\pm 0,00001$		$0,00898 \pm 0,0001$	[23, 24]	$B = 0,00892 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $a - F = 0,00028 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $Zn_2P_2O_7$	457	g_x $2,0010 \pm 0,0005$	$-0,1030 \pm$ $\pm 0,0003$	$0,0010 \pm 0,0002$	A_x $-0,00836 \pm$ $\pm 0,00005$	[25]	
		g_y $2,0005 \pm 0,0005$			A_y $-0,00832 \pm$ $\pm 0,00005$		
		g_z $2,0017 \pm 0,0005$			A_z $-0,00852 \pm$ $\pm 0,00005$		
	409	I: g_x $2,0033 \pm$ $\pm 0,0010$	$-0,0842 \pm$ $\pm 0,0004$	$0,00066 \pm 0,0001$	A_x $0,00855 \pm 0,00008$	[25]	
		g_y $2,0025 \pm 0,0010$			A_y $0,00848 \pm$ $\pm 0,00016$		
		g_z $2,0001 \pm 0,008$			A_z $-0,00844 \pm$ $\pm 0,00012$		
	409	II: g_x $2,0018 \pm$ $\pm 0,0010$	$-0,1299 \pm$ $\pm 0,00005$	$0,00047 \pm 0,00037$	A_x $-0,00764 \pm$ $\pm 0,00008$		
		g_y $1,9999 \pm 0,0010$			A_y $-0,00783 \pm$ $\pm 0,00012$		
		g_z $2,0001 \pm 0,0008$			A_z $-0,00779 \pm$ $\pm 0,00016$		
	295	g_x $2,0004 \pm 0,0002$	0,0571	0,0086	A_x $0,00834 \pm$ $\pm 0,00011$		(вычислено)

Mn^{2+} в $(Ca, Mg, Fe) \cdot CO_3$	290	g_{\parallel} $2,0030 \pm 0,0010$	$-0,00715 \pm$ $\pm 0,0001$		$-0,00805 \pm$ $\pm 0,0001$	[29]	$a - F = 0,00021 \pm$ $\pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} $2,0021 \pm 0,0010$					$B = 0,00792 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $CaCO_3$	290	g_{\parallel} 2,0018	0,0075		0,008779	[30]	$B = 0,008818 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 2,0013					$F = 0,000719 \text{ см}^{-1}$
$Mn : Ca = 1 : 2000$	290	2,002	0,0075	0	0,00878	[31, 32]	$F = 0,0058 \text{ см}^{-1}$ 7)
$Mn : Ca$	4,2	g_{\parallel} 2,004				[33]	
		g_{\perp} 1,997					
Mn^{2+} в $ZnCO_3$ (смитсонит)	300	$2,003 \pm 0,001$	$0,00414 \pm 0,0001$		$\mp 0,00859 \pm$ $\pm 0,0001$	[23]	$B = \mp 0,00867 \pm$ $\pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$ $a - F = \pm 0,00114 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $CdCO_3$ (отавит)	290	$2,0008 \pm 0,0002$	$0,00013 \pm 0,00003$		$0,00873 \pm$ $\pm 0,000023$	[34]	$B = 0,008755 \pm$ $\pm 0,000023 \text{ см}^{-1}$ $F = 0,000817 \pm$ $\pm 0,000023 \text{ см}^{-1}$
$Mn : Cd = 1 : 1000$							
Mn^{2+} в $CaC_4H_4O_6 \cdot 6H_2O$		$1,992 \pm 0,003$	$+0,0489 \pm 0,0003$	$0,0086 \pm 0,0009$	$-0,00833 \pm$ $\pm 0,00010$	[35]	33) $B = -0,00896 \pm 0,00010$
Mn^{2+} в $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)$ (гальк)	295	$I: 2,0018 \pm 0,008$	$+0,01351 \pm$ $\pm 0,00010$		$0,00856 \pm 0,00010$	[216]	$b_2^2 = -0,01181 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $b_4^0 = +0,00044 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $b_4^2 = +0,0130 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $b_4^4 = -0,00184 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $B = 0,00841 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $C = 0,00838 \pm$ $\pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$
		g_y $2,0006 \pm 0,0011$					
		g_z $2,0026 \pm 0,0006$					
	II:		$0,0177 \pm 0,00010$		$0,00838 \pm 0,00010$		

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Лите- ратура	Замечания
Mn^{2+} в $Ca(Mg, Fe) \cdot SiO_6$	290	2,004	0,0247		0,0364	0,00844	[36]	
Mn^{2+} в $CaMgSiO_6$	290	$g_x = g_y$	0,042305				[37]	4)
		I: $2,0016 \pm \pm 0,00018$						
		g_z						
		$2,0017 \pm 0,0005$						
		g_x	0,034816			0,00852		
		II: $2,0013 \pm \pm 0,0008$						
		g_y						
		$2,008 \pm 0,0008$						
		g_z						
		$2,0015 \pm 0,0005$						
Mn^{2+} в $Ca(BOH)SiO_4$ (датолит)	290; 77	g_x	0,04192 \pm 0,00005	0,00637 \pm \pm 0,00002		0,00885 \pm 0,00005	[38]	B = 0,00867 \pm \pm 0,00005 cm^{-1} $b_4^2 = -0,4$ э F = 0,00008 cm^{-1}
		g_y						
		$2,0011 \pm 0,0005$						
		g_z						
		$2,0014 \pm 0,0005$						
Mn^{2+} в $Al_2Be_3(SiO_3)_6$	290	$g_{ }$	0,0424 \pm 0,0001			-0,00826 \pm \pm 0,00001	[39]	B = C = 0,00835 \pm \pm 0,00001 cm^{-1} F = -0,00103 \pm \pm 0,0001 cm^{-1}
		g_{\perp}						
		$2,000 \pm 0,001$						
Mn^{2+} в $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (корднерит)	77	$g_{ }$	0,04091	-0,00135		0,00867 \pm \pm 0,00007	[40]	B = C = 0,00835 \pm \pm 0,00007 cm^{-1} F = -0,00084 cm^{-1}
		g_{\perp}						
		$2,001 \pm 0,002$						
Mn^{2+} в $CaAl_2SiO_4 \cdot 6H_2O$		$g_{ }$	$\sim 0,0100$			$A_{ }$ 0,00885	[41]	
		g_{\perp}						
		1,998						
		$2,000$				A_{\perp} 0,00888		
Mn^{2+} в $ZnSiO_4$; 0,03 мол. % Mn	290	$g_{ }$	0,07				[42]	
		g_{\perp}						
		2,00						
			I: (729 \pm 8 э)	(170 \pm 5 э)				
			II: (413 \pm 4 э)	(135 \pm 5 э)			[227]	

Mn^{2+} в $2(H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8)$ (розовый тремолит)	290	g_z $1,9980 \pm 0,0010$ g_y $1,9971 \pm 0,0010$	$-0,04124$	$-0,02159$	$0,00716$	[228]	$b_4^0 = -0,000088$ $b_4^4 = -0,00318$ $B = 0,00705$ $b_4^2 = 0,0030$ (см ⁻¹)
Белый тремолит	290	g_z $1,9951 \pm 0,0010$ g_y $1,9930 \pm 0,0010$	$-0,04073$	$-0,02190$	$0,00735$	[228]	$b_4^0 = -0,000039$ $b_4^2 = -0,00174$ $b_4^4 = 0,00167$ $B = 0,00726$ (см ⁻¹)
Mn^{2+} в $(Y, Sc)Si_2O_7$	77	2,01			$0,00699$ $A_x = A_y$	[229]	
Mn^{2+} в $BaTiO_3$		I: $2,002 \pm 0,001$ II: $2,002 \pm 0,001$	$0,0215 \pm 0,0002$	$\leq -0,00010 \pm 0,0001$	$0,001676 \pm 0,000094$ $0,001211 \pm 0,000094$	[43, 44, 45]	$A_z = -0,00774 \pm 0,00006$ см ⁻¹
Mn^{2+} в цирконате кальция (порошок)	300	$< 2,0022 \pm 0,0002$	$0,0029 \pm 0,0002$		$0,00806 \pm 0,00001$ $0,0081$	[235]	
Mn^{2+} в $MgAl_2O_4$; $4MgO \cdot 3Al_2O_3$; $6MgO \cdot Al_2O_3$		$2,004 \pm 0,0025$			$0,00754 \pm 0,00006$	[46]	
Mn^{2+} в $MgAl_2O_4$	300	$2,0015 \pm 0,0003$			$0,00749 \pm 0,00005$	[15]	8)
Mn^{2+} в $ZnAl_2O_4$	290	$2,000_2 \pm 0,001$		$\leq 0,0008$	$0,00756$	[47, 48]	
Mn^{2+} в $ZnO \cdot Al_2O_3$		$2,004 \pm 0,0025$			$0,00756$	[46]	
Mn^{2+} в $Y_3Ga_5O_{12}$	290	$2,001 \pm 0,001$	$-0,0897 \pm 0,0001$		$-0,00906 \pm 0,00005$	[49]	$a - F = 0,00283 \pm 0,00005$ см ⁻¹
Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (кр. ст. 4)	290		$-0,0274$	$0,0030$	$+0,0007$	[50, 51]	$M_m = 6$
Mn^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ $Mn : Zn = 10^{-3}$	290	$2,000 \pm 0,005$	$0,0171$	0	$0,00075$	[3]	
	290		$-0,0179 \pm 0,0003$	0	$+0,0007 \pm 0,0001$	[4]	
	195		$-0,0161 \pm 0,0004$	0	$+0,0010 \pm 0,0002$		$-0,0092 \pm 0,0002$
	90	$2,000 \pm 0,001$	$-0,0141 \pm 0,0003$	0	$+0,0011 \pm 0,0002$		$-0,0092$
	20		$-0,0134 \pm 0,0003$	0	$+0,0009 \pm 0,0002$		$-0,0091$
Mn^{2+} в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$	290		(-220 э)			[51]	
$Mn : Mg = 1 : 100$	290		(-228 э)		(+8 э)	[52]	
$MnSnF_6 \cdot 6H_2O$	290		(-170 э)			[51]	

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания
Mn ²⁺ в NaMgF ₃ ; 0,1% Mn	290; 77	2,001±0,008				-0,00925± ±0,00045	[53]	9)
Mn ²⁺ в KMgF ₃	300	2,0015±0,0005			0,00065± ±0,00005	0,00910± ±0,00005	[54, 55]	35)
0,001% Mn	290	1,999±0,002			(+)0,00085± ±0,00010	-0,00912± ±0,00010	[56-60]	10)
0,1% Mn	293; 77	2,000±0,002			0,0008±0,0001	-0,00912± ±0,00009	[53, 54]	11)
Mn ²⁺ в KCdF ₃ ; 0,1% Mn	293; 77	2,002±0,002			≤ 0,0004	-0,00926± ±0,00009	[53]	12)
Mn ²⁺ в KCaF ₃ ; ~0,1% Mn	293; 77	2,002±0,002			≤ 0,0004	-0,00931± ±0,00009	[53]	13)
Mn ²⁺ в K ₂ MgF ₄ ; ~0,1% Mn	290; 77	2,000±0,002			0,0008±0,0001	-0,00915± ±0,00009	[53]	14)
Mn ²⁺ в LiF	700	2,0018±0,0002			≤ 0,0004	-0,00901± ±0,00002	[61, 62]	
		2,0002±0,0002			≤ 0,0004	0,00877± ±0,00001	[55]	36)
Mn ²⁺ в LiF	20+575	2			< 0,0001		[63, 64]	A(F)=0,00172 см ⁻¹
Mn ²⁺ в LiF (из расплава)		I: 2,01±0,01	0,0420±0,0015	0,0165± ±0,0012		-0,0089±0,0003	[204]	Орторомбическая симметрия
		II: 2,00±0,01	0,0205±0,0018			-0,0087±0,0003		Аксиальная симметрия
								A(F)=0,00125± ±0,0001 см ⁻¹
Mn ²⁺ в NaF	600	2,0005±0,0005			≤ 0,0002	0,00886±0,00001	[55]	37)
Mn ²⁺ в NaF; 4·10 ⁶ Mn ²⁺ в 0,05 см ³ кристалла	90	I: 1,996± ±0,006	I: 0,0089± ±0,0005			I: 0,0091± ±0,0004	[65]	15)
		II: 2,00±0,01	II: 0,0225± ±0,0005			II: 0,0092± ±0,0004		
	290	~ 2,0					[66]	
Mn ²⁺ в KF	300		-0,0411±0,0002		0,00065±0,00010	-0,0091±0,0002	[67]	A _S =0,00092± ±0,00003 см ⁻¹
	77	2,0038±0,0004			≤ 0,0004	0,00929±0,00001	[55]	38)
Mn ²⁺ в CaF ₂ ; 0,05 % Mn ²⁺	295	2,0016±0,0005				-0,00953± ±0,00010	[68-70]	A _S =0,00087±
0,04%—0,5% Mn по весу	290	2,0013±0,001				0,00954±0,00001	[71]	±0,00005 см ⁻¹
	4	2,0012±0,001				0,00945±0,00001	[71]	
Mn ²⁺ в CaF ₂	4	2,0021±0,0003			+0,00062± ±0,00005	-0,0075±0,0001	[224]	

Mn: Ca = 10^{-4} (из расплава)	90	1,998 ± 0,003			+0,00006 ± ±0,00004	-0,00978 ± ±0,00010	[72]	16)
Mn ²⁺ в MgF ₂	290	2,004 ± 0,003	0,02145 ± 0,0001	-0,00264 ± ±0,00007		0,00899 ± 0,0001	[73, 74]	B = C = 0,00914 ± 0,0001 F = 0 ± 0,00028 см ⁻¹ b ₄ ² = 0,0011 ± ±0,0003 см ⁻¹ M _m = 2; 17) 41)
Mn ²⁺ в ZnF ₂ Mn: Zn = 5 · 10 ⁻⁶	290	2,002 ± 0,005	-0,0186 ± 0,0008	-0,0041 ± ±0,0008		-0,0096 ± ±0,0003 -0,00966 ± ±0,00003	[75, 76] [77-79]	D _y = 0,0109 ± ±0,0010 см ⁻¹ D _z = -0,0132 ± ±0,0005 см ⁻¹ B = -0,00984 ± ±0,00005 см ⁻¹ A _s = 0,00078 ± ±0,00005 см ⁻¹
Mn ²⁺ в SrF ₂ ; 0,05% Mn	295	2,0015 ± 0,0005				-0,00952 ± ±0,00009	[68] см. также [74]	A _s = 0,00078 ± ±0,00005 см ⁻¹
Mn ²⁺ в CdF ₂	300	2,0026 ± 0,0006			≤ 0,0004	(-)0,0093 ± ±0,00002	[54] см. также [74]	A _s = 0,000935 ± ±0,000010 см ⁻¹ A _p = 0,00024 ± ±0,00002 см ⁻¹
Mn ²⁺ в BaF ₂	300	2,0009 ± 0,0010			< 0,00009	-0,00905 ± ±0,00010	[80]	A _s = 5,7 ± 0,1 э A _p = 1,2 э
	77	1,9998 ± 0,0020			< 0,00009	-0,00948 ± ±0,00010	[80]	
0,5% Mn ²⁺	77	2,0015 ± 0,0005				-0,00920 ± ±0,00010	[68]	A _s = 0,00087 ± ±0,00005 см ⁻¹
Mn ²⁺ в KMgCl ₃	300	g_{\parallel} 1,9996 ± 0,0010 g_{\perp} 2,0010 ± 0,0010	+0,00908 ± ±0,00002		-0,00007 ± ±0,00001	-0,00815 ± ±0,00002	[211]	B = 0,00824 ± ±0,00002 см ⁻¹
Mn ²⁺ в Cs ₂ ZnCl ₅ ; 0,0004% Mn ²⁺ по весу	77	g_{\parallel} 2,0110 ± 0,0005 g_{\perp} 1,9926 ± 0,0005	-0,00896 ± ±0,00015		+0,00107 ± ±0,00015	-0,00731 ± ±0,00004	[57]	
Mn ²⁺ в NH ₄ Cl	293	1,984	0,1480 ± 0,0001	~ 0		0,00858 ± 0,00020	[7, 81, 82]	
MnCl ₂ : NH ₄ Cl = 1:100	295	2,0012 ± 0,0005	(1603,8 ± 0,5 э)		(-2,3 ± 0,5 э)	0,00827 ± 0,00005	[83, 84]	B = 90,7 ± 1,5 э, M _m = 3; 18)

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания	
Mn ²⁺ в LiCl		I: 2,0018	-0,0078±0,0004	0,0047±0,0002		-0,00814± ±0,00004	[85, 86]		
		II: 2,0016± ±0,0002	0,0069±0,0003			-0,00808± ±0,00005	[87]		
Mn ²⁺ в LiCl (из расплава) Быстро охлажденный кри- сталл		2,003±0,001				0,0076±0,0005	[61]		
		2,003±0,001	0,01017±0,00110	0,00213±0,00100		0,00765±0,00050	[88]	H лежит в направ- лении [100]; θ = 45° и 90°	
Mn ²⁺ X ⁻ в LiCl (из расплава, к которому прибавлено 0,001 моль/л MnCl ₂ или MnF ₂)	290	2,0016±0,0004	-0,0672±0,0003	0,0012±0,0003		-0,07971± ±0,00020	[89]		
Mn ²⁺ в NaCl	673	2,0013±0,003							
	290	I: 2,0043± ±0,0006				-0,00007± ±0,00003		[90, 117]	
		II: 2,0016± ±0,0002	-0,00823± ±0,00003				-0,00804± ±0,00002	[85]	
		III: 2,0021± ±0,0002	-0,0135± ±0,0002	0,00407±0,0001		-0,00013	-0,00829± ±0,00002		A ₂ = 0,00820± ±0,00002 см ⁻¹
		IV: 2,0022± ±0,0004	-0,0131± ±0,0004				-0,00813± ±0,00004		
V: 2,0016± ±0,0004	-0,0512± ±0,0011	0,0019±0,0002			-0,00787± ±0,0004		A ₂ = A ₃ = -0,00796± ±0,00004 см ⁻¹		
		2,0131	0,0144	0,0044		0,00893	[91]	B = 0,00858 см ⁻¹	
Mn ²⁺ : Na ¹⁺ = 10 ⁻² - 4·10 ⁻⁶ (в NaCl)	290	2,0011±0,0005				0,00829±0,00005	[66]		
(при медленном охлаждении из расплава)	290	2,004					[92]	19)	
(из расплава при быстром охлаждении)	290	2,015					[92]		
(из водного раствора)	290	2,020±0,005						Линия без структуры	
(из водного раствора)	290	2,0012±0,0003	0,01285±0,00010	0,00479±0,00004		-0,00827± ±0,00003	[93]	20)	
0,001-0,02% Mn ²⁺ по весу	290	2,010±0,005 2,0022±0,0003					[94, 95]	Линия без структуры 21)	
Mn ²⁺ в NaCl с добавкой Cd ²⁺ и Ca ²⁺		2,002±0,001				0,00807±0,00002 0,00827±0,0001	[96, 97]		

$Mn^{2+}F^-$ в NaCl (из расплава)	290	$1,9988 \pm 0,0004$	$-0,0420 \pm 0,0001$	$(0,0065) \pm 0,0001$	$0,00832 \pm 0,00010$	[89, 98]	$ A_s = 0,00141 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $ A_p = 0,00027 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ (22)
$Mn^{2+} - X^{2-}$ в NaCl	290	$2,0023 \pm 0,0006$	$-0,0511 \pm 0,0005$	$(0,0025) \pm 0,0005$	$-0,0081 \pm 0,0002$	[89]	X^{2-} — двухвалентный анион
$Mn^{2+} - S_2^{2-}$ в NaCl	300	$2,00 \pm 0,01$	$+0,0201 \pm 0,0002$	$0,00052 \pm 0,0001$	$-0,0080 \pm 0,0001$	[219]	
Mn^{2+} в KCl	298	I: $2,0018 \pm 0,0002$ II: $2,0017 \pm 0,0002$	$-0,0198 \pm 0,0005$ $0,0174 \pm 0,0004$	$0,0041 \pm 0,0002$ $0,000 \pm 0,0003$	$-0,00818$ $-0,00817 \pm 0,0001$	[85—87, 117] [88, 94, 99]	Оси [100], [011], [011] Ось [100]
	290	$2,0041$			$0,00886$	[100]	21)
$Mn^{2+} 10^{-2} + 10^{-6}$ (из расплава)	290; 80	$2,002$				[94]	Линия без структуры
Mn^{2+} в KCl, KBr, KI (из раствора)	290; 80	$2,0047$			$0,00887$	[94, 66]	21)
		g_{\parallel} $2,0011$	$0,01371$		$0,00889$	[101]	$F = 0,00093 \text{ см}^{-1}$ $B = 0,00900 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} $2,0015$					
Mn^{2+} в $CuCl_2$	300	$2,0015 \pm 0,0010$			$0,00733 \pm 0,00003$	[214]	
Mn^{2+} в AgCl	290	I: $2,006 \pm 0,003$			I: $0,0081 \pm 0,0004$	[102]	23)
Mn: Ag = $10^{-4} - 10^{-2}$ (из расплава)	290	II: $2,000 \pm 0,003$					
Mn^{2+} в AgCl	77	$2,0026 \pm 0,0005$	$+0,0116 \pm 0,0001$	$0,0041 \pm 0,0001$	$-0,00800 \pm 0,00005$	[103]	24)
Mn^{2+} в AgCl с примесью Ag_2S или Ag_2Se	20; 90	$2,003 \pm 0,001$			$0,0079 \pm 0,0001$	[104]	
	300	$2,0015 \pm 0,001$	$-0,013151 \pm 0,00015$ $-0,0123 \pm 0,0001$ $-0,0121 \pm 0,0001$		$-0,0082 \pm 0,0001$	[54]	$a - F \leq 0,0002 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в $MgCl_2$	90						
	20						
1,13 мол. % Mn	290	$2,000 \pm 0,001$	$0,0135 \pm 0,0005$		$0,0011 \pm 0,0005$ $-0,0082 \pm 0,0004$	[105]	$\Delta = 0,0137 \text{ см}^{-1}$

Mn ²⁺ в AgBr с примесью Ag ₂ S или Ag ₂ Se	20, 90, 300	2,005±0,0002				0,0068±0,0002	[104]	
Mn ²⁺ в CdBr ₂ ; Mn: Cd=2·10 ⁻³	290	2,014	0,0202	0,0010		0,00798	[109]	
~1% Mn	80	2,001±0,001	0,0168±0,0001			0,0078±0,0001	[115]	$\alpha - F = 0,0013 \pm \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_S = 0,00067 \text{ см}^{-1}$
Mn ²⁺ в CsBr		g_{\parallel} 1,95±0,02	0,390±0,02			0,0090±0,0002	[217]	
		g_{\perp} 2,00±0,02						
Mn ²⁺ в KI		2,004±0,005				0,00889	[94, 116]	
Mn ²⁺ в CsI		2,000±0,002				0,00879	[116]	
Mn ²⁺ в CdI ₂	80	2,002±0,001	0,0148±0,0005			0,0080±0,0003	[115]	$\alpha - F = 0,0014 \pm \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_S = 0,00069 \text{ см}^{-1}$
Mn ²⁺ в MgO	290;	2,0015±0,0001		+0,00186±	-0,00812±		[71, 95,	
0,001-0,1% Mn ²⁺ по весу	70; 4			±0,00003	±0,00005		117-121]	
0,01 ат. % Mn ²⁺	4,2	2,0009±0,0006		0,00182	0,0081493		[222]	$\mu_N = 3,4420 \pm \pm 0,0015 \text{ яд. магн.}$
Mn ²⁺ в Mg(OH) ₂	293	2,0001±0,0005	-0,00072±	0,001082±	-0,00857±		[122]	$B = -0,00849 \pm \pm 0,00006 \text{ см}^{-1}$ 27)
Mn: Mg = 1 : 10 000			±0,000025	±0,000045	±0,000045			
		g_{\perp} 2,0005±0,0005						
	290	2,0014±0,003	-0,00078±		-0,00854±		[199]	$F = -0,00079 \text{ см}^{-1}$ $B = -0,000838 \text{ см}^{-1}$
			±0,000025		±0,00001			
		g_{\parallel} 2,0007±0,0010	-0,00128±	0,0012±	-0,00859±		[122]	$B = 0,00849 \pm \pm 0,00006 \text{ см}^{-1}$
	90		±0,000025	±0,000025	±0,00010			
		g_{\perp} 2,002						
Mn ²⁺ в Al ₂ O ₃		g_{\parallel} 2,0017±0,001	0,01942±0,0001			-0,00796	[136, 137]	$\alpha - F = 0,00219 \pm \pm 0,00006 \text{ см}^{-1}$

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания
Mn ²⁺ в Al ₂ O ₃		g_{\perp} 2,000±0,002						$B = 0,00788 \pm$ $\pm 0,00008 \text{ см}^{-1}$
0,05% Mn ²⁺ по весу	295	g_{\parallel} 2,0028±0,001	+0,01938± ±0,0001			-0,00796± ±0,00006	[138]	$a - F = + 0,00221 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 2,0019±0,002						$B = 0,00780 \pm$ $\pm 0,00016 \text{ см}^{-1}$ $Q' = 0,00006 \pm$ $\pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Mn ²⁺ в Al ₂ O ₃	290	g_{\parallel} 2,0015±0,0010	0,0172±0,0001		+0,0031±0,0020	-0,00793± ±0,00005	[225]	$B = -0,00775 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 1,9988±0,0020						$a - F = 0,0021 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
Mn ²⁺ в CaO		2,0009			0,00059±0,00003	-0,00808± ±0,00002	[123]	
	290	2,0011±0,0005			0,00060±0,00003	0,00807±0,00001	[124, 125]	
	77					0,00816±0,00001		
	20					0,00817±0,00001		
Mn ²⁺ в TiO ₂	290	1,990±0,003	0,403±0,003			0,00716	[126]	$E/D = 0,321$
	290	g_x 1,995±0,005	0,4076±0,003	0,1306± ±0,0001		A_x 0,00723	[127]	При 77° K:
		g_y 1,9909±0,0005				A_y 0,00703		$E/D = 0,308 \pm 0,001$
		g_z 1,989±0,0005				A_z 0,00727		$D = 0,392 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$
Mn ²⁺ в V ₂ O ₅	77	2,01	0,0282	0,0050		A -0,0060	[220]	

Mn^{2+} в ZnO	300	$2,0012 \pm 0,0002$	$0,02362 \pm 0,00004$		$0,00620 \pm \pm 0,00005$	$0,007410 \pm \pm 0,00005$	[129]	$a - F = 0,000523 \pm \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
	300	$2,0012 \pm 0,0002$	$-0,02360$			$-0,00740$	[129]	$P = 0,000016 \pm \pm 0,000002 \text{ см}^{-1}$
$Mn : Zn = 10^{-3}$	77	$2,0016 \pm 0,0006$	$-0,02169 \pm \pm 0,00022$		$-0,00026 \pm \pm 0,00005$	$-0,00760 \pm \pm 0,00004$	[130]	
	20	$2,001 \pm 0,001$	$-0,0229 \pm \pm 0,0002$			$-0,00750 \pm \pm 0,00005$	[54]	$a - F = 0,00035 \pm \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Mn^{2+} в SrO	290	$2,0012 \pm 0,0005$	$\sim 0,0020$		$0,00043 \pm 0,00008$	$0,00737 \pm 0,00002$	[131, 132]	
	81	$2,0010 \pm 0,0002$			$< 0,0001$	$-0,00800 \pm \pm 0,0002$	[133-135]	
	77	$2,0012 \pm 0,0006$			$< 0,0001$	$-0,00802 \pm \pm 0,00002$		
	20	$2,0010 \pm 0,0006$			$< 0,0001$	$-0,00807 \pm \pm 0,00002$		
	4,2	$2,0008 \pm 0,0006$			$0,00005$	$0,00819 \pm 0,00002$		
			g_z				A_z	
Mn^{2+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; 0,05% Mn по весу	290	2,002	0,05093	0,01164		$-0,00619 \pm \pm 0,00002$	[139]	34)
			g_y			A_y		
		2,007				$-0,00801 \pm \pm 0,0002$		
Mn^{2+} в Mg_2Si	4,2	2,0048				A	[140]	Кубическая симметрия
						$-0,00506$		$M_t = 2$
Mn^{2+} в ZnS	290	$2,0016 \pm 0,0001$			0,000714	$-0,0065$	[141, 100, 46]	$F = 0,00076 \text{ см}^{-1}$
								Гексагональная симметрия
	290; 96; 4	$2,0025 \pm 0,0002$			$-0,000781 \pm \pm 0,000006$	$-0,006374 \pm \pm 0,000001$	[142-148, 74]	Кубическая симметрия
	300	$2,0018 \pm 0,0003$			$0,000735 \pm \pm 0,00001$	$-0,00649 \pm \pm 0,00001$	[149]	Гексагональная симметрия
								$P = 0,000010 \pm 0,000002$
								$a - F = 0,000768 \pm \pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$
	300	$2,0024 \pm 0,0003$			$0,000787 \pm \pm 0,000006$	$-0,00640 \pm \pm 0,00001$	[149]	Кубическая симметрия
	77	$2,019 \pm 0,001$			$0,000797$	$-0,006374$	[150]	
	290	$2,0022 \pm 0,0002$			$+0,000801 \pm \pm 0,000004$	$-0,006374 \pm \pm 0,000001$	[118]	

Формула	T, °K	g	D	E	a	A	Литература	Замечания
Mn ²⁺ в As ₂ S ₂	295; 77	2,0016±0,0010	0,0114±0,0002			-0,008158	[151, 212]	
4·10 ⁻⁸ % Mn								
Mn ²⁺ в SrS	300 77	2,0009±0,0005 2,0010±0,0005		∧∧ 0,00014 ∧∧ 0,00012	0,00754±0,00002 0,00770±0,00002		[152]	
Mn ²⁺ в CdS		2,006±0,0025 2,002				0,00607 0,00648	[46, 74]	
Mn : Cd = 10 ⁻⁸	300	2,0029±0,0006	+0,00082± ±0,00022		-0,00014± ±0,00005	-0,00653± ±0,00004	[130]	Гексагональная симметрия (28)
10 ⁻⁴ мол. % Mn ²⁺	300	2,0018±0,0005	0,00082±0,00003		0,00033±0,00004	-0,00648± ±0,000091	[153, 203]	a - F = 0,00045± ±0,00006 см ⁻¹
Mn ²⁺ в ZnSe	290 290 77	2,0057±0,0005 2,0066±0,0002 2,0069±0,0002			0,00191±0,00001 0,00193±0,00001	-0,006177± ±0,000002 -0,0061± ±0,00001 -0,00618± ±0,00001	[154, 156] [156] [156]	42) P = 0±0,000003 см ⁻¹
Mn ²⁺ в CdSe	77	2,0041±0,0005	0,00156±0,00001		0,00143±0,00010	-0,00622± ±0,00001	[157- 159]	F = -0,00020± ±0,00010 см ⁻¹
Mn ²⁺ в ZnTe; 0,19 ат. % Mn	290 77	2,0128 2,0107	-0,000817	+0,003 ±0,003	-0,00562 ±0,00300	±0,00565	[155] [159- 161]	
Mn : Zn = 1 : 100	77 4,2	2,005		0,00116	0,0061 0,00605		[162]	
Mn ²⁺ в CdTe	290 20	2,008±0,0025 2,0069 2,0075±0,001			0,00277	0,00551 -0,00575 (+) 0,0027± ±0,00002	[46, 74] [361, 155, 197, 215, 236] [54]	B = (-) 0,00571± ±0,00004 см ⁻¹ A _s = 0,0026± ±0,00002 см ⁻¹
Mn : Cd = 1 : 100	4,2	2,010			0,0028	0,0055	[163, 164]	

Mn ²⁺ в KN ₃	298	g_{\parallel}	1,9961 ± 0,0005	-0,0497 ± ±0,00027	0,0009 ± 0,0004	A	-0,00835 ± ±0,00005	[165]	M _т = 2
		g_{\perp}	1,9878 ± 0,0050			B	-0,00845 ± ±0,00005		
Mn ²⁺ в RbN ₃	298	g_{\parallel}	2,0005 ± 0,0005	-0,0259 ± ±0,00028	0,00081 ± 0,00005	A	-0,00821 ± ±0,00005	[165]	
		g_{\perp}	1,9971 ± 0,0050			B	-0,00828 ± ±0,00005		
Mn ²⁺ в NaN ₂	298		1,95 ± 0,01	-0,0218				[165]	Неагретый кристалл
			$g_{\parallel} - g_{\perp}$	2,001 ± 0,002	-0,0247	+0,0053	0,0081 ± 0,00010		
Mn ²⁺ в GaAs 10 ¹⁷ - 10 ¹⁸ см ⁻³	77		2,004 ± 0,003		< 0,00032	0,0052 ± 0,002	[166]		
			3 · 10 ¹⁸ см ⁻³	2,003 ± 0,001		0,0014 ± 0,0003	0,00524 ± 0,00005	[167]	
Mn ²⁺ в Ge	77; 1,5		2,0061 ± 0,0002		+0,00088 ± ±0,00005	-0,00425 ± ±0,00003	[168]		

Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
Mn ²⁺ в K ₄ [Fe(CN) ₆]-3H ₂ O (кр. ст. 7)	12	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	[170]	39)
		2,626 ± 0,008	2,182 ± 0,008	0,72 ± 0,05	0,00845 ± 0,00005	0,00465 ± 0,00005	0,0083 ± 0,0013		
[Mn(CN) ₅ NO] ²⁻ ; Na ₂ Mn X X(CN) ₅ NO в Na ₂ Fe(CN) ₅ NO (1 : 200)		g_{\parallel}	g_{\perp}		A_{\parallel}	A_{\perp}		[171]	ССТС от N ¹⁴ : A < 0,00009 см ⁻¹ B = 0,0004 см ⁻¹
		1,9892	2,0265		0,0150	0,0038			
Спары Mn-Au в Si	20	2,0	4,0		0,0060	0,0096		[169]	P = 0,00009 см ⁻¹ 30)
		± 0,005			-0,005347			[169]	a = 0,001988 см ⁻¹

§ 5. Соединения железа

Fe³⁺ (пояснения и замечания см. на стр. 507)

Формула	T, °K	g	D	α	F	Литература	Замечания
(CH ₃ NH ₃)Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1) Fe : Al = 1 : 100	90		±0,1893±0,0002	-0,013	~-0,004	[1]	$\alpha - F = +0,0171 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ 1)
Fe : Al = 1 : 200	90		(-) 0,188±0,014	(-) 0,010±0,004		[2]	
C(NH ₂) ₃ Al(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 1) Fe : Al	295	I: 2,003 II: 2,003	-0,18508 -0,17801	0,021966 0,020595	0,10530 0,10047	[3]	
	77	I: 2,003 II: 2,003	-0,19506 -0,18902	0,059302 0,053963	0,16389 0,15293		
(NH ₄)Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1) Fe : Al = 1 : 100	295		~0,005	~0,012		[4]	$\Phi = 10^\circ$ 2)
Fe : Al = 1 : 80	4		0,016±0,001	(-) 0,0128± ±0,0004		[5-7]	
RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1) Fe : Al	90	2,003±0,003	+0,0022±0,0002	-0,0134±0,0002	-0,0003±0,0002	[2]	$\Phi = (7,5 \pm 0,5)^\circ$
Fe : Al = 1 : 300	20	2,003±0,001	+0,0031±0,0001	-0,0134±0,0001	-0,00033± ±0,0001		
KAl(SeO ₄) ₂ ·12H ₂ O (кр. ст. 1) Fe : Al = 1 : 300	90	2,003±0,003	-0,0103±0,0001	-0,0127±0,0002	-0,0002±0,0002	[2]	$\Phi = (10,5 \pm 0,5)^\circ$
	20	2,003±0,001	-0,0115±0,0001	-0,0127±0,0001	-0,0002±0,0001		
Fe ³⁺ в MgWO ₄	78	2,0	-0,687			[8]	$E = +0,174$ 3)
56, 57 Fe ³⁺ в CaWO ₄	290	g (001) 4,312±0,004 g (110) 4,308±0,004				[9, 10]	
Fe ³⁺ в CaWO ₄ (обогащен Fe ⁵⁷ до 90%)	290	g (001) 4,311 g (110) 4,308					$A^{57} = 0,00134 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Fe ³⁺ в CaWO ₄	295	4,317				[11]	
Fe ³⁺ в ZnWO ₄	4,2	2,0019	-0,2329	-0,0138	+0,01304	[12]	4)
Fe ³⁺ в CdWO ₄	290		0,793			[13]	$D/E = 0,144 \pm 0,002$
	290; 4,17; 2	4,3				[9]	$A^{57} = 0,00134 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$

$Zn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ ст. 3)	(кр. 77	I: $2,003 \pm 0,002$	$-0,184 \pm 0,001$	$+0,0058 \pm 0,0006$	$-0,0021 \pm 0,0008$	[14]	$a - F = +0,0079 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ (21)
Fe: Ce $\leq 1:100$		II: $2,003 \pm 0,002$	$-0,207 \pm 0,001$	$0,0062 \pm 0,0006$	$-0,0019 \pm 0,0008$		$a - F = +0,0081 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
$Zn_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ ст. 3)	(кр. 193	I: $2,003 \pm 0,002$	$-0,181 \pm 0,001$			[14]	$a - F = +0,0078 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
Fe: La $\leq 1:100$	77	II: $2,003 \pm 0,002$	$-0,199 \pm 0,001$				$a - F = +0,0079 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
	4,2	I: $2,003 \pm 0,002$	$-0,182 \pm 0,001$				$a - F = +0,0077 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
		II: $2,003 \pm 0,002$	$-0,204 \pm 0,001$				$a - F = +0,0078 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
		I: $2,003 \pm 0,002$	$-0,182 \pm 0,001$				$a - F = +0,0079 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
		II: $2,003 \pm 0,002$	$-0,204 \pm 0,001$				$a - F = +0,0080 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
Fe^{3+} в $CaCO_3$	290	$g_{\parallel} = g_{\perp}$ $2,003 \pm 0,001$	$0,0922 \pm 0,0003$		$-0,00736 \pm 0,00003$	[15]	$ b_4^3 = 0,10 \pm 0,07 \text{ см}^{-1}$
	77	g_1 $3,84 \pm 0,36$	$0,097$			[16]	$a - F = 0,0147 \text{ см}^{-1}$ 5)
		g_2 $1,93 \pm 0,17$					
		g_3 $1,99 \pm 0,25$					
Fe^{3+} в $CaCO_3$ (природный монокристалл)	77	$g_{\parallel} = g_{\perp}$ $2,0030$	$0,96347$		$-0,00775$	[17, 18]	Ромбоэдрическая симметрия 6)
Fe^{3+} в $NaCOY \cdot 4H_2O$	77	$2,00$				[19]	$A^{57} = -11,23 \pm 0,04 \text{ э}$ 27)
Fe^{3+} в $Co[(CH_3CO)_2CH_3]_3$	290		$0,07$			[20]	$D/E = 0,15 \pm 0,5$ 7)
Fe: Co $= 1:100$	80	$2,003 \pm 0,001$	$-0,1389 \pm 0,0020$	$0,0074 \pm 0,0002$	$+0,0042 \pm 0,0010$	[21]	20)
Fe^{3+} в $Al[(CH_3CO)_2CH_3]_3$	300		$0,089$			[21]	
Fe^{3+} в $KAlSi_3O_8$ (полевой шпат)		$2,00 \pm 0,01$	$0,106 \pm 0,001$	$\geq 0,056$		[22]	$E = 0,017 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$
Fe^{3+} в $(Y, Sc)Si_2O_7$	77	$g_{\parallel} = g_{\perp}$ $2,00$	$0,2246$			[144]	$E = 0,0103 \text{ см}^{-1}$
Fe^{3+} в $(LiAlSi_3O_8)_2$ (сподумен)		g_x $2,0086$				[23]	26)
		g_y $2,0100$					
		g_z $2,0046$					

Формула	T, °K	g	D	a	F	Литература	Замечания
Fe ³⁺ в 80% Na ₂ AlSi ₃ O ₈ + +20% CaAl ₂ Si ₂ O ₈	292	$g_x \approx g_y$ 2,0023				[24]	$B_2^0 = 0,12040 \text{ см}^{-1}$
		g_z 2,0019 ± 0,0004					$B_2^2 = 0,02 \text{ см}^{-1}$ $B_4^0 = 0,0011 \text{ см}^{-1}$
Fe ³⁺ в Al ₂ Be ₃ (SiO ₃) ₆	290	2,00	0,01658	0,01445	0,00045	[25]	$\delta_1 = 0,058 \text{ см}^{-1}$ $\delta_2 = 0,050_5 \text{ см}^{-1}$
≥ 0,1% Fe	290	g_{\parallel} 2,001 ± 0,002	0,01740 ± 0,00025	0,01535 ± 0,00010	0,00177 ± 0,00040	[26, 27]	Гексагональная симметрия M=2
		g_{\perp} 2,002 ± 0,002					
Fe ³⁺ в BaTi(SiO ₃) ₃	20	g_{\parallel} 1,998 ± 0,002	0,01402 ± 0,00020	0,01532 ± 0,00010	0,00108 ± 0,00030		
		g_{\perp} 2,002 ± 0,002					
		$g_{\parallel} = g_{\perp}$ 1,998 ± 0,001	0,0235 ± 0,0003				[28, 29]
Бенитоит	295	2,0026 ± 0,005	± 0,0338 ± 0,0001	0,0123 ± 0,0010	± 0,0119 ± 0,0003	[28]	Fe ³⁺ замещает Ba
Fe ³⁺ в Al ₂ SiO ₅	77	2,0026	± 0,0358	± 0,0125	± 0,0121		
	290	I: 2,001 ± 0,002 II: 2,004 ± 0,0005	0,50 ± 0,01 0,67 ± 0,01	0,055 ± 0,003 0,00083 ± 0,00003		[30, 31]	Fe ³⁺ замещает Ba
Fe ³⁺ в Al ₂ SiO ₅ (природный андалузит)	290	2,004 ± 0,001	1,8			[32, 33, 34]	M _т = 2
Fe ³⁺ в каолините	295	g_1 4,2				[35]	
		g_2 2					
Fe ³⁺ в SrTiO ₃	295	$g_{\perp}^{\text{эфф}}$ 5,993 ± 0,001				[36]	Измерения на λ = 3,3 см

		$g_{\parallel}^{\ominus\Phi\Phi}$							
		2,0054±0,007							
		$g_{\perp}^{\ominus\Phi\Phi}$							
		5,961±0,01							
		2,0101±0,0008	1,42±0,15						Измерения на $\lambda=1,85$ см
Fe ³⁺ в SrTiO ₃ ; 0,3% Fe	300		1,453±0,004					[36]	
Fe ³⁺ в SrTiO ₃	300	2,004±0,001	< 0,0001					[146]	5a/2 + 5F/3 ≈ 0,01 см ⁻¹
								[37]	
		g_{\perp}							
	290	2,0101±0,0008	1,42±0,07					[36, 142]	
	77	2,004±0,001	0,00073±0,00003						
	4,2	2,004±0,001	0,00161±0,00007						
	1,9	2,004±0,001	0,00179±0,00010						
Fe ³⁺ :Ti ⁴⁺ =10 ⁻⁴	290	2,004±0,001	0					[38, 39]	9)
	77	2,004±0,001	0,00077±0,00003						
Fe ³⁺ в BaTiO ₃	290	2,00	~ 0,0830					[40-44]	
Fe:Ti=10 ⁻⁴ +4·10 ⁻⁴									
0,05-0,1 ат. % Fe ³⁺	276	2,0036±0,002	-0,053±0,001					[45]	Орторомбическая симметрия;
	213	2,0036±0,002	-0,064±0,001						10)
	173	2,003±0,002	-0,0023±0,005					[46]	E ≤ 0,00013 см ⁻¹
	77	2,0036±0,002	~ 0					[45]	Ромбоэдрическая фаза a - F = 0,0113±0,001 см ⁻¹
									Ромбоэдрическая фаза E ~ 0
		g_{\parallel}							
Fe ³⁺ в PbTiO ₃	290	2,009±0,005						[47]	Тетрагональная симметрия
0,05-0,5 ат. % Fe									
		g_{\perp}							
		5,97±0,002							
Fe ³⁺ в Li _{0,5} Al _{2,5} O ₄	290	2,006±0,002	0,104					[48]	a - F = 0,0166 см ⁻¹
0,05 ат. % Fe ³⁺									
Fe ³⁺ в BeAl ₂ O ₄ (природный хризоберилл)	290	2,0036	-0,1075					[49]	M _T = 2, E = 0,100 см ⁻¹
Fe ³⁺ в MgAl ₂ O ₄ (природная шпинель)		2,001±0,007	0,247±0,001					[50-53]	a - F = 0,046±0,002 см ⁻¹
Fe ³⁺ > 1%	290							: [54]	11)
Fe ³⁺ в YAlO ₃	77; 4,2	2,00						[55]	

Формула	T, °K	g	D	a	F	Литература	Замечания
Fe ³⁺ в BaO·6Al ₂ O ₃		g ₁ ; g ₂ 2; 4,3				[56]	
Fe ³⁺ в LaAlO ₃	93 + 299	2,003 ± 0,001	± 0,369 ± 0,0002	0,0378 ± 0,0003		[57, 58]	a - F = ± 0,0384 ± 0,0002 см ⁻¹
Fe ³⁺ в Y ₃ AlG	4,2	I: 2,0015 ± 0,0005 II: 2,004 ± 0,0005	-0,1053 ± 0,0005 -0,1028 ± 0,0005	0,0205 ± 0,0005 0,0075 ± 0,0005	0,0027 ± 0,0005 -0,0110 ± 0,0005	[59]	Октаэдрическое окружение Тетраэдрическое окружение
Fe ³⁺ в LuAlG; 0,1 ат. % Fe	4,2	I: 2,001 ± 0,0005 II: 2,004 ± 0,0005	-0,0935 ± 0,0005 -0,1249 ± 0,0005	0,0292 ± 0,0005 0,0084 ± 0,0005	0,0064 ± 0,0005 -0,0104 ± 0,0005	[59]	Октаэдрическое окружение Тетраэдрическое окружение
Fe ³⁺ в TuAlG		g 1,985	-0,1287	0,0227		[60]	a - F = 0,0214 см ⁻¹
Fe ³⁺ в YGaG		g _⊥ 1,931 2,003	-0,1320	0,0189		[60]	a - F = 0,0142 см ⁻¹
Fe ³⁺ в LuGaG		g 2,175	-0,1572	0,0239		[60]	a - F = 0,0185 см ⁻¹
Fe ³⁺ в LuGaG; 0,1% Fe ³⁺	4,2	g _⊥ 2,123 I: 2,001 ± 0,0005 II: 2,003 ± 0,0005	-0,1290 ± 0,0005 -0,1131 ± 0,0005	0,0174 ± 0,0005 0,0065 ± 0,0005	-0,0033 ± 0,0005 -0,0047 ± 0,0005	[59]	Октаэдрическое окружение Тетраэдрическое окружение
Fe ³⁺ в Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	295 4,2 295 4,2	I: 2,003 ± 0,001 2,003 ± 0,001 II: 2,0047 ± 0,0005 2,0047 ± 0,0005	-0,1295 ± 0,0003 -0,1320 ± 0,0004 -0,0885 ± 0,0005 -0,0880 ± 0,0006	0,0185 ± 0,0003 0,0189 ± 0,0007 0,0062 ± 0,0003 0,0062 ± 0,0004	0,0026 ± 0,0004 0,0034 ± 0,0007 -0,0037 ± 0,0004 -0,0038 ± 0,0005	[61]	Октаэдрическое окружение Тетраэдрическое окружение
Fe ³⁺ в KMgF ₃	77	2,0031 ± 0,0002		0,00512 ± 0,00005		[62]	22)
Fe ³⁺ в KAlF ₄	300	g 2,005 ± 0,003 g _⊥ 1,99 ± 0,003	± 0,1471 ± 0,003	± 0,0020 ± 0,0004	± 0,006 ± 0,001	[145]	A(F ¹⁹) ≤ 0,007 см ⁻¹
Fe ³⁺ в KCdF ₃	77	2,0027 ± 0,0002		0,00530 ± 0,00002		[62]	23)
Fe ³⁺ в LiF	77	2,007 ± 0,005	± 0,00595 ± 0,00010			[63]	a - F = ± 0,0071 ± 0,0010 см ⁻¹
Fe ³⁺ в CaF ₂		1,990	-0,0359	0,0026	-0,0017	[64]	
Fe ³⁺ в CaF ₂	4,2	2,015 ± 0,005	0,147 ± 0,001	-0,00076 ± 0,00002		[140]	b ₄ ³ ≈ 0
Fe ³⁺ в AlCl ₃ ·6H ₂ O	77	2,0021 ± 0,0001	0,14956 ± 0,00007	± 0,0164 ± 0,0002	+ 0,0013 ± 0,0004	[65, 66]	a - F = 0,0151 ± 0,0002 см ⁻¹ A(Fe ⁵⁷) = 0,00102 ± 0,00002 см ⁻¹

Fe^{3+} в AgCl	77	$2,0156 \pm 0,0004$		$0,00750 \pm 0,00003$		[67]	$A = 0,00033 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $B = 0,00020 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $P = 0,00010 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ 0,05 мол. % Fe^{3+}	20	$2,015 \pm 0,002$		$0,0076 \pm 0,0004$		[67]		
	309	2,003	0,0004264	0,0000131	0,0000067	[132]	$E = 0,0000739 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в AgBr	20	$2,045 \pm 0,005$				[68]	$A = 0,00162 \pm 0,00015 \text{ см}^{-1}$ $B = 0,00078 \pm 0,00015 \text{ см}^{-1}$ $P = 0,00088 \pm 0,00015 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в MgO	290	$2,0037 \pm 0,0007$		+0,0205		[69-75]		
	90	2,047		+0,0212		[73]		
Fe^{3+} в Al_2O_3 (природный сапфир)	77			$0,0209 \pm 0,0005$		[75]		
	290	$2,003 \pm 0,001$	$0,1680 \pm 0,0003$	$0,0261 \pm 0,0002$		[76]	$ a - F = 0,0333 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в сапфире	299	$2,0026 \pm 0,0005$	$\pm 0,16785 \pm$ $\pm 0,00010$	$+0,02291 \pm$ $\pm 0,00010$	$-0,01008 \pm$ $\pm 0,00020$	[77]	19)	
	80	$2,0026 \pm 0,0005$	$\pm 0,17182 \pm$ $\pm 0,00010$	$+0,02364 \pm$ $\pm 0,00010$	$-0,01013 \pm$ $\pm 0,00020$			
	4	$2,0026 \pm 0,0005$	$\pm 0,17192 \pm$ $\pm 0,00010$	$\pm 0,02294 \pm$ $\pm 0,00010$	$-0,01121 \pm$ $\pm 0,00020$			
$< 0,02\%$ Fe^{3+}	290	$2,003 \pm 0,0006$	$0,1682 \pm 0,0004$	$0,0232 \pm 0,0010$		[78]	$ a - F = 0,0329 \pm 0,0004 \text{ см}^{-1}$ 15)	
	77	$2,0032 \pm 0,0007$	$0,1710 \pm 0,0006$	$0,0237 \pm 0,0013$			$ a - F = 0,0333 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$	
$Fe : Al = 10^{-3}$	4,2	$2,0029 \pm 0,0007$	$0,1715 \pm 0,0006$	$0,0237 \pm 0,0005$			$ a - F = 0,0338 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$	
	290	$2,003 \pm 0,001$	$+0,1679 \pm 0,0001$	$0,0241 \pm 0,0004$	$+0,0329 \pm 0,0002$	[79, 80]	16)	
	77	$2,003 \pm 0,001$	$+0,1716 \pm 0,0001$	$0,0236 \pm 0,0004$	$+0,0337 \pm 0,0002$			
	4,2	$2,003 \pm 0,001$	$+0,1719 \pm 0,0001$	$0,0224 \pm 0,0004$	$+0,0339 \pm 0,0002$			
Fe^{3+} в CaO	77	$2,0059 \pm 0,0006$		$+0,00643 \pm$ $\pm 0,00003$		[81-83, 71]	17)	
	20	$2,0059 \pm 0,0006$		$+0,00451 \pm$ $\pm 0,00003$				
Fe^{3+} в SiO_2 (кварц)	295; 77		-0,0777		-0,02	[84]	$E = -0,021 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в TiO_2 (анатаз)	295	g_{\parallel}	$2,009 \pm 0,002$	$\mp 0,0309 \pm 0,0002$	$\pm 0,0099 \pm 0,0002$	$\mp 0,0308 \pm 0,0005$	[85]	
		g_{\perp}	$2,002 \pm 0,002$					
Fe^{3+} в TiO_2 (рутил), 0,04% Fe $2 \cdot 10^{19} Fe^{3+}$ в $1 \text{ см}^3 TiO_2$	78; 4,2; 1,4	$2,00 \pm 0,2$	$+0,675 \pm 0,002$	$+0,027 \pm 0,013$		[86, 87]	$E = 0,0713 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$	
		$2,000 \pm 0,001$	$0,677 \pm 0,001$	$0,0366 \pm 0,0002$	$-0,0167 \pm 0,0003$	[26, 88]	$E = 0,0737 \pm 0,0007 \text{ см}^{-1}$	
Fe^{3+} в ZnO	295	$2,0062 \pm 0,0002$	$0,0595 \pm 0,0002$	$0,0041 \pm 0,0003$		[89, 90]	$ a - F = 0,0037 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ 18)	

Формула	T, °K	g	D	a	F	Литература	Замечания
Образец обогащен изотопом Fe ⁵⁷	295	2,9060±0,0005	-0,0594±0,0001	0,0039±0,0005	0,0004±0,0005	[91]	A ⁵⁷ = 0,006902 ± 0,000002 см ⁻¹
Fe ³⁺ в SnO	295	2,00	0,126			[92]	E = 0,0196 см ⁻¹
Fe ³⁺ в ZnS	77	2,0194±0,0003		0,0128±0,0001		[93, 94]	Кубическая симметрия; 12) A ⁵⁷ = 0,00078 ± 0,00005 см ⁻¹
Fe ³⁺ в ZnS Образец обогащен до 50% изотопом Fe ⁵⁷	77	2,019±0,001		0,01274±0,0005		[95]	Кубическая симметрия; 13)
Fe ³⁺ в CdS	1,5	2,01 2,016±0,002	-0,0030 -0,0049±0,0002	+0,0060 0,0095±0,0002	-0,0005±0,0002	[96], [97, 98]	24)
Fe ³⁺ в GaS	300 77 300 77	I: 2,0509 2,0475 II: 2,0534 2,0485		0,0356 0,0339 0,0405 0,0386		[139]	Высокоомные образцы Низкоомные образцы
Fe ³⁺ в ZnSe и SnSe	77	2,0464±0,0002		0,00483±0,00005		[99]	A ⁵⁷ = 0,000675 ± 0,000005 см ⁻¹ (измерено при T = 1,9° K)
Fe ³⁺ в CdSe	4,2	g_x 0,91±0,02 g_y 9,24±0,06 g_z 1,68±0,03 2,043±0,002				[138]	D/E = -0,3±0,1
Fe ³⁺ в ZnTe	1,5	2,0967±0,0005	0,0602±0,0003	0,0103±0,0005	-0,0011±0,0005	[137]	
Fe ³⁺ в CdTe	20; 4; 1,3	2,0029		-0,2613±0,0020 0,009928± ±0,000005		[100] [101]	{ A } = 0,00042 ± 0,00002 см ⁻¹ A ⁵⁷ = 0,00187 см ⁻¹
Fe ³⁺ в GaP	290	2,025		0,039		[102]	25)
Fe (III) в GaAs	77 1,3	2,0453±0,0008 2,0462±0,0006		0,03422±0,00005 0,03397±0,00003		[103, 104]	A = 10 s; 14)
Fe (III) в InAs; Fe > 10 ⁻⁴	1,3	2,035±0,002		0,0421±0,0001		[105]	
Fe ³⁺ в Si (обогащенные и необогащенные Fe ⁵⁷)	10	2,0699		+0,00373		[106, 107]	A ⁵⁷ = 0,0007 см ⁻¹
Fe ³⁺ в аметисте	295 290; 77	2,0036 2,0032	0,311 -0,06821			[108] [109]	E = ±0,0573 см ⁻¹ E = 0,1042 см ⁻¹

Формула	T, °K	g			Литература	Замечания
$K_3[Fe(CN)_6]$ (кр. ст. 7)	20	g_a	g_b	g_c	[110, 112]	Направляющие косинусы осей: a b c Z 0 0 0 X $\pm 0,866$ 0,500 0 Y $\pm 0,500$ 0,866 0
		2,30 \pm 0,03	2,18 \pm 0,03	0,94 \pm 0,03		
Fe : Co = 10 ⁻⁴	20	2,36 \pm 0,02	2,10 \pm 0,02	0,91 ₅ \pm 0,01	[113]	
Fe (III) в монокристаллах миоглобина, полученного из животной мышцы	20	g_1 6	g_2 2,00 \pm 0,01	g_3 6,00 \pm 0,05	[114, 115]	$\Delta > 2 \text{ см}^{-1}$
Fe (III) в монокристаллах гемоглобина	20	$g_{ }$ 2,00 \pm 0,01	g_{\perp} 5,95 \pm 0,05		[116]	$\Delta > 2 \text{ см}^{-1}$
$ClFe(C_6H_4)_4(CN)_2$	290-20	g 3,8			[117]	
Fe (III) в азиде ферри- глобина и ферригемоглобина	290, 20	g_x 1,72	g_y 2,22	g_z 2,80	[116, 117, 35]	Ось Z перпендикулярна к плоскости гема
Fe (III) в поликристаллическом гемине, Fe (III) в кислом метаферригемоглобине; Fe (III) во фториде ферри- гемоглобина, Fe (III) во фто- риде ферримиоглобина		$g_{ }$ 6,0			[117] [117]	Линия асимметрична
		5,90 \pm 0,05				
Fe ³⁺ в мет-миоглобине		$g_{ }$ 2,802 \pm 0,001	g_{\perp} 1,985 \pm 0,002		[118]	2D = 8,76 \pm 1,2 см ⁻¹

Формула	T, °K	g	Δ	Литература	Замечания
Fe(NH ₄ SO ₄)·6H ₂ O (кр. ст. 2)	300	g_{\parallel} 8,989	g_{\perp} 0	[1]	$\xi = -80 \text{ см}^{-1}$
	160				
	90				
	20				
ZnSiF ₆ ·6H ₂ O; 2% FeSiF ₆ ·6H ₂ O	20-2	g_{\parallel} 2,38±0,02		[2]	D = +20,2 см ⁻¹ , линия асимметрична
		g_{\perp} 2,26			
Fe ²⁺ в ZnF ₂	90	8,97±0,05	0,224±0,010	[3]	1)
Fe : Zn = 1 : 3000	20	8,77±0,02	0,203±0,004	[3, 4]	2)
Fe ²⁺ в CaF ₂	4,2	2,19±0,05		[15]	3)
Fe ²⁺ в CdF ₂	4,2	I: 2,10±0,05		[14]	$b_{4}^{4} = 0,459 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$
		II: 2,06±0,05			$b_{4}^{4} = 0,38 \pm 0,006 \text{ см}^{-1}$
Fe ²⁺ в NH ₄ Cl	77	2,13±0,01		[5]	$b_{4}^{4} = 0,28 \pm 0,006 \text{ см}^{-1}$
Fe ²⁺ в CdCl ₂	20	7,4		[6]	$b_{4}^{4} = 0,36 \pm 0,05 \text{ см}^{-1}$
Fe ²⁺ в MgO	77; 4	g_1 3,428±0,002		[7-10]	Линия асимметрична
		g_2 6,86			
		g_1 3,30			
Fe ²⁺ в CaO	4,2; 2	g_2 3,298±0,02		[11]	4)
		g_3 6,58			
Fe ²⁺ в ZnS	74; 4,2	g_1 2,255		[7, 8]	
		g_2 2,245			

Парамагнитный резонанс наблюдается также при $T=20^\circ\text{K}$ в $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12]; $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)$ ($T=290$, 20°K , $g=3,8$; $2,0$) [13].

З а м е ч а н и я. 1) Поле направлено вдоль тригональной оси кристалла. В неразбавленном образце асимметричная линия исчезает, появляется новая симметричная линия с $g \sim 9,0$.

2) $M=2$, $M_m=1$; каждый Fe окружен искаженным октаэдром из шести F.

3) Константы ССТС от ядер F ($T=12^\circ\text{K}$): $A_z^I=0,00998 \pm 0,00052 \text{ см}^{-1}$, $A_z^{II}=0,00639 \pm 0,00043 \text{ см}^{-1}$.

4) 1 — широкая линия (переходы $\Delta M = \pm 1$); 2 — узкая резонансная линия, наложенная на широкую, обусловлена одновременным поглощением двух квантов между уровнями $S_z = \pm 1$; 3 — асимметричная линия (запрещенные переходы $\Delta M = \pm 2$). Ориентационную зависимость обнаруживает не только ширина перехода $\Delta M = 1$, но также интенсивность и фаза наложенной узкой линии.

Fe⁺ (3d⁷)

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
Fe ⁺ в NaF: Fe ⁺ :Na ≈ 10 ⁻⁴	20; 4	4,344 ± 0,002		[1, 7]	Константы ССТС от ядер F $A_S=0,00238 \pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$ $A_O=0,0010 \pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$
Fe ⁺ в MgO: Fe : Mg ≈ 10 ⁻³	20	4,15 ± 0,01		[2-4]	
Fe ⁺ в CaO	20; 4,2	4,1579 ± 0,006	0,00339 ± 0,00002	[5]	
Fe ⁺ в ZnS	4,2	2,2515 ± 0,0005	-0,00565 ± 0,00005	[6]	Анизотропная линия; 1)

1) Ионы Fe⁺ образовались после облучения ультрафиолетовым светом.

§ 6. Соединения кобальта

Co²⁺ (3d⁷) (замечания см. на стр. 509)

Формула	T, °K	g	g _⊥	Δ	A	Литература	Замечания
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O ст. 2)	кр. 290 77,2 20 14,5	6,33	3,12	1000 1200 1220 1230		[1]	M=2; константа тонкой структуры $\xi = -180 \text{ см}^{-1}$

Формула	T, °K	g			Δ	A			Литература	Замечания
Co : Zn = 1 : 500 - 10 ⁻⁶	20	g_z 6,45 ± 0,13	g_{min} 3,06 ± 0,06	g_2 3,06 ± 0,06		A_z 0,0245 ± ±0,0005	A_{min} 0,0020 ± ±0,0001	A_2 0,0020 ± ±0,0001	[2]	φ = +130°, α = 34°
(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6D ₂ O (кр. ст. 2) Co ⁶⁰ : Co ⁵⁹ : Zn = 1 : 50 : 10 ⁴	20	g 6,41				A^{59} 0,0251	A^{60} 0,0144		[3]	$\frac{\mu(Co^{60})}{\mu(Co^{59})} =$ = 0,8191 ± 0,0016
K ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	300 200 100 20	$g_{ }$ 6,8	g_{\perp} 3,01		250 270 300 740				[1]	ξ = 180 см ⁻¹
Co : Zn = 1 : 500 - 10 ⁻⁴	20	g_z 6,56 ± 0,13	g_{min} 2,50 ± 0,05	g_2 3,35 ± 0,07		A_z 0,0286 ± ±0,0006	A_{min} 0,0065 ± ±0,0003	A_2 0,0080 ± ±0,0004	[2]	φ = +163°, α = 35°
Rb ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2) Co : Zn	20	6,65	2,7	3,3		0,0293 ± ±0,0003	0,0049 ± ±0,0005		[4]	φ = +157, α = 37°

Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
ZnSO ₄ ·7H ₂ O (кр. ст. 6) Co : Zn = 10 ⁻²	20	g_x 2,30 ± 0,05	g_y 3,30 ± 0,07	g_z 6,90 ± ±0,014	A_x 0,0028 ± ±0,0001	A_y	A_z 0,0254 ± ±0,0005	[2]	1)
Co ²⁺ в ZnWO ₄	4,2	2,392 ± 0,005	3,345 ± ±0,005	6,78 ± 0,01	0,00240 ± ±0,00005	0,00716 ± ±0,00005	0,02989 ± ±0,00005	[5]	
La ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 3) Co : Mg = 1 : 200	4	$g_{ }$ 1 : 4,050 ± ±0,002	g_{\perp} 4,430 ± ±0,002		$A_{ }$ 0,00807 ± ±0,00030	A_{\perp} 0,01033 ± ±0,00030		[6, 7]	Два различных магнитных комплекса
		II: 7,23 ± ±0,01	2,310 ± ±0,002		0,02788 ± ±0,00060	< 0,0001			

Co Mg	4,2	4,13±0,04	4,46±0,04	$A_{\parallel} (Co^{59})$ 0,0082± ±0,0003	$A_{\perp} (Co^{59})$ 0,0097± ±0,0003	[8]	$A (Co^{60}) = 0,0050 \pm$ $\pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $B (Co^{60}) = 0,0059 \pm$ $\pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$	
$Bi_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (кр. ст. 3) Co Mg=10 ⁻²	20	g_{\parallel} I 4,108± ±0,003 II 7,29± ±0,01	g_{\perp} 4,385± ±0,003 2,338± ±0,004	A_{\parallel} 0,0085± ±0,0001 0,0283± ±0,003	A_{\perp} 0,0103± ±0,001 ∠ 0,0001	[9]	Два различных магнит- ных комплекса	
$(Ce + Bi)_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (кр. ст. 3) Co . Mg=1 : 200 Ce—0%, Bi—100%	4	I 4,145± ±0,002	4,415± ±0,002	0,0095± ±0,003	0,0108± ±0,0063	[6]	То же	
Ce—10%		4,12±0,01	4,45±0,01	0,0082± ±0,0009	0,0114± ±0,0009			
Ce—20%		4,22±0,01	4,22±0,01	0,0090± ±0,0009	0,0090± ±0,0009			
Ce—50%		4,30±0,01	4,31±0,01	0,00897± ±0,0009	0,0107± ±0,0009			
Ce—80%		4,02±0,01	4,45±0,01					
Ce—100%		4,14±0,01						
Ce—0%; Bi—100%		II: 7,20± ±0,01	2,39±0,02	0,0302± ±0,0006	∠ 0,0001	[6]		
Ce—10%			2,37±0,01					
Ce—20%		7,41	2,36±0,01					
Ce—50%		10,55						
Ce—80%		7,33	2,36±0,01			[6]		
Ce—100%		7,3						
Co ²⁺ в CaCO ₃	4,2	3,406± ±0,002	4,817± ±0,002	0,0053± ±0,0001	0,0132± ±0,0063	[10]		
Co ²⁺ в CdCO ₃	4,2	3,07±0,03	4,96±0,02	0,0037± ±0,0004	0,0164	[62]	$v = 33,87 \text{ Гц}$	
		3,06±0,01	4,94±0,01	0,0039± ±0,0003	0,0154		$v = 21,31 \text{ Гц}$	
Co ²⁺ в Mg (CH ₂ COOH) ₂ ·4H ₂ O 0,025 ат. % Co ²⁺	4,2	g_x 6,018± ±0,018	g_y 4,046± ±0,012	g_z 2,518± ±0,008	A_x 0,9192± ±0,0004	A_y 0,0092± ±0,0005	A_z 0,0031± ±0,0003	[11] 13)
Co ²⁺ в BaTiO ₃	4		g 4,347	A 0,0109				[62]

Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
		g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z		
$\{(n-C_4H_9)_4N\}_2CoS_4C_4(CN)_4$ в $\{(n-C_4H_9)_4N\}_2NiS_4C_4(CN)_4$ (1-5 мол. %)	298	$2,798 \pm 0,003$	$2,025 \pm 0,003$	$1,977 \pm 0,003$	$0,0050 \pm 0,0001$	$0,0028 \pm 0,0001$	$0,0023 \pm 0,0001$	[12, 13]	
Co [(1-пиразолил) ₃ -метан] ₂ · (NO ₃) ₂ (порошок)	4,2	$g_{ }$	g_{\perp}		$A_{ }$	A_{\perp}		[14]	
		$8,534 \pm 0,005$	$0,807 \pm 0,005$		$0,0369 \pm 0,0001$	$< 0,0001$			
		$8,53 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,03$		$0,0371 \pm 0,0002$				
Co [гидро (1-пиразолил) ₃ · борат] ₂	4,2	$8,46 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$		$0,0362 \pm 0,0003$	$< 0,0001$		[14]	
Co [борат (1-пиразолил) ₂] ₄ (порошок)	4,2	$8,48 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,03$		$0,0365 \pm 0,0002$			[14]	
Co [(1-пиразолил) ₃ -метан] ₂ · SO ₄ (порошок)	4,2	$8,06 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,03$		$0,0338 \pm 0,0002$			[14]	
Co [(1-пиразолил) ₃ -метан] ₂] ₂ (порошок)	4,2	$8,47 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,03$		$0,0363 \pm 0,0003$			[14]	
Co [(1-пиразолил) ₃ -метан] ₂ Cl ₂ (порошок)	4,2	$8,53 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,03$		$0,0380 \pm 0,0002$			[14]	
Co ²⁺ в Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	4,2	$7,01 \pm 0,01$	$2,69 \pm 0,02$		$0,0308 \pm 0,0003$	$0,0015 \pm 0,0005$		[15]	
ZnSiF ₆ ·6H ₂ O; Co : Zn = = 1 : 500-10 ⁻⁵ (кр. ст. 4)	20	$5,82 \pm 0,12$	$3,44 \pm 0,07$		$0,0184 \pm 0,0004$	$0,0047 \pm 0,0002$		[2]	2)
		$6,6 \pm 0,1$	$2,62 \pm 0,05$		$0,023$	$0,0009$			3)
		$6,6 \pm 0,1$	$2,82 \pm 0,06$		$0,025$	$0,0013$			3)
		$3,58 \pm 0,05$	$4,09 \pm 0,05$		$0,01$	$0,01$			3)
(NH ₄) ₂ Co(BeF ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	296,7 185,8 86,8			Δ				[1]	$\xi = -180 \text{ см}^{-1}$
				850					
				700					
				680					
Co ²⁺ в KMgF ₃ ; 1% Co ²⁺	20	g		Δ	$A_{ }$	A_{\perp}		[16, 17]	ССТС от ядер F ¹⁹ : $A' = 0,00775 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $B' = 0,00261 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $\Delta' = 7500 \pm 200 \text{ см}^{-1}$
		$4,369 \pm 0,002$		8600 ± 200	$0,0104 \pm 0,0002$	$0,0875 \pm 0,0030$			

Co^{2+} в NaF ; $8 \cdot 10^{16}$ центров в $0,05 \text{ см}^3$ кристалла после облучения	20	g_x 4,3	g_y 3,3	g_z 5,7	A_x 0,0082	A_y 0,0250	A_z	[18-20]	4)
Co^{2+} в MgF_2 (0,1% Co^{2+})	4,2	$6,0327 \pm \pm 0,0007$	$2,2970 \pm \pm 0,0004$	$4,2391 \pm \pm 0,0005$	$0,02120 \pm \pm 0,00004$	$0,00411 \pm \pm 0,00008$	$0,00700 \pm \pm 0,00004$	[21]	11)
Co^{2+} в CaF_2 ; $\text{Co} : \text{Ca} \approx 10^{-8}$	20	g_{\parallel} $\approx 6,66$	g_{\perp} $3,40 \pm 0,05$		A_{\perp} $0,0170 \pm \pm 0,0004$			[22]	$A(F) \approx 0,0030 \text{ см}^{-1}$
$\text{Co} : \text{Ca} = 1 : 10$	20	g_{max} $2,010 \pm \pm 0,002$	g_{min} $2,0035 \pm \pm 0,0020$					[23]	Узкая, слегка анизотропная линия
$\text{Co} : \text{Ca} = 1 : 20$	4	g_{\parallel} $\sim 2,31 \pm 0,02$			A $\sim 0,00230$			[24]	$A(F) \approx 0,0006 \text{ см}^{-1}$
Co^{2+} в ZnF_2	20	g_x 2,6	g_y $6,05 \pm 0,01$	g_z $4,1 \pm 0,1$	A_x $-0,0043$	A_y $0,0217 \pm \pm 0,0002$	A_z $0,0067$	[25]	5); $M_{\text{т}} = 2$
Co^{2+} в CdF_2 ; $\text{Co} : \text{Cd} = 1 : 20$	20	g_{\parallel} $2,278 \pm \pm 0,005$			A $0,00230 \pm \pm 0,0006$			[24]	$A(F) \approx 0,0006 \text{ см}^{-1}$
Co^{2+} в NH_4Cl	4,2	g_{\parallel} $8,31 \pm 0,01$	g_{\perp} $1,920 \pm \pm 0,005$		A_{\parallel} $0,0541 \pm \pm 0,0003$	A_{\perp} $0,0 \pm 0,001$		[26]	6)
Co^{2+} в AgCl	77		g_{\parallel} $4,09 \pm 0,05$					[27]	
	2,1	g_{\parallel} I: $5,38 \pm \pm 0,03$ II: $3,48 \pm \pm 0,02$	g_{\perp} $3,87 \pm 0,02$ $4,70 \pm 0,05$		A_{\parallel} $0,0233 \pm \pm 0,003$ $0,0055 \pm \pm 0,0010$	A_{\perp} $0,0089 \pm \pm 0,0002$ $0,0170 \pm \pm 0,0020$			I: интенсивные линии II: слабые линии
Co^{2+} в CdCl_2	20	$3,06 \pm 0,02$	$4,98 \pm 0,02$		$0,0035$	$0,0170$		[28]	
	4,2	$3,04 \pm 0,02$	$4,95 \pm 0,02$		$0,0036 \pm \pm 0,0006$	$0,0167 \pm \pm 0,0009$		[29-30]	7)
	1,4	$3,03 \pm 0,02$	$4,95 \pm 0,02$		$0,0036 \pm \pm 0,0006$	$0,0167 \pm \pm 0,0009$			
CsCoCl_6	90	$2,32 \pm 0,04$	$2,27 \pm 0,04$					[31]	8) $E=0$
	20	$2,41 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,04$					[32, 33]	$M=4, D=-4,5 \text{ см}^{-1}$, $D=-4,31 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ $D=-5,4 \text{ см}^{-1}$
CsCoBr_3		2,6	2,4						
Co^{2+} в CdBr_2	10	$2,71 \pm 0,05$	$4,99 \pm 0,05$		$0,0032 \pm \pm 0,0008$	$0,0175 \pm \pm 0,0010$		[29, 17]	12)

Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
Co ²⁺ в MgO	20	4,278± ±0,001			0,00978± ±0,00002			[7, 34— 38]	
Co : Mg = 10 ⁻² — 2·10 ⁻³	20 4	~4,5 4,2785± ±0,0001			0,009779± ±0,00002			[7]	
Co ²⁺ в Al ₂ O ₃		g	g _⊥		A	A _⊥		[39, 40] Измерения на частоте 9 Гц; 9)	
		I: 2,929± ±0,001	4,947± ±0,003		0,00324± ±0,00001	0,00972± ±0,00005			
		II: 2,808± ±0,003	4,855± ±0,005		0,00208± ±0,00009	0,0151± ±0,00011			
	4,2 1,6	2,27 2,816± ±0,005	4,95 4,98±0,01		0,00334± ±0,00005	0,00974± ±0,00013	[41] [42]		
Co ²⁺ в CaO	20	4,372±0,002			0,01322±0,00002			[43]	
	4,2; 20	4,3747±0,002			0,01315±0,00001			[44]	
Co ²⁺ в TiO ₂ ; ~0,05%Co	4,2	g _x	g _y	g _z	A _x	A _y	A _z	[45—47, 63] 10)	
		2,090± ±0,001	3,725± ±0,002	5,860± ±0,001	0,00391± ±0,00004	0,00250± ±0,00005	0,01428± ±0,00005		
Co ²⁺ в ZnS		g 2,248			A 0,00018			[48]	
Co ²⁺ в CdS	290	2,269			0,00046 < 0,0012			[49]	D > 2 см ⁻¹
	1,4—1,5	g	g _⊥		A	A _⊥		[50]	2D = 1,34 ± 0,02 см ⁻¹
		1,5	2,269± ±0,005	2,286± ±0,008		0,00047± ±0,00002	0,00105± ±0,00006		[51]
Co ²⁺ в ZnSe	4,2	g 2,2742±0,0005			A 0,00077±0,00001			[52, 48]	14) Кубическая симметрия u = -0,0038 ± 0,0001 см ⁻¹ U = -0,00012 ± 0,00001 см ⁻¹
					CCTS от ⁷⁷ Se:				
					A 0,00164±0,00002				
						A _⊥ 0,00096±0,00002			
Co ²⁺ в ZnTe		2,2972			0,00175			[48]	
Co ²⁺ в CdTe		2,3093			0,00234			[48]	
Co : Cd = 1 : 20	4	2,30±0,01			0,00230			[24]	

α -Zn-фталоцианин Co : Zn = 1 : 10^3 , 1 : 10^4	300; 77; 27	g_{\parallel} 2,007 ± ±0,003	g_{\perp} 2,422 ± ±0,003	A_{\parallel} 0,0116 ± ±0,0003	A_{\perp} 0,0066 ± ±0,0003	[65]
β -Zn-фталоцианин; Co : Zn = = 1 : 10^3 ; 1 : 10^4	77; 27	g_z 1,91 ± 0,01	g_x 2,92 ± 0,02	A_z 0,016 ± ±0,001	A_x 0,027 ± ±0,001	[65]
			g_y 2,89 ± 0,02		A_y 0,026 ± 0,001	
β -Co-фталоцианин во фтало- цианине (1 : 10^3 , 1 : 10^4)	77; 27	g_{\parallel} 1,89 ± 0,01	g_{\perp} 2,94 ± 0,01	A_{\parallel} 0,016 ± ±0,001	A_{\perp} 0,028 ± ±0,001	[65]
β -Ni-фталоцианин, Co : Ni = = 1 : 10^3	77; 27	1,89 ± 0,01	2,94 ± 0,001	0,015 ± ±0,01	0,028 ± ±0,001	[65]

Ce⁺ (3d⁸)

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
Co ⁺ в NaF	90	2,31 ± 0,02		[1, 2]	
Co ⁺ в MgO	77	2,1728 ± 0,0005	0,00540 ± 0,00002	[3-6]	
Co ⁺ в CaO	20	2,2743 ± 0,0008	0,00316 ± 0,00003	[7]	1)
	12	2,2756 ± 0,0008	0,00316 ± 0,00003		
Co ⁺ в CdS	1,5-4,2	g_{\parallel} 2,16 ± 0,01		[8]	
		g_{\perp} 4,9 ± 0,5			

Замечание. 1) Ионы Co⁺ в CaO получены из ионов Co²⁺ после облучения кристаллов γ -лучами. Кроме 8 линий СТС спектра наблюдалось 7 более слабых линий. Положение и относительные интенсивности слабых линий указывают на то, что они относятся к «запрещенным» переходам $\Delta M = \pm 1$, $\Delta \tau = \pm 1$.

§ 7. Соединения никеля

 $Ni^{3+} (3d^7)$

Формула	T, °K	g		Литература	Замечания
Ni^{3+} в $KTaO_3$	77	g_{\parallel} I: $2,234 \pm 0,002$ II: $2,169 \pm 0,002$ III: $2,216 \pm 0,002$	g_{\perp} $2,111 \pm 0,002$ $2,086 \pm 0,002$ $4,423 \pm 0,002$	[9]	
Ni^{3+} в $SrTiO_3$	203	g_{\parallel} 80: $2,172 \pm 0,001$ 20: $2,136 \pm 0,001$ 4,2: $2,110 \pm 0,002$	g_{\perp} $2,180 \pm 0,002$ $2,184 \pm 0,001$ $2,202 \pm 0,001$ $2,213 \pm 0,002$	[1]	Кубическая структура
Ni^{3+} в MgO	300	g_{\parallel} 2,282 ± 0,002	g_{\perp} 2,213 ± 0,002	[7]	Тетрагональная структура
Ni^{3+} в TiO_2 ; 0,01% Ni	4,2	g_x 2,084	g_z 2,254	[2]	$g_c = 2,085$ $\alpha = \pm(9,1 \pm 0,3)^\circ$
Ni^{3+} в ZnO	4,2	$g_{\parallel}^{эфф}$ $2,1426 \pm 0,0005$	$g_{\perp}^{эфф}$ $4,3179 \pm 0,0010$	[3]	Анизотропная линия $D = +2 \text{ см}^{-1}$
Ni^{3+} в ZnS	4,2	$2,1480 \pm 0,0005$		[3]	$ u \leq 0,0010 \text{ см}$; изотропная линия
Ni^{3+} в $GaAs$	1,3	$2,106 \pm 0,008$		[4]	
$Ni(III) (HvZ)_2Br$ (порошок; $H_2Vz - \alpha$ -бензидиоксим)	295 77 290	g_{\parallel} $2,012 \pm 0,001$ $2,020 \pm 0,005$ $2,020 \pm 0,005$	g_{\perp} $2,025 \pm 0,001$	[10]	$\nu = 9320 \text{ Мгц}$ $\nu = 300 \text{ Мгц}$

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
$[(n - C_4H_9)_4N]_2NiS_4(CN)_4$		g_x $2,2160 \pm 0,001$	A_x $0,0015 \pm 0,0002$	[5, 6]	1)
в $[(n - C_4H_9)_4N]_2CuS_4(CN)_4$		g_y $2,042 \pm 0,001$	A_y $0,00029 \pm 0,0001$		
1-5 мол. %		g_z $1,998 \pm 0,001$	A_z $< 0,0002$		

Наблюден ЭПР Ni^{3+} в Al_2O_3 [8].Замечания. 1) В элементарной ячейке две магнитно-неэквивалентные молекулы. Значения констант СТС получены для обогащенного Ni^{61} образца в стекле $CHCl_3$ -диметилформамид при $100^\circ K$.

Формула	T, °K	g	D	E	Литература	Замечания
Ni(BrO ₃) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 5)	290	2,29±0,04	1,93±0,04	0	[1]	
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,25±0,05	-2,24±0,01	-0,387±0,01	[2, 3]	φ = -14°; θ = 3,5°; α = 45°; 1)
	90	2,25±0,05	-1,99	-0,486		
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,25±0,05	-3,30	-0,517	[2]	φ = -12,5°; θ = 11°; α = 45°
			-3,50±0,01	-0,55±0,01	[3]	
Tl ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,25±0,05	-2,65	-0,10	[2]	φ = -11°; θ = 11°; α = 45°
NiSO ₄ ·7H ₂ O (кр. ст. 6)	290	2,20	-3,56	-1,50	[4]	2)
Ni ²⁺ в MgSO ₃ ·6H ₂ O	290	g 2,257±0,002	0,614±0,001		[41]	
		g _⊥ 2,243±0,006				
(NH ₄) ₂ Ni(SeO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,25±0,05	-1,89	-0,79	[2]	φ = -28°; θ = 0; α = 50°
	90	2,25±0,05	-1,73	-0,82	[2]	
K ₂ Ni(SeO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,25 ± 0,05	-3	-1	[2]	φ = -13°; θ = 0, α = 45°
Ni ²⁺ в Sr ₂ WO ₆	290	2,242			[5]	
Zn ₃ Ce ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O	77		+0,036		[6]	
Ni : Zn	4,2		0,058			
Me ₃ La ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 3)	98	2,24	0,177±0,002	0	[7]	
Ni : Mg = 1 : 800						
Ni : Mg = 1 : 200	77	2,238±0,010	0,177±0,001		[8]	
	4,2	2,230±0,005	0,200±0,001			
Ni : Zn = 10 ⁻⁴	77	2,235±0,005	0,043±0,001			
Ni : Zn = 1 : 100	4,2	2,238±0,005	0,065±0,001			
	77		-2,25±0,10		[7]	Два парамагнитных комплекса
Me ₃ Be ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 3)	77	2,232±0,006	0,269±0,001		[8]	
Ni : Mg = 1 : 200	4,2	2,225±0,006	0,298±0,003			
Ni : Zn = 1 : 200	77	2,225±0,002	0,128±0,001			
	4,2	2,225±0,002	0,164±0,001			
Ni ²⁺ в SrTiO ₃	80	2,204±0,001			[9]	Двойной квантовый переход
	80	2,21±0,01				Нормальный квантовый переход
Ni ²⁺ в Na-триацетилацетон-р-диоксане	4,2	2,2	-1,87	-0,0832	[10]	
Ni ²⁺ в Na-триацетилацетон-бензоле	4,2	2,2	-2,19	0	[10]	

Формула	T, °C	g	D	E	Литература	Замечания
NiSiF ₆ ·6H ₂ O (кр. ст. 4)	290	2,34±0,02	-0,6	0	[11]	4)
	290	2,3	-0,50		[12, 13]	
	195	2,29	-0,32		0	
	90	2,26	-0,17		0	
	60		-0,14		0	
	20; 14	2,29	-0,12		0	
(Zn, Ni)SiF ₆ ·6H ₂ O	6,4-4,2	2,24±0,01	-0,113±0,005		[14]	
	77	2,25±0,01	-0,20±0,01		[15]	
	4	2,25±0,01	-0,129±0,01		[16, 17]	5)
	2,230±0,005	-0,1342		[15]		
(Zn, Ni)SiF ₆ ·6D ₂ O	77	2,23±0,01	-0,278±0,003		[15]	
	4	2,225±0,003	-0,218±0,001			
(Mg, Ni)SiF ₆ ·6H ₂ O	4,2	2,25±0,01	∠ 0,02	∠ 0,02	[15]	
(Cd, Ni)SiF ₆ ·6H ₂ O	77	2,25	± 0,17	∠ 0,05	[15]	
	4,2	2,25±0,01	∠ 0,015	∠ 0,015	[15]	
(Zn, Ni)TiF ₆ ·6H ₂ O	4,2	2,25±0,01	∠ 0,02	∠ 0,02	[15]	
(Zn, Ni)SnF ₆ ·6H ₂ O	4,2	2,25±0,01	∠ 0,02	∠ 0,02	[15]	
Ni ²⁺ в KMgF ₃	20; 77	2,2797±0,0004			[18]	A = 0,00659±0,00003 см ⁻¹ 6)
Ni ²⁺ в NaF	20	2,2933±0,0003			[18]	A = 0,00692±0,00003 см ⁻¹ 7)
Ni ²⁺ в CaF ₂	77	2,59±0,02			[40]	
Ni ²⁺ в CdF ₂	4,2	2,51±0,02			[39]	
Ni ²⁺ в ZnF ₂	290	2,33	4,18	2,67	[19]	
Ni ²⁺ в NH ₄ Cl		2,320	7±2		[20]	8)
Ni ²⁺ : NH ₄ ⁺ = 1 : 100						
(NH ₄) ₆ NiCl ₂	> 7,6	2,61			[21]	9)
Ni ²⁺ в AgCl	20	2,270±0,05			[22]	
Ni ²⁺ в CdCl ₂	20	2,28	1,4100		[23]	10)
Ni ²⁺ в AgBr; 0,05 мол. % Ni	20	I: 2,238±0,005	-2,92±0,05		[22, 24]	Изотропная линия Анизотропная линия
		II: 2,20±0,02	-2,92±0,55			
Ni ²⁺ в MgO	77	2,2145±0,0005			[21, 25, 26]	A(Ni ⁵⁹) = 0,00540±0,00002 см ⁻¹ A(Ni ⁶¹) = 0,00083±0,00004 см ⁻¹ μ(Ni ⁶¹) = 0,30±0,02 яд. маг.

Ni^{2+} в Al_2O_3 $6 \cdot 10^{17}$ атомов Ni на 1 см ³ Al_2O_3	290	g_{\parallel} 2,196	1,375		[27]
		g_{\perp} 2,167			
		g_{\parallel}			
Ni^{2+} в Al_2O_3	1,5-300	$2,1857 \pm 0,0013$			[28]
		g_{\perp} $2,1859 \pm 0,0013$			
Ni^{2+} в CaO	20; 4,2	$2,327 \pm 0,001$			[29]
		$g_x = g_y$			
Ni^{2+} в TiO_2	4,2	2,10	-8,3	0,137	[30]
0,01% Ni		g_z 2,20			

Ni⁺

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	Литература	Замечания
Ni^{+} в $SrTiO_3$	200	$2,630 \pm 0,001$	$2,352 \pm 0,001$		[1]	
Ni^{+} в LiF		$2,623 \pm 0,004$	$2,108 \pm 0,004$	$ A_x^I = 0,0076 \pm 0,0003$ $ A_y^I = 0,0038 \pm 0,0002$ $ A_z^I = 0,00393 \pm 0,00012$ $ A_{x,y}^I = 0,0012 \pm 0,0002$ $ A_z^{II} = 0,0006 \pm 0,0002$ $ A_x^I = 0,0080 \pm 0,0002$ $ A_y^I = 0,0040 \pm 0,0002$ $ A_z^I = 0,0037 \pm 0,0001; A_{x,y}^{II} = 0,0012$ $ A_z^{II} < 0,0006$	[2]	
		$2,576 \pm 0,004$	$2,112 \pm 0,004$			

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	Литература	Замечания
Ni^{+} в LiF		$2,582 \pm 0,004$	$2,113 \pm 0,004$	$ A_x^I = 0,0070 \pm 0,0005; A_z^I = 0,0038 \pm 0,0001$	[2]	
		$2,541 \pm 0,004$	$2,096 \pm 0,004$	$ A_x^I = 0,0085 \pm 0,0002$		
		$2,528 \pm 0,004$	$2,096 \pm 0,004$	$ A_y^I = 0,00405 \pm 0,0002; A_z^I = 0,00377 \pm 0,00012$		
				$ A_{x,y}^{II} \leq 0,0008; A_z^{II} \leq 0,0003$		
		$2,077 \pm 0,004$	$2,352 \pm 0,004$	$ A_{x,y}^I = 0,00258 \pm 0,00004$	[2]	
				$ A_z^I = 0,00197 \pm 0,00005$		
				$ A_{x,y}^{II} = 0,00515 \pm 0,00010$		
				$ A_z^{II} = 0,0199 \pm 0,0004$		
		$2,065 \pm 0,004$	$2,354 \pm 0,004$	$ A_{x,y}^I = 0,00240 \pm 0,00006$	[2]	
				$ A_z^I = 0,00180 \pm 0,00005$		
		$ A_{x,y}^{II} = 0,0055 \pm 0,0005$				
		$ A_z^{II} = 0,0197 \pm 0,0003$				
		g_{100}	g_{011}	$ A_{100}^{II} = 0,0125 \pm 0,0003$		
		$1,966 \pm 0,004$	$2,507 \pm 0,004$			
		g_{011}^{-}		$ A_{011}^{II} = 0,0075 \pm 0,0003$		
		$2,604 \pm 0,004$		$ A_{011}^{II} = 0,0063 \pm 0,0003$		
Ni^{+} в NaF	20	$2,766 \pm 0,002$	$2,114 \pm 0,002$		[3]	1)
$5 \cdot 10^{15}$ ионов Ni^{+} в $0,05 \text{ см}^3$ кристалла		$2,814 \pm 0,004$	$2,103 \pm 0,004$	$ A_x^I = 0,00615 \pm 0,00010$	[2]	
				$ A_y^I = 0,00283 \pm 0,00010$		
				$ A_z^I = 0,00244 \pm 0,00010$		
				$ A_{x,y}^{II} = 0,00110 \pm 0,00010$		

	2,671±0,004		$ A_z^{II} = 0,00094 \pm 0,00010$	[2]	
			$ A_z^I = 0,00310 \pm 0,00010$		
			$ A_z^{II} = 0,00102 \pm 0,00010$		
	2,731±0,004		$ A_z^I = 0,00190 \pm 0,00010$		
			$ A_z^{II} = 0,00064 \pm 0,00005$		
	2,084±0,004				
	2,776±0,004	2,116±0,004	$ A_x^I = 0,00670 \pm 0,00020$	[2]	
			$ A_y^I = 0,00296 \pm 0,00010$		
			$ A_z^I = 0,00248 \pm 0,00005$		
			$ A_{x,y}^{II} = 0,00116 \pm 0,00005$		
			$ A_z^{II} = 0,00076 \pm 0,00005$		
	2,067±0,004	2,464±0,004	$ A_x^I = 0,00240 \pm 0,00010$	[2]	
			$ A_y^I = 0,00240 \pm 0,00010$		
			$ A_z^I = 0,00150 \pm 0,00005$		
			$ A_{x,y}^{II} = 0,00480 \pm 0,00005$		
			$ A_z^{II} = 0,00076 \pm 0,00005$		
Ni ⁺ в NaF	2,322±0,004	2,332±0,004		[2]	
	g_{100}	g_{011}	$ A_{100} = 0,00530 \pm 0,00030$		
	1,938±0,004	2,858±0,004			
	g_{011}^-		$ A_{011} = 0,00105 \pm 0,00010$		
	3,238±0,004		$ A_{011}^- = 0,00080 \pm 0,00010$		
Ni ⁺ в MgO	2,2145±0,005		0,00083±0,00004	[4, 5]	Облучен УФ и рентгеновскими лучами
			+0,000818	[6]	Облучен рентгеновскими лучами

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	Литература	Замечания
Ni ⁺ в CaO	77	2,2814±0,0006			[7]	
Ni ⁺ в CdS	20	2,0672±0,0006	2,3828±0,0006		[7]	S = 1/2
	1,5;	2,13±0,01	5,1±0,5		[8]	
	4,2					

Замечание. 1) До облучения спектр не наблюдался до 20° K. После облучения появляется спектр, приписываемый Ni⁺. M_n = 3; спектры неэквивалентных ионов подобны и отвечают аксиальной симметрии; оси симметрии неэквивалентных ионов расположены по ребрам куба. Константы взаимодействия с ядрами F A_S^I = 0,0041±0,0002, A_G^I = 0,0016±0,0003, A_S^{II} = 0,0010±0,0001, A_G^{II} очень мала. Индекс I относится к 4F, расположенным в плоскости, перпендикулярной к оси симметрии, индекс II — к 2F на оси симметрии. При нагревании до 150° C эффекты облучения пропадают.

§ 8. Соединения меди

Cu³⁺ (3d⁸)

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	D	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Cu ³⁺ в Al ₂ O ₃		2,0784±0,0005	2,0772±0,00005	-0,18838± ±0,00004	63	-0,0064315	-0,006003	[1, 2, 3]	1)
					65	-0,0068893	-0,0064305		

Замечание. 1) Аномальность СТС (A⁶³/A⁶⁵) (g⁶³/g⁶⁵) - 1 = (0,0145±0,0008) %. Константы СТС Cu⁶³ и Cu⁶⁵ получены из экспериментов по электронно-ядерному двойному резонансу при 1,4° K. Квадрупольное расщепление для Cu⁶³ e²qQ = -0,168±0,004 Мгц и для Cu⁶⁵ = 0,142±0,004 Мгц.

Cu (II). Неорганические соединения меди (пояснения и замечания см. на стр. 510)

Формула	T, °K	g		A		Литература	Замечания
		g_{\parallel}	g_{\perp}	A	A _⊥		
Cd(Cu CN) ₆ (ClO ₄) ₂ Cu: CA < 10 ⁻²		2,274	2,066	0,01734	0,0022	[1]	1)

Zn(BrO₃)₂·6H₂O (кр. ст. 5)
Cu Zn = 1 : 100

90

2,217±0,01

0,0028±0,0005

[2]

2)

Формула	T, °K	g			A			p	φ	α	Литература	Замечания
CuSO ₄ ·5H ₂ O	290	g ₁ 2,46	g ₁ 2,06								[3-14]	3)
	77	g ₁ 2,267 2,264	g ₂ 2,236 2,233	g ₃ 2,086 2,083								
(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	2,32±0,03	2,09±0,03	2,25±0,03							[18, 15, 16]	
	90	g ₂ 2,45±0,02	g _{min} (K ₁ K ₂) 2,12±0,02	g ₂ 2,06±0,2					+77		[17]	
Zn : Cu = 50-2000	290	g ₂ 2,04±0,03	g _{max} 2,26±0,03	g ₁ 2,28±0,03							[15]	
	29	g ₂ 2,12±0,02	g _y 2,05±0,02	g ₂ 2,46±0,02	A _x 0,0025± ±0,0005	A _y 0,0035± ±0,0005	A _z 0,0130± ±0,0005	0,0011± ±0,0001	+167	32	[18]	
Cu(NH ₃) ₄ ·SO ₄ ·H ₂ O	290	g ₁ 2,054± ±0,003	g ₂ 2,104±0,005	g ₃ 2,181± ±0,005							[19-22]	Ортотригоническая симметрия, 4)
Cu ²⁺ в (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,1 мол. % Cu	300	g ₁ 2,22±0,02	g ₁ 2,05±0,02		A _x 0,00695	A _y 0,00794	A _z 0,00977				[18]	
		g ₂ 2,3357± ±0,0020	g _x 2,3089± ±0,0020	g _y 2,1807± ±0,0020							[165]	
K ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (кр. ст. 2)	290	g ₁ 2,31±0,03	g ₂ 2,07±0,03	g ₃ 2,25±0,03							[15]	
	90	g _x 2,14±0,02	g _y 2,04±0,02	g ₂ 2,36±0,02					+105	42	[17]	
	90	g ₂ 2,38±0,03	g _{min} (K ₁ K ₃) 2,07±0,02	g ₂ 2,045±0,02					+105	37	[17]	
	6,4+4,2	g ₁ 2,41	g ₂ 2,05	g ₃ 2,12							[23]	

Cu(en)SO ₄ ·3H ₂ O (порошок)	290	g_{\parallel}	g_{\perp}						[25]		
		2,222	2,049								
		Cu(en)·SO ₄ ·2H ₂ O	2,276	2,059						[26]	
Cu(en) ₂ ·SO ₄ ·2H ₂ O (порошок)		2,166	2,054						[25]		
Cu(en)·SO ₄	290	g_{aa}	g_{ac}	g_c						[25]	
		2,110±0,010	2,113±0,010	2,126±0,010							
		g_1	g_2	g_3	A_1	A_2	A_3				
Cu(pyr) ₄ ·SO ₄	77	2,025±0,002	2,061±0,002	2,204±0,002	0,0011	0,0013	0,0081			[27]	
Cu(dipyr) ₂ SO ₄	77	2,080±0,002								[27]	
Cu(pyr) ₄ ·S ₂ O ₈	77	2,036±0,002	2,056±0,002	2,169±0,002	0,0004	0,6014	0,0083			[27]	
(NH ₄) ₂ Cu(SeO ₄) ₂ · ·6H ₂ O	90	g_z	$g_{\min}(K_1K_3)$	g_y							[17]
		2,39±0,02	2,075±0,02	2,065±0,02							
		g_1	g_2	g_3							
K ₂ Cu(SeO ₄) ₂ ·6H ₂ O		2,052	2,123	2,396							[28]
		2,075	2,164	2,357							[28]

$$\phi = +72^\circ$$

Соединение	T, °K	g			A			Литература	Замечания
Cu ²⁺ в ZnWO ₄	4; 78	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	[29]	
		2,343± ±0,002	2,379± ±0,003	2,000± ±0,001	0	0,0018± ±0,0001	+0,00765± ±0,0002		
Cu ²⁺ в ZnWO ₄	77	2,3364± ±0,0005	2,3763± ±0,0005	2,0110± ±0,0005	0,00203± ±0,0001	0,00476± ±0,0001	0,0145± ±0,0001	[136]	Q _x =7±1 э Q _y =7,5±1 э Q _z =1,45±1 э
d вес. % Cu	77			2,0014± ±0,005			0,00072	[138]	v=10 Гц
	4,2			2,0019± ±0,005			0,00075 (Cu ⁶³) 0,00082 (Cu ⁶⁵)		v=10 Гц
	4,2			2,0023± ±0,005			0,00076 (Cu ⁶³) 0,00081 (Cu ⁶⁵)		v=40 Гц

Соединение	T, °K	g			A			Лите- ратура	Замечания
Cu^{2+} в MgWO_4	4; 78	2,334± ±0,002	2,385± ±0,003	2,013± ±0,001	0	0,0018± ±0,001	0,0076± ±0,0002	[29]	
Cu^{2+} в CdWO_4	4; 78	2,302± ±0,002	2,496± ±0,002	2,012± ±0,001	0,0015± ±0,0002	0	+0,0082± ±0,0002	[29, 30, 141]	
$\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. 3)	290	g_{\perp} 2,22						[31]	22)
	90; 20	g_z 2,41	$g_x = g_y$ 2,10						
$\text{Mg}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{D}_2\text{O}$ Cu: Mg=1:500 (кр. ст. 3)	90	g_{\parallel} 2,219± ±0,003	g_{\perp} 2,218± ±0,003		A_{\parallel} 0,00290± ±0,00005	A_{\perp} 0,00275± ±0,00005		[2, 31]	7)
	45	2,235±0,005							
	20	g_z 2,470± ±0,002	$g_x = g_y$ 2,097± ±0,002		A_x +0,00190± ±0,00005	A_y +0,00123± ±0,00005	A_z -0,00113± ±0,00005	[2]	$P=0,00111\pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $P'=0,00004\pm$ $\pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$
$\text{Mg}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Cu: Mg=1:100 (кр. ст. 3)	90	g_{\parallel} 2,219± ±0,003	g_{\perp} 2,217± ±0,003		A_{\parallel} 0,0027± ±0,0001	A_{\perp} 0,0026± ±0,0001		[2]	
	20	g_z 2,454± ±0,003	$g_x = g_y$ 2,096± ±0,003		A_z 0,0110± ±0,0002	$A_x = A_y$ 0,0017± ±0,0002			
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	290	g_a 2,07±0,02	g_b 2,14±0,02	g_c 2,02±0,02				[19, 20, 22]	Орторомбическая симметрия
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{NO}_3)_2$	290	g_{\parallel} 2,25± ±0,02	g_{\perp} 2,05± ±0,02		A_{\parallel} 0,0199± ±0,0007	A_{\perp} <0,0014		[32]	$M_m=1$, ромбическая симметрия, 8)
$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_m](\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	290	g_1 2,056± ±0,004	g_2 2,124± ±0,015	g_3 2,161± ±0,008				[21]	
$\text{Cu}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$	303	2,134±0,002						[33]	ССТС от азота
	77	g_{\parallel} 2,273± ±0,003	g_{\perp} 2,062± ±0,003		A_{\parallel} 0,0161± ±0,0002	A_{\perp} 0,0036± ±0,0004			$A_{\parallel}=0,0010\pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}=0,0012\pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$

$\text{Cu}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_2$	303		$2,144 \pm 0,002$						[33]	ССТС от азота: $A_{\parallel} = 0,0009 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp} = 0,0012 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
	77	g_{\parallel}	g_{\perp}					$0,0164 \pm 0,0004$		
		$2,268 \pm$ $\pm 0,003$	$2,046 \pm$ $\pm 0,003$							
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	290	$2,189 \pm$ $\pm 0,01$	$2,059 \pm$ $\pm 0,001$						[34]	
		g_1	g_2	g_3						$\psi = 104^\circ \pm 5^\circ$ $\alpha = 22^\circ$
		$2,169 \pm 0,01$	$2,059 \pm 0,01$	$2,077 \pm 0,01$						
Cu^{2+} в KH_2PO_4		g_{\parallel}	g_{\perp}		A_{\parallel}	A_{\perp}			[164]	
		2,388	2,060		0,01485	0,00191				
Cu^{2+} в $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	454	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z		[35]	9)
	409	$2,097 \pm$ $\pm 0,002$	$2,092 \pm$ $\pm 0,002$	$2,466 \pm$ $\pm 0,002$	$< 0,0015$	$< 0,0015$	$0,0094 \pm$ $\pm 0,002$			Два типа комплексов
		I: $2,089 \pm$ $\pm 0,004$	$2,084 \pm$ $\pm 0,004$	$2,456 \pm$ $\pm 0,002$	$< 0,0015$	$< 0,0015$	$0,0102 \pm$ $\pm 0,0003$		[36-39]	Температура дегидратации:
		II: $2,089 \pm$ $\pm 0,004$	$2,084 \pm$ $\pm 0,004$	$2,471 \pm$ $\pm 0,004$	$< 0,0017$	$< 0,0005$				100°C 200°C 300°C 400°C
$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot$ $\text{Na}_{48}[(\text{AlO}_2)_{38}(\text{SiO}_2)_{104}]$		g_{\parallel}	g_{\perp}		A_{\parallel}	A_{\perp}				
$\text{Cu} : \text{Na}$		2,3308	2,0869		-0,0133					
		2,3670	2,0743		-0,0151					
		2,3462	2,0714		-0,0160	-0,00163				
		2,3301	2,0662		-0,0166	-0,00165				
Cu^{2+} в MgAl_2O_4	300; 77	$2,34 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,01$						[144]	
Cu^{2+} в CaF_2	4,2		I: $2,147 \pm 0,005$						[151]	
		g_1	g_2							
		II: $2,100 \pm$ $\pm 0,005$	$2,803 \pm$ $\pm 0,005$							
$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22	g_z	g_{η}	g_{ζ}					[40]	
		2,7	2,08	2,42						
$\text{CuF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	290	g_{\parallel}	g_{\perp}						[41]	10)
		$2,410 \pm$ $\pm 0,010$	$2,090 \pm$ $\pm 0,010$							
$\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. 4)	290		2,20						[42]	
$\text{Cu} : \text{Zn}$	90	g_{\parallel}	g_{\perp}		A_{\parallel}	A_{\perp}			[2]	11)
		$2,221 \pm$ $\pm 0,005$	$2,230 \pm$ $\pm 0,005$		$0,0021 \pm$ $\pm 0,0005$	$0,0028 \pm$ $\pm 0,0005$				

Соединение	T, °K	g		A		Литература	Замечания	
Cu : Zn	20; 12	g_z 2,46±0,01	$g_x = g_y$ 2,10±0,01	A_z 0,0110± ±0,0003	$A_x = A_y$ < 0,0030	[2]		
Cu ²⁺ в KCl	290	2,180±0,009				[44]		
Cu ²⁺ в NaCl	290	g_{\parallel} 2,07	g_{\perp} 2,06	g_3 2,16		[44]	12)	
Cu ²⁺ в CsCl	77	g_{\parallel} 2,0122± ±0,0006	g_{\perp} 2,217± ±0,002	A_{\parallel} 0,01515± ±0,00003	A_{\perp} ~ 0	[45]		
	296	2,0132± ±0,0005	2,217± ±0,0002	0,01439± ±0,00005	~ 0	[45]		
Cu ²⁺ в AgCl	290	I: 2,00± ±0,02	2,28±0,02	0,00093± ±0,0003	0,0090± ±0,0006	Q 0,0019± ±0,0005	[46, 47]	13)
	77	II: 2,26± ±0,02	2,07±0,02	0,0100± ±0,0006	0,0043± ±0,0005			Q=0,0021± ±0,0005 см ⁻¹
		III: 2,30± ±0,02	2,07±0,02	0,0112± ±0,0001	0,0044± ±0,0005			Q=0,0021± ±0,0005 см ⁻¹
Cu ²⁺ в MgCl ₂ 0,2+1,5 мол. % Cu	290	$g_{\text{ш}}$ I: 2,178± ±0,002	$g_u = g_v$ 2,154± ±0,002	$A_{\text{ш}}$ ~ 0,0092	$A_u = A_v$ 0,0075	[48]	14)	
		$g_x = g_y = g_z$ II: 2,192±0,002		$A_x = A_y = A_z$ ~ 0,0109				
Cu ²⁺ в CdCl ₂	290	g_{\parallel} 2,205±0,010	g_{\perp} 2,19±0,01			[49]	15)	
	90; 20	2,34±0,01	2,07±0,01	A 0,0120± ±0,0010		[49]	M _m =3	
0,2+1,5 мол. % Cu	290; 90	$g_{\text{ш}}$ I: 2,162± ±0,001	$g_u = g_v$ 2,144± ±0,001	$A_{\text{ш}}$ ~ 0,0101	$A_u = A_v$ 0,0080	[48]		
		$g_x = g_y = g_z$ II: 2,168±0,002		$A_x = A_y = A_z$ 0,0118		[48]	14)	
Cu : Cd = 1 : 200	20	g_{\parallel} 2,339± ±0,002	g_{\perp} 2,070± ±0,002	A_{\parallel} 0,0113± ±0,0003	A_{\perp} 0,0± ±0,0004	[50]	16)	

Cu ²⁺ в NH ₄ Cl	293	2,010± ±0,003 2,000± ±0,001	2,210± ±0,005 2,220± ±0,001		0,01783± ±0,0005 0,0237± ±0,0005	0,00196± ±0,0005 0,0070± ±0,0005	[51-56]
	77	g_x 2,009± ±0,005	g_y 2,176± ±0,005	g_z 2,296± ±0,005	A_x 0,01182± ±0,0004	A_y 0,0± ±0,0004	A_z 0,00639± ±0,0004
Cu ²⁺ в ND ₄ Cl	4,2	g_{\parallel} 2,001± ±0,003	g_{\perp} 2,225± ±0,003		A_{\parallel} 0,02437± ±0,0005	A_{\perp} 0,00753± ±0,0005	[45, 57]
	77	I: 2,0003± ±0,0006 II: 2,0232± ±0,0004	2,2191± ±0,0006 2,2896± ±0,0006		0,02339± ±0,00003 0,00419± ±0,00003	0,00672± ±0,00003 0,00618± ±0,00004	[45, 57]
Cu ²⁺ в ND ₄ Cl	293	I: 2,0095± ±0,0006	2,208± ±0,002		0,01800± ±0,00003	0,0025± ±0,0001	[45, 57]
	77	I: 2,0002± ±0,0003 II: 2,0212± ±0,0003	2,2190± ±0,0003 2,2932± ±0,0003		0,02356± ±0,00002 0,00442± ±0,00002	0,00682± ±0,00002 0,00601± ±0,00002	$Q = 0,00054 \pm$ $\pm 0,00007 \text{ см}^{-1}$ $Q = 0,00071 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
CuCl ₂ ·2 диметилсульфоксид	93; 295	2,421±0,005	2,021±0,005				[58]
Cs ₂ CuCl ₄		g_a 2,314	g_b 2,143±0,005	g_c 2,021±0,005			[59]
		2,083±0,001	2,200±0,002	2,247±0,002			
Cu ²⁺ в NH ₄ Cl	294	g_{\parallel} I: 2,043± ±0,001 II: 2,024± ±0,001	g_{\perp} 2,254± ±0,001 2,224± ±0,002		A_{\parallel} 0,00114± ±0,0001 0,00733± ±0,0001	A_{\perp} 0,00758± ±0,00001 0,00522± ±0,0002	[133]
	77	I: 2,022± ±0,001 II: 2,010± ±0,002 III: 2,001± ±0,002	2,287± ±0,001 2,235± ±0,002		0,00438± ±0,0001 0,01193± ±0,0001 0,02429± ±0,0003	0,00653± ±0,0001 0,00438± ±0,0002	Центр I состоит из промежуточного иона Cu ²⁺ , окруженного 4Cl ⁻ , с одним ближайшим соседом NH ₄ ⁺ и одной ионной вакансии NH ₄ ⁺ .
	4,2	I: 2,018± ±0,002 II: 2,010± ±0,002 III: 2,009± ±0,002	2,297± ±0,002		±0,00459 ±0,0002 0,01204± ±0,0002 0,02330± ±0,0003	0,00729± ±0,0002	центр II отличается только наличием двух ионных вакансий NH ₄ ⁺
Cs ₂ CuCl ₄	290-4,2	g_1 2,083± ±0,004	g_2 2,105± ±0,006	g_3 2,384± ±0,006			[60]

Соединение	$T, ^\circ A$	g			A			Литература	Замечания
$[CuCl_4]^{2-}$ в Cs_2ZnCl_4	290-4,2	$2,083 \pm 0,004$	$2,101 \pm 0,003$	$2,446 \pm 0,002$	A_1 $\begin{bmatrix} \leq 0,0051 \pm \\ \pm 0,0005 \end{bmatrix}$	A_2 $0,0046 \pm 0,0005$	A_3 $0,0025 \pm 0,0005$	[60]	
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	290-15	g_a $2,187 \pm 0,005$	g_b $2,037 \pm 0,005$	g_c $2,252 \pm 0,005$				[61, 10, 16]	$M_m=1$, орторомбическая симметрия; 19)
$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	290	g_x 2,06	g_z 2,38					[62, 63, 4, 10]	$M_m=2$, тетрагональная симметрия; 20)
$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	290	g_{\parallel} 2,06	g_{\perp} 2,22					[62, 63]	20)
$Cu[C_2H_2(NH_2)_2]_2Cl_2 \cdot H_2O$	290	g_x $< 2,10_5$	g_y 2,06	g_z $> 2,30$				[21]	$x=1$ или 2 $M_m=2$, моноклинная симметрия; 21)
$Cu(en)Cl_2$	22	g_{\parallel} $2,239 \pm 0,010$	g_{\perp} $2,049 \pm 0,010$					[64]	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в $[PtCl_4]$		2,217	2,051		A_{\parallel} 0,00211 (Cu) 0,00105 (N)	A_{\perp} 0,0028 (Cu) 0,0013 (N)		[65]	$\alpha^2=0,89$
$(C_5H_5NO)_2CuCl_2$	290	g_x $2,06 \pm 0,01$	g_y $2,08 \pm 0,01$	g_z $2,32 \pm 0,01$	A_x	A_y	A_z	[147]	$D=0,21 \pm 0,01$ $см^{-1}$ $E=-0,02 \pm 0,01$ $см^{-1}$
Cu : Zn	77	2,056	2,080	2,323	$< 0,0010$	$< 0,0010$	0,0129	[146]	$A_{\parallel}(Cl)=0,0025$ $см^{-1}$
Cu : Ni	77	2,54	2,49	2,14	$< 0,0007$	$< 0,0007$	0,0035		$A_{\perp}(Cl)=0,0007$ $см^{-1}$
$C_5H_5NOCuCl_2 \cdot H_2O$	77	2,056	2,083	2,306	$< 0,0010$	$< 0,0010$	0,0139		
Cu : Zn									
Cu : Ni	77	2,61	2,50	2,15	$< 0,0007$	$< 0,0007$	0,0040		
$C_5H_5NOCuCl \cdot H_2O$	290	$2,06 \pm 0,01$	$2,08 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,01$				[147]	$D=0,15 \pm 0,01$ $см^{-1}$ $E=-0,035 \pm 0,008$ $см^{-1}$

15*

Cu^{2+} в NH_4Br	300	g_{\parallel} 2,029 ± 0,003	g_{\perp} 2,190 ± 0,005	A_{\parallel}^{63} 0,00161 ± 0,0002	A_{\perp} 0,0 ± 0,0005	A_{\parallel}^{65} 0,0174 ± 0,0002	[137]	$A(\text{Br}) = 0,00085 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
Cu^{2+} в MgO (порошок)	300	2,828 ± 0,002					[66]	
	77	2,190 ± 0,002		0,0019 ± 0,0001			[67-70]	Кубическая симметрия
Cu^{2+} в CaO	300	2,2193		0,001886			[71]	
	77	2,2201 ± 0,0006		0,00216 ± 0,00003			[72]	
	52	2,2204 ± 0,0006		0,00228 ± 0,00003				
	20	2,2212 ± 0,001		0,00258 ± 0,00006				
	4,2	2,2223 ± 0,001		0,00291 ± 0,00008				
	1,7	2,2232 ± 0,0015		0,00320 ± 0,00008				
Cu^{2+} в TiO_2		g_{\parallel} 2,334	g_{\perp} 2,099	A_{\parallel} -0,0088	A_{\perp} -0,0023		[73]	
Cu^{2+} в BeO	1,3	1,709 ± 0,002	2,379 ± 0,001	0,0050 ± 0,0001	0,0108 ± 0,0001		[150]	$ Q = 0,0011 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Cu^{2+} в ZnO ; 0,05% CuO	1,2	0,74 ± 0,02	1,531 ± 0,002	0,0195 ± 0,0010	0,0231 ± 0,0004		[74]	
Cu^{2+} в CdS ; 0,5% CuS	1,5	2,240 ± 0,005	1,75 ± 0,05	A^{63} 0,0099 ± 0,0005	A^{65} 0,0105 ± 0,0005		[11]	
Cu^{2+} в $\text{ZnHg}(\text{SCN})$		2,43 ± 0,02	2,07 ± 0,02	A 0,0088 ± 0,0002			[166]	$A_{\parallel}(\text{N}) = 11 \pm 1 \text{ э}$ $A_{\perp}(\text{N}) = 12 \pm 1 \text{ э}$

Соединения Cu (II) с органическими лигандами

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g		Литература	Замечания
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	290	g_{\parallel} 2,35	g_{\perp} 2,06	[75, 76]	$M_m = 2$, моноклинная симметрия; 23)
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	290	g_{max} 2,24	g_{min} 2,10	[75]	$M_m = 4$; 23)

Формула	T, °K	g			Литера-тура	Замечания
Cu : Zn	77 + 4,2	g_{\parallel} I: 2,416 ± 0,005 II: 2,42 ± 0,05	g_{\perp} 2,077 ± 0,0077 2,066 ± 0,0007		[77]	32)
Cu(CCl ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	290	I: 2,44	II: 2,1	III: 2,05	[78]	30)
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	290; 90	g_x 2,053 ± 0,005	g_y 2,093 ± 0,005	g_z 2,344 ± 0,01	[79, 80]	D = 0,345 ± 0,005 см ⁻¹ E = 0,005 ± 0,005 см ⁻¹
Cu(C ₆ H ₅ COO) ₂ ·3H ₂ O	290	g_a 2,18 ± 0,01	g_b 2,06 ± 0,01	g_c 2,26 ± 0,02	[81]	Структура линейной цепочки
CuCH ₂ (COO) ₂ ·3H ₂ O	290	g_1 2,257 ± 0,010	g_2 2,113 ± 0,010	g_3 2,118 ± 0,010	[82]	
Ni[(μ ₉₀ -C ₃ H ₇) ₂ ·NCS ₂] ₂		g_{\parallel} 2,087 ± 0,007	g_{\perp} 2,023 ± 0,007		[83]	A = -0,0154 ± 0,0010 см ⁻¹ B = -0,0035 ± 0,0005 см ⁻¹ Q ~ 0,0003
Cu : Ni						
Zn[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂]	77; 290	2,1085 ± 0,0005	2,023(6) ± 0,002		[84]	A ⁶³ = 0,01424 ± 0,0001 см ⁻¹ A ⁶⁵ = 0,01520 ± 0,0001 см ⁻¹ B = 0,00224 ± 0,0001 см ⁻¹
Cu : Zn = 1 : 500						
Cu(C ₃ H ₆ O ₃ N) ₂ (порошок)		g_1 2,215	g_2 2,113	g_3 2,055	[26]	
Cu(CH ₃ CHNH ₂ CO) ₂ ·H ₂ O (порошок)		2,192	2,130	2,058	[26]	
Cu(NH ₂ CH ₂ CH ₂ CO) ₂ ·H ₂ O (порошок)		2,271	2,096	2,054	[26]	
Cu(C ₅ H ₁₀ O ₂ NS) ₂ (порошок)		2,207	2,115	2,053	[26]	
Cu(C ₅ H ₁₀ O ₂ N) ₂ (порошок)		2,217	2,106	2,058	[26]	
Cu[(CH ₃ CO) ₂ CH] ₂	290; 90	g_{\parallel} 2,254 ± 0,001	g_{\perp} 2,075 ± 0,0008		[85, 86]	
Cu : Pd	77	g_{\parallel} 2,2661	g_1 2,0551	g_2 2,0519	[87]	A = -0,0160 Q' = 0,0007 A _⊥ = -0,0195 (см ⁻¹)

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4)_4(\text{CN})_8$	290; 20	g_{\parallel} 2,165±0,004	g_{\perp} 2,045±0,003		[88, 89]	$A_{\parallel} = 0,0208 \pm 0,0010 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp} = 0,0031 \pm 0,0010 \text{ см}^{-1}$ $M=2$, моноклинная симметрия 24)
Диметилглюксам Cu (II)		g_x 2,065	g_y 2,033	g_z 2,136	[90]	
Фталоцианин меди		g_{max}^{ac} 2,166±0,003	g_{min}^{ac} 2,050±0,003		[91]	25)
Фталоцианин меди во фталоцианине (1:1000)	290	g_{\parallel} 2,179	g_{\perp} 2,050		[92, 93]	$A_{\parallel}(\text{Cu}) = 0,0202$ $A_{\perp}(\text{Cu}) = 0,0019 \text{ (см}^{-1}\text{)}$ $A_{\parallel}(\text{N}) = 15,1 \text{ э}$ $A_{\perp}(\text{N}) = 17,5 \text{ э}$ $Q(\text{N}) = 0,0006 \text{ см}^{-1}$ $A_{\parallel}(\text{Cu}^{63}) = 0,0180$ $A_{\perp}(\text{Cu}^{63}) = 0,00536$ $A_{\parallel}(\text{Cu}^{65}) = 0,0192$ $A_{\perp}(\text{Cu}^{65}) = 0,00570$ $A_{\parallel}(\text{N}) = 0,00170$ $A_{\perp}(\text{N}) = 0,00124$ $Q(\text{N}) = 0,0005 \text{ (см}^{-1}\text{)}$
CuPc в H_2Pc	290	2,170	2,042		[43]	
Cu (II) во фталоцианине магния		2,01			[94]	
Комплекс Cu (II) с (α, α'-бромо) дияндрометаном	290; 1,4	g_x 2,084±0,002	g_y 2,069±0,002	g_z 2,283±0,005	[95]	26)
Комплекс Cu (II) с аденозинитрофосфатом		g_{\parallel} ~2,128	g_{\perp} ~2,064		[96]	
α-триптоколинимид Cu (II) (поликристалл)	290	2,11	2,042		[97]	
Cu-α-пиколин	77	g_1 2,064±0,002	g_2 2,064±0,002	g_3 2,219±0,002	[27]	

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g			Литература	Замечания
Cu- α -тиопиколинанимид		g_x 2,030 \pm 0,002	g_y 2,044 \pm 0,002	g_z 2,130 \pm 0,001	[98]	$A_x(\text{Cu})=0,00184\pm 0,0002$ $A_y(\text{Cu})=0,00167\pm 0,0002$ $A_z(\text{Cu}^{61})=0,0159\pm 0,0001$ $A_z(\text{Cu}^{63})=0,0148\pm 0,0001$ $A_x'(N^{14})=0,00184\pm 0,00005$ $A_y'(N^{14})=0,00167\pm 0,00005$ $A_z'(N^{14})=0,00152\pm 0,00003 \text{ (см}^{-1}\text{)}$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2$	4,2	g_x 2,014 \pm 0,002	g_y 2,032 \pm 0,002	g_z 2,079 \pm 0,003	[168]	
Cu : Ni	295; 1,7	g_{\parallel} 2,070 \pm 0,002	g_{\perp} 2,017 \pm 0,002		[168]	$A_{\parallel}=\pm 0,0162\pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}=\pm 0,0042\pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $P_z=\pm 0,00053\pm 0,00007 \text{ см}^{-1}$ $P_x=P_y=\mp 0,0003\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Cu(Se ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Cu : Zn=1 : 300	< 90	g_x 2,0228	g_y 2,0076	g_z 2,0581	[169]	$A_x=0,00295 \text{ см}^{-1}$ $A_y=0,0127 \text{ см}^{-1}$ $A_z=0,00385 \text{ см}^{-1}$
Бис (метилацетилглиоксимато) Cu (II)		g_{\parallel} 2,110	g_{\perp} 2,037		[170]	
Бис (диметилглиоксимато) Cu (II)		g_{\parallel} 2,153	g_{\perp} 2,037			
Ba ₂ Cu(HCOO) ₆ ·4H ₂ O	290	2,09 < g < 2,35			[171]	$\Delta H=100-265 \text{ s}$ $A_{\parallel}(\text{Cu}^{63})=0,0131\pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$
Cu : Zn	90	g_{\parallel} 2,39 \pm 0,002	g_{\perp} 2,08 \pm 0,005			$A_{\parallel}(\text{Cu}^{65})=0,0140\pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$

Ba ₂ Zn(DCO ₂) ₆ ·4D ₂ O Cu : Zn=1 : 1000	77	g_{\parallel} 2,391±0,003	g_{\perp} 2,079±0,003	[171]	$A_{\perp} = 0,0012 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $Q = 0,0009 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $A_{\parallel}(\text{Cu}^{63}) = \pm 0,0130 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}(\text{Cu}^{63}) = \pm 0,0020 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $Q(\text{Cu}^{63}) = \pm 0,00093 \pm 0,00006 \text{ см}^{-1}$ $A_{\parallel}(\text{Cu}^{65}) = \pm 0,0139 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}(\text{Cu}^{65}) = \pm 0,0020 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $A_{\parallel}(\text{C}^{13}) = 0,00068 \pm 0,00001$				
Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
Диэтилдитиофосфат Cu (II) Cu : Ni=1 : 300	•	g_{\parallel} 2,082±0,001	g_{\perp} 2,025±0,002	A_z^{63} 0,0142± ±0,0001	A_z^{65} 0,0152± ±0,0001	A_{\perp} 0,00307± ±0,0002	[98]	$A_{\parallel}(\text{P}^{31}) = 0,00088 \pm$ $\pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$	
Гексаметилендитиокарбамат Cu (II)	290; 77	g_x 2,031±0,002	g_y 2,043±0,002	g_z 2,100±0,001	A_x 0,0027± ±0,0002	A_y 0,00606± ±0,0002	A_z^{63} 0,01275± ±0,0001	[98]	$A_z^{65} = 0,01363 \pm$ $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Cu : Zn=1 : 250 n-пропилсалицилальдегидн- мид Cu (II)	77	2,064±0,004	2,038±0,004	2,225±0,006	< 0,0018	< 0,0023	0,0147± ±0,0006	[99]	
Ацетат Cu (Cu : Zn)	77	2,052±0,007	2,082±0,007	2,344±0,005	0,0150± ±0,0003	0,0037± ±0,0003	0,0005	[100]	СТС — от Cu ⁶³
Триглицинсульфат меди (TГC) Cu : TГC=1 : 300	77	2,252±0,005	2,048±0,005	2,063±0,005	A_{\parallel} -0,0202± ±0,0001	A_{\perp} -0,0029± ±0,0001		[101]	
Cu — TФП в N ₂ — TФП (TФП-тетрафенилпорфирин) (поликристалл)	300; 77	g_{\parallel} 2,193±0,003	g_{\perp} 2,071± ±0,0003	A_{\parallel} -0,0202± ±0,0001	A_{\perp} -0,0029± ±0,0001		[102]	CСТC от азота: $A_{\parallel}(\text{N}) = 0,00145 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}(\text{N}) = 0,00161 \text{ см}^{-1}$	

Формула	T, °K	g			A			Литература	Замечания
Cu ²⁺ в сегнетовой соли		g_x 2,041	g_y 2,094	g_z 2,329	A_x 0,00394	A_y 0,00324	A_z 0,0123	[154]	
Cu ²⁺ в SrC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O Cu: Sr ~ 1%		g_x 2,115±0,002	g_y 2,052±0,002	g_z 2,393±0,002	A_x ≤ 0,0004	A_y ≤ 0,0004	A_z 0,0119± ±0,0002	[139]	
Cu(O ₂ CCH ₂ Cl) ₂ ·2,5H ₂ O	290; 77	2,07±0,01	2,07±0,01	2,38±0,01	< 0,0010	< 0,0010	0,0084± ±0,0004	[152]	$E < 0,004 \text{ см}^{-1}$ $J = -230 \text{ см}^{-1}$
Cu: Zn (25% Zn)		2,07±0,01	2,07±0,01	2,386±0,08	< 0,0015	< 0,0015	0,0158± ±0,0006	[152]	
Cu (II) в триглицинфторбериллате		g_{\parallel} 2,24	g_{\perp} 2,06		A_{\parallel} 0,0132	A_{\perp} 0,0032		[153]	$A_{\parallel}(N^{14}) = 0,00068 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}(N^{14}) = 0,00105 \text{ см}^{-1}$
Бис(дипивалонилметанидо)медь (II) Cu: Ni	290	g_x 2,051	g_y 2,051	g_z 2,244				[154]	
Cu-глицинат в Cd-глицинате		g_{\parallel} 2,2674± ±0,002	g_{\perp} 2,055±0,003		A 0,0141± ±0,0015			[148]	$A_{\parallel}(N) = 0,00100 \pm$ $\pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}(N) = 0,00072 \text{ см}^{-1}$

Соединения Cu (II) с карбоновыми кислотами

Формула	T, °K	g_x	g_y	g_z	D	E	Литература	Замечания
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	90; 77	2,08±0,03	2,08±0,03	2,42±0,03	0,345±0,005	0,007±0,003	[103]	M=4; 27), моноклиная симметрия
Cu(CH ₃ CH ₂ COO) ₂ ·H ₂ O	290	I: 2,36 ₂ ±0,015 II: 2,36 ₀ ±0,015 III: 2,36 ₂ ±0,015 2,09	2,111±0,015 2,10 ₀ ±0,015 2,10 ₂ ±0,015 2,10	2,09 ₆ ±0,015 2,08 ₂ ±0,015 2,10 ₀ ±0,015 2,35	0,344±0,007 0,341±0,007 0,345±0,007 0,38	0,004 0,004 0,002 ~ 0	[105] [106]	Три различных магнитных комплекса (28; 29)

		$g = 2,4$					
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	290	g_{\parallel}	g_{\perp}	0,34		[78]	$M=2; 31)$
$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	290	2,38	2,13	0,35		[78]	$M=2$
		g_{\parallel}	g_{\perp}				
$(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		2,08	2,40	0,369	0,01	[107, 104]	
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{NC}_9\text{H}_7$		2,103	2,41	0,353	0,003	[104, 156]	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{NC}_9\text{H}_7$		2,103	2,40	0,371	0,002	[104, 156]	
$(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{NC}_9\text{H}_7$		2,11	2,42	0,386	0,002	[104, 156]	
$(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{NC}_9\text{H}_7$		2,106	2,44	0,401	0,003	[104, 156]	
$(\text{FCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{NC}_9\text{H}_7$		2,11	2,45	0,409	0,002	[104, 156]	
$(\text{C}_n\text{H}_{2+n}\text{COO})_4\text{Cu}_2$ ($n=1, 2, \dots, 6, 10$)		2,10		0,34	0,01	[157]	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2$		2,095	2,40	0,345	0,01	[156]	
$(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2$		2,088	2,39	0,348	0,01	[156]	
$(\text{FCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2$				<0,15	0	[156]	
$(\text{HCOO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7$				0,454	>0,001	[158]	
$(\text{HCOO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\beta$ -нафтохинолин				0,444	>0,003	[158]	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cu}_2$ -анилин		2,056	2,42	0,129		[159]	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cu}_2$ - ρ -толуидин	77	2,045	2,43	0,131		[159]	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cu}_2$ - μ -толуидин	77	2,052	2,37	0,136		[159]	
$(\text{OOCCH}_2-\text{CH}_2\text{COO})\text{Cu}$	77			0,335	0,002	[160]	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Cu}$ (ортофталат меди)	77			0,30		[160]	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cu}$	77			0,339	0,014	[161]	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	77			0,341	0,006	[161]	$A=69,9 \text{ \AA}$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	77			0,364	0,001	[161]	$A=63,3 \text{ \AA}$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{NC}_9\text{H}_7$	77			0,359	0,002	[161]	$A=63,1 \text{ \AA}$
$(\rho\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu}$	77			0,340	0,012	[161]	
$(\rho\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	77			0,345	0,002	[161]	
$(m\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu}$	77			0,347	0,005	[161]	
$(m\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	77			0,350	0,002	[161]	$A=65,3 \text{ \AA}$
$(o\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu}$	77			0,356	0,011	[161]	
$(m\text{-I}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{трет} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	77			0,357	0,002	[161]	$A=66,7 \text{ \AA}$

§ 9. Соединения элементов переходной группы палладия

γ^{2+} ($4d^1$). ЭПР γ^{2+} наблюдается в CaF_2 , $T=4,2^\circ\text{K}$, $g=1,994\pm 0,005$ [1] \sim

Nb^{4+} ($4d^1$)

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g			A		Литература	Замечания
Nb^{4+} в ZrSiO_4	77	g_{\parallel} $1,862\pm 0,001$	g_{\perp} $1,908\pm 0,001$		$0,0266\pm 0,0003$	$0,0123\pm 0,0003$	[1, 2]	1); тетрагональная симметрия
Nb^{4+} в TiO_2	4,2	g_1 1,948	g_2 1,981	g_3 1,973	$A_2=0,0021$ $A_3\leq 0,00018$	$A_2=0,0008$	[3]	2)

З а м е ч а н и я. 1) Nb^{4+} замещает Zr^{4+} . Ближайшим окружением иона Zr^{4+} являются восемь ионов O^{2-} , расположенных в вершинах двух различных бисфеноидов (тетраэдров, искаженных вдоль одной из своих осей второго порядка), зеркально-поворотные оси S_4 которых совпадают с осью c кристалла. Все комплексы в решетке являются магнитно-эквивалентными.

2) g_1 — в направлении оси c , g_2 — в направлении 110 ; g_3 — в направлении $1\bar{1}0$.

Mo (V) ($4d^1$)

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g			A		Литература	Замечания
Mo (V) в CaWO_4	4,2	g_{\parallel} 1,987	g_{\perp} 1,887		A_{\parallel} $0,000839$ $0,004118$	A_{\perp} $0,000864$ $0,004252$	[1]	Изотоп 97 Изотоп 95
Mo (V) в K_2SnCl_6	290; 78	$1,9739\pm 0,0006$	$1,9386\pm 0,0006$		$0,00705\pm 0,000023$	$0,00316\pm 0,00004$	[7]	$A^{97}/A^{95}=1,02$
$[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ в $(\text{NH}_4)_2[\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O}]$; 1% комплексного иона на месте аннона	25	1,9632	1,9400		0,00747	0,00326	[2]	Октаэдрическая симметрия
Mo (V) в виде загрязнения в $\text{K}_3[\text{InCl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mo} : \text{In} = 10^{-2}$	290; 20	I: $1,951\pm 0,005$	$1,939\pm 0,006$		$0,0079\pm 0,0002$	$0,00385\pm 0,0002$	[3]	1)
		II: $1,959\pm 0,004$	$1,939\pm 0,006$		$0,0077\pm 0,0002$	$0,00385\pm 0,0002$		

$K_3[Mo(CN)_8]$ (в порошке)	290; 20	g $2,005 \pm 0,005$						[4]
Mo (V) в TiO_2 0,05 мол. % Mo	77	g_1 $1,7883 \pm 0,0010$	g_2 $1,8417 \pm 0,0010$	g_3 $1,9125 \pm 0,0010$	A_1 $0,003050 \pm 0,000020$	A_2 $0,002474 \pm 0,000025$	A_3 $0,006585 \pm 0,000015$	[5]
0,05 мол. % MoO_2	77	g_x $1,8155 \pm 0,0005$	g_y $1,7923 \pm 0,0005$	g_z $1,9167 \pm 0,0005$	A_x^{95} $0,002435 \pm 0,000015$	A_y^{95} $0,003048 \pm 0,000015$	A_z^{95} $0,006508 \pm 0,000015$	[6]
					A_x^{97} $0,002500 \pm 0,000015$	A_y^{97} $0,00313 \pm 0,000015$	A_z^{97} $0,006638 \pm 0,000015$	

З а м е ч а н и е. 1) В единичной ячейке два магнитно неэквивалентных комплекса; наблюдается ССТС, обусловленная ядрами Cl.

Mo (III) ($4d^3$)

Формула	$T, ^\circ K$	g	D	D/E	A_z	Литература	Замечания
$K_3[InCl_6] \cdot 2H_2O$ Mo : In = 1 : 200	90; 20	I: $1,93 \pm 0,06$ II: $1,93 \pm 0,06$	≥ 1 ≥ 1	0,08 0,15	$0,0039 \pm 0,0005$ $0,0039 \pm 0,0005$	[1]	В единичной ячейке несколько магнитно неэквивалентных комплексов, измерены только два

Наблюден ЭИП в порошках: K_2MoCl , ($T=290^\circ K$, $g=1,76$) [2]; $K_3MoCl_5 \cdot H_2O$ ($T=290-20^\circ K$, $g=1,96$) [3]; $KMoF_4$ ($T=14^\circ K$; $g=1,95$) [3].

 $[Mo(CN)_5NO]^{3-}$

Формула	$T, ^\circ K$	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	Литература	Замечания
$[Mo(CN)_5NO]^{3-}$ в $K_3Co(CN)_6$	290; 77	1,9736	2,0168	0,00544	0,00254	[1]	1)
$[Mo(CN)_5NO]^{3-}$ в KBr	290; 77	1,969	2,021	0,00545	0,00024	[1]	

З а м е ч а н и е. 1) ССТС от лигандов: ^{14}NO $A'_x = A'_y = 0,000343$, $A'_z = 0,000127$; $C^{14}N$ $A'_x = -0,00003$, $A'_y = +0,00022$, $A'_z = -0,00003$, ^{13}CN $A'_{cp} = 0,0011$ (см $^{-1}$).

Te (IV) (4d³)

Формула	T, °K	g	A		Литература	Замечания
Te (IV) в K ₂ PtF ₆ ; ⁹⁹ Tc : Pt	77; 1,7	3,884	A = 0,0333	A _⊥ = 0,0176	[2]	
Te (IV) в K ₂ PtCl ₆			A _{max}	A _{min}		
Tc : Pt = 10 ⁻⁴	4,2	1,9896 ± 0,0005	0,01378 ± 0,00004	0,01334 ± 0,00004	[1]	

Ru (III) (4d⁵)

Формула	T, °K	g _x	g _y	g _z	A _x	A _y	A _z	Литература	Замечания
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	20	I: 2,06 ± 0,01	2,02 ± 0,01	1,72 ± 0,01	0,0048 ± 0,0002	0,0048 ± 0,0002	0,0049 ± 0,0002	[1-3]	I)
Ru : Co = 1 : 200		II: 1,80 ± 0,01	1,90 ± 0,01	2,06 ± 0,01	0,0048 ± 0,0002	0,0048 ± 0,0002	0,0050 ± 0,0002		A ¹⁰¹ /A ⁹⁹ = 1,09 ± 0,03
		III: 1,15 ± 0,01	1,84 ± 0,01	2,66 ± 0,01	0,0045 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0002	0,0054 ± 0,0002		
K ₃ [InCl ₆]·2H ₂ O; Ru : In = 10 ⁻²	20	1,0 ± 0,01	1,22 ± 0,02	3,24 ± 0,02				[4]	
[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃ ·3HgCl	20	2,21	2,05	1,5 ± 1				[1]	
		g	g _⊥		A	A _⊥			
Ru ³⁺ в YGaG		3,113 ± 0,003	1,148 ± 0,002		0,00633 ± 0,00008	0,0038 ± 0,0005		[7]	
Ru ³⁺ в YAlG		2,88 ± 0,02	1,300 ± 0,004		0,00564 ± 0,00007	0,0041 ± 0,0005		[7]	
		g	g _⊥						
Ru ³⁺ в Al ₂ O ₃		< 0,06	2,430					[5, 6]	

Парамагнитный резонанс наблюден также в неразбавленных кристаллах [Ru(NH₃)₆]Cl₃, [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ при T = 20° K [1].
 Замечание. 1) В единичной ячейке три пары магнитно неэквивалентных комплексов типа I, II, III. Плоскость ac является плоскостью зеркальной симметрии для ионов каждой пары.

Ru¹⁺. ЭПР наблюден в порошке MgO при T = 77° K (g = 2,1697) после облучения рентгеновскими лучами [1].

Rh (II) (4d⁷)

Формула	T, °K	g _x	g _y	g _z	A _x	A _y	A _z	Литература	Замечания
Rh (II) в ZnWO ₄	78; 4,2	2,111±0,001	2,130±0,001	2,375±0,001	0,0007± ±0,0001	0,0008± ±0,0001	0,0013± ±0,0001	[1, 2]	1)
{(n - C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ ·[Rh(MNT) ₂] (MNT-малеонитрилдитионат)		g ₁ 1,950	g ₂ 2,015	g ₃ 2,35				[3]	
[RhS ₄ C ₄ (CN) ₄] ²⁻ в [(n - C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ ·[NiS ₄ C ₄ (CN) ₄]		2,447±0,001	2,019±0,001	1,936±0,001	< 0,0004	0,00075± ±0,0001	< 0,0004	[4]	2)
(C ₅ H ₅) ₂ Rh	77	g 2,033	g _⊥ 2,003					[5]	

З а м е ч а н и я. 1) Ось Y направлена вдоль кристаллической оси b; X и Z находятся в плоскости (010); ось Z повернута на 26° от + a к - c.
2) Вычислено: A = +0,00133 см⁻¹, B = -0,00074 см⁻¹.
¹⁰³Rh⁰. ЭПР⁺наблюдён в порошке MgO (T = 77° K, g = 2,1708, A = 0,00123 см⁻¹) после облучения образца рентгеновскими лучами [1].

Pd (III) (4d⁷)

Формула	T, °K	g	Δ	Литература	Замечания
Pd ³⁺ в CaO (порошок)		2,150	1850±100	[1]	A·10 ¹² сек = 5±1
Pd ³⁺ в MgO (порошок)		2,115	1300±100	[1]	A·10 ¹² сек = 12,5±2,5
Pd ³⁺ в Al ₂ O ₃		2,163±0,001		[2]	
Pd(HBz) ₂ Br *) (порошок)	295	g 2,008±0,003		[3]	ν = 9320 Мгц
		g _⊥ 2,019±0,001			
	77	g 2,010±0,001			ν = 300 Мгц
		2,016±0,001			ν = 9320 и 300 Мгц

*) H₂Bz-бензилдиоксим

Pd²⁺ (4d⁸). ЭПР наблюдается в порошке CaO (T = 77° K, g = 2,202) [1].

Pd¹⁺ (4d⁹). ЭПР наблюдается при 77° K в порошках MgO (g = 2,1698) и CaO (g = 2,1528), после облучения рентгеновскими лучами [1].

Pd¹⁻ в Si. Парамагнитный резонанс наблюдается при 290° K (g₁ = 1,919 g₂ = 2,059, g₃ = 1,972) [1].

Ag³⁺ ЭПР наблюдается в KCl (g_{||} = 2,193, g_⊥ = 2,035, A = 0,0038 см⁻¹, B = 0,0030 см⁻¹, константы ССТС от ядер хлора: A' = 0,0005 см⁻¹,
B' = 0,0030 см⁻¹) [1].

Формула	T, °K	g			Литература	Замечания
Порошки:		g_1	g_2	g_3		
Ag (pyr) ₄ S ₂ O ₈	290	2,049±0,001	2,098±0,001	2,148±0,001	[1]	1)
Ag (o-phn) ₂ S ₂ O ₈		2,046±0,001	2,046±0,001	2,168±0,001	[1]	
Ag (dipyr) ₂ S ₂ O ₈		2,032±0,001	2,032±0,001	2,164±0,001	[1]	
Ag (dipyr) ₅ (S ₂ O ₈) ₂		2,040±0,001	2,056±0,001	2,176±0,001	[1]	
Ag (dipyr) ₃ (NO ₃) ₂ (монокристалл)		2,037±0,001	2,047±0,001	2,168±0,001	[1]	
Ag (dipyr) ₃ (ClO ₄) ₂		2,045±0,001	2,045±0,001	2,169±0,001	[1]	
Ag (dipyr) ₃ (ClO ₃) ₂		2,034±0,001	2,065±0,001	2,172±0,001	[1]	
Ag-α-пиколинат		2,044±0,003	2,072±0,003	2,244±0,005	[1]	A ₁ =0,0028 A ₂ =0,00284 A ₃ =0,0201 (см ⁻¹)
Ag(C ₅ H ₅ N) ₄ S ₂ O ₈	297; 20	g_{\parallel} 2,18	g_{\perp} 2,04		[2]	
Ag : Pd=1 : 20	4,2	g=2,06				

Формула	T, °K	g		A		Литература	Замечания
Ag (phn) ₂ S ₂ O ₈	20; 290	g_{\parallel} 2,18	g_{\perp} 2,04	A_{\parallel}	A_{\perp}	[3]	ССТС от ядер Cl:
Ag ²⁺ в LiCl	4,2	2,178± ±0,001	2,039± ±0,001	0,0038± ±0,0002	0,0030± ±0,0002	[7]	A' _∥ ≈ 0,0005, A' _⊥ = 0,0030±0,0002, A'' _⊥ = 0,0004±0,0002 (см ⁻¹)
Ag ²⁺ в NaCl	77	2,198± ±0,001	2,041± ±0,001	0,0039± ±0,0002	0,0031± ±0,0002	[7]	A' _∥ ≈ 0,0005, A' _⊥ = 0,0030±0,0002, A'' _⊥ = 0,0005±0,0002 (см ⁻¹)
	4,2	2,196± ±0,001	2,041± ±0,001	0,0039± ±0,0002	0,0030± ±0,0002	[7]	A' _∥ ≈ 0,0005, A' _⊥ = 0,0030±0,0002, A'' _⊥ = 0,0005±0,0002 (см ⁻¹)
Ag ²⁺ в KCl	77	2,193± ±0,001	2,035± ±0,001	0,00409± ±0,00005	0,00303± ±0,00005	[8, 7, 5]	A' _∥ = 0,0004±0,0001, A' _⊥ = 0,00325±0,00005, A'' _⊥ = 0,0005±0,0001 (см ⁻¹)

Ag^{2+} в RbCl	77	$2,191 \pm \pm 0,001$	$2,036 \pm \pm 0,001$	$0,0039 \pm \pm 0,0002$	$0,0032 \pm \pm 0,0002$	[7]	$A'_{\parallel} \sim 0,0005, A'_{\perp} = 0,0030 \pm 0,0002,$ $A''_{\perp} = 0,0005 \pm 0,0003$ (см ⁻¹)
Ag^{2+} в $AgCl$ с примесью Ag_2S и Ag_2Se		2,163	2,040	0,0035	0,0028	[9]	$A'_{\perp} = 0,0028$ см ⁻¹
Ag^{2+} в CaO (порошок)	290	$g = 2,075$		0,00248		[4]	
Ag^{2+} в CdS	1,5	$g_{\parallel} = 1,226 \pm \pm 0,003$	$g_{\perp} = 1,509 \pm \pm 0,003$			[10]	
$Ag(C_5H_5N)_4S_2O_8$ (порошок)	77	2,15				[11]	$\nu = 450$ Мгц
Никотинат Ag (II) (порошок)	295; 77 295; 77	$2,17 \pm 0,01$	$2,08 \pm 0,01$	$2,072 \pm 0,005$		[12]	$\nu = 9320$ Мгц $\Delta H = 264$ э

З а м е ч а н и е. 1) Для $Ag(pyrid)_4S_2O_8$ в $Cd(pyrid)_4S_2O_8$ (1:100) при 77° К в [6] измерены константы СТС: от Ag^{107} : $A_{\parallel} = 0,0034,$ $A_{\perp} = 0,0022,$ и от N^{14} : $A_{\parallel} = 0,0017, A_{\perp} = 0,0022$ (см⁻¹).

§ 10. Соединения элементов переходной группы платины

$Ta^{4+} (5d^1)$

Соединение	T, °К	g_c	$g(110)$	$g(1\bar{1}0)$	A_c	$A(110)$	$A(1\bar{1}0)$	Литература	Замечания
$^{181}Ta^{4+}$ в TiO_2 ; 0,05 ат. % Ta	4,2	1,945	1,979	1,979	~2,7	< 2,5	< 2,5	[1]	

$W^{5+} (5d^1)$

Соединение	T, °К	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	Литература	Замечания
$^{182}W^{5+}$ в TiO_2	63	1,4731	1,4463	1,5945	0,00405	0,00639	0,0092	[1]	1)
	20	$g_c = 1,4431$	$g_{110}^- = 1,5944$	$g_{110} = 1,4725$	$A_c = 0,00637$	$A_{110}^- = 0,00925$	$A_{110} = 0,00408$	[2]	2)

З а м е ч а н и я. 1) СТС от ядер Ti : $a_x = 0,0003, a_y = 0,0004, a_z = 0,00025$ (см⁻¹). 2) СТС от ядер Ti : $a_x = 0,00035, a_y = a_z = 0,00026$ (см⁻¹).

$\text{Re}^{4+} (5d^3)$

Формула	T, °K	g	A	u	U	Литература	Замечания
Re^{4+} в K_2PtCl_6 Re : Pt = 1 : 200	90; 20	1,8				[1]	Наблюдено 6 линий (возможно, СТС от Re^{185} , Re^{187})
0,1—0,5% Re	4,2	1,812±0,001	0,0391±0,0001	-0,0081±0,0010	-0,0032±0,0001	[3]	Измерения на частоте $\nu=9422 \text{ Мгц}$ $\nu=23 676 \text{ Мгц}$ $\nu=34 466 \text{ Мгц}$
	4,2	1,815±0,001	0,0389±0,0001	-0,0130±0,0010	-0,038±0,001	[2, 3]	
	4,2	1,814±0,001	0,0394±0,0001	-0,0128±0,0010	-0,038±0,001	[3]	

 $\text{Ir (IV)} (5d^5)$

Формула	T, °K	g	СТС от Ir	ССТС Cl или Br	Литература	Замечания
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Ir : Pt = 1 : 200	20	g_x 2,20±0,02	$A_x = 0,00255 \pm 0,00010$	$A'_1 = 0,00116 \pm 0,00004$	[1]	Все комплексы эквивалентны; оси X, Y, Z параллельны осям октаэдра Cl_6 Значения A' — для Cl^{35}
		g_y 2,07±0,02	$A_y = 0,00255 \pm 0,00010$	$A'_2 = 0,00107 \pm 0,00004$		
Ir (IV) в K_2PtCl_6 Ir : Pt = 1 : 200	20	g_z 1,05±0,02	$A_z = 0,0024 \pm 0,0001$	$A'_3 < 0,0005$	[2]	Все комплексы эквивалентны
		$g_x = g_y = g_z$ 1,78±0,02				
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ Ir : Pt = 1 : 200	20	$g_x = g_y = g_z$ 1,775±0,001	$A_x = A_y = A_z$ 0,00265±0,00010	$A'_1 = A'_2 = A'_3$ 0,00088±0,00004	[1, 4, 5]	Все комплексы эквивалентны; оси X, Y, Z параллельны ребрам кубической единичной ячейки и осям октаэдра Cl_6 Значения A' — для Cl^{35}
	20	1,786±0,004	0,00253	0,00084		
$\text{Na}_2[\text{PtBr}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. 8) Ir : Pt = 1 : 200	20	g_x 2,25±0,02	$A_x = A_y$	$A'_1 = A'_2$	[1]	Все комплексы эквивалентны; оси X, Y, Z параллельны осям октаэдра Br_6 ; значения A' даны для Br^{79} , Br^{81} .
		g_y 2,21±0,02	0,00255±0,0001	0,0057±0,0002		
		g_z 0,75±0,10				

$K_2[PtBr_6]$ (кр. ст. 8)	20	g_{\parallel} 1,60±0,01			[1]	$M_m=3$; оси неэквивалентных комплексов параллельны ребрам кубической единичной ячейки
Ir : Pt=1 : 200		g_{\perp} 1,87±0,04				

Парамагнитный резонанс наблюдается также в $(NH_4)_2PtCl_6$ при $T=20-2^\circ K$ и разбавлении Ir : Pt=1 : 10, 1 : 100 [3].
ЭПР Ir (II) наблюдается в поликристаллах $(C_5H_5)_2Ir$ при $77^\circ K$, $g_{\parallel}=2,033$, $g_{\perp}=2,001$, $A_{\parallel} < 0,0001 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=0,00051 \text{ см}^{-1}$ [1].

Pt³⁺ (5d⁷)

Формула	T, °K	g			A		Литература	Замечания
⁴⁹⁵ Pt ³⁺ в BaTiO ₃	78 4	g_{\parallel} 1,935±0,005 1,950±0,005	g_{\perp} 2,51±0,02 2,459±0,003		A_{\parallel} < 0,0028 0,±0,0005	A_{\perp} 0,0135±0,001 0,0135±0,0005	[1, 2] [3]	Образцы с примесью 0,2 мол. % ниобия
Pt ³⁺ в YAl-гранате	< 120	g_i 1,962	g_j 2,361	g_k 2,424	$A_l=99 \text{ э}$ $A_n=30 \text{ э}$	$A_m=88 \text{ э}$	[6]	
*Pt ³⁺ в Al ₂ O ₃		2,011±0,001					[4, 5]	
Pt ⁻¹ в Si	290	g_1 1,919	g_2 2,059	g_3 1,972			[1]	

§ 11. Соединения La, Ce, Pr

La²⁺ (5d¹)

Формула	T, °K	g		A		Литература	Замечания
⁴³⁹ La ²⁺ в CaF ₂ (облуч.)	20 4	1,937±0,002		0,0052±0,0001		[1]	
		g_{\parallel} 2,00±0,01	g_{\perp} 1,904±0,002	A_{\parallel} 0,0037±0,0009	A_{\perp} 0,00626±0,0001		

Формула	T, °K	g				Литература	Замечания
Mg ₃ La ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 9) Ce : La = 1 : 20 ¹⁴¹ Ce : La = 10 ⁻⁵	4,2	g_{\parallel}^a 0,25±0,05	g_{\perp}^a 1,84±0,02			[1]	
	4,2		1,84			[2]	$A_{\parallel}^{141} = 0,002 \text{ см}^{-1}$ $A_{\perp}^{141} = 0,0126 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
La(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (кр. ст. 9) Ce : La	4,2	0,955±0,005	2,185±0,01	g_{\parallel}^b 3,72±0,01	g_{\perp}^b 0,20±0,005	[3, 14]	Дублет b на (3±1) см ⁻¹ выше дублета a
	2,5	1,0±0,2	2,25±0,2	3,80±0,04	≤ 0,4	[3]	Дублет b — нижний
Ce ³⁺ в SrMoO ₄	4,2	2,854±0,005	1,458±0,003			[4]	
Ce ³⁺ в BaMoO ₄	4,2	2,637±0,004	1,541±0,003			[5]	
Ce ³⁺ в PbMoO ₄	4,2	2,684±0,005	1,514±0,15			[6]	
Ce ³⁺ в CaWO ₄	4,2	2,915	1,423			[7-9]	
Ce ³⁺ в SrWO ₄ ; 0,2-0,5% Ce	4,2	2,871±0,004	1,452±0,003			[10]	
Ce ³⁺ в SrTiO ₃	4,2	3,005±0,005	1,118±0,003			[11]	
Ce ³⁺ в Y ₃ Al ₅ O ₁₅	4,2	g_x 1,872	g_y 0,91	g_z 2,738		[12]	
	4,2	g_x 2,00±0,02	g_y 1,63±0,02	g_z 0,85±0,05		[25]	
Ce ³⁺ в CaF ₂		g_{\parallel} 2,38±0,03	g_{\perp} < 0,1			[13]	Тригональная симметрия
		3,673±0,002	≤ 0,3			[15]	
Ce : Ca ≈ 10 ⁻⁴	20	3,030±0,003	1,396±0,002			[16]	$M_m = 3$, кристаллические оси неэквивалентных ионов направлены вдоль ребер куба
Ce : Ca = 1 : 100	20	3,04±0,01	1,386±0,003			[17-18]	$M_m = 3$
	20	3,038±0,003	1,396±0,002			[19]	
	4	g_{\parallel} I: 2,00 II: 3,1±0,1 III: 1,297± ±0,001				[17-18]	Спектр состоит из трех сильных линий и ряда более слабых: сильная линия (I) с ΔH = 100 э; слабая линия (II) с ΔH = 75 э. Добавочные анизотропные линии (III) с ΔH = 200-256 э

Ce ³⁺ в CaF ₂ +NaF Ce: Na ⁺	1,5	g_x	g_y	g_z	[15] [27]	Орторомбическая симметрия
		0,844±0,001	0,22±0,005	3,286±0,001		
Ce ³⁺ в SrF ₂ ~0,5% Ce	4,2	g_{\parallel}	g_{\perp}		[20]	Тетрагональная симметрия
		2,854±0,003	4,472±0,002			
Ce ³⁺ в BaF ₂ ~0,5% Ce	4,2				[20]	
		2,601±0,003	1,555±0,002			
Ce ³⁺ в LaF ₃	20	g_x	g_y	g_z	[21]	
Ce ³⁺ в YCl ₃	4,2	g_a	g_1	g_2	[22]	$\alpha=0 (\pm 10^\circ)$ 1)
		1,595±0,005	1,60±0,01	0,66±0,02		
Ce ³⁺ в YCl ₃ ·6H ₂ O	4,2	g_1	g_2	g_3	[26]	
		2,67±0,001	2,305±0,010	0,782±0,005		
Ce ³⁺ в LaCl ₃ ·7H ₂ O Ce: La=2:100	4	g_{\parallel}	g_{\perp}		[23]	
		4,0366±0,0015	0,17±0,08			
Ce(C ₁₁ H ₁₂ ON ₂) ₆ ·I ₃	90				[21]	$M_m=1$, $\theta=3^\circ\pm 1^\circ$, аксиальная симметрия, $M_m=6$, орторомбическая симметрия
		2,62±0,1	0,553±0,002			
Ce: La=1:100	20	g_{\parallel}	g_x	g_y	[21]	Аксиальная симметрия, $M_m=1$
		2,649±0,002	0,51±0,01	0,55±0,01		
Ce: Nd=1:100	60	g_{\parallel}	g_{\perp}		[21]	Аксиальная симметрия, $M_m=1$
		2,664±0,005				
Ce: Nd=1:100	20				[21]	Аксиальная симметрия, $M_m=1$
		2,686±0,001	0,5281±0,0003			
Ce: Nd=1:100	14				[21]	Аксиальная симметрия, $M_m=1$; $\theta=5^\circ\pm 1^\circ$
		2,687±0,001				
Ce: Nd=1:100	4				[21]	Орторомбическая симметрия, $M_m=3$
		2,692±0,004				
Ce: Nd=1:100	20				[21]	Орторомбическая симметрия, $M_m=6$, $\theta=5^\circ\pm 1^\circ$
		2,619±0,003				
Ce ³⁺ в TiO ₂	1,4	$g_c=3,86_g$	$g_{110}=2,06_g$	$g_{110}^- = 4,39_4$	[24]	

Замечание. 1) g_a и g_b ($=g_3$) находятся в плоскости ab , g_1 и g_2 — в плоскости, перпендикулярной оси b ; α — угол между осью a (g_a) и g_1 .

$Pr^{3+} (4f^2)$

Формула	$T, ^\circ K$	g_{\parallel}	g_{\perp}	Δ	A	Литература	Замечания
$Mg_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (кр. ст. 3) Pr : La = 10^{-2}	4,2	$1,55 \pm 0,02$			$0,077 \pm 0,002$	[1]	
$La(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (кр. ст. 9) Pr : La = 1 : 200	20	$1,69 \pm 0,01$	$< 0,03$	$\sim 0,19$	$0,083 \pm 0,001$	[2, 3]	
Pr : La = 1 : 200	13-20	g_z $1,52_5 \pm 0,02$		$0,11 \pm 0,04$	A_z $0,0755$	[3, 4, 5]	$V_2^0 = 50 \text{ см}^{-1}$, $V_4^0 = -100 \text{ см}^{-1}$, $V_6^0 = -48 \text{ см}^{-1}$, $V_6^6 = 660 \text{ см}^{-1}$
Pr ³⁺ в $LaAlO_3$ Pr : La = 10^{-3}	4,2	g_{\parallel} $2,67 \pm 0,02$	g_{\perp} 0		$0,119 \pm 0,003$	[6, 7]	Кристалл типа перовскита
Pr ³⁺ в CaF_2		I: $5,65 \pm 0,01$ II: $5,83 \pm 0,01$	$\leq 0,1$ $\leq 0,1$	$0,05 \pm 0,01$ $0,05 \pm 0,01$	$0,2675 \pm 0,0007$ $0,2667 \pm 0,0007$	[8]	Два тригональных спектра
$PrCl_3 \cdot 7H_2O$	4	3,02	2,23			[5]	$M_{pr} = 2$; триклинный кристалл
Pr ³⁺ в $LaCl_3$ Pr : La = 1 : 50	4	$1,035 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,15$		$0,0502 \pm 0,0003$	[10] см. также [9]	

Pr²⁺ Парамагнитный резонанс наблюдается в CaF_2 (0,1% Pr) $T = 4,2 - 1,4^\circ K$, $g = 3,20$ [1].

§ 12. Соединения Nd, Pm, Sm

 $Nd^{4+} (4f^2)$

Формула	$T, ^\circ K$	g_z	Δ	A^{143}	A^{145}	Литература	Замечания
Nd^{4+} в CaF_2	4,2	$7,23 \pm 0,01$	$0,438 \pm 0,004$	$0,0381 \pm 0,0005$	$0,0240 \pm 0,0005$	[1]	

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O La : Nd	4,2	3,963±0,003	1,743±0,001	143	0,0429±0,0004	0,0167±0,0001	[1]	
				145	0,0267±0,0003	0,0103±0,0001		
La(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	4,2	3,6274	2,12625	143	A - 2P 0,037529	0,019867	[2]	P ¹⁴³ = 0,000059 см ⁻¹ P ¹⁴⁵ = 0,00004 см ⁻¹
				145	0,023566	0,012328		
Nd : La = 1 : 200	20	3,535±0,001	2,072±0,001	143	A 0,03803±0,00001	0,01989±0,00005	[3, 4]	A ¹⁴³ /A ¹⁴⁵ = 1,6083± ±0,0012
				145	0,02364±0,00001	0,01237±0,00005		
1-10% Nd	20-4,2	3,552±0,001	2,062±0,001				[5]	Резонанс пар ионов Nd
Y(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O 1-10% Nd		3,521±0,001 3,547±0,001	2,077±0,001 2,053±0,001				[5]	То же
Mg ₃ La ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 3)	4,2	0,45±0,05	2,72±0,02	143	0,0052±0,0005	0,0312±0,0001	[6, 7]	
				145	0,0032±0,0003	0,0194±0,0001		
Nd : La = 10 ⁻²	4,2		2,72	147	~0,004	0,0237±0,0001	[8]	
Nd : La = 10 ⁻⁶								
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Nd : La = 1 : 200	20-13	0,74±0,01	3,88±0,01	143	A _z 0,0082±0,0010	A _x 0,0432±0,0002	[9]	Для обоих изотопов: P _x -P _z < 0,005 см ⁻¹ P _y -P _z < 0,005 см ⁻¹
						A _y 0,0193±0,0002		
						A _x 0,0270±0,0002		
						A _y 0,0119±0,0002		
				145	A _z 0,0051±0,0010			
Nd ³⁺ в LaNa(MoO ₄) ₂	4,2	1,73±0,05	2,48±0,05				[45, 47]	
Nd ³⁺ в KY(MoO ₄) ₂	4,2	3,480±0,005	1,278±0,002	143	0,03552±0,0004	0,01305±0,0001	[10]	
				145	0,02218±0,0002	0,00815±0,0001		
Nd ³⁺ в CaMoO ₄	4,2	2,024±0,003	2,535±0,005	143	0,0204±0,0001	0,0264±0,0001	[11, 12]	α ₀ = 5,213 Å c ₀ = 11,426 Å
				145	0,0127±0,0001	0,0164±0,0001		

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Nd^{3+} в SrMoO_4	4,2	$1,469 \pm 0,003$	$2,583 \pm 0,003$	143 145	$0,0141 \pm 0,0001$ $0,0087 \pm 0,0001$	$0,0265 \pm 0,0001$ $0,0165 \pm 0,0001$	[13, 44]	
Nd^{3+} в CdMoO_4	4,2	$2,310 \pm 0,005$	$3,502 \pm 0,005$	143 145	$0,0235 \pm 0,0001$ $0,0147 \pm 0,0001$	$0,0255 \pm 0,0001$ $0,0160 \pm 0,0001$	[14]	
Nd^{3+} в BaMoO_4	4,2	$0,706 \pm 0,002$	$2,580 \pm 0,005$	143 145		$0,0270 \pm 0,0002$ $0,0167 \pm 0,0002$	[11, 12, 15]	$a_0 = 5,556 \text{ \AA}$ $c_0 = 12,755 \text{ \AA}$
Nd^{3+} в PbMoO_4 ; ~0,5% Nd	4,2	$1,351 \pm 0,002$	$2,592 \pm 0,002$	143 145	$0,0128 \pm 0,0001$ $0,0080 \pm 0,0001$	$0,0269 \pm 0,0001$ $0,0167 \pm 0,0002$	[16, 17]	$a_0 = 5,44 \text{ \AA}$ $c_0 = 12,076 \text{ \AA}$ $Ag_{\perp}/Bg_{\parallel} = 0,91$
Nd^{3+} в CaWO_4	4,2	g_1 g_2 3,11 3,36	g_3 1,54				[18]	
	4,2	g_{\parallel} $2,032 \pm 0,001$	g_{\perp} $2,351 \pm 0,001$	143 145	$0,0201 \pm 0,0001$ $0,0125 \pm 0,0001$	$0,0258 \pm 0,0001$ $0,0160 \pm 0,0001$	[11, 19, 23]	$Ag_{\perp}/Bg_{\parallel} = 1,03$
Nd^{3+} в SrWO_4	4,2	$1,541 \pm 0,003$	$2,571 \pm 0,005$	143 145	$0,0151 \pm 0,0001$ $0,0095 \pm 0,0001$	$0,0269 \pm 0,0001$ $0,0168 \pm 0,0001$	[11, 22]	$a_0 = 5,405 \text{ \AA}$ $c_0 = 11,90 \text{ \AA}$ $Ag_{\perp}/Bg_{\parallel} = 0,94$
Nd^{3+} в BaWO_4 ; 0,05% Nd	4,2	$0,820 \pm 0,003$	$2,563 \pm 0,005$	143 145	$0,00721 \pm 0,00005$ $0,00447 \pm 0,00005$	$0,02675 \pm 0,00015$ $0,01663 \pm 0,0001$	[24]	$a_0 = 5,64 \text{ \AA}$ $c_0 = 12,70 \text{ \AA}$
Nd^{3+} в SrTiO_3	4,2 2,0 2,0	$2,609 \pm 0,003$ $2,61 \pm 0,01$ $2,62 \pm 0,01$	$2,472 \pm 0,003$ $2,470 \pm 0,005$ $2,740 \pm 0,005$				[25] [26]	$v = 16 \text{ Гц}$ $v = 35 \text{ Гц}$
Nd^{3+} в $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	4,2	g_x $1,733 \pm 0,002$ g_z $3,915 \pm 0,026$	g_y $1,179 \pm 0,002$				[27, 28]	
Nd^{3+} в $3\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	4,2	g_x $1,789 \pm 0,005$ g_z $3,834 \pm 0,005$	$1,237 \pm 0,006$				[27, 28]	

Nd^{3+} в $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$	4,2	g_x $2,027 \pm 0,008$	$1,251 \pm 0,008$						
		g_z $3,667 \pm 0,018$							
Nd^{3+} в $3\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$	4,2	g_x $2,083 \pm 0,007$	g_y $1,323 \pm 0,007$			[27, 28]			
		g_z $3,550 \pm 0,007$							
Nd^{3+} в CaF_2	20	g_{\parallel} $4,412 \pm 0,008$	g_{\perp} $1,301 \pm 0,002$			[29, 30]	Дублет; 1)		
$\text{Nd} : \text{Ca} = 10^{-5}$	20	g_1 $2,26 \pm 0,02$	g_2 $1,10 \pm 0,05$			[31]	Направление [100] Направление [110]		
20		$1,45 \pm 0,01$							
Формула	T, °K	g			Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Nd^{3+} в CaF_2	20	g_x 2,24	g_y 1,15	g_z 4,54				[30]	Квартет $\Delta\theta^0 = \pm 30,2 \pm 0,5$ $\Delta\theta^0 = \pm 11,5 \pm 0,5$ $\Delta\theta^0 = \pm 2,5 \pm 0,5$ 2)
	4,2	I: $1,17 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,01$				[32-35]	
		II: $2,05 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,1$					
		III: $1,94 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,1$					
		IV: $1,83 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,01$	$4,65 \pm 0,05$					
	4,2	g_{\parallel} $4,410 \pm 0,010$	g_{\perp} $1,300 \pm 0,003$					[30, 33, 36]	
	1,5	g_x $5,136 \pm 0,005$	g_y $1,201 \pm 0,002$	g_z 0,596				[37]	Орторомбическая симметрия
$\text{Nd}^{3+} - \text{Na}^+$ в $\text{CaF}_2 - \text{NaF}$	1,5	$1,039 \pm 0,002$	$0,405 \pm 0,005$	$3,099 \pm 0,005$				[48]	
Nd^{3+} в SrF_2	20	g_{\parallel} $4,289 \pm 0,008$	g_{\perp} $1,505 \pm 0,002$					[29]	1)
$\text{Nd} : \text{Sr} = 10^{-2}$									
Nd^{3+} в SrF_2		g_z $1,58 \pm 0,03$	g_x $2,26 \pm 0,02$	g_y $3,62 \pm 0,02$		A + C $0,035 \pm 0,001$		[46]	

Формула	T, °K	g			Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Nd ³⁺ в LaF ₃	4,2	g_x	g_y	g_z				[38]	$\theta = 45^\circ \pm 2^\circ$
		1,356±0,006	1,092±0,005	3,11±0,03					
Nd ³⁺ в YCl ₃ ·6H ₂ O 0,1% Nd ³⁺	4,2	g_x	g_y	g_z	143	0,0356±		[49]	
		0,26±0,01	0,33±0,02	3,50±0,02	145	±0,0003 0,0222± ±0,0002			
Nd ³⁺ в YCl ₃	4,2	g_a	g_1	g_2				[39]	$\alpha = 0 (\pm 8^\circ)$ 3)
		1,170±0,008	1,16±0,03	2,63±0,02					
Nd ³⁺ в LaCl ₃ Nd : La = 2 : 1000	4	$g_3 (g_b)$						[40]	$P^{143} < 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ $P^{145} < 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
		1,653±0,005							
	4,2	g_{\parallel}	g_{\perp}		143	0,0425±	0,0167±	[2]	$P^{143} = 0,0000086 \text{ см}^{-1}$ $P^{145} = 0,000014 \text{ см}^{-1}$
		3,996±0,001	1,763±0,001		145	±0,0002 0,0264± ±0,0002	±0,0001 0,0104± ±0,0001		
	1,4				143	A - 2P 0,042415	0,0166502	[2]	$P^{143} = 0,0000086 \text{ см}^{-1}$ $P^{145} = 0,000014 \text{ см}^{-1}$
		4,05206	1,79077		145	0,026358	0,0103491		
Nd ³⁺ в LaBr ₃	4,2				143	A - 2P 0,04243	0,016645	[1]	$P^{143} = 0,000004 \text{ см}^{-1}$ $P^{145} = +0,00006 \text{ см}^{-1}$
		3,853±0,003	1,903±0,001		145	0,026702	0,010347		
Nd ³⁺ в Sc ₂ O ₃	4,2	I: 2,37±0,04	0,95±0,05			A 0,0403±	0,0186±	[37]	Тригональная симметрия
						±0,0004 0,0251± ±0,0002	±0,0002 0,0114± ±0,0001		
	4,2	II: 3,70±0,10	2,45±0,04	0,48±0,05				[37]	Ромбическая симметрия
Nd ³⁺ в Y ₂ O ₃	4,2	g_{\parallel}	g_{\perp}					[37]	Тригональная симметрия
		I: 2,46±0,04	-						

Nd ³⁺ в CdS	1,4	g_x	g_y	g_z	143 145	0,0342± ±0,0005 0,0213± ±0,0003	[4]	Ромбическая симметрия
		II: 4,46±0,10	1,68±0,04	0,65±0,05				
La(C ₁₁ H ₁₂ ON ₂) ₆ I ₃ La: Nd	< 4,2	g_{\parallel}	g_{\perp}		143 145	0,0342± ±0,0005 0,0213± ±0,0003	[4]	
		0,43±0,05	3,409±0,005					
		g_x	g_y	g_z			[38]	$\theta = 10^\circ$
		0,51±0,01	0,77±0,02	4,34±0,05				

Парамагнитный резонанс наблюдается также в Nd₂(SO₄)₃ (T = 90° K) [42]; Nd₂(SO₄)₃·8H₂O (T = 90° K) [42]; Nd₂O₃ (T = 290° K, g = 3,2) [43]; Y₂O₃, La₂O₃ (T = 4,2° K) [47].

З а м е ч а н и я. 1) $M_m = 3$. Около каждого иона — аксиальное электрическое поле; кристаллические оси неэквивалентных ионов являются осями куба.

2) Ромбический спектр появляется под действием γ -облучения дозой 10^7 p при 300° K.

3) g_a и g_b находятся в плоскости ab, g_1 и g_2 — в плоскости, перпендикулярной оси b, α — угол между осью a (g_a) и g_1 .

Nd²⁺ (4f⁴). ЭПР наблюдается в CaF₂ ($g_x = 1,2 \pm 0,1$, $g_y = 3,83 \pm 0,05$, $g_z = 2,14 \pm 0,05$) [1].

Pm³⁺ (4f⁴)

Формула	T, °K	g_{\parallel}	A	Литература	Замечания
La(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (кр. ст. 9) 0,02 мол. % Pm ¹⁴⁷	4,2	0,432±0,004	0,01655	[1]	$\mu^{147} = 3,0 \pm 0,3$ яд. магн.

Sm³⁺ (4f⁵)

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Mg ₃ Sm ₂ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O (кр. ст. 3)	4,2	0,76±0,01	0,40±0,05	147 149	0,0346±0,0005 0,0288±0,0005	< 0,010 > 0,010	[1]	

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
La(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O Sm : La = 10 ⁻²	4,2	0,596±0,002	0,604±0,002	147	-0,0060±0,0001	0,0251±0,0001	[2]	P < 0,0004 см ⁻¹ A ¹⁴⁷ /A ¹⁴⁹ = 1,222± ±0,008
				149	0,0049±0,0001	0,0205±0,0001		
Sm ³⁺ в CaWO ₄	4,2	0,440±0,005	0,646±0,005	147	0,0066±0,0001	0,0244±0,0002	[3]	
				149	0,0054±0,0001	0,0202±0,0002		
Sm ³⁺ в CaF ₂	4,2	0,4396±0,0005	0,6416±0,0001	147	0,00651±0,00004	0,02453±0,00006	[4]	
				149	0,00537±0,00004	0,02003±0,00007		
				147	0,017	0,0230±0,0005	[5, 6, 7]	
				149	0±0,0010			
147	0,907±0,01	0,544±0,015	0,0190±0,0005	[8]				
149	0,00±0,06	0,823±0,003	0,0190±0,0005		[13]			
Sm ³⁺ в CaF ₂	4,2	0,415±0,001	0,934±0,001	147	0,0111±0,0003	0,0212±0,0010	[9]	
				149	0,0091±0,0003	0,0174±0,0010		
Sm ³⁺ в SrF ₂	4,2	0,00±0,06	0,829±0,002	147	0±0,0010	0,0230±0,0004	[10]	
				149	0±0,0010	0,0190±0,0004		
Sm ³⁺ в LaCl ₃ Sm : La = 1 : 50	4	0,5841±0,0003	0,6127±0,0006	147	0,00607±0,00002	0,0245±0,0001	[11]	
				149	0,00499±0,00002	0,0202±0,0001		
					0,546	0,760		

§ 13. Соединения европия

Eu²⁺ (4f⁷)

Формула	T, °K	g	Изотоп	A	b ₂ ⁰	b ₄ ⁰	b ₆ ⁰	Литература	Замечания
Eu ²⁺ в KTaO ₃	77	1,990±0,002	151	0,0036± ±0,0001		±0,0016± ±0,0002	±0,00012± ±0,0006	[1]	
			153	0,0016± ±0,0001					
Eu ²⁺ в CaWO ₄	300	g 1,9907± ±0,0006	151	A 0,00344± ±0,00005	-0,0031± ±0,0002	-0,02891± ±0,00006	0,00079± ±0,00006	[2]	b ₄ ⁴ = -0,0371±0,0001 см ⁻¹ b ₆ ⁴ = 0,00015±0,00008 см ⁻¹
				A _⊥ 0,00350± ±0,0005					

	80	g_{\parallel} $1,9907 \pm 0,0006$	153	A_{\parallel} $-0,00155 \pm 0,00003$	$+0,0030 \pm 0,0002$	$-0,03070 \pm 0,00006$	$0,00091 \pm 0,0006$	$b_4^4 = -0,0385 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,00005 \pm 0,00008 \text{ см}^{-1}$
	20	g_{\perp} $1,9901 \pm 0,00001$		A_{\perp} $-0,00160 \pm 0,0003$	$+0,0054 \pm 0,0002$	$-0,03116 \pm 0,00006$	$0,00077 \pm 0,00006$	$b_4^4 = -0,0383 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,00017 \pm 0,00008 \text{ см}^{-1}$
Eu ²⁺ в PbMoO ₄	77	$1,992 \pm 0,001$	151	$0,0034 \pm 0,0001$				[3] $a_1 (2b_2^0 - 12b_4^0 + 14b_6^0) = 0,0400 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$ $a_2 = 4b_2^0 - 10b_4^0 - 10b_6^0 = 0,0665 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$
			153	$0,0015 \pm 0,0001$				
Eu ²⁺ в SrTiO ₃	300	$1,990 \pm 0,001$			0	$0,01059 \pm 0,00022$	$0,00011 \pm 0,00002$	[4]
	2	$1,990 \pm 0,001$	151	0,00362	$-0,0010 \pm 0,0004$	$0,01066 \pm 0,00002$	$0,00067 \pm 0,00002$	
Eu ²⁺ в CaF ₂	290	$1,971 \pm 0,001$	151	$0,00176$				[5] Магнитные моменты Eu ¹⁵¹ и Eu ¹⁵³ имеют одинаковый знак
			153	$0,00346 \pm 0,00001$				
	290	$1,9927 \pm 0,0010$	151	$0,00154 \pm 0,00001$				[6-11] $R = 0,612 \pm 0,003$ $\mu^{151}/\mu^{153} = 2,26 \pm 0,02$ $\Delta E = 0,1784 \pm 0,0009 \text{ см}^{-1}$ $a = 0,0186 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E = 0,1810 \pm 0,0050 \text{ см}^{-1}$
			153	$0,00303 \pm 0,00001$				
Из расплава Eu : Ca = 10 ⁻⁴	90; 280	$1,989 \pm 0,002$	151	$0,00151 \pm 0,00001$		$0,00579 \pm 0,00002$	$0,00005 \pm 0,00002$	[12, 7, 38]
			153	$0,00345 \pm 0,00002$				
Eu ²⁺ в CaF ₂	1,7	$1,993 \pm 0,002$	151	$0,00153 \pm 0,00004$		$-0,00592 \pm 0,00002$	$0,00006 \pm 0,00004$	[41]
			153	$0,00347 \pm 0,00002$				
	1,4 ÷ 290		151	$0,00153 \pm 0,00003$				[13]
			153	$+0,00339 \pm 0,00005$ $+0,00146 \pm 0,00005$				
Eu ²⁺ в SrF ₂ ; ~0,05% Eu	77, 280	$1,993 \pm 0,001$	151	$0,00338 \pm 0,00006$		b_4 $0,00468 \pm 0,00006$	b_6 $0,000024 \pm 0,00005$	[14, 15, 38]
			153	$0,00152 \pm 0,00006$				

Формула	T, °K	g	Изотоп	A	b_2^0	b_4^0	b_6^0	Литература	Замечания					
Eu ²⁺ в CdF ₂	300	1,988 ± ±0,002	151	0,00361 ± ±0,000047		0,00555 ± ±0,000025	-0,000028 ± ±0,00002	[16]						
			153	0,001595 ± ±0,000047										
Eu ²⁺ в BaF ₂ ; ~0,05% Eu	77; 280	1,993 ± ±0,001	151	0,00335 ± ±0,00006		b_4 0,00367 ± ±0,00006	b_6 0,00007 ± ±0,00006	[14, 15, 38]						
			153	0,00149 ± ±0,00006										
Eu ²⁺ в NaCl	573	1,996 ± ±0,005	151	0,00309 ± ±0,00002		b_4 0,000777 ± ±0,000002	b_6 -0,000038 ± ±0,000002	[17]	v=9,7 Гц; кубическая симметрия					
			153	0,00137 ± ±0,00002										
	290	1,994 ± ±0,001	151	0,00311 ± ±0,00003		0,0265 ± ±0,0003	-0,00024 ± ±0,00001			v=35 Гц; орторомбическая симметрия				
			153	0,00138 ± ±0,00002										
Eu ²⁺ в KCl	77	2,0	151	0,003256 ± ±0,000006				[10]	μ ¹⁵⁴ /μ ¹⁵³ = 1,308 ± 0,004 μ ¹⁵² /μ ¹⁵¹ = 0,5574 ± 0,006- μ ¹⁵² /μ ¹⁵³ = 2,264 ± 0,006					
			152	0,001512 ± ±0,000015										
			153	0,001438 ± ±0,000003										
			154	0,001567 ± ±0,000006										
	298	1,994 ± ±0,002	151	0,00305 ± ±0,00002						0,02183 ± ±0,00032	-0,000170 ± ±0,000025	-0,000050 ± ±0,000025	[40]	b ₂ ² = 0,04629 ± 0,00065 см ⁻¹ b ₄ ² = 0,00252 ± 0,00018 см ⁻¹ b ₄ ⁴ = 0,00202 ± 0,00025 см ⁻¹ b ₆ ² + b ₆ ⁶ = 0,00055 ± ±0,00015 см ⁻¹ b ₆ ⁴ = -0,00046 ± 0,00025 см ⁻¹
			153											

Eu ²⁺ в LaCl ₃	290	g_{\parallel} 1,9924		0,042720	0,000548	-0,0000045	[37]	$b_6^2 = 0,00027 \text{ см}^{-1}$
Eu ²⁺ в SrCl ₂	290	g_{\perp} 1,9927 1,995 ± ±0,005	151	0,00322 ± ±0,00003			[18]	
Из расплава	290	1,995 ± ±0,005	151	0,00345 ± ±0,00003			[19]	$c = 0,0052 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$
Eu ²⁺ в PbCl ₂	290	1,993 ± ±0,003	151	$A_x = -0,0031 \pm \pm 0,0001$ $A_y = -0,0033 \pm \pm 0,00005$ $A_z = -0,00336 \pm \pm 0,00005$	0,0107 ± ±0,0007		[20]	$b_2^2 = -0,0527 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $Q_1^{153} = +0,000033 \pm 0,000006$ $Q_2^{153} = 0,00038 \pm 0,00001 \text{ (см}^{-1}\text{)}$
Eu ²⁺ в KI	290	g_{\perp} 1,995 ± ±0,002 g_{\parallel} 2,009 ± ±0,010		0,0219 ± ±0,0003	-0,000005 ± ±0,000002		[35, 36]	$E = -0,0151 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $B_4^2 = 0,00012 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ $B_4^4 = +0,00010 \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
Eu ²⁺ в CaO	290	1,9914 ± ±0,001	151	0,00296 ± ±0,00001	0,0024 ± ±0,00005	-0,00016 ± ±0,00005	[21]	$\Delta E = 0,0781 \pm 0,002 \text{ см}^{-1}$ A^{151} и A^{153} измерены при $T = 77^\circ \text{ K}$
	77	1,9941 ± ±0,0005	151	0,00301 ± ±0,00002			[22-24]	$c = 240 \quad B_4 \approx 0,0115 \text{ см}^{-1}$
Eu ²⁺ в SrO	77	1,9914 ± ±0,001	151	0,00279 ± ±0,00001	$\leq 0,0001$		[25-26]	
0,02-0,1% Eu	1,6-77	1,991	151	0,00299	0,0 ± ±0,00005	0,0 ± ±0,00005	[24]	Исследованы спектры пар при ~ 1% Eu
			153	0,00132				

Формула	T, °K	g	Изотоп	A	b_2^0	b_4^0	b_6^0	Литература	Замечания
Eu ²⁺ в SrS (порошок) Eu : Sr ≈ 10 ⁻⁴	290	1,992 ± ±0,001	151	0,00300 ± ±0,00001				[27, 28, 5]	$\mu^{151}/\mu^{153} = 2,24 \pm 0,03$
			152	0,00139 ± ±0,00001					
			153	0,00134 ± ±0,00001					
Eu ²⁺ в CdS Eu : Cd = 1 : 10	295	1,992 ± ±0,001	151	0,002303 ± ±0,000010	0,03429 ± ±0,00005	0,00119 ± ±0,00001	0,000097 ± ±0,00003	[29]	
			153	0,001032 ± ±0,000010					
	77	1,992 ± ±0,001	151	0,00225 ± ±0,00001	0,03366 ± ±0,00005	0,00116 ± ±0,00005	-0,000069 ± ±0,00003	[9]	
			153	0,00104 ± ±0,00001					
Eu ²⁺ в CdSe	77	1,9893 ± ±0,0007	151	-0,002319 ± ±0,000013	+0,02937 ± ±0,00020	-0,000275 ± ±0,00009	+0,000024 ± ±0,00009	[30]	$ b_4^3 = 0,00117 \pm 0,000050 \text{ см}^{-1}$ $ b_6^6 = 0,00024 \pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$
			153	-0,001022 ± ±0,000007					
Eu ²⁺ в CdTe	77	1,9917 ± ±0,0007	151	-0,002319 ± ±0,000015		b_4 -0,000766 ± ±0,000010	b_6 -0,000012 ± ±0,000014	[30]	
			153	-0,001025 ± ±0,000010					

Парамагнитный резонанс наблюдается также в следующих веществах: EuS ($T=300^\circ \text{K}$, $g=2,002 \pm 0,004$) [31, 32], в EuO, EuSe, EuTe ($g \sim 2,0$) [32], SrS ($T=90-20^\circ \text{K}$, $g=2,0$, $\Delta E=0,18$) [10, 33], SrS - SrSe ($g=2,0$, $\Delta E=0,18$) [33], Eu²⁺ в EuAl ($T=300^\circ \text{K}$, $g=1,995 \pm 0,004$) [34], $\text{H}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)\text{EuI}_2$ ($g_{\parallel}=2,02$, $g_{\perp}=2,06$) [39].

§ 14. Соединения гадолиния

(пояснения и замечания см. на стр. 512)

Gd³⁺

Формула	T, °K	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^6	Литература	Замечания
Sm ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O Gd : Sm = 1 : 200	300	-	(+)0,0633 ± ±0,0005	(-)0,0013 ± ±0,0003				[1, 2]	$b_2^2 = +0,038 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ 1)

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	290	1,99	-0,06397	-0,00026	0,00002	0,0002	[3]		
Gd : La	78	1,99	-0,0644	-0,00033	0,00004	0,0002			
	4,2	1,99	-0,06453	-0,00032	0,00006				
$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	90	1,990 ± 0,002	+0,02047 ± 0,0002	-0,000396 ± 0,00003	+0,000063 ± 0,00001	+0,00035 ± 0,00005	[4-6]		
(кр. ст. 9)									
Gd : La = 1 : 200	20	1,990 ± 0,002	+0,01998 ± 0,0001	-0,000391 ± 0,000015	+0,000053 ± 0,000005	+0,00040 ± 0,00005			
$\text{Mg}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	290; 77	1,991					[7]	$A^{155} = 0,00037 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$	
(кр. ст. 3)								$A^{157} = 0,000495 \pm 0,000016 \text{ см}^{-1}$	
Gd : Bi = 1 : 5000									
Gd : Bi = 10^{-2}	90, 20	1,992 ± 0,003	0,0124 ± 0,0001	+0,00009 ± 0,00001	+0,00006 ± 0,00001	0,0012 ± 0,0001	[8]		
		g_{\parallel}							
Gd^{3+} в $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290	1,984 ± 0,002	0,0446	0,000067	0,000050		[85]	$b_2^2 = -0,03645 \text{ см}^{-1}$	
		g_{\perp}						$b_4^4 - b_4^2 = 0,00176 \text{ см}^{-1}$	
		1,992 ± 0,0002						$b_6^6 - b_6^4 + b_6^2 = 0,00037 \text{ см}^{-1}$	
		$g_{\parallel} = g_{\perp}$							
Gd^{3+} в YVO_4	300	1,9916 ± 0,0002	-0,04416 ± 0,0002	-0,00015 ± 0,00001	0,00008 ± 0,00006	0,00083 ± 0,00001	[86]	$b_6^4 = 0,0 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$	
		g_{\parallel}							
Gd^{3+} в CaCO_3	4,2	1,992 ± 0,001	-0,0456	0,00011	0,00014	0,00103	[9]	$b_4^3 = 0,00066 \text{ см}^{-1}$	
		g_{\perp}							
		1,993 ± 0,001							
		g							
Gd^{3+} в $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	290	1,992 ± 0,002	0,0824 ± 0,0002	-0,0021 ± 0,0002		0,00483 ± 0,00016 ±	[10]	$b_2^2 = 0,0086 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$	
								$b_4^2 = 0,00066 \pm 0,00016 \text{ см}^{-1}$	
		g_x						$b_2^2 = 0,0453 \pm 0,0010 \text{ см}^{-1}$	
Gd^{3+} в MgMoO_4	295	1,9933 ± 0,001	0,0966 ± 0,001	-0,0007 ± 0,0002	0 ± 0,0001	0,0064 ± 0,0004	0,0 ± 0,00015	[11]	$b_2^2 = 0,0453 \pm 0,0010 \text{ см}^{-1}$
		g_y						$b_4^2 = -0,0023 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$	
		1,993 ± 0,001						$b_6^2 = 0,0005 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	
		g_z						$b_6^4 = 0,0008 \pm 0,0006 \text{ см}^{-1}$	
		1,989 ± 0,01							

Формула	T, °K	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^6	Литература	Замечания
Gd^{3+} в $CaMoO_4$ 0,02—1 ат. % Gd^{3+}	290	g_{\parallel} 1,9916± ±0,0003	-0,08552± ±0,0001	-0,001686± ±0,000003	< 0,000003	-0,00923± ±0,0001		[12]	$b_6^4 = 0,00032 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 1,9920± ±0,0003							
		$g_{\parallel} = g_{\perp}$ 1,992± ±0,001							
Gd^{3+} в $SrMoO_4$	77		-0,0834± ±0,0002	-0,0013± ±0,0001	0,0± ±0,0001	-0,0067± ±0,0015		[13]	$b_6^4 = 0 \pm 0,0015 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $CdMoO_4$	290	1,991± ±0,001	0,0850± ±0,0002	-0,0019±0,0002	0,0± ±0,0002	-0,0098± ±0,0003		[14]	$b_6^4 = 0 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $BaMoO_4$	290	1,992± ±0,001	-0,07285± ±0,0001	0,000864± ±0,00001	~ 0,000003	-0,00704± ±0,00001	0,00018± ±0,00005	[15]	
Gd^{3+} в $PbMoO_4$	290	1,992± ±0,001	-0,08± ±0,002	-0,0012± ±0,0002	0,00± ±0,0002	-0,0091± ±0,0010±	0,000± ±0,001	[16]	
Gd^{3+} в $ITaO_3$	4,2	1,990± ±0,002		-0,000817± ±0,000027	+0,000047± ±0,00003			[17]	
	77	1,990± ±0,002		-0,00070± ±0,00003	+0,00005± ±0,00005				
Gd^{3+} в $CaWO_4$ Gd: Ca ≤ 1:10 ³	77	g_{\parallel} 1,9915± ±0,0004	-0,09167± ±0,00010	-0,0024± ±0,00002	-0,00006± ±0,00003	0,01451± ±0,00010		[18]	$b_4^5 = 0,0 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$ $A^{155} = 0,00041 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ $A^{157} = 0,000543 \pm 0,000002 \text{ см}^{-1}$
		g_{\perp} 1,9916± ±0,0005							
Gd^{3+} в $SrWO_4$ ~ 0,1 ат. % Gd	290	1,991± ±0,002	0,0868± ±0,0002	0,0017±0,0001	0,0± ±0,0001	-0,0119± ±0,0005		[19]	$b_6^4 = 0,0 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $CdWO_4$ (v=24 Гц)	300	1,99± ±0,01	±0,0743± ±0,0009	±0,0003±0,0003	0	±0,0100± ±0,0040		[91]	$b_2^1 = \pm(0,0350 \pm 0,0370)$ $b_2^2 = 0,0240 \pm 0,0045$ $b_4^1 = \pm(0,0140 \pm 0,0180)$ $b_4^2 = \pm(0,0050 \pm 0,0035)$ $b_4^3 = \pm(0,0340 \pm 0,0370) (\text{см}^{-1})$

Gd^{3+} в $BaWO_4$	290	1,991 g_{\parallel}	0,081136	0,0012		-0,0105	[20]
Gd^{3+} в $PbWO_4$	295	1,9923 ± 0,0005 g_{\perp} 1,9922 ± 0,0005	-0,08208 ± 0,0001	-0,001703 ± 0,000005	≤ 0,00001	-0,01324 ± 0,0001	[21] $b_6^4 = +0,00028 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $ZrSiO_4$ ~ 0,002% Gd	290	1,9918 ± 0,0001 g_{\parallel} 1,9910 ± 0,0005	± 0,03523 ± 0,00001	± 0,00077 ± 0,00002	± 0,00066 ± 0,000003		[22] $b_6^4 = \mp 0,00643 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ 2)
	77	1,9918 ± 0,0001 g_{\parallel} 1,9915 ± 0,0005	± 0,03946 ± 0,00001	± 0,00073 ± 0,00002	± 0,000673 ± 0,000003		$b_6^4 = \mp 0,0066 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $SrTiO_3$	300	1,992 ± 0,002 g_{\perp} 1,992 ± 0,002		-0,00057 ± 0,00002	0,00005 ± 0,00003		[23]
	77	1,992 ± 0,002 g_{\parallel} 1,992 ± 0,002	-0,02336 ± 0,00005	-0,00048 ± 0,00005	-0,000025 ± 0,00005	-0,00025 ± 0,00003	$b_6^4 = 0,00001 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
	4,2	1,992 ± 0,002 g_{\perp} 1,992 ± 0,001	-0,03625 ± 0,00005	-0,000324 ± 0,00005	+0,00014 ± 0,00005	-0,000324 ± 0,00005	[24] $b_6^4 = -0,000069 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
0,4% Gd_2O_3 ; 0,02% Al_2O_3		1,992 ± 0,001 g_{\perp} 1,995 ± 0,003		0,00054 ± 0,00006	< 0,00001		[23]
Gd^{3+} в $BaTiO_3$	425	1,995 ± 0,003 g_{\parallel} 1,995 ± 0,003		~ 0,0006			[23]
	300	1,995 ± 0,003 g_{\perp} 1,991		+0,00040 ± 0,00010	0,00016 ± 0,00010	-0,00020 ± 0,00010	[23, 25]
Gd^{3+} в $LaAlO_3$	689	1,991	0,00670				[26]
	635	1,991	0,00930				
	575	1,991	0,01506	0,000560	0,00009		
	505	1,9910	0,02083	0,000580	0,00010		
	415	1,9910	0,03070	0,000599	0,00010		
	358	1,9915	0,03379	0,000613	0,0001	0,00099	
	293	1,9908 g_{\parallel} 1,986	0,03712	0,000617	0,00010	0,00076	[26, 27] $b_4^3 \sim 0,00058 \text{ см}^{-1}$ $b_6^3 \sim 0,000035 \text{ см}^{-1}$

Формула	T, °K	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^6	Литература	Замечания	
Gd ³⁺ в YAlG	273	g_{\parallel} 1,9911 ± 0,0005	0,03838 ± ± 0,0001	0,000623 ± ± 0,00003	0,00009 ± ± 0,00002		0,00094 ± 0,00012	[26]	3)	
		g_{\perp} 1,984 ± 0,010								
	203	g_{\parallel} 1,9904 ± 0,0005	0,04267 ± ± 0,0001	0,000642 ± ± 0,00003	0,00009 ± ± 0,00002		0,00072 ± 0,00012	[26]		
		g_{\perp} 1,978 ± 0,010								
	80	g_{\parallel} 1,9911 ± 0,0005	+0,04792 ± ± 0,0001	+0,000646 ± ± 0,00003	+0,00009 ± ± 0,00002		+0,00102 ± ± 0,00012	[26]		
		g_{\perp} 1,978 ± 0,010								
	20	g_{\parallel} 1,9909 ± 0,0005	+0,04907 ± ± 0,0001	+0,000646 ± ± 0,00003	+0,00009 ± ± 0,00002		+0,00080 ± 0,00012	[26]		
		g_{\perp} 1,979 ± 0,010								
	300	1,990 ± 0,0003	0,07777 ± ± 0,00005	-0,00469 ± 0,00005	+0,000377 ± ± 0,00005	0,00232 ± ± 0,00005		[28]	$b_2^2 = -0,00851 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,000243 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$	
	4,2	1,990 ± 0,0003	0,07764 ± ± 0,00005	-0,00486 ± ± 0,00005	0,000462 ± ± 0,00005	0,00235 ± ± 0,00005		[28]	$b_2^2 = -0,00969 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,000429 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$	
	Gd ³⁺ в LuAlG	300	1,989	0,05715	-0,00502		0,00404		[29]	$b_2^2 = 0,01124 \text{ см}^{-1}$
	Gd ³⁺ в YGaG	300	1,991	+0,04407	-0,00432	0,00003		0,00039	[29]	$b_2^2 = +0,02161 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = -0,00007 \text{ см}^{-1}$

Gd^{3+} в $LuGaG$ Gd^{3+} в CaF_2 $Gd: Ca \sim 10^{-4}$ Gd^{3+} в SrF_2 , 0,02% Gd ,
по весу Gd^{3+} в SrF_4 Gd^{3+} в BaF_2

300	$1,992 \pm 0,003$	$0,0411 \pm \pm 0,00005$	$-0,00422 \pm \pm 0,00005$	$+0,00006 \pm \pm 0,00005$	$0,00211 \pm \pm 0,00005$	[28]	$b_2^2 = -0,02697 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,00091 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $b_2^2 = -0,02838 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = 0,000128 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$
4,2	$1,992 \pm 0,003$	$0,04485 \pm \pm 0,00005$	$-0,00452 \pm \pm 0,00005$	$+0,000414 \pm \pm 0,00005$	$0,00221 \pm \pm 0,00005$		
300	1,99	0,0275	-0,00449		+0,00392	[29]	$b_2^2 = +0,0228 \text{ см}^{-1}$ $b_2^2 = 0,0238 \text{ см}^{-1}$
4,2	1,99	0,0279	-0,00473		0,00433		
290	$1,9918 \pm 0,0010$		$0,00466 \pm \pm 0,00003$	$0,000007 \pm \pm 0,000030$		[30-38]	Кубическая симметрия $a = +0,0175 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E = 0,148 \pm 0,002 \text{ см}^{-1}$
290	$1,992 \pm 0,001$	$-0,1483 \pm \pm 0,0003$	$-0,0023 \pm \pm 0,0002$	$-0,00008 \pm \pm 0,00002$	$-0,0146 \pm \pm 0,0005$	[36, 39-43]	Тетрагональная симметрия $b_6^4 = 0$ $\Delta E = 1,782 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$
290	I: $1,990 \pm \pm 0,001$	$-0,166 \pm \pm 0,001$	$0,0026 \pm \pm 0,0002$	$0,000 \pm \pm 0,0001$		[39, 43, 44]	Тригональная симметрия $b_4^3 = -0,0706 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$ $b_6^3 = 0,0017 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $b_2^2 = -0,0000060 \pm \pm 0,000002 \text{ см}^{-1}$
	II: $1,9990 \pm \pm 0,002$	$0,0002606 \pm \pm 0,000002$		$0,0000003 \pm \pm 0,0000002$	$0,0000601 \pm \pm 0,000002$	[6]	
	$1,992 \pm 0,001$	$0,166 \pm \pm 0,001$	$0,0026 \pm \pm 0,0002$	$0,0000 \pm \pm 0,00001$	$0,00 \pm \pm 0,0016$		
	I: $1,9923 \pm \pm 0,0010$		$0,00410 \pm \pm 0,00005$	$0,00006 \pm \pm 0,00004$		[45, 36]	$\Delta E = 0,131 \pm 0,002$, кубическая симметрия
	II: $1,992 \pm \pm 0,001$	$0,1123 \pm \pm 0,0008$	$0,00197 \pm \pm 0,0003$			[45]	$\Delta E = 1,344 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ тетрагональная симметрия $\Delta E = 2,186 \pm 0,009 \text{ см}^{-1}$ тригональная симметрия
	III: $1,992 \pm \pm 0,001$	$0,1816 \pm \pm 0,0008$	$0,00302 \pm \pm 0,0004$				$\Delta E = 0,309 \pm 0,007$ тригональная симметрия
	IV: $1,992 \pm \pm 0,001$	$0,0139 \pm \pm 0,0008$	$0,00408 \pm \pm 0,00004$			[46]	
77	1,696	-0,000802	0,01681		-0,000096	[47]	Тригональная симметрия $b_4^3 = 0,063 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$ $b_6^3 = 0,0002 \pm 0,00016$
290	$1,991 \pm 0,001$	$0,01377 \pm \pm 0,0008$	$0,0024 \pm \pm 0,0002$	$0,00007$	$0,0 \pm 0,03$	[47]	4); кубическая симметрия
290	$1,984 \pm 0,020$					[49, 51]	

Формула	T, °K	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^6	Литература	Замечания
Gd ³⁺ в PbF ₂	77	1,992±0,001		b_4 0,0040±0,0005	0			[84]	
Gd ³⁺ в CdF ₂	290	1,992±0,002		0,00474± ±0,00003	0,0±0,00003			[43]	
Gd ³⁺ в LaF ₃ Gd : La=10 ⁻⁴	90	1,990± ±0,0001	+0,0239± ±0,0001	-0,00056± ±0,00002	+0,000014± ±0,000020	-0,0043± ±0,0003		[48]	$b_2^2 = -0,0005 ± 0,0002 \text{ см}^{-1}$ 5)
Gd ³⁺ в SrCl ₂ (из расплава; 0,5% Gd по весу)	290	1,9906± ±0,0010						[50]	$c = ±(0,00396 ± 0,00001) \text{ см}^{-1}$ $d = ±(0,00002 ± 0,00001) \text{ см}^{-1}$
Gd ³⁺ в SrCl ₂	294,5	1,9925± ±0,0005		$4b_4$ -0,00595± ±0,00001	$4b_6$ -0,000012± ±0,000002			[87]	$\Delta = 0,0906 \text{ см}^{-1}$ $\Delta = 0,1015 \text{ см}^{-1}$
	2			-0,00664± ±0,00001	-0,000018± ±0,000002				
Ga ³⁺ в LaCl ₃	293,5	1,9923± ±0,0005	+0,000815± ±0,000010	+0,000172± ±0,000002	+0,000071± ±0,000002			[88]	
	77	1,9919± ±0,0005	+0,001636± ±0,000002	+0,000214± ±0,000002	+0,000021± ±0,000002				
	20	1,9924± ±0,0005	+0,001781± ±0,000010	+0,000214± ±0,000002	+0,000021± ±0,000002				
	~10	1,9917± ±0,0005	+0,001781± ±0,000010	+0,000213± ±0,000002	±0,000021± ±0,000002				
	4	1,9927± ±0,0005	+0,001768± ±0,000010	+0,000216± ±0,000002	+0,000023± ±0,000002				
	~2	1,9926± ±0,0005	+0,001762± ±0,000010	+0,000218± ±0,000002	+0,000024± ±0,000002			[88]	
Gd ³⁺ в LaCl ₃ ·7H ₂ O	290	g_x 1,998±0,003	+0,01313± ±0,00005	+0,002± ±0,0001				[51]	$b_2^2 = -0,00752 ± 0,00020 \text{ см}^{-1}$
		g_y 2,000±0,003							
		g_z 1,989±0,003							
	99-77		+0,0099± ±0,00030						$b_2^2 = -0,0115 ± 0,0007 \text{ см}^{-1}$
Gd ³⁺ в LaCl ₃ ·7D ₂ O Gd : La=2·10 ⁻⁴	290; 77	1,99						[7]	$\mu^{155}/\mu^{157} = 0,75 ± 0,07$ $A^{157} = 0,00053 ± 0,00003 \text{ см}^{-1}$

Gd^{3+} в $(La, Ce)Cl_3$	290	$1,991 \pm 0,001$	$0,000836 \pm 0,000001$	$0,000168 \pm 0,000004$	$0,000064 \pm 0,000015$		[52]	6)	
	90	$1,991 \pm 0,001$	$+0,00160 \pm 0,00002$	$+0,000213 \pm 0,000005$	$+0,000025 \pm 0,000005$	$+0,000140 \pm 0,00003$		7)	
$Gd : La = 5 \cdot 10^{-2}$	4	$1,991 \pm 0,001$					[53]	$A^{155} = 0,00038 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$ $A^{157} = 0,00050 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$	
Gd^{3+} в $PrCl_3 \cdot 7H_2O$	290	$1,976 \pm 0,002$	0,03868	0,000214	0,00006с	$b_4^4 - b_4^2$ 0,000711	$b_6^6 - b_6^4 + b_6^2$ -0,00137	[82]	$b_2^2 = -0,02423 \text{ см}^{-1}$
		$1,960 \pm 0,002$							
Gd^{3+} в $NdCl_3 \cdot 6H_2O$	290	$1,987 \pm 0,002$	0,06116	-0,001099	-0,000041	0,004529	-0,000801	[82]	$b_2^2 = -0,038399 \text{ см}^{-1}$
		$1,986 \pm 0,002$							
Gd^{3+} в $SmCl_3 \cdot 6H_2O$	290	$1,990 \pm 0,002$	0,06196	-0,00111	-0,000081	0,004513	-0,001048	[83]	$b_2^2 = -0,03956 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в $LaBr_3$	294	$1,9922 \pm 0,0005$	$+0,004427 \pm 0,000010$	$+0,001392 \pm 0,000002$	$-0,0000396 \pm 0,0000020$			[88]	
	77	$1,9922 \pm 0,0005$	$+0,005936 \pm 0,000010$	$+0,001417 \pm 0,000002$	$-0,0000345 \pm 0,0000020$				
	4	$1,9922 \pm 0,0005$	$+0,006176 \pm 0,000010$	$+0,001422 \pm 0,000002$	$-0,0000339 \pm 0,0000020$			[88]	
	~ 2	$1,9922 \pm 0,0005$	$+0,006122 \pm 0,000010$	$+0,001345 \pm 0,000002$	$-0,0000325 \pm 0,0000020$			[88]	
Gd^{3+} в $LaBr_3$	290	1,99	0,00529	0,000891	0,000598		0,000749	[3]	
	78	1,99	0,006412	0,001032	0,000686		0,000781		
	4,2	1,99	0,006489	0,001053	0,000756				
$Gd(C_{11}H_{12}ON_2)_6I_3$	290	$1,990 \pm 0,002$	$0,0711 \pm 0,0005$	$0,000172 \pm 0,000035$	$-0,00008 \pm 0,00005$			[43]	
$Gd : La = 3 : 100$	290	$1,991 \pm 0,003$	$0,07027 \pm 0,00025$	$0,00013 \pm 0,00016$	$-0,00008 \pm 0,00010$		$0,00073 \pm 0,00009$	[43]	
	90	$1,989 \pm 0,003$	-0,00002						
Gd^{+3} в MgO		$1,9931 \pm 0,0005$	$0,0827 \pm 0,00025$	$0,00028 \pm 0,00016$	$-0,00011 \pm 0,00010$		$0,00069 \pm 0,00005$	[43]	$b_4^3 = 0,0008 \pm 0,00018 \text{ см}^{-1}$ $b_6^3 = 0,00008 \pm 0,00014 \text{ см}^{-1}$
		$1,9922 \pm 0,0006$	-0,00002					[54]	$c = -0,00487 \pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$ $d = +0,00042 \pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$

Формула	T, °K	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^6	Литература	Замечания
Gd^{3+} в Al_2O_3	290	$1,9912 \pm 0,0005$	$+0,10329 \pm 0,00020$	$+0,0026 \pm 0,0001$	$0,00010 \pm 0,00005$		$0,0005 \pm 0,00005$	[55]	$ b_4^3 = 0,00183 \pm 0,00010 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в CaO	290	$1,9913 \pm 0,0005$		$+0,00116 \pm 0,00001$	$-0,000115 \pm 0,000001$			[56]	
	290	$1,9922 \pm 0,0005$						[57]	$c = -0,00458 \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$ $d = +0,00043 \pm 0,00004 \text{ см}^{-1}$
	77	$1,9922 \pm 0,0005$							$c = -0,00487 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ $d = +0,00047 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
	4,2	$1,9922 \pm 0,0005$							$c = -0,00488 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ $d = +0,00048 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в TiO_2 1 мол. % Gd	290	1,9930	+0,01432	+0,00205	-0,0001				
	77	1,9941	+0,01209	+0,00202	-0,0001	-0,01820		[58]	$b_2^2 = +0,00228 \text{ см}^{-1}$ $b_4^2 = -0,00024 \text{ см}^{-1}$ $b_6^4 = -0,00300 \text{ см}^{-1}$ $b_6^2 + b_6^6 = 0,00048 \text{ см}^{-1}$
Gd^{3+} в SrO	1,8	1,9986	+0,01078	+0,00215	-0,0001				
	290	$1,9912 \pm 0,0005$		$\approx 0,0006$				[59]	
	290	$1,991 \pm 0,001$	$0,00059 \pm 0,00002$					[60, 61]	$c = -0,00216 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ $d = +0,00033 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
	77	$1,991 \pm 0,001$	$0,00065 \pm 0,00003$					[60]	
Gd^{3+} в CeO_2	4,2	$1,989 \pm 0,001$	$0,00058 \pm 0,00005$						
	290	$1,9921 \pm 0,0007$		$4b_4$ $-0,0218 \pm 0,0002$	$4b_6$ $-0,00015 \pm 0,00003$				
	77	$1,9918 \pm 0,0005$		$-0,02216 \pm 0,0002$	$-0,00014 \pm 0,00003$			[80, 64, 65]	
	22	$1,9921 \pm 0,0005$		$-0,02225 \pm 0,0002$	$-0,00015 \pm 0,00003$				
	~ 10	$1,9912 \pm 0,0005$		$-0,02223 \pm 0,0002$	$-0,00017 \pm 0,00003$				
	4,2	$1,9907 \pm 0,0005$		$-0,02220 \pm 0,0002$	$-0,00015 \pm 0,00003$				
Gd^{3+} в ThO_2	~ 2	$1,9902 \pm 0,0005$		$-0,02220 \pm 0,0002$	$-0,00013 \pm 0,00003$				
	297	$1,9917 \pm 0,0002$		$-0,02203 \pm 0,00006$	$-0,00016 \pm 0,00005$			[80]	

			b_4	b_6	
Gd^{3+} в ThO_2		$1,99161 \pm \pm 0,00003$	$-0,005651 \pm \pm 0,0000010$	$-0,0000407 \pm \pm 0,0000001$	[89, 90]
Gd^{3+} в ThO_2 $Gd : Th = 10^{-5}$	290	$1,9913 \pm \pm 0,0005$			[66]
	90	$1,991 \pm \pm 0,0001$			
	77	$1,9917 \pm \pm 0,0002$	$-0,000165 \pm \pm 0,000005$		[67]
	20	$1,9917 \pm \pm 0,0002$	$-0,000165 \pm \pm 0,000007$		
	4	$1,9917 \pm \pm 0,0002$	$-0,000167 \pm \pm 0,000007$		
	2	$1,9917 \pm \pm 0,0002$	$-0,000163 \pm \pm 0,000015$		
Gd^{3+} в CdS	77	$1,985 \pm \pm 0,002$	$0,08055 \pm \pm 0,000010$	$0,000036 \pm \pm 0,00003$	[68]
Gd^{3+} в $CdTe$	77	$1,9869 \pm \pm 0,0003$	$(-)0,002407 \pm \pm 0,000006$	$(-)0,000026 \pm \pm 0,000006$	[68]

$155 A = -0,000409 \text{ см}^{-1}$
 $157 A = -0,000537 \text{ см}^{-1}$
 $157 B = -0,00002287 \text{ см}^{-1}$
 $158 C = -0,00000033 \text{ см}^{-1}$
 $c = 0,02199 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$
 $d = 0,00010 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$
 $\Delta E = 0,1755 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$
 $c = 0,02250 \pm 0,0008 \text{ см}^{-1}$
 8)
 $c = -0,022599 \pm 0,000007 \text{ см}^{-1}$
 $A^{155} = 0,000432 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$
 $A^{157} = 0,000565 \pm 0,000004 \text{ см}^{-1}$
 $c = -0,022652 \pm 0,000007 \text{ см}^{-1}$
 $c = -0,022652 \pm 0,000007 \text{ см}^{-1}$
 $c = -0,022632 \pm 0,000015 \text{ см}^{-1}$
 $b_4^3 = 0,00175 \pm 0,00015 \text{ см}^{-1}$

§ 15. Соединения Tb, Dy, Ho, Er

Tb⁴⁺

Формула	T, °K	g	A	b_4	b_6	Литература	Замечания
Tb^{4+} в CeO_2	77	2,0136	0,00256	0,05665	0	[1]	Начальное расщепление $0,0018 \text{ см}^{-1}$
Tb^{4+} в ThO_2		$2,0146 \pm 0,0004$	$-0,0024630 \pm \pm 0,0000076$	$60B_4$ $-0,08425 \pm \pm 0,000003$	$1260B_6$ $0,000828 \pm \pm 0,0000013$	[2]	$B = +0,0002064 \pm 0,0000012 \text{ см}^{-1}$ $\mu(Tb^{159}) = +1,994 \pm 0,004 \beta_N$

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Δ	A	Литература	Замечания
Y(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (кр. ст. 9) Tb : Y = 10 ⁻³	20	17,72 ± 0,02	< 0,3	0,387 ± 0,001	0,209 ± 0,002	[1, 2] см. также [10]	V ₆ ⁰ = (22 ± 30) см ⁻¹ V ₂ ⁰ = 37 см ⁻¹
Tb ³⁺ в PbMoO ₄ , 0,5% Tb	4,2	17,8 ± 0,2		0,526 ± 0,013	0,208 ± 0,008	[3]	
Tb ³⁺ в CaWO ₄	4,2	17,777 ± 0,005		0,2710 ± 0,0002	0,2274 ± 0,0002	[4]	
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Tb : La = 10 ⁻³	13	18,0 ± 0,04	$g_x, g_y < 1$	0,210 ± 0,007	A _Z 0,212 ± 0,005	[5]	
Tb ³⁺ в CaF ₂ Tb : Ca = 10 ⁻⁴	20-10	17,8 ± 0,1		0,173 ± 0,001	A 0,209 ± 0,001	[6]	Наблюдалась СТС от F ⁺ , число компонент четное, расстояние между ними по- рядка 5 э μ = 1,6 ± 0,2 яд. магн.
	20	17,9 ± 0,2	[0]	0,1750 ± 0,0050	0,2130 ± 0,0040	[7]	
	4,2	I: 17,77 ± 0,02 II: 17,28 ± 0,01		0,1711 ± 0,0002 1,056 ± 0,001	0,208 ± 0,001 0,203 ± 0,001	[4] [4]	1) 2)
Tb ³⁺ в SrF ₂	4,2	I: 17,95 ± 0,05 II: 17,85 ± 0,05		0,48 ± 0,02 0,69 ± 0,02	0,211 ± 0,005 0,210 ± 0,005	[11]	
Tb ³⁺ в LaCl ₃ Tb : La = 5·10 ⁻³ - 2·10 ²	4	17,78 ± 0,01	< 0,01	0,2010	0,2120 ± 0,0030	[8]	

Парамагнитный резонанс наблюдается также на Tb³⁺ в SrS (T = 290° K) [9].

З а м е ч а н и я : 1) Спектр обладает аксиальной симметрией относительно кубических осей. Ионы Tb³⁺ имеют один компенсирующий нон F⁻, занимающий ближайшее соседнее промежуточное положение.

2) Спектр обладает симметрией вокруг главной диагонали куба.

Dy³⁺

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Dy(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O (кр. ст. 9)	3	10,8 ± 0,2	< 0,6				[1]	
Dy ³⁺ в CaWO ₄ ; 1% Dy	4,2	7,5 ± 1,0	5,5 ± 0,5	161 163	0,022 ± 0,003 0,031 ± 0,004	0,016 ± 0,002 0,023 ± 0,003	[2, 3]	
La ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O Dy : La = 2·10 ⁻³		4,281 ± 0,006	8,923 ± 0,160	161 163	0,01161 ± 0,00007 0,01622 ± 0,00007	0,02463 ± ± 0,00015 0,0	[4]	P ¹⁶¹ = 0,00142 ± 0,00010 см ⁻¹ P ¹⁶³ = -0,00168 ± 0,00010 см ⁻¹ Q ¹⁶¹ /Q ¹⁶³ = 1,18 ± 0,15

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Dy : Y = 2 : 150 Dy ³⁺ в CaF ₂	4,2	g_x 13,60 ± 0,06		161	A_x 0,0381 ± 0,0005	[5]	1)
	20	3,09 ± 0,02 7,47 ± 0,03	~ 15	163	0,0540 ± 0,0005	[6, 7] [8, 6]	Аксиальный спектр Одна широкая изотропная линия
Dy ³⁺ - Na ⁺ в CaF ₂ - NaF	4,2	g 7,52 ± 0,05 I: 4,93 ± 0,05 II: 16 ± 1 1,78 ± 0,05	1,50 ± 0,05 < 1 2,84 ± 0,005	163	0,028 ± 0,001	[9] [14]	Кубическая структура 2)
	1,5	g_x 11,79 ± 0,05	g_z 7,605 ± 0,020			[16]	3)
Dy ³⁺ в LaF ₃	4,2	g_y 2,000 ± 0,002					
		g_x 7,0 ± 0,5	g_z 13,8 ± 0,5			[10]	
Dy ³⁺ в YCl ₃ · 6H ₂ O	4,2	g_y 1,5 ± 0,1					
		g_x 2,00 ± 0,02	g_z 16,52 ± 0,10	161	0,0471 ± 0,0002	[17]	
Dy ³⁺ в CeO ₂	4,2	g_y 1,52 ± 0,01		163	0,0657 ± 0,0002		
		$g_{[100]}$ I: 4,44 ± 0,01				[15]	Кубические центры
Dy ³⁺ в ThO ₂	4,2	$g_{[110]}$ 4,42 ± 0,01					
		$g_{[111]}$ 4,40 ± 0,01					
Dy ³⁺ в ThO ₂		g_{\parallel} II: 2,24 ± 0,01	g_{\perp} 10,00 ± 0,05	161	0,00596 ± 0,00006		Тригональные центры
				163	0,00819 ± 0,00006		
Dy ³⁺ в ThO ₂	4,2	1,625 ± 0,002	9,95 ± 0,05			[18]	
		g_{100} 4,566					
		g_{111} 4,323					
		g_{110} 4,386					

		g_a	g_1	g_2	$g_3 (=g_b)$		
Dy ³⁺ в YCl ₃	4,2	6,78±0,03	6,86±0,03	3,02±0,06	2,34±0,03	[11]	4), $\alpha = \pm(9^\circ \pm 5^\circ)$
Dy ³⁺ в LuCl ₃	4,2	7,16±0,03	7,21±0,02	3,16±0,05	8,84±0,02	[11]	4); $\alpha = \pm(7 \pm 7^\circ)$

З а м е ч а н и я. 1) $M_m = 1$, кристалл триклинный. Все главные значения g -фактора различны, направление магнитного поля соответствует максимальному значению g -фактора.

2) Dy³⁺ в тригональном поле с осью [111], две группы линий.

3) Dy³⁺ в тетрагональном поле с осью [100].

4) g_a и g_b находятся в плоскости ab . g_1 и g_2 — в плоскости, перпендикулярной оси b , α — угол между плоскостью a и направлением g_1 .

Dy²⁺

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	Δ	Литература	Замечания
Dy ²⁺ в CaF ₂	4,2; 27 4,2	9,66±0,02 22±3 (g_2)	4,9 0,26±0,03	[1, 2] [3]	g — вдоль направления [001] Спектр наблюдается после облучения кристаллов CaF ₂ с Dy ³⁺ γ -квантами с энергией 1,2 Мэв при 290° К (доза 10 ⁶ и 10 ⁷ р).

Ho³⁺ (4f¹⁰)

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g_{\parallel}	g_{\perp}	Δ	A	B	Литература	Замечания
Y(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O Ho : Y = 10 ⁻²	13	15,410±0,010 7,705±0,005	 3,86	0,065±0,015	0,3340±0,0010	0,0200±0,0040 0,083	{1} см также [7] [2]	$P = 0,0003 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $D = -5,8 \pm 0,2 \text{ э}$ 1)

Ho^{3+} в PbMoO_4	4,2	$14,05 \pm 0,05$			A^{167} $0,308 \pm 0,005$	[3]
Ho^{3+} в CaWO_4	4,2	13,691	~ 0	0,03	A 0,299	[4]
Ho^{3+} в CaF_2	4	$5,910 \pm 0,04$			$0,1308 \pm 0,0003$	[5]
Ho^{3+} в LaCl_3		$16,010 \pm 0,018$	~ 0		$0,3510 \pm 0,0070$	[6]
$\text{Ho} : \text{La} = 5 \cdot 10^{-3}$						

З а м е ч а н и е. 1) Детальное исследование показало, что наилучшее объяснение экспериментальным данным может быть получено, если приписать основному уровню $S=1$.

Ho^{2+}						
Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	A^{165}	Литература	Замечания	
Ho^{2+} в CaF_2 ; 0,01—1,0% Ho	4	$5,910 \pm 0,004$	$0,1308 \pm 0,0003$	[1—4,6]	Спектр наблюдался после облучения кристаллов при комнатной температуре рентгеновскими лучами	
0,005% Ho^{2+}	4,2	$-5,912 \pm 0,005$	$-0,1307 \pm 0,0002$	[5]	Общее содержание Ho 0,05%. Двухвалентный гольмий получен после γ -облучения	
Ho^{2+} в SrF_2 ; 0,002% Ho^{2+}	4,2	$-5,916 \pm 0,005$	$-0,1311 \pm 0,0003$	[5]	Спектр наблюден после γ -облучения	
Ho^{2+} в BaF_2	4,2	-5,91	-0,131	[5]	Спектр Ho^{2+} состоял из двух слабых изотропных линий, наблюдался после отжига кристаллов в атмосфере бария при 850°C	
Ho^{2+} в SrCl_2	1,3—10	$+6,751 \pm 0,003$	$+0,1478 \pm 0,00015$	[5]	Общая концентрация Ho 0,1%. После γ -облучения в двухвалентное состояние перешло $\sim 5\%$ ионов Ho	

$\text{Er}^{3+} (4f^{11})$						
Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g	A^{167}	B^{167}	Литература	Замечания
$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4	g_{\parallel} $1,47 \pm 0,03$	g_{\perp} $8,85 \pm 0,2$	$0,0052 \pm 0,0001$	$0,0314 \pm 0,0001$	[1] $P = 0,0030 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$
$\text{Er} : \text{La} = 1 : 200$						
Er^{3+} в PbMoO_4	4,2	$1,195 \pm 0,005$	$8,45 \pm 0,05$	$0,0042 \pm 0,0001$	$0,0300 \pm 0,0005$	[1] $Ag_{\perp}/Bg_{\parallel} = 1,00 \pm 0,02$

Формула	T, °K	g			A ¹⁶⁷	B ¹⁶⁷	Литература	Замечания	
Er ³⁺ в CaMoO ₄	4,2	I: 1,176±0,003	8,55±0,02		0,00395± ±0,00005	0,0292± ±0,0004	[38]	Основное состояние 1-е возбужденное состояние нижнего терма	
		II: 3,46±0,02	7,02±0,02						
Er ³⁺ в SrMoO ₄	4,2	I: 1,019±0,003	8,43±0,02		0,00853± ±0,00005	0,0295± ±0,0004	[38]	Основное состояние 1-е возбужденное состояние нижнего терма	
		II: 3,92±0,02	6,80±0,03						
Er ³⁺ в CaWO ₄	4,2	1,247±0,003	8,38±0,02		0,00425± ±0,00005	0,0293± ±0,0003	[39,3-6]	Ag _⊥ /Bg _∥ =0,98±0,02	
Er ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O	4,2	4,21±0,01	7,990±0,010		0,0142± ±0,0001	0,0247± ±0,0001	[7]	P≈0,0013 см ⁻¹	
La(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,2	1,95±0,002	g _z	g _x					
			10,13±0,02	6,17±0,02					
Er ³⁺ в ZrSiO ₄	4,2	3,720±0,003	g _y	7,04±0,01	0,0131± ±0,0003	0,0254± ±0,0006	[6]		
Er ³⁺ в 3Y ₂ O ₃ ·5Al ₂ O ₃	4,2	g ₁	g ₂	g ₃			[9, 10]		
Er ³⁺ в 3Lu ₂ O ₃ ·5Al ₂ O ₃	4,2	7,75±0,09	3,71±0,02	7,35±0,08					
Er ³⁺ в 3Y ₂ O ₃ ·5Ga ₂ O ₃	4,2	6,93±0,02	4,12±0,03	8,43±0,04			[9, 10]		
Er ³⁺ в 3Lu ₂ O ₃ ·5Ga ₂ O ₃	4,2	4,69±0,03	4,03±0,03	10,72±0,5			[9, 10]		
Er ³⁺ в CaF ₂	20	I: 6,780±0,02	3,183±0,015	3,183±0,015	12,62±0,10			[11]	Кубическая симметрия; 5)
		g _∥	g _⊥						
		II: 7,78±0,002	6,65±0,01						Тетрагональная симметрия Тригональная симметрия
0,01—0,5% Er	20	III: 3,29±0,01	8,55±0,02						
		6,785±0,002			0,0225± ±0,0001		[12—17]		
		7,78±0,02	6,254±0,005					Тетрагональный комплекс I	
		1,746±0,002	9,16±0,01					Тетрагональный комплекс II	
		3,30±0,01	8,54±0,02					Тригональный комплекс I	

		2,206±0,007	8,843±0,010	0,0077 ± ±0,0006	0,0305 ± ±0,0006		Тригональный ком- плекс II $P < 0,0005$; $\mu^{167} = 0,56 \pm$ $\pm 0,05$ яд. магн.
	20	g_1 10,89±0,05	g_2 2,99±0,05	g_3 4,91±0,04		[18, 19]	
	14	g_1 11,09±0,4	g_2 2,89±0,03	g_3 4,91±0,03			
	4,2	g_{\parallel} I: 2,1853±0,001	g_{\perp} 8,828±0,003	0,0075 ± ±0,0005	0,0309 ± ±0,0002	[20]	1)
		II: 7,76±0,02	6,253±0,006	0,0261 ± ±0,0003	0,0219 ± ±0,0003		2)
	4,2	10,29±0,03	1,475±0,005	0,0350 ± ±0,0004		[21]	Тригональная симмет- рия
Er ³⁺ в SrF ₂	4,2	I: 6,179±0,010	7,054±0,010	0,0213 ± ±0,001	0,0243 ± ±0,001	[22]	Тригональная симмет- рия
		g II: 6,803±0,020					Кубическая симметрия
Er ³⁺ в CdF ₂		g 6,758±0,010		0,0231 ± ±0,0003		[23]	
	4,2	g_{\parallel} I: 5,94±0,02	g_{\perp} 7,13±0,02	0,0205 ± ±0,0002	0,0246 ± ±0,0002	[22]	Тригональная симмет- рия
		II: 6,755±0,02					Кубическая симметрия
Er ³⁺ в LaF ₃	20	g_z 10,89±0,05	g_x 2,99±0,05	0,0373 ± ±0,0010		[8]	$\theta = 44 \pm 1^\circ$
			g_y 4,91±0,04				
	14	g_z 11,09±0,04	g_x 2,98±0,03				$\theta = 43 \pm 1/2^\circ$
			g_y 4,91±0,03				
Er ³⁺ в SrCl ₂	4,2; 20	g 6,754±0,005		A 0,02335 ± ±0,0003		[41]	

Формула	T, °K	g		A ¹⁶⁷	B ¹⁶⁷	Литература	Замечания
Er ³⁺ в LaCl ₃ Er : La = 5·10 ⁻³		g_{\parallel} 1,989 ± 0,001	g_{\perp} 8,757 ± 0,002	A 0,00664 ± ± 0,00003		[24]	P = 0,00086 см ⁻¹
Er ³⁺ в YCl ₃ ·6H ₂ O	4,2	13,74 ± 0,10	g_{\perp}^{\min} 0,58 ± 0,02	0,0475 ± ± 0,0003		[40]	
			g_{\perp}^{\max} 0,92 ± 0,02				
Er ³⁺ в YCl ₃	4,2	g_a 8,29 ± 0,03	g_i 8,27 ± 0,05	g_2 3,78 ± 0,05	$g_3 (=g_b)$ 7,70 ± 0,03	[25]	3), α = 0 (± 8°)
Er ³⁺ в LuCl ₃	4,2	8,35 ± 0,03	8,34 ± 0,02	3,51 ± 0,03	7,92 ± 0,02	[25]	3), α = 0 (± 5°)
Er ³⁺ в MgO	4,2	g 4,620				[26—28]	
Er ³⁺ в CaO	20—4,2	g_{\parallel} 4,730 ± 0,005	g_{\perp} 7,86 ± 0,01			[29]	4)
	4,2	g I: 4,96				[30]	Кубическая симметрия
		g_{\parallel} II: 4,39 ± 0,05 III: 12,3 ± 0,5	g_{\perp} 7,78 ± 0,1 8,5 ± 0,15				Аксиальная симметрия Аксиальная симметрия
Er ³⁺ в SrO	4,2	I: 4,98 ± 0,05 II: 4,36	3,8 ± 0,05 6,76			[30]	
Er ³⁺ в Y ₂ O ₃	4,2	12,176	3,319	A 0,04264		[31]	Симметрия C _{3i}
	4,2	g_z 12,314	g_x 1,645	0,04332		[31]	Симметрия C ₂
			g_y 4,842				
Er ³⁺ в CeO ₂	4,2	g 6,749 ± 0,006		0,0232 ± ± 0,0003		[32, 33]	Кубическая симметрия
		g_{\parallel} I: 10,25 ± 0,05	g_{\perp} 4,847 ± 0,005			[32, 34, 37]	Два спектра ЭПР аксиальной симметрии
		II: 4,539 ± 0,005	7,399 ± 0,001				
Er ³⁺ ThO ₂	2+4	6,752 ± 0,005		0,02326 ± ± 0,0003		[35]	Кубическая структура

Eg^{3+} в ZnSe	10	g_{\parallel}	g_{\perp}	[35]	Тетрагональная структура
		$3,462 \pm 0,003$	$7,624 \pm 0,005$		
		$5,950 \pm 0,005$		[36]	

З а м е ч а н и я. 1) Оси симметрии четырех пространственно неэквивалентных ионов, расположенных вдоль осей третьего порядка элементарного куба, образованного ионами F^{-} . Характер спектра обусловлен компенсацией положительного заряда иона Eg^{3+} ионами кислорода O^{2-} , замещающими ионы F^{-} . Эти ионы создают в месте нахождения парамагнитного иона поле тригональной симметрии.

- 2) Симметрия спектра связана, вероятно, с вхождением компенсирующего иона F^{-} в центр соседнего элементарного куба.
 3) g_a и g_b ($=g_3$) находятся в плоскости ab ; g_1 и g_2 — в плоскости, перпендикулярной к ab ; α — угол между осью a (g_a) и g_1 .
 4) $g_{100} = 4,84 \pm 0,01$, $g_{100} = 3,85 \pm 0,01$, $g_{111} = 3,50 \pm 0,01$.
 5) Кристаллы CaF_2 выращены в атмосфере фтора при полном отсутствии кислорода.

§ 16. Соединения Tm и Yb

Tm³⁺

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	B	Литература	Замечания
Tm ³⁺ в CaF ₂ , 0,05% Tm	77	$2,001 \pm 0,001$	$2,020 \pm 0,001$	$0,08407 \pm 0,00010$	$0,00457 \pm 0,00020$	[1]	ССТС от ядер фтора: $A' = 0,00141 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}$ $B' \leq 0,0004 \text{ см}^{-1}$ (наблюдена после облучения рентгеновскими лучами)

Tm²⁺

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	Литература	Замечания
Tm ²⁺ в CaF ₂	77	$3,453 \pm 0,003$		$0,0368 \pm 0,0002$	[1]	$\mu^{169} = 0,24 \pm 0,01 \text{ яд. магн.}$
	20	$3,456 \pm 0,003$		$0,0369 \pm 0,0002$	[2]	$\mu^{169} = 0,24 \pm 0,01 \text{ яд. магн.}$
	4,2; 60	$3,452 \pm 0,002$		$0,03675 \pm 0,0002$	[3-6]	$\mu^{169} = 0,193 \pm 0,003 \text{ яд. магн.}$

Формула	$T, ^\circ K$	g_{\parallel}	g_{\perp}	A		Литература	Замечания
Tm^{2+} в $CaF_2 - I$	1,5	g_{110} $2,51 \pm 0,01$	$g_{\bar{1}10}$ $0,36 \pm 0,01$	A_{110} $0,043 \pm 0,001$	$A_{\bar{1}00}$ $0,036 \pm 0,010$	[7]	3)
		g_{001} $5,71 \pm 0,01$		A_{001} $0,086 \pm 0,001$			
Tm^{2+} в BaF_2		g_{\parallel} $2,23 \pm 0,01$	g_{\perp} $3,98 \pm 0,02$	A_{\parallel} $0,0248 \pm 0,0003$	A_{\perp} $0,0432 \pm 0,0004$	[8]	

З а м е ч а н и я. 1) Изотропный спектр наблюдался после облучения γ -лучами.

2) После облучения рентгеновскими лучами концентрация Tm^{2+} увеличивается; μ определен из СТС. Основная ошибка возникает при таком определении из-за того, что в выражении для A не учитывается добавочный член, описывающий влияние неспаренных s -электронов.

3) Двухвалентное состояние туллия получено после γ -облучения при комнатной температуре.

Yb^{4+} . Парамагнитный резонанс наблюден в $CaF_2 \cdot Yb$ после облучения рентгеновскими лучами ($T=77^\circ K$, $g=3,443 \pm 0,002$) [1].

$Yb^{3+} (4f^{11})$ (замечания см. на стр. 513)

Формула	$T, ^\circ K$	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Yb^{3+} в $BaMoO_4$	4,2	$0,43 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,01$	171 173		$0,1033 \pm 0,0006$ $0,00286 \pm 0,00003$	[1]	
Yb^{3+} в $PbMoO_4; 0,5\% Yb^{3+}$	4,2	$0,663 \pm 0,004$	$3,86 \pm 0,02$	171 173	$0,0177 \pm 0,0007$ $0,00477 \pm 0,0003$	$0,1027 \pm 0,0017$ $0,02785 \pm 0,0007$	[2]	
Yb^{3+} в $CaWO_4$	20	$1,058 \pm 0,002$	$3,920 \pm 0,005$	171 173	$0,0279 \pm 0,0003$ $0,0077 \pm 0,0003$	$0,1034 \pm 0,0003$ $0,0285 \pm 0,0001$	[3]	$ P^{173} < 0,002 \text{ см}^{-1}$; тетрагональная симметрия
	20	g_x $3,012 \pm 0,005$	g_z $0,975 \pm 0,005$				[4]	Ромбическая симметрия I
		g_y $4,788 \pm 0,005$						
	20	g_x $4,155 \pm 0,005$	g_z $1,155 \pm 0,003$					Ромбическая симметрия II

		g_y							
	4,2	$3,704 \pm 0,005$ $1,054 \pm 0,001$	$3,914 \pm 0,001$	171 173	$0,0270 \pm 0,0001$ $0,0072 \pm 0,0001$			[4]	
$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ $Yb \cdot Y = 10^{-2}$	4,2	g_x $4,57 \pm 0,02$	g_z $0,71 \pm 0,03$	171	$0,122 \pm 0,001$			[5, 6]	1)
Yb^{3+} в $SrTiO_2$, $\sim 0,1\%$ Yb	50 2	g_y $2,117 \pm 0,001$ $2,18 \pm 0,01$ $2,11 \pm 0,01$	$2,785 \pm 0,005$ $2,780 \pm 0,005$	173	$0,0341 \pm 0,0003$			[7]	На частоте $\nu = 16$ Гц
	77		$2,67 \pm 0,1$					[7]	$\nu = 35$ Гц
	65	(2,25)	$2,70 \pm 0,01$						
	50	$2,17 \pm 0,01$	$2,720 \pm 0,005$						
	2	$2,10 \pm 0,01$	$2,785 \pm 0,005$	171 173	$0,0530 \pm 0,0020$	$0,0720 \pm 0,0005$ $0,0211 \pm 0,0005$			
Yb^{3+} в $Y_3Ga_5O_{16}$	4, 20; 90	g_x $3,85 \pm 0,05$	g_z $2,91 \pm 0,05$					[8]	$M_m = 6$
		g_y $3,71 \pm 0,05$							
Yb^{3+} в YGaG	4,2	g_1 2,85	g_2 3,60					[9]	
		g_3 3,74							
Yb^{+3} в YAIG	4,2; 77	g_1 2,47	g_2 3,78					[9]	
		g_3 3,87							
Yb^{3+} в CaF_2	14; 77	$2,423 \pm 0,001$	$3,878 \pm 0,001$					[10]	Тетрагональный спектр
		$g_{\parallel}^{(1)}$ I: $1,323 \pm 0,002$	$4,389 \pm 0,004$	171	$0,0359 \pm 0,0002$	$0,1174 \pm 0,0005$		[10-14]	Тригональные спектры $\mu^{171} = 0,43 \pm 0,02 \beta_N$
		$g_{\parallel}^{(2)}$ $1,421 \pm 0,002$		173	$0,0096 \pm 0,0001$	$0,0320 \pm 0,0003$			$\mu^{173} = 0,59 \pm 0,03 \beta_N$
		$g_{\parallel}^{(1)}$ II: $1,425 \pm 0,002$	$4,389 \pm 0,004$						2)
		$g_{\parallel}^{(2)}$ $1,421 \pm 0,002$							

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Yb^{3+} в CaF_2	1,5	g_y III: $1,241 \pm 0,002$	g_z $1,096 \pm 0,002$				[17]	Ромбическая симметрия
	1,5	g_x IV: $6,45 \pm 0,02$	g_z $1,667 \pm 0,062$					
$Yb^{3+} - H^{1-}$ в CaF_2	15	g_y $2,175 \pm 0,002$ $3,443 \pm 0,002$		171 173	$0,0852 \pm 0,00015$ $-0,0243 \pm 0,0004$		[15]	Кубическая симметрия
		$1,516 \pm 0,002$	$4,147 \pm 0,005$	171	$0,0302 \pm 0,0003$	$0,2140 \pm 0,0002$	[16]	$D = 0,0007 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ Тригональная симметрия 3)
$Yb^{3+} - D^{1-}$ в CaF_2		$1,512 \pm 0,002$	$4,147 \pm 0,005$	173 171 173	$0,0077 \pm 0,0003$ $0,0301 \pm 0,0003$ $0,0077 \pm 0,0003$	$0,0613 \pm 0,0002$ $0,2140 \pm 0,0002$ $0,0613 \pm 0,0002$	[16]	
	Yb^{3+} в CaF_2 (с Yb_2O_3)	1,5	g_x I: $6,99 \pm 0,01$	g_z $1,094 \pm 0,002$				[17]
		g_y $1,355 \pm 0,002$						
		g_x II $7,24 \pm 0,01$	g_z $0,957 \pm 0,002$					Ромбическая симметрия
$Yb^{3+} - Na^+$ в $CaF_2 - NaF$	1,4	g_x $3,926 \pm 0,005$	g_z $3,102 \pm 0,005$				[31]	Ромбическая симметрия
		g_y $3,289 \pm 0,005$						
$Nd : Na = 1 : 20$		g_{\parallel} $1,780 \pm 0,002$	g_{\perp} $2,798 \pm 0,003$				[33]	
	$Yb^{3+} - Li^+$ в CaF_2	1,4	g_x $4,146 \pm 0,008$	g_z $3,123 \pm 0,008$				[33]
		g_y $3,008 \pm 0,008$						
$Yb^{3+} - K^+$ в CaF_2	1,4	g_x $3,817 \pm 0,005$	g_z $3,180 \pm 0,005$				[33]	
		g_y $3,304 \pm 0,005$						

Yb ³⁺ в CdF ₂ ; 0,1% Yb по весу	4,2	g_1 3,4359±0,0008	g_3 3,4149±0,0006	171	0,0883±0,0015	[18]	$\delta=21,1\pm 0,4$ — величина расщепления основного состояния
		g_2 3,4308±0,0006		173	0,0242±0,0004		
Yb ³⁺ в LaF ₃	20	g_z 1,210±0,005	g_x 3,76±0,03		0,0331±0,0011	[191]	
			g_y 5,20±0,01				
Yb ³⁺ в SrCl ₂	4,2 20		g 3,417±0,001	171 173	0,0881±0,0001 0,02429±0,00003	[351]	
Yb ³⁺ в YCl ₃ ·6H ₂ O	4,2	$g_x, y < 0,5$	g_z 5,57±0,05			[34]	
Yb ³⁺ в YCl ₃	4,2	g_a 2,985±0,004	g_1 2,99±0,002			[20]	4) $\alpha=0$ ($\pm 9^\circ$)
		g_2 1,53±0,002	g_3 ($=-g_b$) 2,957±0,006				
Yb ³⁺ в LuCl ₃	4,2	g_a 2,96±0,01	g_1 2,96±0,01			[20]	4) $\alpha=0$ ($\pm 5^\circ$)
		g_2 1,58±0,01	g_3 ($=-g_b$) 2,96±0,01				
Yb ³⁺ в CaO	20	2,585±0,003		171	0,0698±0,0006	[3, 21]	Изотропный спектр
Yb ³⁺ в SrO	4,2	2,578±0,003				[22]	
Yb ³⁺ в ThO	4	$g=3,423\pm 0,001$		171 173	0,02418±0,00003 0,08770±0,00010	[23, 24]	Кубический спектр
	4	$g_{ }$ 4,772±0,002	g_{\perp} 2,724±0,001				
Yb ³⁺ в CeO ₂	20 4	g 3,427±0,001 3,424±0,001		171 173	0,08771±0,00010 0,0242±0,00003	[24] [25]	Тригональный спектр
	4	$g_{ }$ 4,733±0,004	g_{\perp} 2,744±0,002			[26]	Кубическая симметрия
Yb ³⁺ в Y ₂ O ₃ ; 0,5% Yb	4,2	1,59	4,94			[26, 30]	Аксиальная симметрия
Yb ³⁺ в ZnS	4,2	1,242±0,006	4,400±0,015	171 173	0,033±0,002 0,000±0,002	[27] [23]	Гексагональная симметрия
					0,114±0,002 0,0316±0,0016		

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Изотоп	A	B	Литература	Замечания
Yb ³⁺ в ZnTe		I: $g = 3,182 \pm 0,003$		171	$0,08604 \pm 0,00025$		[29]	Кубическая симметрия
		g_{\parallel} II: 1,133	g_{\perp} 4,404	173	$0,02380 \pm 0,00012$			
Yb ³⁺ в CdTe с примесью Ag, Си или Au	1,3	I: $g = 2,511 \pm 0,003$		171	A (Yb-Ag) $0,06842 \pm 0,00055$	A (Yb-Cu) $0,06880 \pm 0,00051$	[32]	Тригональная симметрия ССТС от $P^{31} = 0,00060 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ СТС Yb - Au $0,06841 \pm 0,00041 \text{ см}^{-1}$ 5)
		g_{\parallel} II: $4,550 \pm 0,002$	g_{\perp} $1,254 \pm 0,009$	173	0,0	$0,1265 \pm 0,0004$		

Резонанс обменных пар Yb³⁺ наблюдается в Tm₃Al₅O₁₂ и Tm₃Ga₅O₁₂ [28].

§ 17. Соединения элементов группы актинидов

Pa⁴⁺ (6d¹)

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
²³¹ Pa ⁴⁺ в Cs ₂ ZrCl ₆	4,2	$-1,1423 \pm 0,0014$	$0,05265 \pm 0,00005$	[1]	

U (V) (5f¹). Парамагнитный резонанс наблюдается в поликристаллах при 77° K: UF₆Li ($g = 0,768$); UF₆Na ($g = 0,748$); UF₆Cs ($g = 0,709$) [1].

U (IV) (5f²)

Формула	T, °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	Литература	Замечания
U ⁴⁺ в CaF ₆ ~0,1% U	4,2	$3,238 \pm 0,005$ $3,27 \pm 0,03$	$0 \pm 0,15$ $0 \pm 0,2$	[1, 2] [2]	Аксиальный спектр
	1,4	$1: 4,02 \pm 0,01$	$\leq 0,1$	[3]	$\Delta = 0,03 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$; тригональный спектр

	1,4	11: $5,66 \pm 0,02$	$\leq 0,01$		$\Delta = 0,03 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$; тригональный спектр
U^{4+} в SrF_2	4,2	$g = 2,00$ $2,85 \pm 0,05$	$\sim 0 \pm 0,2$	[1, 2]	Кубический спектр
U^{4+} в BaF_2	4,2	~ 3	~ 0	[1]	
UF_4 (порошок)	290	2,15		[4]	
U^{4+} в ThO_2 (порошок)	290	2,7		[5]	

$U^{3+} (5f^3)$

Формула	T. °K	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	B	P	Литература	Замечания
$U(III)$ в CaF_2 $U: Ca = 10^{-3}$	20	$3,501 \pm 0,008$	$1,866 \pm 0,002$				[1, 2, 10]	1)
	4,2	$3,528 \pm 0,005$	$1,875 \pm 0,005$				[3]	2)
	20	g_x $1,38 \pm 0,01$	g_z $2,94 \pm 0,01$				[4]	3)
$U(III)$ в SrF_2 $U: Sr = 10^{-2}$	20	g_y $2,85 \pm 0,2$ $3,433 \pm 0,008$	$1,971 \pm 0,002$				[1]	
	20-10	$3,337 \pm 0,002$	$2,115 \pm 0,001$				[5]	
$U(III)$ в BaF_2 $U: Ba = 10^{-4}$	20	$3,433 \pm 0,008$	$1,971 \pm 0,002$				[1]	
$^{235}U(III)$ в $LaCl_3$ $U: La = 10^{-3}$ (обогащен U^{235})	20; 4	$4,153 \pm 0,005$	$1,520 \pm 0,002$	$0,0176 \pm 0,001$	$0,00575 \pm 0,00005$	$0,00065 \pm 0,00005$	[6, 7]	СТС от U^{235}
$U^{233}: La = 10^{-5}$ (обогащен U^{233})	4,2	4,149	1,520	$0,03786 \pm 0,00012$	$0,01236 \pm 0,00010$	$0,00099 \pm 0,00010$	[8]	СТС от U^{233}
$U(III)$ в $NdCl_3$	20; 4	3,991	1,799				[7]	

ЭПР наблюдается также в порошке UF_3 ($T = 290,90^\circ \text{ K}$), $g_{\parallel} = 2,8-2,9$, $g_{\perp} = 2,1-2,2$ [9].

З а м е ч а н и я. 1) $M_m = 3$; на ион действует аксиальное поле, кристаллические оси неэквивалентных ионов направлены по ребрам куба. В CaF_2 , SrF_2 наблюдается сложная ССТС, обязанная ядрам F. В некоторых направлениях она хорошо разрешается на четное число компонент.

2) $\phi = 40^\circ$ — угол между вектором магнитного поля и направлением [001].

3) Оси X составляют $\pm (19 \pm 1)^\circ$ с направлением [110]. 12 неэквивалентных магнитных комплексов.

U^{2+} ЭПР наблюдается в $CaF_2: U^{2+}$ при $T = 1,2^\circ \text{ K}$. на частоте $\nu = 8,68 \text{ ГГц}$ ($g_{\parallel} = 3,238$, $g_{\perp} = 0$) [1].

Np³⁺

Формула	T, °K	g	A	Литература	Замечания
NpF ₆ в UF ₆	4,2	-0,605	0,1111	[1, 2]	Δk = 0,4% Δk = ±1,4% Δk = 2,1% Δk = ±12,1%
	4,2	-0,609	0,1095		
	4,2	-0,605	0,1098		
	4,2	-0,598	0,1095		

[NpO₂]²⁺

Формула	T, °K	g	g _⊥	A ²³⁷	B ²³⁷	P ²³⁷	Литература	Замечания
(UO ₂) Rb(NO ₃) ₃ (кр. ст. 10) NpO ₂ : UO ₂	20-12, 4,3	3,40±0,01	0,20 ₅ ±0,02	(+) 0,1654 ₅ ±0,0002	0,0178 ₂ ±0,0002	(-) 0,0301 ₅ ±0,0003	[1-3]	Относительные знаки A и P определены непосредственно

Pu³⁺

Формула	T, °K	g	g _⊥	A	B	Литература	Замечания
²³⁹ Pu ³⁺ в LaCl ₃	4,2	0,585±0,002	0,875±0,001	0,0085±0,0006	0,0359±0,0001	[1]	СТС от Pu ²³⁹

[PuO₂]²⁺

Формула	T, °K	g	g _⊥	A	B	Литература	Замечания
(UO ₂)Rb(NO ₃) ₃ (кр. ст. 10)	20-12	5,32±0,02	< 0,4	A ²³⁹ 0,0862±0,0005		[1]	Δ мало

$\text{PuO}_2 : \text{UO}_2 = 1 \cdot 17 - 1 : 200$
 $\text{Na}(\text{PuO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$

7-15
4

$3,18 \pm 0,01$
5,92

~ 0
 ~ 0

A^{241}
 $0,0609 \pm 0,0004$
 $0,0504 \pm 0,001$

~ 0

[3]
[2]

$A^{241}/A^{239} = 0,706 \pm 0,004$
1)
2)

З а м е ч а н и я: 1) Спектр, видимо, обязан необычным окислам Pu, состав которых пока не установлен.
 2) Кубическая; $M=4$. Линейные группы O-U-O лежат вдоль объемных диагоналей куба, вокруг каждого U имеется также шесть O от ацетатных групп. Восемь O образуют искаженный куб.

$\text{Am}^{2+} (5f^7)$

ЭПР наблюдается в CaF_2 ($g=4,490 \pm 0,002$) при $T=4,2^\circ \text{K}$ [1].

Cm^{3+}

Формула	$T, ^\circ\text{K}$	g_{\parallel}	g_{\perp}	b_2^0	Литература	Замечания
$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (кр. ст. 9) $\text{Cm} : \text{La}$	4,2	$1,925 \pm 0,002$	$7,73 \pm 0,02$		[3]	
$\text{Mg}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cm} : \text{Bi}$	290	$2,003$		$0,00020 \pm 0,00002$	[1]	$b_4^0 = 0,00020 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$
Cm^{3+} в CaF_2	4,2	$4,492 \pm 0,002$			[4]	
Cm^{3+} в LaCl_3 $\text{Cm} : \text{La} = 1 : 2000$	290, 77	$1,9914 \pm 0,0008$		$0,00076 \pm 0,00002$	[1, 2]	$(b_6^0 - 5b_6^0) \geq 0,00034 \pm 0,00006 \text{ см}^{-1}$
	4,2	$1,925 \pm 0,002$	$7,67 \pm 0,02$		[3]	
$^{244}\text{Cm}^{3+}$ в ThO_2	4,2	$4,484 \pm 0,002$			[5]	
$^{244}\text{Cm}^{3+}$ в CeO_2	4,2	$4,475 \pm 0,002$			[5]	

ПОЯСНЕНИЯ И ЗАМЕЧАНИЯ К ПРИЛОЖЕНИЮ I

К Cr (III)

Парамагнитное резонансное поглощение наблюдается также при комнатной температуре в CrBr_3 ($g=1,99$) [6]; CrF_3 ($g=2,00$) [6]; CsGeF_6 [107]; CrCl_3 ($g=1,99+2,37$) [110, 111]; CrCl_3 ($g=1,997\pm 0,0003$) [114]; $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ ($g=1,99$) [109]; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($g=1,95$) [109]; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [110]; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ [110]; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ($g=1,97$) [109]; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($g=1,97$) [109]; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($g=1,95$) [109]; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($g=2,26$) [109, 110]; $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)_2)](\text{SCN})$ ($g=1,93$) [109, 30]; $\text{NH}_4(99\text{Al}+1\text{Cr})(\text{SO}_4)_2\cdot \text{X}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($g_1=1,978$; $g_2=1,977$; $D=0,0495$ [12]; $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$ ($g=2,00$) [6], $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($g=1,93$) [6]; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [108]; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [103]; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($g=2,00$) [109]; $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [115]; $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\cdot (\text{SO}_4)_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($T=0,06+1^\circ\text{K}$) [113]; $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)_3$ ($g\approx 2$; $D\approx 0,15$) [22]; $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ [103]; $\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($g=2,07$) [103]; $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CO})_2]_3$ ($g\approx 2$; $D\geq 0,5$) [22]; $\text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CHCH}_3]_3$ ($g\approx 2$; $D\geq 0,5$) [22]; $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($g\approx 2$; $D\approx 4$) [22]; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [110]; $\text{Cr}(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($g=2,00$) [103]; $\text{CrPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [103]; LaCrO_8 ($T=200-450^\circ\text{K}$; $g=1,98$) [106]; Cr_2O_3 [112]; Cr^{3+} в MgO ($g=1,9796$; $A=0,0165$) [116]; в CaO ($g=1,9734$; $A=0,00168$) [116]; в SrO ($T=77^\circ\text{K}$; $g=1,952$) [116]; в MgS ($g=1,9374$; $A=0,00153$) [116]; в хромо-кальцевых катализаторах ($g_{\parallel}=1,90$; $g_{\perp}=1,98$) [117-119].

З а м е ч а н и я. 1) Направляющие косинусы ромбических осей относительно тетрагональных осей a , b , c таковы:

	a	b	c
X	$-0,35\pm 0,05$	$-0,35\pm 0,05$	$+0,87\pm 0,03$
Y	$+0,71\pm 0,04$	$-0,71\pm 0,04$	$0, \pm 0,05$
Z	$+0,61\pm 0,04$	$\pm 0,61\pm 0,04$	$\pm 0,50\pm 0,04$

Направления для других трех ионов получают вращением системы XYZ около оси c на углы $\pi/2$. Между 90 и 13°K D и E не изменяются.

2) Исследовалась зависимость D и g от гидростатического давления p; g не зависит от p; D быстро растет с повышением температуры и давления.

3) Кристаллы выращивались в виде гексагональных дисков. Ионы хрома занимают в решетке два различных магнитных положения I и II. Считается, что в положении типа I хром находится в плоскости зеркального отражения, а в положении типа II — расположен нормально. Коэффициент обоих типов находится в соотношении I:II=1:2.

4) Направляющие косинусы при $T=20^\circ\text{K}$:

	a	b	c
X	0,104	$\pm 0,994$	0
Y	0	0	1
Z	0,994	$\pm 0,104$	0

5) Направляющие косинусы при $T=90^\circ\text{K}$.

	a	b	c
X	0	$\pm 0,996$	0,087
Y	0	$\pm 0,087$	0,996
Z	1	0	0

6) Спектр I ось Z совпадает с направлением [001] в ZnF_2 . Ось X совпадает с направлением [110] в ZnF_2 . Знак E в этом спектре не определен.

Спектр II ось Z находится в плоскости (110) и образует с направлением [110] угол, равный 9° . Ось Y совпадает с направлением [110].

7) Спектр принадлежит ионам Cr^{3+} в аксиальном кристаллическом поле. Оси неэквивалентных ионов направлены вдоль кубических осей. Спектр возникает при больших концентрациях Cr^{3+} .

8) Наличие двух спектров объясняется различным относительным расположением ионов Cr^{3+} и компенсирующих ионов F^- ; сверхтонкое взаимодействие с ядрами F вызывает лишь уширение линий. Константа этого взаимодействия $\sim 3-5$ э. Константа сверхтонкого взаимодействия с ядрами F^{13} равна ~ 20 э. Поглощение в нулевом поле происходит на частоте $\nu=(2847\pm 2)\cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$.

9) Спектр, состоящий из одной изотропной линии, показывает, что Cr^{3+} находится в строго кубическом кристаллическом поле.

10) Спектр принадлежит ионам Cr^{3+} в ромбическом кристаллическом поле. Направление осей X, Y и Z: X=(110), Y=(110), Z=(001). Число ионов Cr^{3+} в ромбическом поле составляет $1/2+1/4$ числа ионов Cr^{3+} в кубическом поле. Спектр возникает при больших концентрациях Cr^{3+} .

11) Ближайшее окружение Cr^{3+} в ацетилацетонате и его фторпроизводных — искаженный октаэдр из шести O; локальное поле в основном аксиальное. Между 290 и 90°K

у ацетилацетоната наблюдается постепенный переход: при 90° К комплекс разделяется на три типа со слегка отличающимися ориентациями Z-осей или имеющих несколько различных расщепления, $\psi = 22,5^\circ$, $\alpha = 59^\circ$.

12) В работе [31] получены изотропная и анизотропная компоненты ССТС от C^{13} : $A_s = -9,85 \pm 0,1$ э, $A_p = +0,65 \pm 0,2$ э.

13) Определены параметры ССТС от фтора, перпендикулярно и параллельно направлению оси σ -связи: $A' = 0,00094 \pm 0,00002$ см⁻¹, $B' = 0,00023 \pm 0,00002$ см⁻¹.

14) Исследуется влияние электрического поля на резонанс Cr^{3+} .

15) Изучено влияние давления на спектры ЭПР Cr^{3+} и

16) Влияние температуры на спектры ЭПР.

17) Исследовано обменное взаимодействие в спектре парамагнитного резонанса рубина, получены константы ОВ [90].

К Mn^{2+} ($3d^5$)

Кроме того, спектры ЭПР Mn^{2+} изучены в следующих природных минералах ($T = 295^\circ K$): периклазе ($A = 0,00814$ см⁻¹), брусите ($A = 0,00846$ см⁻¹), кальците ($A = 0,00877$ см⁻¹, $B = 0,00870$ см⁻¹), арагоните ($A = 0,00880$, $B = 0,00867$ см⁻¹), шеелите ($A = 0,00886$ см⁻¹), атарите ($A = 0,00866$ см⁻¹), гидроборачите ($A = 0,009$ см⁻¹), форстерите ($A = 0,00342$ см⁻¹), оливине ($A = 0,00854$ см⁻¹, $B = 0,00846$ см⁻¹), тальке ($A = 0,00870$ см⁻¹, $B = 0,00849$ см⁻¹), хлорите ($A = 0,00842$ см⁻¹), диоксиде ($A = 0,00894$ см⁻¹), тремолите ($A = 0,00870$ см⁻¹, $B = 0,00854$ см⁻¹), актинолите ($A = 0,00897$ см⁻¹, $B = 0,00885$ см⁻¹), воластоните ($A = 0,00876$ см⁻¹), везувиане ($A = 0,00888$ см⁻¹), олигоклазе ($A = 0,00898$ см⁻¹), апофиллите ($A = 0,00849$ см⁻¹), мелилите ($A = 0,00841$ см⁻¹, $B = 0,00829$ см⁻¹), сподумене ($A = 0,00802$ см⁻¹), берилле ($A = 0,00842$ см⁻¹), лепидолите ($A = 0,00881$ см⁻¹), сфене ($A = 0,00899$ см⁻¹), дактолите ($A = 0,00888$ см⁻¹), сфалерите ($A = 0,00641$ см⁻¹) [172], брейнерите, магнезите, анкерите, доломите [173], цеолитах [174].

Парамагнитный резонанс наблюден также при комнатной температуре:

а) в фосфорах, содержащих малые концентрации Mn^{2+} : $ZnAl_2O_4$ ($g \approx 2,0$, $A = 0,00765$) [14]; MnO ($g = 2,001$, $A = 0,00812$, $D = 0,0072$) [14, 74] и ($g = 1,9942$, $A = 0,00708$) [175]; $CdSiO_3$ ($g \approx 2,0$) [14]; Mg_2GeO_4 ($g \approx 2,00$) [14]; ZnF_2 ($g \approx 2,0$) [14]; $ZnStb$ ($g \approx 2,0$) [14]; Zn_2SiO_4 ($g \approx 2,0$) [14]; $8ZnO \cdot BeO \cdot 5SiO_2$ ($g \approx 2,0$) [14]; Zn_2GeO_4 ($g \approx 2,0$) [14]; $Zn_3(PO_4)_2$ ($g \approx 2,0$) [14]; MgF_2 ($g = 2,001$, $A = 0,00906$) [74], CdF_2 ($g = 2,001$, $A = 0,00906$) [74]; SrF_2 ($g = 2,002$, $A = 0,0093$) [74]; BaF_2 ($g = 2,004$, $A = 0,0091$) [74]; CdO ($g = 2,001$, $A = 0,00873$) [74]; MgS ($g = 2,001$, $A = 0,00719$) [74]; CaS ($g = 2,002$, $A = 0,00757$) [74]; SrS ($g = 2,000$, $A = 0,00750$) [74]; $MgSe$ ($g = 2,004$, $A = 0,00712$) [74]; $CaSe$ ($g = 2,004$, $A = 0,00729$) [74]; $CaTi$ ($g = 2,003$, $A = 0,00672$) [74]; ZnO ($A = 0,0079$) [74]; $CdSe$ ($g = 2,003$, $A = 0,00615$) [74]; $CdTi$ ($g = 2,013$, $A = 0,00581$) [74]; $ZnSe$ ($g = 2,01$, $A = 0,00660$) [74]; $ZnTi$ ($A = 0,0056$) [74]; $KMgF_3$ ($g = 2,004$, $A = 0,00918$) [46]; CaF_2 ($g = 2,004$, $A = 0,00922$) [46, 74]; $CaCaF_3$ ($g = 2,004$, $A = 0,00909$) [46]; CaO ($g = 2,004$, $A = 0,00849$) [46, 74]; ZnF_2 [176]; ZnS ($g = 2,0024$, $D = 0,002$, $A = 0,0063$) [46, 177]; SrS - $SrSe$ ($g = 2,00$, $A_1 = 0,0089$, $A_2 = 0,0086$) [178];

б) в неразбавленных соединениях: $Mn(BO_2)_2$ ($g = 2,01$) [179]; MnB_4O_7 [180] $Mn(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$ ($g = 2,00$) [181]; $Mn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$ [182]; $Mn(C_6H_4)_4(CN)_3$ ($g = 2,0$, T до $20^\circ K$) [183]; $Mn(C_{15}H_{31}COO)_2$ ($g = 2,0$) [184]; $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ ($g = 2,00$) [184]; $MnCO_3$ ($g = 2,00$) [179, 180, 85, 93]; $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($g = 2,00$) [184]; $MnCl_2$ [180, 186]; $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ [186]; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($g = 2,00$ и $2,09$) [179-181, 186-188]; MnF_2 [180, 182]; $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ [180, 182]; $MnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [180]; $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [189]; $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [189, 196]; MnS ($g = 2,0$) [180]; $MnSO_4$ ($g = 2,00$), $MnSO_4 \cdot H_2O$ ($g = 2,0$) [180, 181, 186, 191, 192]; $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ($g = 2,00 - 2,07$) [147, 180, 186, 191, 192]; $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ($g = 2,06$) [186, 191, 192]; $Mn_2Fe(CN)_6 \cdot 7H_2O$ [182]; $Mn_2(P_2O_7) \cdot 3H_2O$ [180, 182]; $Mn_3(AsO_4)_2$ [182]; $Mn_3(C_6H_5O_7)_2$ [182]; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [180]; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ [182]; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($T = 1,6 - 2,3^\circ K$) [188].

В следующих порошках ЭПР Mn^{2+} наблюдался при низких температурах:

а) При $77^\circ K$ в MgO ($g = 2,0012$, $A = 0,00813$) [175]; CaO ($g = 2,0015$, $A = 0,00814$ (нормальный спектр) и $g = 1,9931$, $A = 0,00728$ (аномальный спектр)) [175]; SrO ($g = 2,0014$, $A = 0,00802$) [175]; MgS ($g = 2,0017$, $A = 0,00748$) [175]; CaS ($g = 2,0018$, $A = 0,00768$) [175]; SrS ($g = 2,0015$, $A = 0,00768$) [175]; $CaSe$ ($g = 2,0037$, $A = 0,007405$) [175]; MgO ($D = 50$ э, $A = -86,6$ э) [193]; $BaTiO_3$ ($g = 2,001$, $D = 40$ э, $A = 86$ э) [194].

б) При $20^\circ K$ в $SrCl_2$ ($g = 2$, $A^{53} = 0,00910$, $A^{55} = 0,00974$) [66] и $SrCl_2$ ($Mn: Sr = 1: 1000$) ($g = 2$, $A^{53} = 0,00907$, $A^{55} = 0,00871$) [110], $N_{88} \{[AlO_2]_{88}[SiO_2]_{104}\}$; $N_{456} \{[AlO_2]_{566}[SiO_2]_{136}\}$ ($0,1 - 0,01$ г Mn) ($g = 2,029 \pm 0,001$, $A = 94 \pm 2$) [195].

в) При $1,3^\circ K$: Mn^{2+} в PbS ($A = 0,00718 \pm 0,00004$ см⁻¹), $PbSe$ ($A = 0,00676 \pm 0,00003$ см⁻¹), в $PbTe$ ($A = 0,00612 \pm 0,00004$ см⁻¹) [223].

Замечания. 1) Исследовалась температурная зависимость ЭПР. Ниже точки ферромагнитного перехода $95^\circ K$, спектр сильно изменяется, становится очень сложным. Механизм перехода не объяснен. $|A|$ изменяется между 110° и $95^\circ K$ на $0,0003$ см⁻¹.

2) Направляющие косинусы оси Z (0,282; $\pm 0,952$; 0,122).

3) $b_2^0 = 770 \text{ \AA}$, $b_2^2 = 385 \text{ \AA}$, $b_4^0 = -5 \text{ \AA}$, $b_4^2 = 10 \text{ \AA}$, $b_4^4 = 4 \text{ \AA}$, $|c| = 86 \text{ \AA}$ Кристаллы относятся к планаксиальному виду симметрии моноклинной сингонии с углом $\beta \sim 90^\circ$ Ось Y совпадает с осью b , X и Z расположены в плоскости ac

4) I $b_2^2 = -0,02881$, $b_4^0 = 0,000032$, $b_4^2 = -0,000442$, $b_4^4 = 0,001483$, $B = 0,0788$ $C = -0,00765$ (см^{-1}) Mn^{2+} замещает Mg^{2+} .

II $b_2^2 = 0,00478$, $b_4^0 = -0,000614$, $b_4^2 = -0,000273$, $b_4^4 = 0,00303$ (см^{-1}) Mn^{2+} замещает Ca^{2+} .

5) $M_m = 2$, $\psi = +97$, $\alpha = 62^\circ$, структура моноклинная.

6) $M_m = 1$, $Z = c$, $X = b$, структура моноклинная.

7) CaCO_3 — кальцит, $M = 2$ Ближайшие соседи Ca — шесть O с тригональной симметрией, Магнитные комплексы с Mn эквивалентны Структура кристалла гексагональная

8) Кристаллическое поле тетрагональное Значение начального расщепления, определенное по угловой зависимости спектра $0,0070 \pm 0,0012$

9) $|A_S| = 0,00181 \pm 0,0001$, $|A_P + A_D| = 0,0003 \pm 0,00015$ структура орторомбическая $a = 5,485 \text{ \AA}$, $b = 7,678 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 5,356 \text{ \AA}$

10) $|A_S| = 0,00182 \pm 0,000009$, A_S — изотропная часть тензора сверхтонкого взаимодействия между электронным спином марганца и ядерным спином фтора $|A_P| = 0,00047 \pm 0,00009$, A_P — анизотропная часть

11) $|A_S| = 0,00181 \pm 0,00007$, $|A_P + A_D| = 0,00042 \pm 0,00005$ Решетка кубического типа перовскита, $a = 3,987 \pm 0,001 \text{ \AA}$, расстояние $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^- = 1,994 \text{ \AA}$

12) $|A_S| = 0,00158 \pm 0,00005$, $|A_P + A_D| = 0,00029 \pm 0,00005$, $a = 4,334 \pm 0,001 \text{ \AA}$ расстояние $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^- = 2,167 \text{ \AA}$.

13) $|A_S| = 0,00155 \pm 0,00005$, $|A_P + A_D| = 0,00028 \pm 0,00005$, $a = 4,375 \pm 0,001 \text{ \AA}$; расстояние $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^- = 2,188 \text{ \AA}$.

14) $|A_S| = 0,00182 \pm 0,00007$, $|A_P + A_D| = 0,00042 \pm 0,00005$, $a = 3,982 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 13,145 \pm 0,005 \text{ \AA}$; расстояние $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^- = 1,991 \text{ \AA}$, структура кристалла тетрагональная, D_{4h} —17.

15) Есть два типа центров, каждый из трех неэквивалентных магнитных ионов. Вследствие сложности спектра g , D , A определены только вдоль оси кристаллического поля. Интенсивность второго спектра в 100 раз слабее первого. Каждая из линий сверхтонкой структуры Mn имеет разрешенную структуру, обусловленную взаимодействием с ядрами F Константы этой ССТС $A_S = 0,00144 \pm 0,00003$, $A_P = 0,00028 \pm 0,00007$ Интенсивность спектра Mn^{2+} после облучения сильно уменьшается.

16) $a = +0,00006 \pm 0,00004$, $A_S = 0,00095 \pm 0,00003$, $A_P = 0,00027 \pm 0,00005$, A_S , A_P — константы ССТС, обязанной взаимодействию спина ядра F с s и p -орбиталями соответственно

17) Zn окружен искаженным октаэдром из шести ионов F , четыре из которых (тип I) образуют прямоугольник со сторонами 2,59 и 3,13 \AA , два других F (тип II) лежат на перпендикуляре к плоскости прямоугольника на расстоянии 2,04 \AA Ось Z выбрана вдоль длинной стороны прямоугольника (c — ось), ось X проходит через тип II ионов F и параллельна малой стороне прямоугольника Наблюдена ССТС от ядер F $|A_y^I| = 0,00165 \pm 0,00007$, $A_y^{II} = 0,00146 \pm 0,00012$, $A_z^I = 0,00182 \pm 0,00002$, $A_z^{II} = 0,00125 \pm 0,00002$.

18) $B = 90,7 \pm 1,5 \text{ \AA}$, $b_2^0 = 1603,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$, $b_4^0 = -2,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

19) Если образец, полученный из расплава, нагреть и держать некоторое время при температуре T , а затем быстро охладить до комнатной температуры, то а) если $T < 300^\circ \text{C}$, резонансные кривые не изменяются, б) если температура $T > 500^\circ \text{C}$, то кривая I переходит в II. При промежуточных температурах наблюдается наложение кривых I и II Вероятно, есть два различных состояния Mn^{2+} в NaCl , одно из которых стабильно выше 500°C , другое — ниже Первое имеется в быстро охлажденных образцах, второе — в медленно охлажденных.

20) Спектр обязан комплексу Mn^{2+} — вакансия Na^+ , ось Z направлена вдоль связи Mn^{2+} — вакансия Na^{2+} , ось Y параллельна кубической оси Комплексы неустойчивы.

21) Линия со сверхтонкой структурой от Mn^{55} .

22) $|A_S| = 0,00142 \pm 0,00005$, $|A_P| = 0,00027 \pm 0,00005$.

23) Спектр I из шести пиков отвечает изолированным ионам Mn^{2+} . Спектр II из одного пика наблюдается только в образцах с более высокой концентрацией Mn^{2+} и, вероятно, вызван агрегацией ионов Mn^{2+} .

24) Энергия активации для движения вакансии серебра, связанной с ионом Mn^{2+} , равна $0,30 \pm 0,05 \text{ эВ}$

25) Тригональная симметрия вокруг оси c Постоянное магнитное поле вращается вокруг оси c в одной плоскости с ней Спектр не зависит от направления постоянного магнитного поля в этой плоскости.

- 26) При концентрации $\sim 4\%$ Mn структура этой тройной системы меняется из кубической в тетрагональную.
- 27) Кристаллическая структура $Mg(OH)_2$ относится к тому же типу, что и CdTe. Октаэдрическая симметрия комплекса $[Mn(OH)_6]^{4-}$ искажается при наложении небольшого давления вдоль кристаллической оси c в направлении (111), $a \perp H$, $\theta=0$ и 90° .
- 28) Помимо обычной СТС, наблюдалась также ССТС, обязанная магнитному взаимодействию электронов Mn^{2+} с ближайшими ядрами Cd
- 29) Кристалл нагревался до $+250^\circ C$, а затем охлаждался до комнатной температуры.
- 30) При $20^\circ K$ каждая линия Mn^{2+} расщепляется от взаимодействия с ядрами Au; предполагается, что квадратное взаимодействие с Au сильнее магнитного
- 31) Ионы Mn^{2+} замещают в доломите ионы Mg^{2+} . Z перпендикулярна к L_3 и совпадает с направлением (111) системы ξ, η, ζ
- 32) Ионы Mn^{2+} замещают в доломите ионы Ca^{2+} . $2D - \frac{3}{2}(a - F) = \pm 0,00102 \text{ см}^{-1}$.
- 33) Кристалл орторомбический, содержит четыре молекулы в одной элементарной ячейке.
- 34) Кристаллическое поле ромбической симметрии, $Y \parallel b$, угол между Z и $c = 18^\circ$. Наблюдались запрещенные переходы.
- 35) Определены параметры ССТС от фтора, параллельно и перпендикулярно к направлению оси σ -связи: $A' = 0,00239 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$, $B' = 0,00180 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$.
- 36) $A' = 0,00224 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$, $B' = 0,00112 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$.
- 37) $A' = 0,00194 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$, $B' = 0,00097 \pm 0,00001 \text{ см}^{-1}$.
- 38) $A' = 0,00185 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$, $B' = 0,00092 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$.
- 39) Направляющие косинусы осей

	a	b	c
Z	0,295	$\pm 0,899$	$-0,322$
X	0,864	$\pm 0,105$	$-0,495$
Y	0,410	$\pm 0,423$	$-0,807$

- 40) Наблюдались аксиальный (I) и ромбический (II) спектры. Они обусловлены образованием комплексов с одним или двумя ионами F^- замещающими Cl^- в ближайшем окружении Mn^{2+}
- 41) Константы спинового гамильтониана обменного взаимодействия $D_e = -0,0795$; $E_e = 0$.
- 42) ССТС от Zn^{67} $A_1 = 0,000210 \pm 0,000008 \text{ см}^{-1}$, $B_1 = 0,000281 \pm 0,000002$, $A_3 = 0,000044 \pm 0,000003 \text{ см}^{-1}$
- 43) Направляющие косинусы осей

I.	X_1	Y_1	Z_1	II.	X_2	Y_2	Z_2	III.	X_3	Y_3	Z_3
	0,951	0,309	0		0,766	0,643	0		0,985	0,174	0
	0,309	0,951	0		0,643	0,766	0		0,174	0,985	0
	0	0	1		0	0	1		0	0	1

К Fe^{3+}

Парамагнитный резонанс наблюдался также при комнатной температуре в: $Fe(CN)_2CF_3(CO)_2CH_3$ [20], $Fe(C_5H_7O_2)_3$ ($g=1,95$) [119], $Fe(C_7H_5O_2)_3$ [120], $Fe(C_{17}H_{15}COO)_3$ ($g \sim 2,0$) [121], $FeCl(C_6H_4)_4(CN)_8$ ($T=270-20^\circ K$, $g=3,8, 2,0$) [122], $FeCl_3$ [120], $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$ [123]; $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($Fe Al=1$ 385) [124]; $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($g=2$; $\delta=0,032 \text{ см}^{-1}$) [124]; $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($g=1,97$) [123], $Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 24H_2O$ ($g=1,98$) [119]; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ [120]; $FeOH(C_2H_3O_2)_2$ [120], $FePO_4 \cdot 4H_2O$ [120]; $(FeF_3)_2 \cdot 9H_2O$ ($g=2,02$) [119], $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ($g=2,01$) [125], $Fe_2(C_2O_4)_3$ [120], $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ($g=2,01$) [119], $Fe_2[C_3H_5(OH)_2 OPO_3]_3$ [120]; Fe^{3+} в $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ [126]; в CaO ($g=2,0654$) [127], в MgO ($T=77^\circ K$, $g=2,004$) [127]; в ZnS ($T=77^\circ K$, $g=2,0035 \pm 0,0003$) [93], $Fe_2(CH_3COO)_6(OH)_2 \cdot NO_3 \cdot 6H_2O$ ($T=15^\circ K$, $g=2,0$) [128], в NH_4Cl [129], K_2NaAlF_6 , K_2NaGaF_6 [130]; Fe^{3+} в кордьерите ($g=2,004 \pm 0,002$, $b_2^0 = 14,6 \pm 1 \text{ кэс}$, $b_2^2 = 8,5 \pm 0,1 \text{ кэс}$) [131]; в $KTaO_3$ ($a=0,0288 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$, Fe^{3+} замещает Ta^{5+} ; $a=0,0030 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$, Fe^{3+} замещает K^{1+}) [14]; в $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ($T=293; 4,2^\circ K$) [14]; NaF ($T < 180^\circ K$, $g_1=2,002$, $g_2=1,344$) [134], в натролите [135], в топазе ($T=77-300^\circ K$, $D=-0,3233 \text{ см}^{-1}$, $E=0,0833 \text{ см}^{-1}$, $F=0,026 \text{ см}^{-1}$) [133, 136]

З а м е ч а н и я 1) Расстояние между уровнями $S_z = \pm 3/2$ и $\pm 1/2$ равно $12 227 \pm 5 \text{ Мэв}$, и между уровнями $\pm 5/2$ и $\pm 3/2$ $22 043 \pm 10 \text{ Мэв}$

2) При комнатной температуре кристалл имеет структуру α -типа.

3) Ось Y параллельна оси b , ось Z лежит в плоскости ac и образует угол $41,3^\circ$ с осью a . Знаки D и E определены из сравнения интенсивностей при 2 и $4^\circ K$.

4) $|A_z| (Fe^{57}) = 0,000963 \pm 0,000014$ (при $1,5^\circ K$ в образце с низкой концентрацией); $B_2^0 = +0,1845 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = 0,000108 \text{ см}^{-1}$, $B_4^2 = -0,000593 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = -0,000577 \text{ см}^{-1}$.

5) Наблюден сложный спектр протяженностью 5300 э, состоящий из более чем 20 линий.

6) $B_2^0 = 343,29$ э, $B_4^0 = 0,69102$ э, $B_4^3 = 15,6$ э. В работе [18] наблюден изотопический сдвиг в спектре ЭПР иона Fe^{3+} в $CaCO_3$ при 4,5; 50; 77 и 120° К. Сдвиги для g_{\parallel} , B_2^0 и B_4^0 в Fe^{57} относительно соответствующих величин для Fe^{56} : $\delta g_{\parallel} = 0$, $\delta B_2^0 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ э, $\delta B_4^0 = (-1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ э. Сдвиги не зависят от температуры.

7) $M_m = 2$, кристалл орторомбический. При разбавлении Al получен подобный, но не идентичный спектр. Таким образом, кристаллическое поле, действующее на Fe^{3+} , может меняться от разбавителя к разбавителю.

8) В элементарной ячейке два атома Ва и два атома П находятся на тригональной оси, параллельной оси с, с двух сторон от плоскости зеркального отражения. Атомы Ва окружены шестью атомами О, образующими искаженный октаэдр. Атомы П также окружены шестью атомами кислорода, образующими почти правильный октаэдр.

9) Ниже точки фазового перехода (около 100° К) монокристалл состоит из тетрагональных доменов.

10) Титанат бария обнаруживает три фазовых перехода. Выше 393° К кристалл обладает кубической структурой типа перовскита и является параэлектрическим. Ниже 393° К он переходит в тетрагональную модификацию со спонтанной поляризацией вдоль направления (100). При дальнейшем охлаждении симметрия меняется на орторомбическую при $\sim 278^\circ$ К, причем спонтанная поляризация происходит вдоль направления (110). При 193° К появляется четвертая фаза с ромбоэдрической симметрией и со спонтанной поляризацией вдоль направления (111).

11) Fe^{3+} в положении А и В. Обменные интегралы между ионами Fe^{3+} в положениях А и В или в положении В-В имеют следующие значения:

$$\frac{J_{AB}}{g\beta} = 1,32 \cdot 10^5 \text{ э}, \quad \frac{J_{BB'}}{g\beta} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ э}.$$

12) Кристалл исследовался после облучения при 77° К ультрафиолетовым светом с $\lambda < 400$ нм. Константа СТС |А| (Fe^{57}) = $0,00078 \pm 0,00005$ см⁻¹. В порошке $g = 2,0035 \pm 0,0003$. Эта же линия наблюдалась после обработки больших монокристаллов в цинковых парах; в этом случае появлялась еще одна линия $g = 2,0002 \pm 0,0003$. Через ~ 1 мин после отключения светового возбуждения эта линия исчезает.

13) |А| (Fe^{57}) = $0,000769 \pm 0,00005$ см⁻¹.

14) Проведено детальное исследование «квазизапрещенных» переходов. Наблюдено 9 из 10 возможных переходов с $\Delta M > 0$.

15) Тригональная ось кристалла параллельна внешнему магнитному полю.

16) $M_m = 2$; неэквивалентность возникает за счет различия в направлениях осей кубического поля.

17) Параметры а определены при $4,2^\circ$ К.

18) |а - F| = $0,0037 \pm 0,0002$ см⁻¹, знаки D и (а - F) противоположны.

19) Расщепления в нулевом поле, измеренные непосредственно, при 4, 80 и 299° К соответственно равны:

$$v\left(\frac{5}{2}; \frac{3}{2}\right) = 19,281; 19,288; 18,850 \text{ Мгц}, \quad v\left(\frac{3}{2}; \frac{1}{2}\right) = 12,037; 12,029; 11,741 \text{ Мгц}.$$

$$20) b_4^2 = -0,0202 \pm 0,0050; b_4^4 = +0,0802 \pm 0,0100.$$

21) Два неэквивалентных комплекса; I: $\Delta\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}\right) = +0,354 \pm 0,001$, $\Delta\left(\frac{3}{2}; \frac{5}{2}\right) = +0,754 \pm 0,001$; II: $\Delta\left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}\right) = +0,397 \pm 0,001$, $\Delta\left(\frac{3}{2}; \frac{5}{2}\right) = +0,832 \pm 0,001$. Константа СТС во всех случаях А (Fe^{57}) = $0,00109 \pm 0,00003$ см⁻¹.

22) Параметры СТС от фтора параллельно и перпендикулярно к направлению оси σ-связи:

$$A' = 0,00360 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}, \quad B' = 0,00180 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}.$$

23) $A' = 0,00340 \pm 0,00005$ см⁻¹, $B' = 0,00170 \pm 0,00005$ см⁻¹.

24) Спектр наблюдался при $1,5-4^\circ$ К после облучения кристаллов светом с длиной волны, соответствующей ширине запрещенной зоны. Такой же спектр наблюдался при 77° К без облучения, но после предварительного отжига образца в течение 18 часов в атмосфере паров серы. Это указывает на переход Fe^{2+} в Fe^{3+} при термической обработке.

25) При $1,9^\circ$ К наблюдался спектр СТС от Fe ($A = 0,000675 \pm 0,00005$ см⁻¹) и Se^{77} ($A_{\parallel} = 0,00115 \pm 0,00002$ см⁻¹, $A_{\perp} = 0,00067 \pm 0,00002$ см⁻¹).

26) $b_2^0 = -1,4 \cdot 0$ э, $b_2^2 = -282$ э, $b_4^0 = -20$ э, $b_4^2 = 108$ э, $b_4^4 = -182$ э.

27) H_4Y — этилендиаминтетрауксусная кислота, $E = 0,55 \pm 0,10$ см⁻¹.

К Co^{2+} ($3d^7$)

Парамагнитный резонанс наблюдается также в: $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4)_4(\text{CN})_8$ ($T = 270 - 20^\circ \text{K}$; два комплекса I: $g = 2,9$; II: $g = 2,4 - 1,98$) [53]; ($T = 290^\circ \text{K}$, $g = 1,98$, $T = 20^\circ \text{K}$, $g = 2,90$) [54]; $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($T = 20^\circ \text{K}$, Co : Zn, образец содержал 4мг Co^{58} , $\mu_{58}/\mu_{59} = 0,829 \pm 0,002$; образец содержал 4мг Co^{58} , $\mu_{58}/\mu_{59} = 0,8734 \pm 0,0024$) [55-57]; $\text{K}_5(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($g = 2,019$) [58]; $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot (\text{NO}_3)_5$ ($g = 2,023$) [58]; ZnO ($g = 2,008$) [59]; фталоцианине Со [60], комплексах: $[\text{Co}(\text{o-phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($g = 4,2 \pm 0,1$); $[\text{Co}(\text{2-пиридинальгидразон})_3] \text{I}_2$ ($g = 2,07 \pm 0,14$) [64].

Замечания. 1) Для одного комплекса ось Z лежит в плоскости (110) с $\angle \text{ZOC} = 13^\circ$, ось X — в (110) с $\angle \text{XOC} = 103^\circ$, ось Y параллельна плоскости (110). Оси другого комплекса получаются зеркальным отражением. Для неразбавленной соли g анизотропно в плоскости ab , изменяясь от 1,4 до 5,8.

2) Главная линия; g_{\parallel} соответствует оси c кристалла.

3) Немного более слабые линии (дефекты решетки).

4) Имеется шесть типов магнитных ионов с подобными спектрами. Наблюдалась хорошо разрешенная структура, обязанная взаимодействию с ядрами не только Со, но и F. После облучения этот спектр исчезает и появляются две изотропные линии, одна из которых — без разрешенной структуры, — возможно, принадлежит Co^{2+} в слабо искаженном кубическом окружении, а другая — Co^+ . Все облученные центры исчезают после нагревания до 150°C .

5) Наблюдена ССТС, обязанная ядрам F: $A_y = 0,0032 \pm 0,0001$ см, $A_z = 0,0021 \pm 0,0005$ см⁻¹.

6) Три неэквивалентных магнитных центра. Поле тетрагональной симметрии. Компенсация избыточного заряда происходит в направлении осей четвертого порядка. Оси Z электрических полей, действующих на ионы Co^{2+} , направлены вдоль ребер единичной ячейки шахматно.

7) Имеются тригональные искажения кубического поля.

8) Каждый ион окружен искаженным тетраэдром из 4Cl, $M_{\text{т}} = 1$, спектр соответствует аксиальной симметрии с осью, параллельной c .

9) Ионы Co^{2+} образуют в Al_2O_3 две неэквивалентные системы. Величина g -фактора на 37 и 71 Гц была соответственно равной: для I: $4,936 \pm 0,003$ и $4,938 \pm 0,003$ и для II: $4,880 \pm 0,005$.

10) Спектр состоит из двух групп линий, соответствующих двум неэквивалентным системам ионов. Кристаллическое поле имеет ромбическую симметрию.

11) Константы (в см⁻¹) ССТС от двух F^{19} (аксиальных), расположенных вдоль оси [110] кристалла: $A_x(2\text{F}) = 0,00260 \pm 0,00020$; $A_y(2\text{F}) = 0,00198 \pm 0,00003$; $A_z(2\text{F}) = 0,00252 \pm 0,00002$. Константы ССТС от четырех (экваториальных) F^{19} , расположенных в перпендикулярной плоскости в виде прямоугольника, одна сторона которого параллельна оси c : $A_x(4\text{F}) = 0,00307 \pm 0,00010$ см⁻¹, $A_y(4\text{F}) = 0,00250 \pm 0,00020$ см⁻¹, $A_z(4\text{F}) = 0,00540 \pm 0,00020$ см⁻¹, $A_{yz}(4\text{F}) = 0,00163 \pm 0,00020$ см⁻¹. Аксиальные анионы удалены от катиона немного больше, чем экваториальные.

12) При 20°K в образцах CdBr_2 , содержащих 1% Со, в работе [17] наблюдается сверхтонкая структура от ядер фтора: $A' = 0,0048 \pm 0,0010$ см⁻¹, $B' = 0,0020 \pm 0,0010$ см⁻¹, $A_s = 0,0023$ см⁻¹, $A_d = 0,00006$ см⁻¹, $A_p - B_p = 0,0028$ см⁻¹.

13) Совпадают только оси g_x и A_x , оси y и z тензора A повернуты относительно осей тензора g на $20,5^\circ$. При некоторых ориентациях наблюдались группы запрещенных линий с $\Delta m = 1$.

14) $U = -(25/192) \cdot (g-2)^3$, $U = P \cdot u$. Наблюдалась также сверхсверхтонкая структура от Se^{77} : $|T_{\parallel}| = 0,00164 \pm 0,00002$ см⁻¹, $|T_{\perp}| = 0,00096 \pm 0,00002$ см⁻¹.

К Ni^{2+} ($3d^8$)

Парамагнитное резонансное поглощение наблюдается также в: NiBr_2 ($g = 2,27$) [31]; $\text{Ni}_2\text{Br}_2(\text{NH}_3)_6$ ($g = 2,14$ и $2,16$) [32; 33]; NiCl_2 ($g = 2,21$) [31]; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [34]; $\text{NiI}_2(\text{NH}_3)_6$ ($g = 2,14$) [1; 33]; $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4)_4(\text{CN})_8$ ($g = 2,20$, $T = 270 - 20^\circ \text{K}$) [35]; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{ClO}_4$ ($g = 2,17$) [33]; NiCl_2 ($T = 290^\circ \text{K}$, $g = 2,25$; $T = 90^\circ \text{K}$, $g = 2,24$; $T = 50,2^\circ \text{K}$, $g = 2,27$; $T = 40,6^\circ \text{K}$, $g = 2,46$; $T = 20,4^\circ \text{K}$, $g = 2,30$) [36]; MgO ($T = 290^\circ \text{K}$, $g = 2,225 \pm 0,005$; $T = 77^\circ \text{K}$, $g = 2,227 \pm 0,005$; $T = 4^\circ \text{K}$, $g = 2,234 \pm 0,004$) [37, 38].

Замечания. 1) При $\text{Zn:Ni} = 50$ параметры и оси практически не изменяются.

2) Для одного комплекса направляющие косинусы осей равны: $Z(0,95; 0,31; 0)$, $Y(-0,31; 0,95; 0,09)$. Оси другого комплекса получаются зеркальным отражением.

3) При $Zp: Ni=4,16 D$ на $\sim 20\%$ больше, чем в неразбавленной соли при всех температурах.

4) Изучалась зависимость D и g от гидростатического давления p ; g не зависит от p ; $\partial D/\partial p=0,834 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{кг}\cdot\text{см}^{-2}$; $D=0$ при $p=6200 \text{ кг}/\text{см}^2$.

5) В работе [17] изучены при $T=1,5^\circ\text{K}$ спектры ЭПР обменных пар Ni^{2+} , образующихся в монокристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, где 2% ионов Zn изоморфно замещены ионами Ni . Наблюдено 3 типа пар: 1 — пары с интервалом между ионами $Ni d_1=6,21 \text{ \AA}$, расположенными вдоль оси [100]; 2 — пары с интервалом $d_2=1,33d_1$, с направлением вдоль оси [110]; 3 — с $d_3=1,48d_1$, с направлением [110]. Спектр описывается спиновым гамальтоном $H=D(S_{z1}^2+S_{z2}^2)+g\beta H(S_1+S_2)+J(S_1 \cdot S_2)$, где $J=-0,025 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ для пар 1-го типа, $J=-0,014 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ для пар 2-го типа и $J \approx 0,008 \text{ см}^{-1}$ для пар 3-го типа.

6) Параметры ССТС от фтора параллельно и перпендикулярно направлению σ -связи: $A'=0,00692 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$, $B'=0,00185 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$.

7) $A'=0,00659 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$; $B'=0,00258 \pm 0,00003 \text{ см}^{-1}$.

8) Компенсация избыточного заряда происходит вдоль осей четвертого порядка и ионы Ni^{2+} находятся в электрическом поле тетрагональной симметрии.

9) Начальные расщепления 8,25 и 250 Гц.

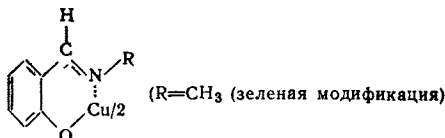
10) Имеется тригональное искажение кубического поля.

К Cu II

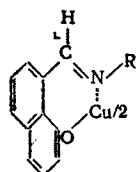
Парамагнитный резонанс наблюден также в следующих соединениях при комнатной температуре: Cu- α -пиколилин-CN ($g=2,120 \pm 0,005$) [108]; Cu- α -пиколилин-NCO ($g_{\parallel}=2,25$, $g_{\perp}=2,085 \pm 0,005$) [108]; Cu- α -пиколилин-NCS ($g_{\parallel}=2,28$, $g_{\perp}=2,067 \pm 0,005$) [108]; Cu- β -пиколилин-CN ($g=2,114$); Cu- β -пиколилин-NCO ($g_{\parallel}=2,27$, $g_{\perp}=2,079 \pm 0,005$); Cu- β -пиколилин-NCS ($g_{\parallel}=2,26$, $g_{\perp}=2,064 \pm 0,005$); Cu- γ -пиколилин-CN ($g_{\perp}=2,154$); Cu- γ -пиколилин-NCO ($g_{\parallel}=2,26$, $g_{\perp}=2,085 \pm 0,005$); Cu- ψ -пиколилин-NCS ($g=2,28$, $g_{\perp}=2,065 \pm 0,005$) [108]; Cu^{2+} в MgO ($T=77^\circ\text{K}$, $g=2,190$; $A=0,0019 \pm 0,0001$) [68]; Cu^{2+} в CaO ($T=77^\circ\text{K}$, $g=2,221$, $A=0,0215$) [68]; Cu-2,6-лутидин-CN ($g=2,116$); Cu-2,6-лутидин-NCO ($g_{\parallel}=2,23$, $g_{\perp}=2,066$); Cu-2,6-лутидин-NCS ($g_{\parallel}=2,21$, $g_{\perp}=2,061$); Cu-2,4,6-коллидин-CN ($g_{\perp}=2,076$); Cu-2,4,6-коллидин-NCO ($g=2,064$); Cu-2,4,6-коллидин-NCS ($g=2,062$) [108]; бис-салицилал-1,2-пропилендииминат меди ($g=2,042$), бис-(*o*-оксиацетофенон)-1,2-пропилендииминат меди ($g=2,084$); бис-салицилал-1,2-этилендииминат меди ($g_{\parallel}=2,176$, $g_{\perp}=2,095$) [109]; $Na_2Cu(C_2O_4)_2$ ($g_{\parallel}=2,280$, $g_{\perp}=2,058$); $[Cu(en)(H_2O)_2]SO_4$ ($g_{\parallel}=2,276$, $g_{\perp}=2,059$).

$Cu(C_9H_{11}O_2N)_2$ ($g_{\parallel}=2,267$; $g_{\perp}=2,056$); $Cu(C_2H_4O_2N)_2$ ($g_{\parallel}=2,277$; $g_{\perp}=2,076$) [26]; $[Co(NH_3)_6][CuCl_5]$ ($g=2,17$), $[Co(NH_3)_6][CuCl_{5-x}]$ ($g=2,16$); $[Co(NH_3)_6][Cu_2Cl_{17+x}]$ ($g=2,17$); $(en)_2CuCl_4$ ($g=2,14$), $(dien)H_3CuCl_{5-x}$ ($g=2,14$); $(trien)H_3CuCl_8$ ($g=2,14$), (меламин) $_2 \times X H_4CuCl_3$ ($g_{\parallel}=2,31$, $g_{\perp}=2,08$) [110]; $(CH)_2NH_2[CuCl_3]$ ($g=2,10 \pm 0,01$) [111]; $[(CH)_3NH]_2 \times X [CuCl_4]$ ($g=2,20 \pm 0,01$) [111]; $[(CH)_2NH_2]_3[CuCl_5]$ ($g=2,175 \pm 0,005$) [111]; медный инсулин ($T=90$; 295°K) [112]; бис-(малеонитрилдиотиолат) меди [113]; безводный формат меди ($T=295^\circ\text{K}$, $g=2,162$, $T=77^\circ\text{K}$, $g=2,146$); тетрагидратформат меди ($T=295^\circ\text{K}$, $g=2,157$) [114]; $CuBr_2$ ($g=2,23$) [115]; $Cu(C_2O_4)$ ($g=2,12$) [76]; $Cu_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$ ($g=1,97$) [115]; $Cu[C_2H_2(NH_2)_2]_2 \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ ($g_{\max}=2,25$, $g_{\min}=2,05$) [22]; $Cu[C_2H_2(NH_2)_2]_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($g_{\max}=2,25$, $g_{\min}=2,05$) [22]; $Cu(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($g=2,09$) [115]; $Cu(C_5H_5N)_4(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($g=2,04$) [115]; $Cu[(CH_3)_3C(CO)_2CH_2C_5H_{11}]_2$ ($g=2,04$) [115]; $Cu[C_6H_5(CH_2)_2(CO)_2CH_3]_2$ ($g=2,02$) [115]; $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ($g=1,97$) [115]; CuF_2 ($g=2,15$) [115]; CuF_2 основной ($g=2,08$) [116]; $Cu(NH_4)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($g(010)=2,1-2,28$, $g(100)=2,05-2,23$, $M_m=2$) [117, 76]; $SuK_2(C_2O_4)_2$ ($g=2,13$) [76]; $CuNa_2(C_2O_4)_2$ ($g=2,07$) [76]; $Cu(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ [118, 20]; $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$ ($g=2,09$, $T=300$, 90 , 4°K) [119, 120, 20]; $CuSO_4$ [118]; $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ($g=2,19$) [120]; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($T=300^\circ\text{K}$, $g=2,20$, $T=90^\circ\text{K}$, $g=2,22$) [117, 120, 121, 122, 16]; $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ ($g=2,04-2,19$) [10, 16]; $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$ ($g_{\parallel}=2,40$, $g_{\perp}=2,10$) [42]; $CuWO_4 \cdot 2H_2O$ ($g=2,17$) [115]; $2Cu_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($g=2,07$) [115]; $Cu_3CO_3(CN)_{12}$ ($g=2,17$, $T=290-12^\circ\text{K}$) [123]; хлорофталат меди ($T=270$, 90°K , $g=2,05 \pm 0,01$); $Mg: Cu$; ($g=2,06$) [88, 124]; персульфат дюротифантролина та меди ($T=290$, 90 , 20°K ; $g_{\parallel}=2,30$, $g_{\perp}=2,05$) [125]; медное производное салицилальдиимина ($Cu: Ni=1:200$) [126]; CuS [127]; хлорированный и нехлорированный тетрафенилпорфирин Cu (II) ($g=2,18$; $A(Cu)=0,0250$; $A(Cl)=0,0120$) [28]; бис-(салицилал)-(-)-пропилендиимин-Cu ($g=2,051 \pm 0,005$) [129]; бис-(*o*-оксиацетофенон)-(-)-пропилендиимин-Cu ($g=2,048 \pm 0,005$) [129]. *N*-алкилдитиокарбаматы Cu [149]; $CuZrS_6 \cdot 6H_2O$ ($g_{\parallel}=2,44$, $g_{\perp}=2,09$) [134]; $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$; $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$; $CuNbOF_6 \cdot 4H_2O$ [140]; хелаты меди на основе

α -триопиколинанилидов ($g_x = 2,028 - 2,05$, $g_y = 2,04 + 2,05$, $g_z = 2,13 + 2,141$) [142]; 2-(2'-салицилиде-намино-фенил-азокси)-4-метилфенолят меди ($g_{\perp} = 2,06$, $g_{\parallel} = 2,18$) [165]; 1,2-бис-(2-оксиден-зилиденамин)-бензол меди ($g = 2,09$) [162], комплекс Cu (II) с 1-[1'-метилбензилимидазол-2']-5-л-толил-3-метилформазоном ($g_{\perp} = 2,06$, $g_{\parallel} = 2,16$) [163],



$g = 2,034$, R=CH₃ (коричневая модификация), $g = 2,064$, R=C₂H₅, $g = 2,145$; R=C₄H₉; $g = 2,092$; R=-(CH₂)₆, $g = 2,092$; R=C₆H₅; $g = 2,052$; R=-(CH₂)₂, $g = 2,081$ [143].



моноэтилендиаминсульфат меди ($T = 300 - 4^{\circ}$ К, $g(\perp c) = 2,063 \pm 0,005$, $g(\parallel c) = 2,276 \pm 0,005$) [145]; бис-(β -окси- α -нафталъ)-(-)-пропилендиамин-Су ($g = 2,038 \pm 0,005$) [129]; бис-(ацетил-ацетон-(-)-пропилендиамин-Су [129]; Су-(пиридин)₂-(CN)₂ ($g = 2,196 \pm 0,006$) [108]; Су-пиридин-NCO ($g_{\perp} = 2,22$, $g_{\parallel} = 2,090 \pm 0,005$) [108]; Су-пиридин-NCS ($g_{\parallel} = 2,28$; $g_{\perp} = 2,068 \pm 0,005$) [108]; Cu²⁺ в MgSO₄·7H₂O ($T = 90^{\circ}$ К) [130].

З а м е ч а н и я. 1) Дополнительная СТС от азота $A' = 0,00112$, $B' = 0,00135$ (см⁻¹).

2) Температура перехода — от < 7 до 35° К.

3) Каждый Cu²⁺ окружен искаженным октаэдром 4H₂O и 2O; можно считать, что Cu²⁺ находится в тетрагональном поле (ромбическое поле очень мало); угол между тетрагональными осями равен $86 \pm 2^{\circ}$; g_{\max} и g_{\min} определены в плоскости тетрагональных осей неэквивалентных ионов.

4) Отношение константы спин-орбитальной связи λ' иона Cu²⁺ в кристалле к константе λ для свободного иона $\lambda'/\lambda = 0,55$.

5) Измерения проводились на $\nu \approx 5 \cdot 10^8$ гц.

6) При $T > 20^{\circ}$ К появляется второй, 'аномальный' спектр; g -факторы обоих спектров отличаются меньше чем на 1%.

7) Температура перехода от 33 до 45° К.

8) Резко анизотропный обмен приводит к снятию сверхтонкой структуры в направлении, перпендикулярном к оси Z; в направлении оси Z она разрешена.

9) Фазовый переход первого рода происходит при 405° К, а переход более высокого порядка при 428° К.

10) Частота обменного взаимодействия $\sim 0,08$ см⁻¹. Температура Нееля 26° К. Тетрагональная ось расположена в плоскости K₁K₂, составляющей угол 15° с плоскостью ab .

11) Температура перехода от 12 до 50° К.

12) Спектры а) и б) получены на кристаллах, выращенных из расплава, а спектр в) — на кристаллах, выращенных из водного раствора.

13) Тип I: аксиальное искажение кристаллического поля обязано взаимодействию Cu²⁺ с вакансией положительного узла решетки в направлении (110); тип II: то же, но вакансия находится в направлении (100); тип III: аксиальное искажение поля кубической симметрии обязано эффекту Яна-Теллера и направлено вдоль (100). Эффект наблюдался только в галогенированных кристаллах.

14) Тип I сигнала имеет аксиальную анизотропию вокруг оси с кристалла, II — изотропный сигнал. Тип I: возникает от ионов меди, замещающих Mg (Cd); шесть ближайших ионов Cl⁻ образуют октаэдр с тетрагональным искажением вследствие эффекта Яна — Теллера. Тип II: возникает от ионов Cu, находящихся в промежуточных положениях

Координатная система повернута по отношению к системе X, Y, Z следующим образом: $\alpha = 45^\circ$, $\beta = \cos^{-1} 1/\sqrt{3}$, $\gamma = 0$; ось w параллельна оси c .

15) Имеются тригональные искажения кубического поля.
16) Дополнительная СТС от Cl: $A_s = 0,00095$; $A_p = 0,00045$; $A' = 0,00185 \pm 0,00010$; $B' = 0,00050 \pm 0,00005$ ($A' = A_s + 2A_p$, $B' = A_s - A_p$).

17) Два типа комплексов. Тип I: комплексы тетрагональной симметрии содержат кристаллы, выращенные из раствора с избытком аммиака; тип II: комплексы с симметрией, близкой к тетрагональной, идентифицированы в кристаллах, выращенных из раствора, содержащего избышек соляной кислоты.

18) Первое значение g -фактора соответствует направлению постоянного магнитного поля вдоль оси b . Энергия обменного взаимодействия $> 0,04 \text{ см}^{-1}$.

19) Каждый Cu^{2+} имеет плоское окружение из двух H_2O и двух Cl; вытянутый октаэдр получается за счет еще двух более удаленных Cl, принадлежащих другим ионам Cu. Наблюдалась только одна линия. Ниже $4,3^\circ \text{ K}$ — антиферромагнетик.

20) Каждый Cu^{2+} окружен 4Cl, образующими ромб в плоскости aa , и двумя молекулами H_2O на нормали к этой плоскости. Два ромба неэквивалентных ионов повернуты друг относительно друга на 90° вокруг оси c — линии $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (ось Y); таким образом, Cu находится в поле ромбической симметрии. Спектр измерен на длинах волн 5,4 и 6,6 м.м., частота обмена $1,1 \cdot 10^{10} \text{ гц}$.

21) Cu^{2+} окружен четырьмя N; перпендикулярно к плоскости N против Cu находится O (на расстоянии 2,68 Å) и с другой стороны Cl (на расстоянии 2,89 Å).

22) Температура перехода — от 173 до 273° K .

23) Каждый Cu^{2+} окружен четырьмя O и двумя H_2O , образующими искаженный октаэдр.

24) Каждый Cu^{2+} окружен квадратом из четырех N.

25) g -факторы измерены в плоскости ac . Вычислены обменные интегралы для взаимодействия между эквивалентными и неэквивалентными ионами.

26) Комплексы неустойчивы. Cu^{2+} находятся в тетраэдрическом кристаллическом поле.

27) Бимолекулярная ячейка; каждый ион Cu^{2+} окружен искаженным октаэдром из четырех H_2O и соседнего Cu^{2+} ; расстояние между двумя соседними Cu^{2+} равно 2,6 Å. $D = 0,345 \pm 0,005$, $E = 0,007 \pm 0,003$, $A_z = 0,008$, $A_x, y < 0,0010 \text{ (см}^{-1}\text{)}$.

28) Из спектра парамагнитного резонанса видно, что в ячейке шесть магнитных комплексов, каждый с двумя Cu^{2+} ; три комплекса выводятся из остальных трех отражением в ac -плоскости. Каждый комплекс приблизительно тетрагонален.

29) Каждый Cu^{2+} окружен четырьмя O в одной плоскости. Сверхтонкая структура описывается соотношением $K^2 g^2 = A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + 2C^2 g_{\parallel} g_{\perp} \sin \theta \cos \theta$; $C = \pm 0,0062 \text{ см}^{-1}$ при $T = 77^\circ \text{ K}$ и $C = \pm 0,0043 \text{ см}^{-1}$ при $T = 290^\circ \text{ K}$.

30) Три различных направления постоянного магнитного поля $a = 22,5 \text{ Å}$, $b = 6,21 \text{ Å}$, $c = 9,8 \text{ Å}$, $\beta = (90 \pm 1)^\circ$; C_4^2 или C_6^2 .

31) $a = 25,12 \text{ Å}$, $b = 14,05 \text{ Å}$, $c = 26,79 \text{ Å}$, $\beta = 109,7^\circ$.

32) Для узлов типа I, которые координированы слабо искаженными октаэдрами кислородных атомов, принадлежащих шести различным карбоксильным группам: $A_{\parallel} = 0,0124 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0023 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1}$, $Q' = 0,00095 \pm 0,00002 \text{ см}^{-1}$ (Cu^{63}); для узлов типа II, координированных слабо искаженными октаэдрами из четырех атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды, и из двух атомов кислорода, принадлежащих двум различным карбоксильным группам: $A_{\parallel} = 0,0134 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = 0,0026 \pm 0,0012 \text{ см}^{-1}$, $Q' = 0,0015 \text{ см}^{-1}$ (Cu^{63}).

K Gd³⁺

Парамагнитный резонанс наблюдался также: в LaAlO_3 ($T = 4,2; 295; 195; 83^\circ \text{ K}$): линия без структуры ($g = 1,992 \pm 0,002$ и шесть линий тонкой структуры с $g = 1,55 - 2,7$) [71]; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Gd} : \text{La} = 10^{-1}$) [69]; $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [70]; $\text{Gd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [72]; YAlO_3 [73], CaF_2 (0,01% Gd; $T = 90^\circ \text{ K}$, $g = 1,992$, $\Delta E = 2,1$) [74]; BaF_2 (0,02% GdF_3 по весу) I: кубический спектр ($b_2^0 = 0,00062 \pm 0,0003$, $\Delta E = 0,116 \pm 0,001$); II: тригональный спектр ($b_2^0 = 0,0136 \pm 0,008$, $b_2^2 = 0,00359 \pm 0,0004$, $\Delta E = 0,291 \pm 0,005$) [45]; MgO ($g = 1,991 \pm 0,001$, $a = 0,0175$) [34]; при 290° K в порошках: MgS ($g = 1,9882 \pm 0,0005$); CaO ($g = 1,9904 \pm 0,0005$); BaO ($g = 1,9895 \pm 0,0005$); BaS ($g = 1,9915 \pm 0,0005$) [75]; в SrS ($T = 290^\circ \text{ K}$, $\text{Gd} : \text{Sr} = 10^{-4}$; $\mu^{155}/\mu^{157} = 0,73 \pm 0,03$) [76, 77]; GdN , GdP , GdAs , GdSb ($g \sim 2$) [69]; $\text{La}_{0,999}\text{Gd}_{0,001}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (90° K , $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,9910 \pm 0,0005$, $a_2^0 = 0,02047 \pm 0,00005$) [27].

З а м е ч а н и я. 1) Величина b_2^0 , возможно, не точна (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys 18, 04, 1955). Моноклиная симметрия, $M=8$; $M_m=2$. Оси задаются углами: $\psi_z=28^\circ$; $\alpha_z=\pm 35^\circ$, $\psi_y=0^\circ$, $\alpha_y=\pm 52^\circ$, где ψ_i —угла между c и плоскостью, содержащей z -оси, α_i —угла между i -осью и плоскостью ac ($i=z, y$).

2) $A^{155}=3,47 \pm 0,001$ э, $A^{157}=4,53 \pm 0,01$ э.

3) Температура фазового перехода $720 \pm 15^\circ$ К. Ниже этой температуры кристалл имеет тригональную симметрию, выше — кубическую.

4) При 300° К $D=-4,3 \pm 1,0$ э, $c=153,4 \pm 2,0$ э, при 77° К; $g=1,982 \pm 0,020$, $D=-5,5 \pm 1,0$ э, $c=159,3 \pm 2,0$ э.

5) $M_m=3$, на ион действует ромбическое поле; $b_4^2=+0,0027 \pm 0,0003$ см⁻¹, $b_6^2+b_6^6=+0,00085 \pm 0,00030$ см⁻¹, $b_6^4=-0,0001 \pm 0,0005$ см⁻¹.

6) Гексагональный кристалл. Кристаллическое поле на Gd имеет симметрию C_{3h} .

7) Знак коэффициентов b_m^n определен из измерений относительных интенсивностей в параллельных полях при 20° К.

8) $\mu^{155}/\mu^{157}=0,744 \pm 0,0007$, $\Delta E=0,1796 \pm 0,0008$.

К Yb^{3+} ($4f^{11}$)

З а м е ч а н и я. 1) $M_m=1$, кристалл триклинный; все главные значения g -фактора различны; направление магнитного поля соответствует максимальному значению g -фактора.

2) При наблюдениях ЭПР вдоль тригональной оси кристалла все линии спектра удваиваются (обозначены как $g_{\parallel}^{(1)}$ и $g_{\parallel}^{(2)}$). Каждая линия дублетов имеет одинаковую интенсивность. Расстояние между ними (18 ± 1 э) является анизотропным, уменьшаясь при повороте внешнего поля от тригональной оси. При 90° линии не разрешаются.

$$\begin{aligned} |^{173}Q'| &= 0,0085 \pm 0,0003 \text{ см}^{-1}, & |Q^{175}| &= 2,6 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}, \\ |\mu^{171}| &= 0,52 \pm 0,05 \beta_N & |\mu^{173}| &= 0,70 \pm 0,05 \beta_N \end{aligned}$$

3) Предполагается, что спектры обусловлены взаимодействием неспаренной дырки в оболочке $4f$ иона Yb^{3+} с ближайшим соседним ионом H^{1-} (или D^{1-}), расположенным на оси $[111]$ напротив примесного иона, участвующего в создании тригонального поля.

4) g_a и g_b ($=g_3$) находятся в плоскости ab ; g_1 и g_2 — в плоскости, перпендикулярной к оси b ; α — угол между осью a (g_a) и g_1 .

5) ССТС от Te^{125} : I: $A'(Yb-Ag)=0,0011$ см⁻¹, $A'(Yb-Au)=0,00085$ см⁻¹; II: $A'(Yb-Ag)=0,0014$ см⁻¹.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ПАРАМЕТРАХ
СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА В ЖИДКОСТЯХ
И СТЕКЛАХ

А. Жидкие растворы

§ 1. Соединения Ti, V, Cr

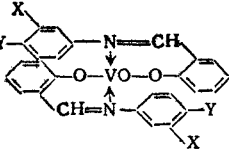
Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Ti (III) (3d¹)					
$[\text{TiF}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$	0,01 ± 0,001	Вода	1,946 ± 0,001	18,2 ± 1,0	[23]
$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 + 0,01	Глицерин	1,951 ± 0,001		[24, 89]
$[\text{Ti}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$	0,01 ± 0,001	Вода	1,949 ± 0,001	a ≈ 12 э (вычислено из графического анализа кривой)	[23]
$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	0,05	Этиловый спирт			[25]
$[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{+}\text{Cl}^-$	0,02	Абсолютный метиловый спирт	1,951 ± 0,001		[34]
Ti (III) ацетилацетон ($pH=1,7+2,6$)	0,011; 0,022	Вода + + NH_4OH	1,946 ± 0,002		[3]
Ti (III)-нитрилотриуксусная кислота ($pH=1,9, 8,0, 10,2$)	0,11	NH_4OH	1,962 ± 0,002		[3]
($pH=2,1; 2,2; 2,5; 3,1; 4,0; 4,4; 4,9; 5,9$)	0,11	NH_4OH	1,961 ± 0,002		[3]
Ti (III)-N(CH ₂ COOH) ₂ CH ₂ × × CH ₂ OH ($pH=1,2$)	0,11	NH_4OH	1,952 ± 0,002		[3]
$pH=5,0; 7,9$	0,11	NH_4OH	1,953 ± 0,002		[3]
$pH=6,9$	0,11	NH_4OH	1,950 ± 0,002		[3]
$pH=9,6$	0,11	NH_4OH	1,954 ± 0,002		[3]
Ti (III)-бис-(2-гидроксиэтил)- глицин ($pH=3,3; 3,7; 3,9$)	0,11	NH_4OH	1,957 ± 0,002		[3]
$pH=8,9; 9,2$	0,11	NH_4OH	1,954 ± 0,002-		[3]
$pH=9,6; 10,1$	0,11	NH_4OH	1,953 ± 0,002		[3]
Ti (III)-C ₂ H ₄ (N(CH ₂ COOH) × × (CH ₂ COONa)) ₂ ($pH=1,1; 7,1$)	0,11	NH_4OH	1,958 ± 0,002		[3]
$pH=8,0; 9,0; 9,1; 9,6$	0,11	NH_4OH	1,956 ± 0,002		[3]
$pH=2,7; 7,3; 9,1; 9,3$	0,11	Вода + + NH_4OH + + винная кислота	1,957 ± 0,002		[3]
$pH=9,5; 10,1$	0,11	То же	1,956 ± 0,002		[3]
			g_1 g_2		
Ti (III)-триэтаноламин ($pH=7,4; 8,2; 8,6; 8,8; 9,0$)	0,044	Вода	1,970 1,964		[3]
$pH=7,0; 7,6; 7,7; 7,9; 8,1; 8,3$	0,088	»	1,970 1,964		[3]

Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	g		$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
			g_1	g_2		
Ti (III)-триэтиламин ($pH=6,6$)	0,11	Вода	1,989			[3]
$pH=7,1; 7,7; 7,9; 8,3; 8,8; 9,3$	0,11	»	1,970	1,965		[3]
$pH=10,4$	0,11	»	1,970			[3]
Ti (III)-диэтиламин ($pH=7,5; 7,8; 8,0; 8,6; 9,7$)	0,088	»	1,970	1,964		[3]
Ti (III) - N-бутиламин ($pH=7,5; 8,1; 8,3; 8,9; 9,4; 9,6; 10,0$)	0,088	»	1,970	1,964		[3]
$[Ti(CH_7OH)_4Cl_2]^+Cl^-$ $[Ti(C_2H_5OH)_4Cl_2]^+Cl^-$	2+0,06	Этиловый, изопропиловый спирты	g 1,952±0,002			[35]
$(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)$	0,001	Толуол	1,94		СТС не наблюдается	[33]
Ti (III)·(NTA) ₂ 1)		$pH=3,5+9$	1,961±0,002			[61]
Ti (III)·(HEID) ₁₋₂ 2)		$pH=1,2+8$	1,952±0,002			[61]
$Ti^{1-}(3d^5)$						
Li(Ti ¹⁻ дипиридил ₂)		Тетрагидро- фуран	2,0074±0,0002			[128]
VO (II)						
VOCl ₂ ; VOSO ₄	0,5+0,1	Вода	1,9624±0,001		108,1	[4, 32]
VOCl ₂ ; VOSO ₄	0,3	Вода + + ацетон [1 : 19]	1,962±0,002		105,7	[4]
VOCl ₂	6+2	Вода	1,963±0,005			[60]
VOCl ₂	0,02	Окись дейтерия	1,962±0,002		106,2	[89]
VOCl ₂	0,02	Этанол	1,966±0,002		102	[89]
VOCl ₂	0,02	Метанол	1,965±0,002		102	[89]
VOCl ₂	0,02	Изопропанол	1,963±0,002		100,8	[89]
VOCl ₂	0,02	Ацетон	1,967±0,002		102,8	[89]
VOCl ₂	0 02	Бутанол	1,962		111	[31]
VOF ₂	0,05	Глицерин; 20% HF	1,986±0,002		107,5±3,0(⁵¹ V) 40,8±3,0(⁵⁰ V)	[28]
VO-этиопорфирин	0,01+0,001	Бензол + + касторовое масло	$g_0=1,975_5$ $(g_{ }=1,947_4$ $g_{\perp}=1,988_5)$		$ A_{ } =158,$ $ A_{\perp} =54)$	[16]
То же		CS ₂	1,980±0,001 3)		90,2±0,6	[26]
»		Тетрагидро- фуран	1,981±0,001 3)		88,7±0,7	[26]
»		CHCl ₃	1,979±0,001 3)		88,2±0,7	[26]
VO-ацетилацетонат		CS ₂	1,968±0,001		99,5±0,2	[26]
То же		Толуол + + хлороформ (6 : 4)	1,979 3)	(вычислено)	100,2 (вычислено)	[26]

1) NTA — нитрилотриацетоусная кислота $[N(CH_2COOH)_3]$.2) HEID — оксидиэтиламинадиацетоусная кислота $[N(CH_2COOH)_2CH_2CH_2]$.3) Стандарт: VOCl₂ в воде ($g=1,965, A=105,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	ρ	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
VO-ацетилацетонат		Ацетон	$1,968 \pm 0,001$ ¹⁾	$97,4 \pm 0,10$	[26]
»		Ацетонитрил	$1,969 \pm 0,001$	$96,8 \pm 0,1$	[26]
»		Нитробензол	$1,972 \pm 0,001$	$96,3 \pm 0,6$	[26]
»		Тетрагидрофуран	$1,969 \pm 0,001$	$97,5 \pm 0,7$	[26]
»		Пиридин	$1,971 \pm 0,001$	$95,3 \pm 0,6$	[26]
»		CH ₃ NH ₂	$1,969 \pm 0,001$	$95,5 \pm 0,5$	[26]
»		NH ₃	$1,968 \pm 0,001$	$95,0 \pm 0,3$	[26]
»		CH ₃ OH	$1,968 \pm 0,001$	$94,0 \pm 0,1$	[26]
»		CHCl ₃	$1,9695 \pm 0,0001$	$99,48 \pm 0,07$	[173]
»		Метанол	$1,9688 \pm 0,0001$	$94,09 \pm 0,16$	[173]
»		Бензол	$1,9699 \pm 0,0001$	$96,79 \pm 0,08$	[173]
VO-ацетилацетонат-пиридин		»	$1,9695 \pm 0,0001$	$96,77 \pm 0,04$	[173]
VO-ацетилацетонат-4-пиколлин		»	$1,9697 \pm 0,0001$	$96,71 \pm 0,04$	[173]
VO-ацетилацетонат-3-пиколлин		»	$1,9698 \pm 0,0001$	$96,74 \pm 0,09$	[173]
VO-ацетилацетонат-3,4-лутидин		»	$1,9698 \pm 0,0001$	$96,63 \pm 0,13$	[173]
VO-ацетилацетонат-3,5-лутидин		»	$1,9699 \pm 0,0001$	$96,91 \pm 0,07$	[173]
VO-ацетилацетонат-пиперидин		»	$1,9697 \pm 0,0001$	$97,43 \pm 0,10$	[173]
VO-ацетилацетонат-2-метилпиперидин		»	$1,9699 \pm 0,0001$	$97,32 \pm 0,12$	[173]
VO-ацетилацетонат-дибутиламин		»	$1,9692 \pm 0,0001$	$96,97 \pm 0,21$	[173]
VO-ацетилацетонат-трифенилфосфин	0,7	Окись трифенилфосфина	$1,9692 \pm 0,0001$	103 ± 2 ρ	[173]
VO-ацетилацетонат гексаметилаформамид		Бензол	$1,9693 \pm 0,0001$	$101,21 \pm 0,08$	[173]
VO-трифторацетилацетонат		»	$1,9704 \pm 0,0001$	$98,51 \pm 0,10$	[173]
VO-трифторацетилацетонат-пиридин		Толуол	$1,980 \pm 0,002$	$88,7$ (V) 50 ρ (P)	[48]
VO-диэтилдитиофосфат		Толуол + этиловый спирт	$1,975 \pm 0,002$	$101,4 \pm 2,0$	[48]
VO-диэтилдитиокарбамат		Толуол, бензол	$1,978 \pm 0,02$	85 ± 2	[48]
VO-диэтилдитиокарбамат		Экстрагирование этиловым спиртом или диэтиловым эфиром	$1,974 \pm 0,002$	$101,4 \pm 2,0$	[48]
VO-гексаметилендитиокарбамат		Бензол	$1,988$	82	[14]
VO-тарترات		Вода	$1,98$	76	[120]
VO-тетрафенилпорфин	0,007	CHCl ₃	$2,1073$	$97,7$ (V) $15,9$ (N)	[173]
VO-дипропилдитиофосфин			$1,985 \pm 0,0002$	88 ± 3 (V) 28 ρ (P)	[176]

¹⁾ Стандарт: VOCl₂ в воде ($\rho = 1,965$, $A = 105,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

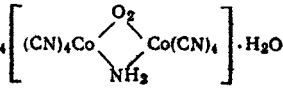
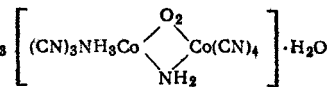
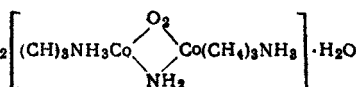
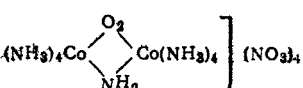
Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	g	$A, см^{-1} \cdot 10^4$	Температура
VO^{2+} в РНК и ДНК		Вода	2,0	70	[27]
 <p>I · X = CH₃, Y = H II X = H, Y = OCH₃</p>	I 0,01	CHCl ₃	1,981	100	[206]
		C ₆ H ₅ CH ₃	1,980	99	
V (IV) (3d ¹)	II 0,01	CHCl ₃	1,982	99	
		C ₆ H ₅ CH ₃	1,983	98	
IVCl ₄ - fn - C ₄ H ₉ OH	0,07	Гептан	1,95		[33]
IVCl ₂ (OR) ₂ (ROH) (R - n-бутил)	0,06	" "		I · 98 ± II · 131 ±	[33]
IVCl ₂ (OR) ₂ (ROH)	0,07 - 0,05	" "	1,95	102	[33]
V(OCMe ₂) ₄	1 - 2%	Чистый, Ti(OCMe ₂) ₄ , CS ₂	1,964 ± 0,005	64 ± 2	[154]
(π C ₅ H ₅) ₂ (VCl ₂)	0 0009	Бензол	1,99	66,16	[33]
(π C ₅ H ₅) ₂ (VCl ₂)	0,0046	Хлороформ	1,99	68,89	[33]
[VS ₆ C ₆ (C ₆ H ₅) ₆] ²⁻		CH ₃ CN	1,9811	59,1 ± 0,2	[204]
[VS ₆ C ₆ (C ₆ H ₅) ₆] ²⁻		CH ₂ Cl ₂	1,9900	57,1 ± 0,2	
[V(S ₂ C ₆ H ₃ CH ₃) ₃] ²⁻		CH ₂ Cl ₂	1,9782	60,8 ± 0,3	
[V(S ₂ C ₆ H ₄) ₃] ²⁻		CH ₂ Cl ₂	1,9779	60,2 ± 0,3	
[VS ₆ C ₆ (CF ₃) ₆] ²⁻		CH ₂ Cl ₂	1,9829	57,8 ± 0,3	
		CH ₃ CN	1,9822	57,4 ± 0,3	
[VS ₆ C ₆ (CN) ₆] ²⁻		CHCl ₃ + диметил формамид	1,980	58,5 ± 0,5	
[V(dipy) ₂]		C ₆ H ₅ N	1,9830	77,7 ± 0,5	[202]
Диэтилдятиокарбамат ванадия (IV)		Бензол, толуол	1,974 ± 0,002	66,36	[48]
V (III) (3d ²)					
(π C ₅ H ₅) ₂ V(C ₆ H ₅)	~ 0,01	Толуол	2,13		[36]
(π C ₅ H ₅) ₂ V(C ₆ H ₄ CH ₃)	~ 0,01	" "	2,13		[36]
V (II) (3d ³)					
VCl ₂	0,5 - 0,05	Вода	1,96 ± 0,01	87,9	[22]
VCl ₂ (400° K)	0,5 + 0,05	" "	1,965 ± 0,002	88,1	[22]
Сандвичевые структуры					
VO(C ₅ H ₅) ₂		Бензол	1,99	69,7	[28]
V(C ₅ H ₅) ₂		" "	2,00	25,44	[29]
V(0) (3d ⁵)					
[V(0) дипиридил] ₂		Тетрагидрофуран	1,9831 ± 0,0002	77,2 ± 0,9 (V ⁵¹) 2,3 ± 0,1 ± (N ¹⁴)	[128]
Cr (V) (3d ¹)					
Диэтилдятиокарбаматный комплекс Cr (V), полученный из оксихлорида (T = 293° K)		Толуол	1,987 ± 0,001	19 ± 2 (Cr ⁵³)	[177]

Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Диэтилдитиокарбаматный комплекс Cr(V), полученный из оксихлорида (T=219° K)		Толуол	1,986±0,001	20±2 (Cr ⁵³) 1,7 э (Cl ³⁵ , 37)	[177]
Бутилксантогенатный комплекс Cr(V), полученный из оксихлорида (T=293° K)		»	1,988±0,001	18±2	[177]
То же (T=230° K)		»	1,988±0,001	18±2 (Cr ⁵³) 1,6 э (Cl ³⁵ , 37)	[177]
Диэтилдитиофосфатный комплекс Cr(V), полученный из оксихлорида (T=293° K)		»	1,990±0,001	21±2 (Cr) 11±2 э (Cl ³⁵ , 37)	[177]
То же (T=230° K)		»	1,989±0,001	19±2 (Cr ⁵³) 12±2 э (P ³¹) 1,5 э (Cl ³⁵ , 37)	[177]
[CrOF ₆] ²⁻ (T=220±3° K)		35%-ная плавиковая кислота	1,962±0,003	24±1 (Cr) A'(4F экватор.)= =6,1±0,4 э A'(F не экватор.)= =1,7±0,5 э	[178]
(NH ₄) ₂ CrOCl ₅ (280° K)	0,005	20% HCl	1,986±0,02	17,6	[41]
K ₂ CrO ₈		H ₂ O	1,973	17,5	[41]
Cr(V) (ν=9320 Мгц)	0,005	H ₂ O: глицерин	1,975±0,002	18±1	[62]
Этиленгликолевый комплекс Cr(V)			1,981±0,001	16,3	[181]
Cr(V) (этиленгликоль) ₂ (ν=450 Мгц)	0,005	H ₂ O: глицерин	1,978±0,002	17,5±1,0	[62]
Cr(V) (этиленгликоль) ₂ (T=360° K)		Глицерин	1,978	17,5	[43]
Cr(V) в ортофосфорной кислоте			1,967±0,005	18±1	[179]
Cr(V)-дипропилдитиофосфин (T=210±5° K)			1,980±0,002	18,4 (Cr) 10 э (P)	[182]
Cr(V)-диэтилдитиофосфат (T=210±5° K)			1,989±0,002	19,4 (Cr) 12 э (P)	[182]
Cr(III) (3d ³)					
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ : диэтилдитиокарбамат, диэтилдитиофосфат, дипропилдитиофосфат, дипропилдитиофосфин, этилксантогенат		Вода	1,97		[183]
Cr(NO ₃) ₃	3+0,25	»	1,972±0,003		[9]
[Cr(H ₂ O) ₅ Cl]Cl ₂ ·H ₂ O	3+0,01	»	1,92		[89]
Cr(I) (3d ⁵)					
K ₃ [Cr(CN) ₅ NO]	1%	»	1,99454±0,00005	17,22±0,05 (⁵³ Cr) 4,89±0,05 (¹⁴ N) 11,63±0,10 (¹³ C экватор.) 7,85±0,20 (¹³ Саксияльн.)	[17, 44, 45, 46]

Соединение	Концентрация ионов моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Температура
$[\text{Cr}(\text{I})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		Вода	1,966	23,2 (Cr ⁵³) 6,44 эс (N ¹⁴)	[121]
$[\text{Cr}(\text{I})(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		>	1,980	20,0 (Cr ⁵³)	[121]
$[\text{Cr}(\text{I})(\text{CN})_5(^{14}\text{NO})]^{3-}$		>	1,994	17,16 (Cr ⁵³) 5,25 эс (N ¹⁴)	[121]
$[\text{Cr}(\text{I})(\text{CN})_5(^{16}\text{NO})]^{3-}$		Вода + KCN То же	1,994	17,16 (Cr ⁵³) 7,35 эс (N ¹⁴)	[121]
$[\text{Cr}(\text{I}) \text{ дипиридилз}] \text{ClO}_4$		CH ₃ OH	1,9971 ± 0,0002 (Cr ⁵²) 1,9973 ± 0,0002 (Cr ⁵³)	20,3 ± 0,5 (Cr ⁵³) 3,05 ± 0,05 эс (N ¹⁴)	[128]
$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$	0,01 + 0,001	Вода	1,994	17,3 (Cr) 5,4 э (N)	[162]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$	0,01 + 0,001	>	1,966	23,0 (Cr) 5,5 э (N)	[162]
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$	0,01 + 0,001	>	1,978	23,4 (Cr) ≤ 3 э (N)	[162]
$[\text{CrNO}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		>	1,980	20,06	[63]
$[\text{CrNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		>	1,966	23,22 (Cr) 5,92 (N)	[63]
Сэндвичевые структуры					
$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}] \text{I}$		>	1 986 ₃ ± 0,002	3,6 ± 0,5 э (H)	[144, 145]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Cr}] \text{I}$		>	1,986 ₃ ± 0,1	3,7 ± 0,5 э (H)	[145]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}] \text{I}$		>	1,986 ₃ ± 0,002	3,6 ± 0,3 э (H)	[145, 50]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}] \text{I}$		>	1,986 ₀ ± 0,002	3,6 ± 0,3 э (H)	[145, 50]
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}$		>	1,984 ± 0,001	3,5 ± 0,2 э (H)	[50]
$[(\text{C}_6\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_9\text{D})_2\text{Cr}] \text{I}$		>		20 э (Cr) 3,5 э (H)	[49]
$[(\text{C}_6\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{10})\text{Cr}] \text{I}$		>		20 э (Cr) 4 э (H)	[49]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}] \text{I}$	0,01	>	1,984 ± 0,001	3,5 ± 0,2 э (H)	[50]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}] \text{I}$	0,01	>		3,30 ± 0,15 э (H)	[64]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}] \text{Cl}$	0,01	>		3,25 ± 0,20 э (H)	[64]
$[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}] \text{Cl}$	0,005	Пиридин	1,990 ± 0,05	СТС не набл.	[64]

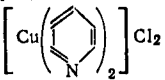
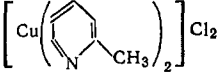
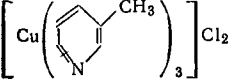
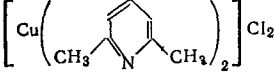
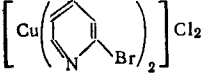
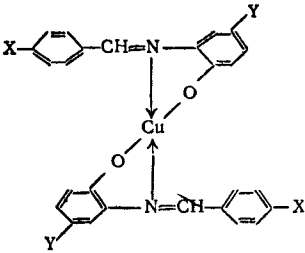
§ 2. Соединения Mn, Fe, Co, Ni

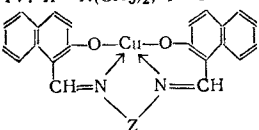

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Mn (II) (3d⁵)					
MnCl ₂ ; MnSO ₄	0,2+0,01	Вода	2,000±0,002	89,29	[4]
Mn(NO ₃) ₂	0,3	~2	~2		[6]
[Mn(CH ₃ CN) ₆] ²⁺		Ацетонитрил	2,003±0,001	86±1	[193]
[Mn(CN) ₅ NO] ²⁻		HNO ₃	2,0144	73,8 (Mn ⁵⁵), < 1,9 э (N ¹⁴)	[13]
[MnCl ₄] ²⁻ ; MnCl ₂ - Et ₄ NCl		Ацетонитрил	2,007±0,001	74±1	
[MnBr ₄] ²⁻ ; MnBr ₂ - (n-C ₄ H ₉) ₄ NBr		»	2,008±0,001	70±1	[193]
Нитрозильный этилксантогенатный комплекс Mn (II)			2,011±0,001	72,3±1	[199]
Нитрозильный диэтилдитиокарбаматный комплекс Mn (II)			2,005±0,001	78,6±1	[199]
Fe (III) (3d⁵)					
[FeF ₆] ³⁺ [FeF ₆]	0,3	Вода	~2		[6]
Fe (I) (3d³)					
[Fe(CN) ₅ NOH] ²⁻ обогащен Fe ⁵⁷		Диметилформамид		7,21 э	[194]
[Fe(CN) ₅ NO] ³⁻		HNO ₃	2,026	14,8 э (N ¹⁴)	[13, 14]
[Fe(S ₂ CN(CH ₃) ₂) ₂ NO]		Ацетон	2,04	12,5 э (NO)	[110]
Нитрозильные комплексы Fe (I), с диэтилдитиокарбаматом		Изоамиловый спирт	2,049±0,001	13,2±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
»		Толуол	2,040±0,001	12,9±0,2 э (N ¹⁴)	
(образец обогащен Fe ⁵⁷)		Изоамиловый спирт	2,043±0,001	9,4±0,2 (Fe ⁵⁷) 13,1±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
»		Эфир	2,042±0,001	9,6±0,2 (Fe ⁵⁷) 14,1±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
с этилксантогенатом		Изоамиловый спирт	2,045±0,001	11,7±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
с 8-меркаптохинолином		То же	2,037±0,001	14,01±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
»		Эфир	2,041±0,001	13±0,2 э (N ¹⁴)	
с дифенилдитиокарбазеном		Изоамиловый спирт	2,040±0,001	10,1±0,2 э (N ¹⁴)	[113]
»		Эфир	2,039±0,001	9,7±0,2 э (N ¹⁴)	
Динитрозильные комплексы Fe (I) с диэтилдитиофосфатом		Изоамиловый спирт (50%) + + эфир (50%)	2,033±0,001	2,2±0,1 э (N ¹⁴)	[113]
с динитрозильным комплексом		Изоамиловый спирт	2,034±0,001	2,4±0,1 э (N ¹⁴)	
с тиосульфатом калия		То же	2,035±0,001	2,0±0,1 э (N ¹⁴)	[113]
с роданидом		»	2,034±0,001	-	
с тиомочевойной		»	2,037±0,001	1,9±0,1 э (N ¹⁴)	

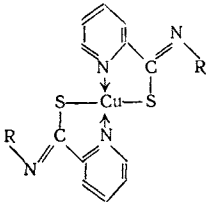
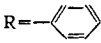
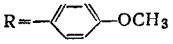
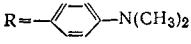
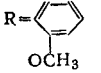
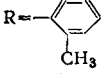
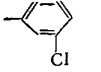
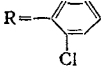
Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
с тиомочевинной		Эфир	2,032±0,001	2,2±0,1 _g (N ¹⁴)	[113]
с дифенилтиомочевинной		»	2,028±0,001	—	
с амийтиомочевинной		»	2,028±0,001		
с тиосемикарбазидом		Изоамиловый спирт	2,032±0,001	1,8±0,1 _g (N ¹⁴)	
с рубиноводородной кислотой		То же	2,032±0,001	2,1±0,1 _g (N ¹⁴)	
с этилксантогенатом		»	2,032±0,001	2,1±0,1 _g (N ¹⁴)	
(образец обогащ. Fe ⁵⁷)		»	2,032±0,001	11,4±0,1 (Fe ⁵⁷) 2,0±0,1 _g (N ¹⁴)	[113]
Co (II)					
Двухядерные комплексы кобальта					
K ₃ [(CN) ₅ CoO ₂ Co(CN) ₅]·H ₂ O		Слегка подкисленная вода	2,0203	7,5	[166]
K ₃ [(CN) ₅ CoO ₂ Co(CN) ₅]·H ₂ O		50% H ₂ SO ₄	2,0200	8,01	[166]
[(NH ₃) ₅ CoO ₂ Co(NH ₃) ₅](NO ₃) ₅		Слегка подкисленная вода	2,025		[166]
[(NH ₃) ₅ CoO ₂ Co(NH ₃) ₅](NO ₃) ₅		50% H ₂ SO ₄	2,0249	10,7	[166]
K ₄  ·H ₂ O		Слегка подкисленная вода	2,0244	9,6	[166]
K ₃  ·H ₂ O		То же	2,0241	9,6	[166]
K ₂  ·H ₂ O		»	2,0241	9,6	[166]
 (NO ₃) ₄		»	2,0342	11,7	[166]
Ni (I)					
Ni[S ₄ C ₄ (C ₆ H ₅) ₄] ¹⁻ (вещество обогащено ⁶¹ Ni)		Диметилсульфоксид	2,0568±±0,0003	3,32±0,9	[87]
Ni[S ₄ C ₄ (CF ₃) ₄] ¹⁻		Ацетон	2,0618±±0,0004		[87]

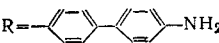
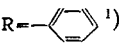
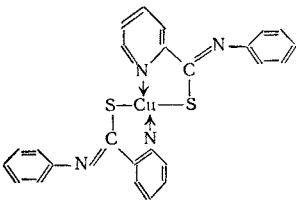
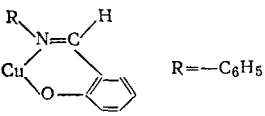
§ 3. Соединения меди

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	ρ	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Cu (II) (3d⁹)					
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	4+0,01 2,5 2	Вода Этанол Ацетон	2,184 2,184±0,004 2,156±0,004		[9] [9]
[(Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ : Cu(NO ₃) ₂	0,040—0,050	Вода	2,200±0,001	-37,0±0,5	[171, 115]
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	2+1	Глицерин	2,088±0,004		[9]
Cu(NO ₃) ₂	1,5±0,005 1 0,1	Этилацетат Вода Триэтаноламин + вода + + HCl	~ 2,2 2,185±0,001 2,187±0,006		[67] [65] [74]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,02	Глицерин	2,17		[66]
CuSO ₄	0,1 0,15	» »	2,11 2,16		[66] [66]
CuCl ₂	1 1	Вода »	2,187±0,001 2,182±0,001		[65] [65]
—	0,01	Пиридин + + хлороформ (6 : 4)	2,13	53	[30]
—	0,01	NH ₃ (0,5-н) + + метанол		66	[30]
—	0,01	NH ₃ (0,5-н) + + метанол (60%) + циклогексано- л (40%)	2,13	60	[30]
CuCl ₂	0,01	Метиламин (14%) + метанол (86%)	2,13	63	[30]
—	0,01	Метиламин (2,7%) + метанол (97,3%)	2,13	61	[30]
—	0,01	Бензоламин (8%) + метанол (92%)	2,13	56	[30]
—	0,01	Анилин + + метанол	2,13	52	[30]
—	0,01	Морфолин + + метанол	2,13	46	[30]
—	0,01	Диэтиламин (60%) + метанол (40%)	2,12	67	[30]
—	0,01	Триэтиламин + + метанол	2,12	70	[30]
—	0,01	Пиридин + метанол (6 : 4)	2,14	60	[30]
—	0,01	Фекантролин + метанол	2,14		[30]
—	0,01	Метанол; метанол + + циклогексан (6 : 4)	2,16		[30]
CuCl ₂ ·2H ₂ O		Вода Пиридин	2,184±0,004 2,142±0,004		[108] [108]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
CuBr ₂	0,01	Пиридин + хлороформ (6 : 4)	2,14	74	[30]
Cu(NH ₃) ₄ SO ₄	0,02 0,04	Глицерин	2,08 2,05		[66] [66]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	0,15	Вода	2,108	76,7	[54, 69]
[Cu(OH) ₄] ²⁻		»	2,116	71,1	[54]
		Пиридин	2,135	56	[169]
		»	2,135	46	[169]
		»	2,138	54	[169]
		»	2,136	50	[169]
		»	2,133	50	[169]
[Cu(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺	0,040—0,050	»	2,137	-68,5	[115]
[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	0,050	»	2,102	-83,9(Cu) 11(N)	[115]
[(C ₅ H ₅) ₂ Fe] ⁺ Cu-дипропилдитиофосфин		Ацетон	2,014 2,045±0,002	70±3(Cu) 9±(P)	[135] [176]
Cu(II) в ортофосфорной кислоте			2,138±0,005		[140]
Cu(NO ₃) ₂		HNO ₃	~ 2,145		[140]
CuSO ₄		H ₂ SO ₄	~ 2,167		[140]
Диэтилдитиофосфинат Cu(II)		Бензол, толуол	2,054±0,002	67±2 (Cu) 5,3±0,5± (P)	[200]
Диксилентитиофосфат Cu(II)		Бензол, толуол	2,046±0,002	71±2(Cu) 9,5±0,5± (P)	
		Пиридин	I: 2,124 » II: 2,171 » III: 2,142 » IV: 2,139	72 78 80 66	[206]

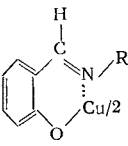
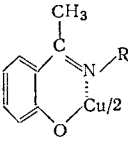
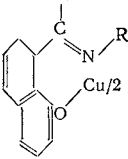
Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
I: X=Y=H; II: X=NO ₂ ; Y=H; III: X=H; Y=NO ₂ ; IV: X=N(CH ₃) ₂ ; Y=H  I: Z=--CH ₂ --CH ₂ -- II: Z= 		Хлороформ	IV: 2,124	63	[206]
		Пиридин	I: 2,109	83	
		N метил-2-пирролидон	I: 2,101	94	
		N-метил-2-пирролидон	II: 2,099	90	

Соединение	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
 R= 	Бензол	2,071±0,003	63±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Диоксан	2,063±0,003	69±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Бензол	2,068±0,003	64±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Диоксан	2,060±0,003	66±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Бензол	2,069±0,003	63±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Диоксан	2,073±0,003	60±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Бензол	2,060±0,003	67±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Диоксан	2,070±0,003	63±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Бензол	2,073±0,003		[119]
	Диоксан	2,073±0,003	63±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Диоксан	2,069±0,003	62±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Бензол	2,079±0,003	62±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	
R= 	Диоксан	2,070±0,003	66±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	[119]
	Бензол	2,079±0,003	62±2(Cu) 16±0,5 ε (N)	

Соединение	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
	Бензол Диоксан	2,080±0,003 2,084±0,003	65±2(Cu) 16±0,5 э (N) 61±2(Cu) 16±0,5 э (N)	[119]
	Бензол Диоксан	2,064±0,003 2,066±0,003	63±2(Cu) 18±0,5 э (N) 62±2(Cu) 18±0,5 э (N)	
	Бензол Диоксан	2,071±0,001 2,063±0,001	63±1(Cu) 16±1 э (N) 69±1(Cu) 16±1 э (N)	[125]
	Хлороформ; метилцел- лозольф Хлороформ	2,069±0,001 2,09	63±1(Cu) 16±1 э (N) 65	[124]
2-(2''-оксинафталин)-{1''-азо-2'-фенил-азокси)-4-метилфенолят меди (концентрация 0,001 моль/л)	Бензол; диоксан	2,091	92,2(Cu) 14,3 э (N)	[129]
2-(2'-салицилиденамино-фенил-азокси)-4-метилфенолят меди	Бензол Хлороформ (40%) + толуол (60%) Хлороформ Диоксан	2,10±0,004 2,10±0,004 2,10±0,004 2,11±0,004	80,3 80,3 81,5 74(Cu) 12,5 э (N)	[130]
1,2-бис-(2-оксибензилиденамин)-бензол меди	Бензол Хлороформ	2,10±0,004 2,10±0,004	89 90	[130]
То же	Хлороформ + толуол	2,10±0,004	90	
>	Диоксан	2,11±0,004	84	
>	Ацетон	2,10±0,004	89	
Бис-салицилальдегидимин меди	Хлороформ Бензиловый спирт Пиридин Изобутил- амин	2,100±0,003 2,102±0,003 2,108±0,003 2,128±0,003	-80 -77 -70 -56	[131]
Си-гексаметилдитиокарбамат	Бензол	2,040	75	[109]

1) В пиридине водород в γ положении замещен на метильную группу.

Растворы внутриклеточных соединений меди в хлороформе	$g_{1\text{эфф}}^1)$	$g_{2\text{эфф}}^1)$	$g_{3\text{эфф}}^1)$	Литература
2-хлорбензол-(1-азо-1')-нафтол-2' меди	2,042	2,079	2,117	[21]
2-нитробензол-(1-азо-1')-нафтол-2' меди	2,030	2,072	2,116	
2-метоксибензол-(1-азо-1')-нафтол-2' меди	2,041	2,086	2,124	
2-бутоксibenзол-(1-азо-1')-нафтол-2' меди	2,043	2,082	2,117	
2,6-дихлорбензол-(1-азо-1')-нафтол-2' меди	2,021	2,067	2,110	
2-окси-1,1'-азонафталин меди	2,036	2,072	2,111	
2-хлор-2'-окси-1,1'-азонафталин меди	2,024	2,068	2,113	
8-хлор-2'-окси-1,1'-азонафталин меди	2,050	2,090	2,126	

Растворы в хлороформе	R	$g_1^1)$	$g_2^1)$	$g_3^1)$	$g_4^1)$	Литература
	H	2,023	2,075	2,124	2,177	[137]
	CH ₃	2,032	2,075	2,115	2,158	
	C ₂ H ₅	2,037	2,079	2,130	2,174	
	C ₄ H ₉	2,035	2,083	2,125	2,159	
	-(CH ₂) ₆	2,039	2,079	2,119	—	
	C ₆ H ₅	2,051	2,084	2,124	2,153	
	-(CH ₂) ₂	2,010	2,074	2,105	2,152	
	C ₂ H ₅	2,038	2,081	2,125	2,156	[137]
		C ₂ H ₅	2,034	2,073	2,122	2,156
C ₄ H ₉		2,033	2,075	2,120	2,149	
C ₆ H ₅		2,045	2,084	2,125	2,156	

Соединение	Растворитель	g	A, см ⁻¹ · 10 ⁴	Литература
Cu(BF ₄) ₂ · 4CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Диэтиловый эфир + метанол		66 э (Cu) 50 э (F19)	[117]
Cu(F ₂ · 5CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Диэтиловый эфир + метанол		67 э (Cu) 47 э (F19)	

1) Положение пиков СТС Cu⁶³, 65.

Соединение	Растворитель	<i>g</i>	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Замещенные ацетилацетонаты меди: ацетилацетон (R'CO-CR''-CR'''O) заместители: R' R'' R'''				
CH ₃ CH ₃ CH ₃	Хлороформ	2,121	78,5±0,5	[118]
CH ₃ H CH ₃	»	2,123	77,2±0,5	
CH ₃ Cl CH ₃	»		76	
фенил H CH ₃	»	2,124	76,4±0,5	
фенил H фенил	Хлороформ	2,124	75,3±0,5	
CF ₃ H CH ₃	»	2,129	72,5±0,7	
CF ₃ H теноил	»	2,131	71,6±0,7	
CF ₃ H CF ₃	»	2,150		[118]
Си-дихлорпиперидин	Диметил- формамид	2,15±0,005		[133]
Си-дихлорди- α -пиколин	Диметил- формамид	2,14±0,005		[133]
Си-дихлорди- β -пиколин	»	2,14±0,005		
Си-дихлорди-2,6-толуидин	»	2,14±0,005		
Си-дихлорди- α -бром-пиколин	»	2,14±0,005		
Си-ацетилглицилглицил- <i>L</i> -гистидин	Вода	2,100		[139]
Си-ацетилглицилглицил- <i>L</i> -гистидин-глицин	»	2,102		
Си-ацетилглицил- <i>L</i> -гистидин-глицил	»	2,112		
Си-ацетилглицил- <i>L</i> -гистидин	»	2,122		
Си-глицил- <i>L</i> -гистидин	»	2,114		

Соединение	Концентрация, <i>моль/л</i>	Растворитель	<i>g</i>	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Си-ацетилацетонат	1	Диоксан + толуол	2,138	~ 69,8	[10]
Си-ацетилацетонат	0,08	То же	2,130	~ 72,6	[10]
Си-ацетилацетонат	1	Хлороформ + толуол	2,127	~ 78,4	[10]
Си-ацетилацетонат	0,14	То же	2,124	~ 78,3	[10]
Си-ацетилацетонат	0,19	Хлороформ + четырехлористый углерод	2,126	~ 76,4	[10]
Си-3-этилацетонат	1	Диоксан + толуол	2,134	~ 72,7	[10]
Си-3-этилацетонат	0,27	То же	2,129	~ 74,5	[10]
Си-3-этилацетонат	0,15	Диоксан	2,2	~ 6,9	[11]
Си-этаноламин	0,15	Вода	2,11	~ 74,2	[11]
Си-диэтаноламин	0 15	»	2,12	~ 74,1	[11]
Си-диэтаноламин		Спирт (Лиганд: медь>5)	2,116	82,0	[68]
Си-диэтаноламин		Спирт (Лиганд: медь<4)	2,126	60,5	[68]
Си-дитиокарбамат		Бензол	2,0453±0,0003	74±2	[19, 77], [18]

Соединение	Концентрация, моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Cu[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂	0,002	Бензол, этанол, диэтиловый эфир	2,045	75	[53]
	0,002	Пиридин	2,045	59	[53]
	0,001	»	2,0567	67	[19]
Си-метилглиоксимдихлорид		Спирт	2,159±0,004		[108]
Си-диметилглиоксимдихлорид		»	2,134±0,004		[108]
Си-метилэтилглиоксимдихлорид		Спирт + пиридин	2,151±0,004		[108]
Си-метилэтилглиоксимдихлорид		Спирт	2,126±0,004		[108]
Си-бис-метилэтилглиоксим		»	2,088±0,004		[108]
»		Хлороформ	2,083±0,004		[108]
»		Пиридин	2,086±0,004		[108]
Си-бис-диметилглиоксим	0,01	Вода	2,086	85,2(Cu) 14,6(N)	[54]
»	0,01	Метанол	2,084	78,8(Cu) 14,6(N)	[54]
»	0,01	Диоксан	2,077	86,3(Cu) 14,6(N)	[54]
Си-диметилглиоксим	0,02—0,05	Вода; этанол	2,08		[70]
Си-этилдиамин		(Лиганд: Си>2)	2,103	88,3	[54]
Си-этилдиамин		(Лиганд: Си<1)	2,139	73,9	[54]
Си-моноэтаноламин		(Лиганд: Си>4)	2,109	86,5	[54]
»		(Лиганд: Си<3)	2,112	55,2	[54]
Си-триэтаноламин	0,1	Вода	2,14		[74]
Си ₄ ²⁺ -(триэтаноламин) ₄ (ОН ⁻) ₅		»	2,13	69,6	[74]
Си ₄ ²⁺ -(триэтаноламин) ₂ (ОН ⁻) ₄		»	2,116±0,006	74±5	[74]
Си-триметилендиамин			2,109	85,6	[54]
Си-изопропиламин			2,130	60,6	[54]
Си-салицилальдоксим	0,02—0,005	Вода	2,11		[70]
Си-биурет	0,02—0,005	»	2,09		[70]
Си-глицилглицилглицин	0,02—0,005	»	2,10		[70]
Си-дифенилкарбазид	0,02—0,005	Хлороформ	2,12		[70]
Си-салициламид	0,02—0,005	Вода	2,12		[70]
Си-бензоат		Пиридин + хлороформ (3 : 2)	2,14	59	[30]
Медно-натриевый хлорофиллин		Метанол	2,1077	-98(Cu) -14(N)	[204]
Си-формат		Пиридин + хлороформ (3 : 2)	2,14	54	[30]

Соединение	Концентрация, моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Си-диэтилдитиофосфат		Бензол; толуол; диэтиловый эфир; этило- вый спирт	2,047±0,001	73(Cu) 8±1(31P)	[71]
Си-диэтилдитиокарбамат		Бензол; толуол; диэтиловый эфир; этило- вый спирт	2,04±0,01	73	[71]
Си-этиопорфирин		Бензол	2,0975	89,2(Cu) 14,6(N)	[72]
Си-этиопорфирин		Касторовое масло	g = 2,169 ₃ g _⊥ = 2,0616	A = 188 A _⊥ = 39	[72]
Купферонатный комп- лекс меди	0,05	Диоксан		70 э	[73]
Си-бис-салицилал-1,2- пропилендиминат		Хлороформ	2,092±0,002	84,0±2	[75]
Си-бис-(о-оксиацетофе- нол)-1,2-пропилендимин- нат		»	2,094±0,002	87±2(Cu) 12,2±0,5 э (N)	[75]
Си-бис-салицилал-1,2- этилендиминат		»	2,092±0,002	86±2	[75]
Си-бис-(бензол-азо-пара- крезол)	0,01	Бензол	2,107±0,003	68±2(Cu) 11,7 э (N)	[76]
	0,01	Хлороформ	2,106±0,003	66±2(Cu) 11,7 э (N)	[76]
	0,01	Диоксан	2,110±0,003	71±2(Cu) 11,7 э (N)	[76]
Си-бис-[2,6-дихлорбензол- (1-азо-1')-нафтол-2']		Бензол	2,095±0,003	76±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
		Хлороформ	2,096±0,003	76±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
		Диоксан	2,101±0,003	75±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
Си-бис-[2-хлорбензол- (1-азо-1')-нафтол-2']		Бензол	2,103±0,003	73±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
Си-бис-[2-хлорбензол- (1-азо-1')-нафтол-2']		Хлороформ	2,105±0,003	65±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
		Диоксан	2,104±0,003	74±3(Cu) 12,5 э (N)	[170]
Си-бис-(2-тиопиколина- нилад)		Бензол	2,073±0,005	58±2(Cu) 15,0±0,3(N)	[168]
Си-бис-[2-нитробензол- (1-азо-1')-нафтол-2']	0,005	»	2,100±0,003	72±3(Cu) 12,0 э (N)	[167]
	0,005	Хлороформ	2,101±0,003	72±3(Cu) 12,0 э (N)	[167]
	0,005	Диоксан	2,107±0,003	65±3(Cu) 12,0 э (N)	[167]
Си-бис-[8-хлор-2'-окси- 1,1'-азо-нафталин]	0,005	Бензол	2,095±0,003	76±3(Cu) 12,6 э (N)	[167]
	0,005	Хлороформ	2,098±0,003	76±3(Cu) 12,6 э (N)	[167]
	0,005	Диоксан	2,103±0,003	78±3(Cu) 12,6 э (N)	[167]
Си-бис-[бензол-(1-азо-4')- 1'-фенил-3'-метилпиразо- лон-5]	0,005	Бензол	2,108±0,003	53±3(Cu) 10,0 э (N)	[167]
		Хлороформ	2,110±0,003	51±3(Cu) 10,0 э (N)	[167]
		Диоксан	2,115±0,003	65±3(Cu) 10,0 э (N)	[167]

Соединение	Концентрация, моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Си-бис-[<i>p</i> -хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	Бензол	$2,107 \pm 0,003$	$56 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Хлороформ	$2,110 \pm 0,003$	$55 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Диоксан	$2,116 \pm 0,003$	$66 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
Си-бис-[<i>o</i> -хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	Бензол	$2,115 \pm 0,003$	$43 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Хлороформ	$2,117 \pm 0,003$	$44 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Диоксан	$2,119 \pm 0,003$	$52 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
Си-бис-[2,6-дихлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	Бензол	$2,108 \pm 0,003$	$58 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Хлороформ	$2,110 \pm 0,003$	$59 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
	0,005	Диоксан	$2,118 \pm 0,003$	$63 \pm 3(\text{Cu})$ $10,0 \text{ э}(\text{N})$	[167]
Си-моногидрат бис-глицината		Вода	$2,121 \pm 0,003$	58 ± 2	[159]
Си-бис-1-аланинат		»	$2,116 \pm 0,003$	64 ± 2	[159]
Моногидрат-бис-2-аланинат меди		»	$2,126 \pm 0,003$	42 ± 2	[159]
N, N-диалкил-дитиокарбаматы меди:					
$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}_2]_2\text{Cu}$		Бензол	$2,0435 \pm 0,0003$	74 ± 2	[77]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_2\text{Cu}$		»	$2,0448 \pm 0,0003$	74 ± 2	[77]
$[(\text{изо-C}_3\text{H}_6)_2\text{NCS}_2]_2\text{Cu}$		»	$2,0437 \pm 0,0003$	$74 \pm 2(\text{Cu})$ $11,2(3\text{S})$	[77]
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu};$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu};$ $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu};$ $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu};$ $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ $(S_{\text{эф}} = 1)$		Насыщенный раствор в соответствующей безводной жирной кислоте	$D = 0,33 \text{ см}^{-1}$		[208]

§ 4. Соединения элементов переходной группы палладия

Соединения	Концентрация, моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Mo (V) (4d¹)					
95MoOCl_3 (95Mo 86,6%)	0,01—0,05	Этанол	$1,945 \pm 0,002$	$50,9 \pm 0,3$	[78]
97MoOCl_3 (97Mo 89,9%)		»	$1,945 \pm 0,002$	$68,2 \pm 0,3$	[78]
95MoOCl_3 (95Mo 89,6%)	0,005	Ацетон	$1,946 \pm 0,002$	$49,0 \pm 0,3$	[78]
MoOCl_3 (95Mo 15,7%, 97Mo 9,45%)	0,001	20% HCl	$1,949 \pm 0,002$	47 ± 1 (95, 97Mo)	[82]
MoOCl_3		$\text{C}_6\text{H}_6;$ $\text{CCl}_4;$ $\text{CHCl}_3;$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$1,947 \pm 0,002$	48 ± 1	[82]
MoCl_5	0,05	Глицерин	$1,941 \pm 0,002$		[78]

Соединения	Концентрация моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$		Вода	$1,947 \pm 0,002$	52,7	[79]
Комплекс Мо с Cl			$1,950 \pm 0,002$		[163, 175]
$\left. \begin{array}{l} \text{K}_2[\text{MoOF}_5], \\ \text{Zn}[\text{MoOF}_5], \\ (\text{NH}_4)_2[\text{MoOF}_5] \end{array} \right\}$	0,01	30% HF	$1,906 \pm 0,03$	62 ± 4	[80]
$\text{Cu}[\text{MoOF}_5]$	0,01	30% HF	I: $1,907 \pm 0,03$ II: $2,190 \pm 0,01$	62 ± 4	[80]
$\text{K}_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$		Вода, сер- ный эфир	$1,935 \pm 0,002$	45 ± 3 (95, 97Mo)	[81]
Комплекс Мо с $(\text{SCN})^-$		Вода, эфир	$1,938 \pm 0,002$	$43,98 \pm 0,4$	[163]
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$	0,01	H_2SO_4	$1,925 \pm 0,02$	56 ± 2	[82]
	0,01	$\text{H}_2\text{SO}_4 +$ $+ \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	$1,935 \pm 0,002$	$48,7$ (95, 97Mo)	[82]
	0,01	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (1 : 1)	$1,948 \pm 0,02$	10 э (35, 37Cl)	[82]
Комплекс Мо (V) с ди- этилдитнофосфорной кислотой		CCl_4 ; C_6H_6 ; толуол; этанол; диэтиловый эфир		$44 \pm 12 \text{ э}$ (Mo) $44 \pm 2 \text{ э}$ (31P)	[83]
MoOCl_5^{2-}		HBr + HCl	$1,919 \pm 0,003$	$45,5 \pm 1,8$	[84]
$\text{MoOCl}_4\text{Br}^{2-}$		HBr	$1,960 \pm 0,003$	44 ± 2	[84]
$\text{MoOCl}_3\text{Br}_2^{2-}$		HBr	$1,970 \pm 0,003$	43 ± 2	[84]
$\text{MoOCl}_2\text{Br}_3^{2-}$		HBr	$1,983 \pm 0,003$	42 ± 2	[84]
MoOBr_5^{2-}			1,994	40 ± 2	[84]
$[\text{MoOCl}_5]^{-2}$		HCl + H_2SO_4 ; HCl + HBr	1,950		[153]
$[\text{MoOCl}_4(\text{HSO}_4)]^{-2}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + H_2SO_4	1,943		[153]
$[\text{MoOCl}_3(\text{HSO}_4)_2]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + H_2SO_4	1,944		[153]
$[\text{MoOCl}_2(\text{HSO}_4)_3]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + H_2SO_4	1,935		[153]
$[\text{MoOCl}_4\text{Br}]^{2-}$, $\nu=9$ и 36 Гц		HCl + H_2SO_4	1,936		[153]
$[\text{MoOCl}_4\text{Br}]^{2-}$, $\nu=9$ и 36 Гц		HCl + HBr	1,928		[153]
$[\text{MoOCl}_3\text{Br}_2]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + HBr	1,930		[153]
$[\text{MoOCl}_3\text{Br}_2]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + HBr	1,960		[153]
$[\text{MoOCl}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + HBr	1,970		[153]
$[\text{MoOCl}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + HBr	1,971		[153]
$[\text{MoOCl}_2\text{Br}_3]^{2-}$, $\nu=9 \text{ Гц}$, $\nu=36 \text{ Гц}$		HCl + HBr	1,983		[153]
$[\text{MoOBr}_5]^{2-}$		HCl + HBr	1,982		[153]
$[\text{MoOBr}_5]^{2-}$		HCl + H_2SO_4	1,921		[153]
$[\text{MoOBr}_5]^{2-}$		HCl + HBr	1,994		[153]
Арсенатный комплекс Мо (V) ($T=323^\circ \text{K}$)		H_3AsO_4	1,916	61(Mo) 13(As75)	[154]

Соединения	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ · 10 ⁴	Литература
MoOCl ₃ (H ₂ AsO ₄)		H ₃ AsO ₄	1,942	14(As ⁷⁵)	[154]
MoOCl ₂ (H ₂ AsO ₄) ₂		H ₃ AsO ₄	1,934	15(As ⁷⁵)	[154]
MoOCl(H ₂ AsO ₄) ₃		H ₃ AsO ₄	1,929	15(As ⁷⁵)	[154]
[MoO(H ₂ PO ₄) ₄] ⁻ (мономер) (димер) (T=313° K)	<0,01	H ₃ PO ₄	1,914±0,003	58(Mo)	[196]
		H ₃ PO ₄	1,922±0,003	55(Mo) 5,1(P ³¹)	
[MoO(HSO ₄) ₄] ⁻ (мономер) (димер)		H ₂ SO ₄	1,919±0,003	57,5	[196]
		H ₂ SO ₄	1,926±0,003	56	
Дипроилддитиофосфин Mo (V) (T=250° K)			1,963±0,02	39±3(Mo) 25 э (P)	[182]
[MoOF ₅] ²⁻ (T=217° K)		Плавиновая кислота	1,913±0,005	60±3(Mo) 13±1 э (4F)	[178]
Диэтилддитиокарбаматный комплекс Mo (V) (получен из оксихлорида) T=293° K		Толуол	1,964±0,002	39±2	[177]
T=235° K		Толуол	1,963±0,002	40±2(Mo ^{95, 97}) 3,2 э (Cl ^{35, 37})	[177]
(получен из оксисульфата) (T=295° K)		»	1,947±0,002	40±2(Mo ⁹⁵)	[177]
T=200° K		»	1,948±0,002	39±2(Mo ⁹⁵)	
(получен из оксифторида) (T=293° K)		»	1,975±0,002	39±2 (Mo ^{95, 97})	[177]
Бутилксантогенатный комплекс Mo (V), полученный из оксихлорида (T=293° K)		»	1,965±0,002	39±2(Mo ^{95, 97})	[177]
T=240° K		»	1,966±0,002	40±2(Mo ^{95, 97}) 3,2 э (Cl ^{35, 37})	[177]
Диэтилддитиофосфатный комплекс Mo (V) (из оксихлорида) (T=293° K)		»	1,964±0,002	42±3(Mo ^{95, 97}) 44±3 э (P ³¹)	[177]
T=237° K		»	1,963±0,002	40±3(Mo ^{95, 97}) 45±3 э (P ³¹) 3,3 э (Cl ^{35, 37})	[177]
(получен из оксиданида)		»	1,962±0,002	40±3(Mo ^{95, 97}) 43±2 э (P ³¹)	[177]
		Диметилформамид	1,940±0,002		[177]
Mo(CN) ₈ ³⁻		Вода	1,9915±0,0005	30,3±0,1 (Mo) 10,9±0,2 (Cl ³⁵)	[201]
Mo(I) (4d ⁵)					
[Mo(CN) ₅ NO] ³⁻		Вода	2,0038	35(Mo)	[197]
Nb (IV)					
NbO(CH ₃ COCH ₂ COCH ₃) ₂		Хлороформ	1,903±0,006	141±4	[142]
NbCl ₄	0,1	Этанол	1,81	160,5	[100]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Ru (III) Хлористый комплекс Ru (III)		Соляная кислота	2,038±0,002		[198]
Тиомочевинный комплекс Ru (III)		»	2,003±0,001	~ 19	[198]
Pd (II) (4d⁸) Pd[S ₄ C ₄ (CN) ₄] ⁻¹	0,001	50%-ная (объемная) смесь хлороформ+диметилформамид	2,0238±0,0002	7,2±0,3	[87]
Ag (II) (4d⁹) [(<i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ NCS ₂] ₂ Ag		Бензол, хлороформ	2,0194±0,0003	28,0±0,2(Ag) 11,2(³³ S)	[18, 77]
Ag(NO ₃) ₂		HNO ₃	2,165		[85]
Ag(ClO ₄) ₂		HClO ₄	2,160		[85]
Ag(NO ₃) ₂		Соляная кислота+вода (1:4) Серная кислота+вода (1:4)	2,124±0,005		[86]
Дибензилдитиокарбамат Ag(II)		Хлороформ	2,020±0,001	27,6	[174]
Диэтилдитиокарбамат Ag(II)		»	2,040±0,001	11,9	[174]
Пирофосфат Ag(II)			2 157		[174]
AgSO ₄		H ₂ SO ₄	2,164±0,005		[140]
Гексаметилендитиокарбамат Ag(II)		Бензол	2,020	28,2	[109]

§ 5. Соединения W, Pt, Au, Eu и Gd

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
W (V) Диэтилдифосфат W (V) ($T=240\pm 5^\circ \text{K}$)			1,846±0,002	79±3(W) 74±3 э (P)	[182]
Дипропилдифосфин W (V) ($T=240\pm 5^\circ \text{K}$)			1,816±0,002	84±3(W) 56±3 э (P)	[182]
Диэтилдифосфатный комплекс W (V) (получен из оксихлорида) ($T=293^\circ \text{K}$)		Толуол	1,848±0,002	73±3 э (P ³¹)	[177]
($T=236^\circ \text{K}$)		»	1,849±0,002	65±3(W ¹⁸³) 77±3 э (P ³¹)	[177]
(получен из оксиданида) ($T=239^\circ \text{K}$)		Толуол	1,854±0,002	68±3(W ¹⁸³) 78±3 э (P ³¹)	[177]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g	A, см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Диэтилдитиокарбаматный комплекс W (V), полученный из оксихлорида (T=293° K)		Толуол	1,893±0,003	61±2 (W183)	[177]
T=237° K		»	1,895±0,003	63±2 (W183)	[177]
K ₂ [WO(SCN) ₅]		Серный эфир	1,803±0,002	≤36,2	[81]
W(CN) ₈ ³⁻		Вода	1,9706±0,0010	51,9±0,5	[201]
[W(CN) ₈] ³⁻		»	1,972	47,8	[106]
WCl ₅	0,01	Глицерин	1,754		[106]
	0,01	HCl	1,745		[106]
Pt (III)					
Pt[S ₄ C ₄ (CN) ₄] ¹⁻	0,001	Диметилсульфоксид	2,042±0,001	78±6	[87]
Au (II) (5d⁹)					
{(изо-C ₃ H ₇) ₂ NCS ₂ } ₂ Au		Бензол	2,4	28	[18]
Eu (II) (4f⁷)	0,02	Вода	1,902±0,002		[89]
Gd (III) (4f⁷)					
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3 + 0,001	»	1,992±0,002		[89]

Б. Стекла

Состав стекла (по синтезу)	Температура °K	g-фактор	Литература
Ti (III) (3d¹)			
10LiO·10Na ₂ O·79SiO ₂ ·1TiO ₂	300	1,930±0,002	[37]
	77	1,894±0,001	[37]
20Na ₂ O·79SiO ₂ ·1TiO ₂	300	1,924±0,002	[37]
	77	1,890±0,001	[37]
20Na ₂ O·75SiO ₂ ·5TiO ₂	300	1,926±0,002	[37]
	77	1,894±0,001	[37]
20K ₂ O·79SiO ₂ ·1TiO ₂	300	1,922±0,003	[37]
	77	1,883±0,003	[37]
32,3Li ₂ O·66,7P ₂ O ₅ ·1TiO ₂	77	1,848±0,002	[37]
32,3Na ₂ O·66,7P ₂ O ₅ ·1TiO ₂	77	1,855±0,002	[37]
33,3Na ₂ O·61,7P ₂ O ₅ ·5TiO ₂	77	1,860±0,002	[37]
11,5Na ₂ O·87,5P ₂ O ₅ ·1TiO ₂	77	1,843±0,004	[37]
32,3K ₂ O·66,7P ₂ O ₅ ·1TiO ₂	77	1,854±0,002	[37]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-TiO ₂ (9320 Мгц)	295; 77	1,94±0,01	[40]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-TiO ₂ (v=310 Мгц)	295; 77	1,91±0,01	[40]
(кристаллизованное стекло) v=9320 Мгц	77	g = 1,935±0,003;	[40]
		g _⊥ = 1,972±0,003	
v=300 Мгц	77	1,91±0,001	[40]
20Na ₂ O·40B ₂ O·5TiO ₂	300	1,944±0,008	[56]
	77	1,873±0,008	[56]
Силикатное стекло (15% TiO ₂)	300	1,946	[58]
TiCl ₄ + стекло + стирол	300	~2	[38]
Ti (III) во фторбериллатных стеклах	293	g _{эфф} ≈ 1,95	[122]
	77	g _{эфф} = 1,93	
	4	g _{эфф} = 1,92	

Состав стекла (по синтезу)	$T, ^\circ\text{K}$	$g_{\parallel}, g_{\perp}, g$		$A, B,$ $\text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Лите- ратура
V (IV) (3d¹)					
(100 - n) V ₂ O ₅ + nP ₂ O ₅ ; n=10; v=9320 Мгц	77; 295	g_{\parallel} 1,91±0,01	g_{\perp} 1,97±0,01	$A=175\pm 4,$ $B=69\pm 5$	[156]
n=30,46		$g=1,96\pm 0,01$			[156]
n=46	77; 295	g_{\parallel} 1,979±0,003	g_{\perp} 1,917±0,003		[156]
n=50, v=406 Мгц	77; 295	$g=1,95\pm 0,01$			[156]
n=50, v=9320 Мгц (кристал- лический образец)		g_{\parallel} 1,978±0,003	g_{\perp} 1,919±0,003		[156]
n=10, v=9320 (после терми- ческой обработки)	77	1,90±0,01	1,96±0,01	$A=177\pm 4$ $B=66\pm 5$	[156]
VO (II) (3d¹)					
VO ²⁺ в силикатных стеклах различного состава	300	1,94÷1,95	1,98÷1,99	$A=159\div 170$ $B=50\div 65$	[59]
VO (II) во фторбериллатных стеклах		~1,93	~1,99	$A=180,4 (V^{51})$ $B=69,2 (V^{51})$ $B'=11 \text{ э} (F)$	[122]
Cr (V) (3d¹)					
Na ₂ O·SiO ₂ ·Cr ₂ O ₃ (кристал- лизованное стекло) (9320 Мгц)	77	1,935±0,002	1,979±0,003		[40]
300 Мгц	77	$g=1,95\pm 0,01$			[40]
Cr (V) в боратных и сили- катных стеклах	77	$g_{\parallel}=1,94$	$g_{\perp}=1,98$		[43]
Cr (III) (3d³)					
[x·Na ₂ O·yX ×V ₂ O ₃ (100-x-y)]·SiO ₂ с пере- менной концентрацией Cr	77	$g=1,97$			[47]
Cr (III) во фторбериллатных стеклах (<1% Cr)	77	$g_1=4,7$ $g_3=1,5$	$g_2=2$		[122]
3% Cr	293	$g \approx 2$			[122]
50% P ₂ O ₅ ·7% Al ₂ O ₃ ·30% ZnO· 13% K ₂ O·Cr ₂ O ₃	295	$g_{\parallel}=5,0\pm 0,2$	$g_{\perp}=1,78\pm 0,05$		[147]
Натриевоборатные, силикат- ные, фосфатные стекла (1 мол. % Cr ₂ O ₃)	295, 75				[188]
Cr ³⁺ в фосфатных стеклах (низкая концентрация Cr ₂ O ₃) ¹⁾		$g=5,25$			[189]
высокая концентрация Cr ₂ O ₃		$g=2,0$			
Mn (IV) (3d⁵)					
Mn ⁴⁺ в As ₂₈ Se ₄₄ Ge ₇₇ Mn ¹ (в ат. %)	290, 77	$g_z=2,0$	$g_x \sim 2,3$ $g_y \sim 11$	$A_z \sim 15 \text{ э}$ $A_{x,y} < 15 \text{ э}$	[186]
Mn (II) (3d⁵)					
As ₂ Se ₃ ·As ₂ Te ₅ + 1% Mn	293	$g=2,00$			[91]
As ₂ Se ₃ + 1% Mn					
MnSe·40As ₂ Se ₃					
As-Se-Ge + 1% Mn					
MnSeAs ₂ Se ₃					
MnSeAs ₂ Te ₃					

1) $15 < D < 50 (\text{см}^{-1} \cdot 10^4)$.

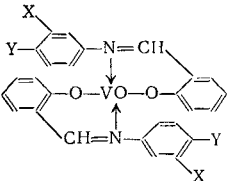
Состав стекла (по синтезу)	T, °K	$g_{\parallel}, g_{\perp}, g$		$A, B,$ $см^{-1} \cdot 10^4$	Лите- ратура
As-Se-Ge+Mn (12,5—40 ат. % Ge)	293; 77	$g_1=2$	$g_{2min} = 4,1 \pm 0,1$ $g_{2max} = 4,35 \pm 0,1$		[151]
As Se-Ge + 1% Mn Mn ²⁺ в Ti ₂ SeAs ₂ Se ₃	155	$g_1=2$	$g_2=4$		[91]
0,1 вес. % Mn	290; 77	g_1 $2 \pm 0,1$	g_2 $4,3 \pm 0,1$		[185]
0,2 вес. % Mn		$1,96 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$		
0,5 вес. % Mn		$2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$		
0,7 вес. % Mn		$2 \pm 0,1$	—		
1 вес. % Mn		$2 \pm 0,1$	$\sim 4,3$		
Mn ²⁺ во фторбериллатных стеклах (0,1% MnF ₂)	77	$g=2,01$		$A=89,1$ (Mn ⁵⁵)	[148]
0,5% Mn	293	$g \approx 2$		$A=15$ э (F ¹⁹) $A=88$ (Mn ⁵⁵)	[122] [190]
Mn ²⁺ в боратных и силикат- ных стеклах					
Mn ²⁺ в литиевоборатных стеклах		$g=2,00$			[184]
(MnO) _x (B ₂ O ₃ +0,4 K ₂ O) _{1-x} $x=0,001+0,030$		g $2,002 \pm 0,0002$		$A=87 \pm 2$ $D=89 \pm 10$	[187]
Fe (III) (3d ⁵) Fe ³⁺ в полупроводниковых стеклах на основе окислов железа;	300	$g_1=4,3$	$g_2=2,0$		[92]
71% SiO ₂ -13% Na ₂ O- 12% Ca ₂ O + 1% Fe ₂ O ₃	300	$g=4,27$			[93]
Силикатные стекла с Fe ₂ O ₃ и FeO	90	$g \approx 4$			[12]
Fe (III) во фторбериллатном стекле (0,01% Fe)	290	$g \approx 4,27$			[122]
0,1 Fe	290	$g \approx 2,2$			
Перл буры с примесью Fe (III) (76% ⁵⁷ Fe)	77	$g \approx 4$			[15]
Co (II) (3d ⁷) Фторбериллатное стекло с 3% CoF ₂	77	$g=4,28$			[148]
Co ²⁺ во фторбериллатном стекле: CoF ₂ в 60BeF ₂ × × 10AlF ₅ ·10CaF ₂ ·20KF	77	$g=4,28 \pm 0,01$			[155]
Cu (II) (3d ⁹)		g_{\parallel}	g_{\perp}		
Na ₂ O·xV ₂ O ₅ ·CuO	300; 77	$2,330 \pm 0,010$	$2,040 \pm 0,003$	$A=146 \pm 1$ $B=33 \pm 1$	[56]
(Cu (II) в перле буры)				$A=295$ $B=83,3$	[122]
Cu (II) во фторбериллат- стекле		2,12	2,10	$A=159,1$ $B=25,7$	[157]
Cu ²⁺ в Na ₂ O+V ₂ O ₅ +CuO		$2,332 \pm 0,003$	$2,041 \pm 0,003$	$A=159 \pm 7$	[157]
после термической обработки		$2,332 \pm 0,003$	$2,037 \pm 0,003$		[157]
Cu ²⁺ в PbO+V ₂ O ₅ +CuO		2,354	2,047	$A=149,6$	[157]
после термической обработки		2,332	2,025	$A=142,6$ $B=24,8$	

Состав стекла (по синтезу)	T, °K	$g_{\parallel}, g_{\perp}, g$		A, B, $\text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Лите- ратура
75% SiO ₂ ·10% CaO·15% Na ₂ O+ +1% CuO ($\nu=9320 \text{ Мгц}$) $\nu=1000 \text{ Мгц}$	290; 77	2,333±0,009	2,060±0,005	A ~ 132 B ~ 21	[191]
	77	2,333±0,009	2,060±0,005	A=130,7 B=21,1	[191]
75% SiO ₂ ·10% CaO·15% K ₂ O+ +1% CuO ($\nu=9320; 1000 \text{ Мгц}$) Cu (II) в K ₂ O-Na ₂ O-Li ₂ O- -CaO-MgO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ и в Na ₂ O-Li ₂ O-CaO-MgO- -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	290; 77	2,320±0,009	2,055±0,005	A=132,2 B=19,2	[191]
	4,2	2,290±0,009	2,060±0,009	A=133,6 B=21	[191]
Zr (III) (4d ¹) 20Na ₂ O·70SiO ₂ ·10ZrO ₂	77	g = 1,906±0,002			[104]
Nb (IV) (4d ¹) nNa ₂ O (98-n)SiO ₂ ·2Nb ₂ O ₅ (n=11; 20; 0,5% Nb)	77	g_{\parallel} 1,89±0,02	g_{\perp} 1,92±0,01	A=273±9 B=130,4	[101]
Mo (V) (4d ¹) Mo (V) в перле бурь		g = 1,913			[78]
W (V) (5d ¹) 20Na ₂ O·78SiO ₂ ·2WO ₃ (~3% древесного угля) (9320 Мгц)	295	κ = 1,647±0,006			[107]
9320 Мгц	77	g = 1,647±0,002			[107]
440 Мгц	77	g = 1,6			[107]
15Na ₂ O·83SiO ₂ ·2WO ₃ (~3% древесного угля)	295	κ = 1,649±0,002			[107]
	77	g = 1,646±0,003			[107]
10K ₂ O·38ZnO·50P ₂ O ₅ ·2WO ₃ (~3% древесного угля)	295	g = 1,712±0,004			[107]
	77	g_{\parallel} 1,758±0,005	g_{\perp} 1,605±0,002		[107]
10K ₂ O·38ZnO·50P ₂ O ₅ ·2WO ₃ (~1,5% Sn)	295	g = 1,722±0,008			[107]
	77	g_{\parallel} 1,765±0,001	g_{\perp} 1,602±0,003		[107]
$\nu=9320 \text{ Мгц}$	77	g = 1,6			[107]
Ce (III) Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ +3% CeO ₂ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,05±0,06	3,12±0,03		
Na ₂ O·CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ + +5% CeO ₂ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,18±0,06	2,83±0,03		
Na ₂ O·CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·TiO ₂ + +5% CeO ₂ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,14±0,06	2,70±0,03		
Nd (III) Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·2% Nd ₂ O ₃ ($\nu \sim 1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,30±0,06	3,53±0,03		
Na ₂ O ₃ ·4B ₂ O ₃ ·2% Nd ₂ O ₃ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,33±0,06	3,33±0,06		
Na ₂ O·8B ₂ O ₃ ·2% Nd ₂ O ₃ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	1,66±0,06	3,26±0,03		
15LiO ₂ ·20Al ₂ O ₃ ·65SiO ₂ + +3% Nd ₂ O ₃ ($\nu=1000 \text{ Мгц}$)	4,2	0,7±1	4,32±0,03		
Gd (III) (4f ⁷) Gd ³⁺ в боратных стеклах	77	g = 4,70			[42]
Gd ³⁺ в Ti ₂ SeAs ₂ Se ₃ (халько- генидное стекло) 0,5 и 0,2% Gd ³⁺ по весу	290; 77	$g_1 \approx 1,98$ $g_3 \approx 2,7$	$g_2 \approx 5,9$		[126]

В. Замороженные растворы

§ 1. Соединения Ti, V, Cr

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Ti (III) (3d ¹)							
TiCl ₃ ·6H ₂ O		Глицерин	1,99	1,93			[24]
		Этиловый спирт	2,00	1,90			[24]
Ti ₂ (SO ₄) ₃	0,05	Глицерин			~ 30 э	~ 2 э	[25]
Ti (III) : CH ₃ O ⁻ (228° K)		CH ₃ OH	$g = 1,9532 \pm \pm 0,0005$		16,6 ± 0,2		[36]
TiF ₂ ⁺ (228° K)		CH ₃ OH	$g = 1,9465 \pm \pm 0,0004$		16,7 ± 0,3 (Ti)		[36]
					7,03 ± 0,1 (F)		
VO (III) (3d ¹)							
VOCl ₂	0,02	HCl	1,93 ± 0,01	2,00 ± 0,01	182 ± 9 (51V)	71 ± 5 (51V)	[28]
					70,3 ± 4,5 (50V)	29 ± 5 (50V)	
VOCl ₂		3N HCl	1,932 ± 0,002	1,981	182,6 ± 0,5	71,8	[149]
		3N H ₂ SO ₄	1,933 ± 0,002	1,980	182,6 ± 0,5	71,7	[149]
VOCl ₂ ; VOSO ₄ ·3,5H ₂ O		Метиловый, бутиловый, пропиловый спирты, глицерин	1,92	1,98	170 ± 10	75,8 ± 4,5	[31]
VOCl ₂ ; VOSO ₄		Глицерин, ацетон, этиловый спирт	1,92	1,960 ± 0,003	179	69,5	[12]
VO-фталоцианин		H ₂ SO ₄	1,965 ± 0,003	1,988 ± 0,005	159 ± 1	59 ± 1	[39]
VO-ацетилацетонат		Толуол+хлороформ (3 : 2)	1,944	1,996	173,5	63,5	[30]
VO-ацетилацетонат		Хлороформ	1,948	1,981 (вычислено)	166,5 ± 0,6 (вычислено)	63,5	[26]
VO-ацетилацетонат		Тетрагидрофуран	1,945 ± 0,001	1,981 (вычислено)	169 ± 0,9 (вычислено)	61,8	[26]
		CH ₃ NH ₂	1,944	1,980 (вычислено)	167,4 ± 0,8 (вычислено)	59,5	[26]
		NH ₃	1,947	1,979	165,0 ± 1,5 (вычислено)	59,9 (вычислено)	[26]
VO-тетрафенилпорфирин		CS ₂	1,961	1,988	159,1 ± 1,6 (V)	55,8 (V) (вычислено)	[26]
					2,9 ± 0,05 э (N)	2,8 ± 0,5 э (N)	
	0,008	Хлороформ	1,961	1,989 (вычислено)	161,2 ± 0,6 (V)	51,7 (V) (вычислено)	[26]
					2,9 ± 0,5 э (N)	2,8 ± 0,5 э (N)	

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Температура
VO-тетрафенилпорфирин		Тетрагидрофуран	1,964	1,989	$159,1 \pm 1,6$	$54,2 \pm 0,6$	[26]
VO-тетрафенилпорфирин		CHCl ₃	$1,966 \pm \pm 0,0003$	$1,985 \pm \pm 0,0005$	161 ± 1	55 ± 1	[172]
		CS ₂	$1,965 \pm \pm 0,0003$	$1,990 \pm \pm 0,0005$	159 ± 1	57 ± 1	[172]
		H ₂ -тетрафенилпорфирин	$1,966 \pm \pm 0,0003$	$1,985 \pm \pm 0,0005$	161 ± 1	55 ± 1	[172]
VO-гексаметилендитиокарбамат		Хлороформ	1,961	2,000	141	48	[14]
VO-дипропилдитиофосфин			$1,960 \pm \pm 0,002$	$1,984 \pm \pm 0,002$	152 ± 3 (V) 28 э (P)	57 ± 3 (V) 28 э (P)	[176]
VO-диэтилдितिофосфат		Толуол	$1,980 \pm \pm 0,005$	$1,998 \pm \pm 0,005$	156 ± 4 (V) 50 э (P)	56 ± 4 (V) 50 э (P)	[48]
VO-диэтилдитиокарбамат		Толуол	$1,968 \pm \pm 0,005$	$1,989 \pm \pm 0,005$	154 ± 4	$51,0 \pm 4,5$	[48]
		Эфир	$1,960 \pm \pm 0,005$	$1,982 \pm \pm 0,005$	$183,0 \pm 4,5$	$64,7 \pm 4,5$	[48]
	0,01	I: Хлороформ	1,961	1,991	168	66	[205]
	0,01	I: Толуол II: Хлороформ II: Толуол	1,958 1,963 1,968	1,991 1,992 1,991	169 169 170	64 64 62	
V (IV) (3d¹)							
Диэтилдитиокарбамат V (IV)		Толуол	$1,960 \pm \pm 0,005$	$1,948 \pm \pm 0,005$	$127,2 \pm 4,5$	$35,4 \pm 4,5$	[48]
V(OCMe ₃) ₄		Ti(OCMe ₃) ₄ ; CS ₂	$1,940 \pm \pm 0,005$	$1,984 \pm \pm 0,005$	125 ± 5	36 ± 4	[158]
V(C ₂ H ₅) ₂ -2-метилтетрагидрофуран		Бензол	2,002	1,99	37	21,5	[123]
Cr (V) (3d¹)							
(NH ₄) ₂ CrOCl ₅	0,005	20% HCl + +80% H ₂ O	$1,995 \pm \pm 0,005$	$1,937 \pm \pm 0,005$			[41]
[CrOCl ₅] ⁵⁻		Уксусная кислота, насыщенная парами HCl			36,1	9,7 (вычислено)	[161]
CrO ₃ (SO ₄) ₂		70% H ₂ SO ₄ + +30% H ₂ O	1,969	1,976			[41]
Диэтилдитиокарбаматный комплекс Cr (V), полученный из оксихлорида (T = 110° K)		Толуол	g_z $2,000 \pm \pm 0,003$	g_x $1,978 \pm \pm 0,003$ g_y $1,982 \pm \pm 0,003$		$A'_x (C1^{35, 37})$ $8 \pm 2 \text{ э}$	[177]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Вутилксантогенатный комплекс Cr (V), полученный из оксихлорида ($T=106^{\circ} \text{K}$)		Толуол	g_z $2,000 \pm 0,002$	g_x $1,976 \pm 0,002$		$A' (\text{C}1^{35}, 37)$ $8 \pm 2 \vartheta$	[177]
Диэтилдитиофосфатный комплекс Cr (V), полученный из оксихлорида		Толуол	g_z $\pm 2,009$ $0,002$	g_x $1,987 \pm 0,002$	$A'_z (\text{P}^{31})$ $14 \pm 2 \vartheta$	$A'_x (\text{C}1^{35}, 37)$ $8 \pm 2 \vartheta$ $A'_x (\text{P}^{31})$ $11 \pm 2 \vartheta$ $A'_y (\text{P}^{31})$ $9 \pm 2 \vartheta$	
Cr (V) в орто-, пиро- и метафосфорной кислоте ($\nu=9320 \text{ Mгц}$)			g_{\parallel} $1,956 \pm 0,002$	g_{\perp} $1,972 \pm 0,002$			[179]
($\nu=1160 \text{ Mгц}$) K_3CrO_8		Перекись водорода + H_2O	1,951	$g_{\text{эфф}} \approx 1,98$ 1,985			[179] [41]
Cr (V)	0,005	Глицерин	1,99	1,97	34,3	11	[43]
$[\text{CrOF}_5]^{2-}$, $\nu=600 \text{ Mгц}$		HF	$g_{\text{центр}} = 1,96 \pm 0,02$		$A' = 40 \pm 2 \vartheta (\text{F})$	$A'' = 22 \pm 2 \vartheta (\text{F})$	[180]
$\nu=9320 \text{ Mгц}$		HF	$1,99 \pm 0,01$	$1,94 \pm 0,01$	$A' = 40 \pm 2 \vartheta (\text{F})$	$A'' = 22 \pm 2 \vartheta (\text{F})$	[180]
$[\text{CrOCl}_5]^{2-}$: $\text{K}_2^{53}\text{CrOCl}_5$		Уксусная кислота	2,0085	1,9773	36,1	9,7	[5]
Cr (V)-дипропилдитиофосфин			$2,001 \pm 0,002$	$1,973 \pm 0,002$			[182]
Cr (V)-диэтилдитиофосфин			$2,009 \pm 0,002$	$1,981 \pm 0,002$			[182]
Cr (III) ($3d^3$) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: диэтилдитиофосфат, диэтилдитиокарбамат, дипропилдитиофосфин, этилксантогенат		Вода	$1,99 (\nu=9320 \text{ Mгц})$ $2,5 (\nu=300 \text{ Mгц})$				[183]
Cr (III)	0,01	Сернокислые стекла	2,976				[42]
Cr(NO_3) $_3$		Глицерин	Широкая кривая				[12]
	0,1	Этиловый спирт	$1,980 \pm 0,003$				[12]
CrCl $_3$		Этиловый спирт	1,98				[63]
Cr (I) ($3d^5$) $[\text{CrNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$		Вода	1,916	1,991			[63, 121]

§ 2. Соединения Mn, Fe, Co, Ni

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Mn (II) (3d⁵)							
MnCl ₂	0,001	Метиловый спирт	$2,00 \pm 0,005$		90 ± 1 $A_1 = 20 + 26 \vartheta$		[51]
	0,001	10M HCl	$2,00 \pm 0,005$		84 ± 1 $A_1 = 19 + 23 \vartheta$		[51]
Mn(NO ₃) ₂ 1) [Mn(CN) ₅ NO] ²⁻	0,1	Вода HNO ₃	$g \approx 2$ 1,9878	2,0279	152,2 (Mn) < 1,9 ϑ (N)	32,1 (Mn) 1,9 ϑ (N)	[90] [13]
Нитрозильный этилксантогенатный комплекс Mn (II)			g_{\parallel} $2,003 \pm 0,001$	g_{\perp} $2,015 \pm 0,001$	143,9 ± 1	36,7 ± 1	[199]
Нитрозильный диэтилдитиокарбаматный комплекс Mn (II)			$1,989 \pm 0,001$	$2,016 \pm 0,001$	$154,6 \pm 1$	43 ± 1	[199]
Mn (II) (77° K) 1)	0,001	Глицерин, метанол, этанол	1,99				[52]
Mn (II) (90° K)	1	Глицерин, этиловый спирт	$2,000 \pm 0,002$		$A = 90,6$		[12]

1) $|D| = 0,0280 \text{ см}^{-1}$ (вычислено).2) $b_2^0 = 0,0680 \text{ см}^{-1}$, $b_4^0 = 0,004 \text{ см}^{-1}$, $D = 0,1301 \text{ см}^{-1}$.

Соединение	Растворитель	g	$A, B \text{ см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Fe (III) (3d⁵)				
FeCl ₂ (90° K)	Этиловый спирт	$g \approx 2$		[12]
K ₃ Fe(CN) ₆ (4,2° K, $\nu = 300 \text{ Мгц}$)	Глицерин	$g = 2,3 \pm 0,1$		[94]
Fe (I) (3d⁷)				
[Fe(CN) ₅ NOH] ²⁻ (обогащенный Fe ⁵⁷)	Диметилформамид		$A = 14,3 \vartheta$ $B = 9,0 \vartheta$	[194]
[Fe(CN) ₅ NO] ³⁻	Диметилформамид	g_{\parallel} 1,92	g_{\perp} 1,99	[194]
[Fe(CN) ₅ NO] ³⁻	NN-диметилформамид; HNO ₃	2,0059	2,0313	$A = 16,0$ $B = 13,98$ [195, 13, 14]
Fe (I) — ГМБ ₂ (25° K) (ГМБ — гексаметилбензол)	(50%) этанол + (50%) вода	$g_z = 2,086$	$g_x = 1,865$ $g_y = 1,996$	[112]

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Fe (I): нитрозильный комплекс с диэтилдитиокарбаматом	Изоамиловый спирт	$2,017 \pm 0,001$	$2,039 \pm 0,001$	$14,4 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$12,6 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	[113]
	Толуол	$2,015 \pm 0,001$	$2,038 \pm 0,001$	$13,2 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$12,8 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	[113]
(образец, обогащенный Fe ⁵⁷)	Изоамиловый спирт	$2,017 \pm 0,001$	$2,039 \pm 0,001$	$12,3 \pm 0,2$ (Fe ⁵⁷)	$7,9 \pm 0,2$ (Fe ⁵⁷)	[113]
				$14,3 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$12,5 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	
Fe (I) нитрозильный комплекс с этилксантогенатом	То же	$2,028 \pm 0,001$	$2,046 \pm 0,001$	$19,3 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$13,3 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	[113]
Fe (I): нитрозильный комплекс с 8-меркаптохинолином	» »	$2,016 \pm 0,001$	$2,039 \pm 0,001$			[113]
	Эфир	$2,015 \pm 0,001$	$2,035 \pm 0,001$			
с дифенилдитиокарбазоном	Изоамиловый спирт	$2,014 \pm 0,001$	$2,037 \pm 0,001$	$7,2 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$12,3 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	[113]
	Эфир	$2,011 \pm 0,001$	$2,034 \pm 0,001$	$7 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	$12 \pm 0,2 \text{ э}$ (N14)	

Соединение	Растворитель	g			Литература
Динитрозильные комплексы Fe (I):		g_{\parallel}	g_{\perp}		
с диэтилдитиофосфатом	Изоамиловый спирт (50%) + эфир	$2,011 \pm 0,001$	$2,041 \pm 0,001$		[113]
с динпроилдитиофосфином	Изоамиловый спирт	$2,012 \pm 0,001$	$2,041 \pm 0,001$		
		g_x	g_y	g_z	
с тиосульфатом калия	То же	$2,014 \pm 0,001$	$2,028 \pm 0,001$	$2,047 \pm 0,001$	[113]
с роданидом	» »	$2,015 \pm 0,001$	$2,028 \pm 0,001$	$2,041 \pm 0,001$	[113]
		g_{\perp}	g_{\parallel}		
с тиомочевинной	» »	$2,043 \pm 0,001$	$2,013 \pm 0,001$		[113]
		$2,044 \pm 0,001$	$2,013 \pm 0,001$		
с дифенилтиомочевинной	» »	$2,040 \pm 0,001$	$2,038 \pm 0,001$		[113]
с амилтиомочевинной	» »	$2,042 \pm 0,001$	$2,038 \pm 0,001$		[113]
		g_x	g_y	g_z	
с тносемиккарбазидом	» »	$2,011 \pm 0,001$	$2,029 \pm 0,001$	$2,050 \pm 0,001$	[113]
		g_{\perp}	g_{\parallel}		
с рубеоноводородной кислотой	» »	$2,037 \pm 0,001$	$2,026 \pm 0,001$		[113]
		g_x	g_y	g_z	
с этилксантогенатом	» »	$2,014 \pm 0,001$	$2,027 \pm 0,001$	$2,047 \pm 0,001$	[138]
Трансферрин, насыщенный Fe ³⁺	Вода	$g_1 = 4,14$	$g_2 = 8,9$		

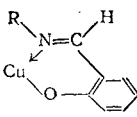
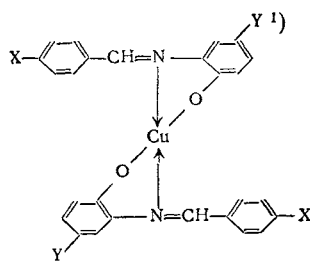
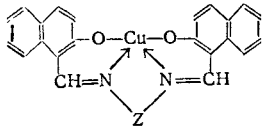
Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A $см^{-1} \cdot 10^4$	B $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Со (II) ($3d^7$) Со-фталояцианин	Серная кислота	2,029	2,546	85 (Со)	96 (Со)	[114]
	Пиридин	2,016	2,268	78 (Со) 11,4 (N)	12,8 (N)	
	Пиридазин	2,018	2,308	78 (Со) 16,2 (N)		
	Изохинолин	2,011	2,336	84 (Со) 13,3 (N)		
	Хинолин	2,013	2,288	79 (Со) 15,2 (N)		
	3-метилпиридин	2,010	2,326	88 (Со) 15,1 (N)		
	4-метилпиридин	2,010	2,306	84 (Со) 16,1 (N)		
	2-метилхинолин	2,007	2,317	91 (Со) 16,1 (N)		[114]
Со-тетрафенилпорфин	H ₂ -тетрафенилпорфин	I: 1,798 ± 0,001 II: 2,034 ± 0,003	3,322 ± 0,003	197 ± 1	315 ± 1	[172]
	CHCl ₃	1,848 ± 0,003	I: 3,330 ± 0,001 II: 3,198 ± 0,003 III: 3,066 ± 0,003	181 ± 1	I: 380 ± 1 II: 358 ± 2 III: 298 ± 2	[172]
Ni (I) Ni[S ₄ C ₄ (CN) ₄] ¹⁻ (100° K)	Диметилсульфоксид	g I: 1,996 II: 2,043 III: 2,140				[87]

§ 3. Соединения меди


Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A $см^{-1} \cdot 10^4$	B $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Cu (II) ($3d^9$) Cu(NO ₃) ₂ · CuCl ₂		Глицерин, ацетон, этиловый спирт	I: $g = 2,369 \pm 0,009$ II: $g = 2,091 \pm 0,002$		$A = 130 \vartheta$		[12]
Cu(NO ₃) ₂	1,5 ± 0,005 0,11 0,08; 0,16 0,1 ± 0,07	Этилацетат	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	B	[67]
		Метилцианид	2,34 ± 0,01	2,07 ± 0,01	121 ± 6	40 ± 10	[67]
		Дюоксан	g_{\max}	g_{\perp}	A	B	[67]
		Нитрометан	g_{\max}	g_{\perp}	A	B	[67]
CuSO ₄ · xH ₂ O (x = 0 ÷ 5) (190° K)		И- NaNO ₃	g_{\parallel}	g_{\perp}	A	B	[98]
		Глицерин	2,397	2,083	150		[95]
CuCl ₂	0,01	Хлороформ + толуол (3 : 2) + 4% этанол	2,340	2,05	112		[30]

Соединение	Концентрация, моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A $\text{см}^{-1} \cdot 10^4$	B $\text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
CuSO_4	0,15	Глицерин	$g = 2,40$		143,4		[66]
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Этанол	I. $g = 2,52$ II: $g = 2,28$ III: $g = 2,06$		I: 70,6 II: 117,1 III: 57,7		[31]
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{CuBr}_2$		Пиридин	$g_{\parallel} = 2,275 \pm 0,008$	$g_{\perp} = 2,075 \pm 0,01$	158	8	[108]
		Бутанол, изопропанол, глицерин	2,44		153,8		[31]
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{CuBr}_2; \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,01	Метанол	2,39	2,07	118,3	67,6	[31]
		Толуол: хлороформ (3:2)	2,228	2,056	160 (Cu) 13 (N)	15 (Cu)	[30]
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4$	0,02	Глицерин	$g_1 = 2,01$ $g_3 = 2,07$	$g_2 = 2,04$			[66]
Cu-тетрафенилпорфин		CHCl_3	I: $2,187 \pm 0,003$ II: $2,181 \pm 0,003$	$2,067 \pm 0,0005$	I: $-218 \pm 14,5$ (N) II: $-218 \pm 14,5$ (N)	II: $-39 \pm 14,4$ (N)	[172]
		H_2 -тетрафенилпорфин	$2,193 \pm 0,003$	$2,071 \pm 0,0003$	$-202 \pm 14,5$ (Cu)	$-29 \pm 16,1$ (Cu)	[172]
Cu-фталоцианин		H_2SO_4	$2,174 \pm 0,004$		202 ± 2		[96]
Cu-фталоцианин (137° K)	0,001	H_2SO_4	2,180	2,037	13,8 (N)	14,6 (N)	[97]
Cu-ацетилацетонат		Толуол + хлороформ (3:2)	2,264	2,036	145,5	29	[30]
Cu-бис-ацетилацетонат		Вода	2,266	2,053	160		[98]
CuCl_2 -морфолин	0,01	Толуол + хлороформ (3:2)	2,227	2,081	95	31	[30]
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$	0,005	Пиридин + хлороформ	2,25	2,08	163 ± 3 (Cu) 15 ± 1 (N)	$14,5 \pm 1,9$ (Cu)	[169]
		Глицерин	2,23	1,07	177		[169]
$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{Cl}_2$	0,005	Пиридин + хлороформ	2,24	2,07	188 ± 3 (Cu) 15 ± 1 (N)	$14,6 \pm 1,9$ (Cu)	[169]
		Глицерин	2,25	2,06	175		[169]
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$	0,005	Пиридин + хлороформ	2,26	2,07	174 ± 3 (Cu) 15 ± 1 (N)	$14,4 \pm 1,9$ (Cu)	[169]
		Глицерин	2,25	2,06	178		[169]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A $см^{-1} \cdot 10^4$	B $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
$\left[Cu \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \right]_2 Cl_2$	0,005	Пиридин + хлороформ	2,2	2,05	164 ± 3 (Cu) 15 ± 1 э (N)	$28,7 \pm 1,9$ (Cu)	[169]
		Глицерин	2,24	2,06	183		[169]
$\left[Cu \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array} \right) \right]_2 Cl_2$	0,005	Пиридин + хлороформ	2,23	2,08	156 ± 3 (Cu) 15 ± 1 э (N)	$14,5 \pm 1,9$ (Cu)	[169]
		Глицерин	2,3	2,06	180		[169]
CuCl ₂ -пиридин	0,01	Пиридин + хлороформ (2:3)	2,241	2,079	160 (Cu) 14 (N)	~ 1 (Cu)	[30]
CuCl ₂ -1,10-фенантролин	0,01	Хлороформ + толуол (3:2)	2,22	2,08	119	29	[30]
Cu-1,10-фенантролин		Вода	2,28	2,088	150		[30]
Cu-дипропилдитиофосфин			$2,101 \pm \pm 0,002$	$2,024 \pm \pm 0,002$	156 ± 3	35 ± 1	[176]
Cu (II) в орто-, пиро- и метафосфорной кислотах			$2,425 \pm \pm 0,005$	$\sim 2,06$	138		[140]
Cu(NO ₃) ₂		HNO ₃	$2,341 \pm \pm 0,005$	$2,060 \pm \pm 0,005$	138		[140]
CuSO ₄		H ₂ SO ₄	$2,367 \pm \pm 0,005$	$\sim 2,067$	130,7		[140]
Cu-пиридин		Вода	$2,22 \pm \pm 0,01$	$2,04 \pm \pm 0,01$	180 ± 3	14 э	[134]
Cu-4-пиколин		»	$2,21 \pm \pm 0,01$	$2,03 \pm \pm 0,01$	179 ± 3	14 э	
Cu-3-пиколин		»	$2,21 \pm \pm 0,01$	$2,03 \pm \pm 0,01$	182 ± 3	15 э	
Cu-2-пиколин		»	$2,25 \pm \pm 0,01$	$2,05 \pm \pm 0,01$	153 ± 3	—	
Cu-2,3-диметилпиридин		»	$2,25 \pm \pm 0,01$	$2,06 \pm \pm 0,01$	149 ± 3	—	
Cu-2,4-диметилпиридин		»	$2,23 \pm \pm 0,01$	$2,05 \pm \pm 0,01$	159 ± 3	—	
Cu-2,5-диметилпиридин		»	$2,25 \pm \pm 0,01$	$2,04 \pm \pm 0,01$	160 ± 3		
Cu-2,6-диметилпиридин		»	$2,21 \pm \pm 0,01$	$2,03 \pm \pm 0,01$	179 ± 3	14 э	
Cu-2,4,6-этилметилпиридин		»	$2,21 \pm \pm 0,01$	$2,04 \pm \pm 0,01$	181 ± 3	14 э	
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	0,10	Глицерин (60%) + H ₂ O (40%)	$2,400 \pm \pm 0,001$	$2,099 \pm \pm 0,002$	$127,8$	$12,6 \pm 1,0$	[171] [115]
$[Cu(en)(H_2O)_4]^{2+}$	0,040— —0,050	То же	2,281	2,058	—181,2	—24,3	[115]
$[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	0,040— —0,050	» »	2,209	2,047	$A(Cu) = -202,7$ $12(N)$	—28,0	[115]

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\text{см}^{-1} \cdot 10^4$ ^A	$\text{см}^{-1} \cdot 10^4$ ^B	Литература
Бис-салицилалдегидимин меди	Бензиловый спирт	2,198	2,05	-183	-30	[131]
	Пиридин	2,227	2,06	-166	-29	
	Изобутиламин	2,225	2,06	-154		
2-(2'-салицилиденаминофенилазоксид)-4-метилфенолят меди	Хлороформ + бензол	2,167 $\pm 0,003$	2,037	178 (Cu) 14 ϑ N 6,0 ϑ H	13 (Cu)	[132]
2-(2''-оксинафталин-{1''-азо-2'}-фенилазоксид)-4-метилфенолят меди	Хлороформ (40%) + диоксан (60%)	2,160	2,037	180 (Cu) 15,3 ϑ (N)		[132]
1,2-бис-(2-оксисалицилиденамин)-бензол меди	Хлороформ (90%) + бензол (5%) + диоксан (5%)	2,19	2,05	204 (Cu) 22 ϑ (N) 7 ϑ (H)		[130]
	Хлороформ + бензол	2,166 $\pm 0,003$	2,034	189 (Cu) 13 ϑ (N) 6,5 ϑ (H)	25 (Cu)	[132]
 R: -C ₆ H ₅	Хлороформ	2,187	2,05	163,3 (Cu) 15 \pm 2 ϑ (N) 7,5 ϑ (H*)	14,3 (Cu)	[124]
 I: Пиридин II: > III: > IV: > V: Хлороформ		2,223 2,265 2,215 2,258 2,215	2,075 2,124 2,106 2,080 2,079	178 154 167 158 178	19 40 37 20 5	[206]
 V: Пиридин V: N-метил-2-пирролидон		2,202 2,182	2,063 2,061	161 217	44 33	
	VI: N-метил-2-пирролидон	2,184	2,057	209	31	

1) I: X=Y=H; II: X=NO₂; Y=H; III: X=H; Y=NO₂; IV: X=N(CH₃)₂; Y=H;

V: Z=-CH₂-CH₂- VI: Z=

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A см ⁻¹ ·10 ⁴	B см ⁻¹ ·10 ⁴	Литература
Си диэтилдитиокарбамат	0,01	Толуол + + хлороформ (3 2)	2,098	2,035	154 (63Cu) 165 (65Cu)	40 (63Cu) 43 (65Cu)	[30]
	0 01	Пиридин + + хлороформ (2 3)	2,121	2,040	134 (63Cu) 146,5 (65Cu)	25 (63Cu) 27 (65Cu)	[30]
Си диэтилдитиокарбамат, Си диэтилдитиофосфат		Бензол, этиловый спирт, диэтиловый эфир	2,03	2,02	111	42	[71]
Си моногидрат бисглицинат		Вода	2,234 ± ±0,003	2,053	160 ±2	12,07	[159]
Си бис α платинат		Вода	2,226 ± ±0,003	2,051	166 ±2	12,4	[159]
Си моногидрат бис β аланинат		Вода	2,243 ± ±0,003	2,055	136 ±2	7,6	[159]
Си бис салицилаль доксим	0,01	Хлороформ + + толуол (3 2)	2,171	2,020	183 (Cu) 14 (N)	41 (Cu)	[30]
Си бис салицилаль дегидимин	0,01	Вода	2,200	2,045	185		[98]
Си-бис салицилаль димин	0,01	Хлороформ + + толуол (3 2)	2,14	2,08	168	16	[30]
Си салицилаль доксим		Вода	2,22	2,06	163	14,0	[70]
Си салицилальдимид		»	2,20	2,08	156	10,8	[70]
Си 8 хинолинол	0 1	Хлороформ + + толуол (3 2)	2,172	2,042	162 (Cu) 10 (N)	25 (Cu)	[30]
Си пиридин SO ₄	1%	Вода	I 2,025 ±0,002 II 2,061 ±0,002 III 2 204 ±0,002		I 11 II 13 III 81		[55]
Си бис [2 6 дихлорбензол (1 азо 1') нафтол 2']		Хлороформ	2,187 ± ±0,003	2,050 ± ±0,005	172 ±2 (Cu)	13,4 ±0,5 (Cu) 13,7 ±0,5 (N)	[170]
Си бис [2 хлорбензол (1 азо 1') нафтол-2']		»	2,201 ± ±0,003	2 057 ± ±0,005	160 ±2 (Cu)	13,5 ±0,5 (Cu) 13,5 ±0,5 (N)	[170]
Си бис (бензол азо пара крезол)		»	2,217 ± ±0,003	2 050 ± ±0,005	172 ±2 (Cu)	13,4 ±0,5 (Cu) 13,7 ±0,5 (N)	[76]
Си бис салицилал 1 2 пропилендииминат	0,01	Хлороформ (94%) + + бензол (5%) + диоксан (1%)	2,185 ± ±0,002	2 044 ± ±0 006	196 ±2 (Cu) 12,0 ±0,4 ± (N) 6,0 ±0,2 ± (H)	23,8 ±4,7 (Cu) 14,2 ±0,4 ± (N) 7,1 ±0,2 (H)	[75]
Си бис салицилал 1,2 этилендииминат		Хлороформ (94%) + + бензол (5%) + диоксан (1%)	2,186 ± ±0,002	2 042 ± ±0 006	199 ±2 (Cu) 11,8 ±0,4 ± (N) 5,9 ±0,2 ± (H)	24 ±5 (Cu) 14,0 ±0,4 ± (N) 7,0 ±0,2 ± (H)	[75]
Си бис-(о-оксиацетофенон) 1 2 пропилендииминат		Хлороформ (94%) + + бензол (5%) + диоксан (1%)	2,182 ± ±0,002	2,048 ± ±0,006	192 ±2 (Cu) 11,5 ±0,4 ± (N)	24 ±5 (Cu) 14,3 ±0,4 ± (N)	[75]

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A, $см^{-1} \cdot 10^4$	B, $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Си-бис-[2-нитробензол-(1-азо-1')-нафтол-2']	0,005	Хлороформ	2,203 ± ±0,003	2,050 ± ±0,005	175 ± 2 (Cu)	14,4 ± 0,5 (Cu) 14,3 ± 0,5 э (N)	[167]
Си-бис-[8-хлор-2'-окси-1,1'-азонафталин]	0,005	»	2,200 ± ±0,003	2,047 ± ±0,005	179 ± 2 (Cu) 12,2 э (N)	14,4 ± 0,5 (Cu) 13,6 ± 0,5 э (N)	[167]
Си-бис-[<i>n</i> -хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	»	2,201 ± ±0,003	2,065 ± ±0,005	146 ± 2		[167]
Си-бис-[<i>n</i> -хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон]	0,005	»	2,212 ± ±0,003	2,059 ± ±0,005	153 ± 2		[167]
Си-бис-[2,6-дихлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	»	2,211 ± ±0,003	2,060 ± ±0,005	156 ± 2		[167]
Си-бис-[<i>o</i> -хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5']	0,005	»	2,220 ± ±0,003	2,065 ± ±0,005	134 ± 2		[167]
Си-лактаза		Вода	2,197	2,048	90		[97]
Си-имидазол		»	2,263	2,063	180		[97]
Си-церулоплазмин		Вода	2,214 ± ±0,005	2,048 ± ±0,005	83 ± 5,9	12 ± 3	[97, 99]
Си-денатурированная лактаза		»	2,23	2,055	200		[97]
Си-денатурированный церулоплазмин		»	2,257	2,056	180		[97]
Си-карбоксипептидаза		»	2,24	2,060	190		[97]
Си-эритрокупреин		»	2,265	2,063	160		[97]
Си-гистидин		»	2,242 ± ±0,005	2,058 ± ±0,007	187 ± 10	18 ± 5	[97, 99]
Си-2-2'-дипиридил		»	2,27	2,082	170		[97]
Си-оксалат		»	2,316	2,078	170		[97]
Си-цитрат		»	2,349	2,074	150		[97]
Си-этилендиаминтетрауксусная кислота		»	2,337	2,090	150		[97]
Цитратные комплексы меди			1,98 ± ±0,03	2,45 ± ±0,05	150		[160]
Медно-натриевый хлорофиллин		Метанол	2,2033	2,0518	-205 (Cu) -15,9 (N)	~ -30 (Cu)	[204]
Си-ацетилглицилглицил-L-гистидин		Вода	2,179	2,045	204	26	[139]
Си-ацетилглицилглицил-L-гистидинглицин		»	2,196	2,044	205	10	
Си-ацетилглицил-L-гистидинглицин		»	2,206	2,050	199	19	
Си-ацетилглицил-L-гистидин		»	2,209	2,045	198	19	
Си-глицил-L-гистидин		»	2,205	2,066	200	25	
Си-бис-ацетилацетонат	0,01	Толуол	2,256	2,056	197	22	[116]
	0,01	10% пиридин + + 90% толуол	2,309	2,070	167	14	
	0,01	10% пиперидин + + 90% толуол	2,322	2,071	158	14	

Соединение	Концентрация моль/л	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Cu бис-ацетилацетон этилендимин	0,01	Толуол	2,191	2,05	207 (Cu) 12,9 (N)		[116]
	0,01	10% пиридин + 90% толуол	2,218	2,08	195 (Cu) 12,2 (N)		
	0,01	10% пиперидин + 90% толуол	2,230	2,06	186 (Cu) 12,2 (N)		
Cu-дихлордипиридин		Диметилформамид	$2,220 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,01$	139 ± 2	~ 19	[133]
Cu-дихлориди α -пиколин		То же	$2,246 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,01$	133 ± 2	~ 19	
Cu-дихлориди β пиколин		»	$2,206 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,01$	146 ± 2	~ 19	
Cu-дихлориди-2,6-толуидин		»	$2,163 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,01$	199 ± 2	32	
Cu-дихлориди α -бромпиридин		»	$2,296 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,01$	123 ± 2	~ 19	
Диэтилдитиофосфинат Cu (II)		Толуол	$2,087 \pm 0,003$	$2,022 \pm 0,003$	156 ∓ 2 (Cu) $9,5 \pm 0,5$ ν (P)	39 ∓ 2 (Cu)	[200]
Cu-метилглиоксим дихлорид		Спирт	$2,361 \pm 0,008$	$2,058 \pm 0,01$	124		[108]
Cu-диметилглиоксим дихлорид		»	$2,364 \pm 0,008$	$2,019 \pm 0,01$	133		[108]
Cu-метилэтилглиоксим дихлорид		»	$2,253 \pm 0,008$	$2,062 \pm 0,01$	149		[108]
Cu-бис-метилэтилглиоксим		Пиридин	$2,149 \pm 0,008$	$2,054 \pm 0,01$	197	13,5	[108]
Cu-диметилглиоксим		Вода	2,15	2,05	144 ± 10	$14,6 \pm 0,5$	[70]
Cu-биурет		D ₂ O	2,020	2,04	158 ± 10	$13,5 \pm 0,5$	[70]
Cu-глицилглицилглицин		D ₂ O	2,019	2,06	168 ± 10	$12,4 \pm 0,5$	[70]
Cu-дифенилкарбазид		Хлороформ	2,24	2,06	140 ± 10	$11,0 \pm 0,5$	[70]

§ 4. Соединения элементов переходной группы палладия

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Nb (IV) (4d ¹) NbCl ₄ (концентрация 0,1 моль/л)	Этанол	1,82	1,80	229 ± 10	123 ± 10	[100]
	Метиловый спирт	$1,892 \pm 0,001$	1,925	115,4	246,6	[164]
	Этиловый спирт	$1,891 \pm 0,001$	1,922	114,1	246,0	[164]
	Изопропиловый спирт	$1,891 \pm 0,001$	1,925	113,4	245,4	[164]
[NbOCl ₄] ²⁻	HCl	$1,943 \pm 0,006$	$1,932 \pm 0,006$	235	112 ± 4	[142]
[Nb(OCH ₃)Cl ₅] ²⁻	Метанол	1,965	1,809	227	127	[141]

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Фторидный комплекс Nb (IV)	HF	1,897 ± 0,006		190		[142]
Nb-ацетилацетонат Mo (V) (4d ¹)	Хлороформ	1,903 ± 0,006	1,964 ± 0,006	228	96	[142]
K ₂ [MoO(SCN) ₅]	Вода; серный эфир	1,928 ± 0,005	1,944 ± 0,005	68,4 ± 4,5	34,5 ± 4,5	[81]
Хлоридный комплекс Mo (V)	HCl	1,972 ± 0,004	1,942 ± 0,005	74,6 ± 1	30,8 ± 4	[163]
⁹⁵ MoOCl ₃	Этанол	1,965	1,940	76,1	47,1 ± 0,3	[78]
⁹⁷ MoOCl ₃	»	1,965	1,940	78 ± 0,5	48 ± 0,3	[78]
MoCl ₅	10н-HCl	1,948		70		[102]
MoCl ₅	Глицерин	1,941				[78]
(NH ₄) ₂ MoOCl ₅ (концентрация 0,005 моль/л)	Вода	1,96	1,938 ± 0,005	81,4	44,3	[79]
K ₂ [MoOF ₅]; Zn[MoOF ₅]; (NH ₄) ₂ [MoOF ₅] (концентрация 0,01 моль/л)	30% HF	1,874 ± 0,05	1,918 ± 0,05	99,7 ± 4,3	48,3 ± 4,5	[80]
Mo ₂ O ₃ (SO ₄) ₂ (концентрация 0,01 моль/л)	H ₂ SO ₄	1,93 ± 0,01 (четные изотопы)				[82]
MoOClSO ₄ (концентрация 0,01 моль/л)	H ₂ SO ₄	1,94 ± 0,01		10 э (Cl)		[82]
Комплексы Mo (V) с диэтилдитиофосфорной кислотой, образованные из оксифторида, оксидбромида или оксисульфата Mo	Диэтиловый эфир	1,955 ± 0,002	2,001 ± 0,002	58 ± 2 (Mo) 38 ± 2 э (P)	27 ± 2 (Mo) 40 ± 2 э (P)	[83]
Комплексы Mo (V) с диэтилдитиофосфорной кислотой, полученные из оксихлорида Mo	CCl ₄ ; серный эфир; избыток диэтилдитиофосфорной кислоты	I: 1,949 ± 0,002 II: 1,992 ± 0,002		39 э (P) 9 э (Cl)		[83]
Mo(CN) ₈ ³⁻		1,997	1,985	11	39	[165]
K ₃ Mo(CN) ₈	н-HCl	1,99 ± 0,01		45		[102]
Комплекс Mo с (SCN) ⁻	Эфир; вода	1,932 ± 0,002	1,944 ± 0,005	68,5 ± 0,5	33,6 ± 1	[163]
MoO(SCN) ₃	Водный ацетон + KCl + KSCN	1,938 ± 0,003		70		[102]
Mo(CN) ₈ ³⁻	Глицерин	1,9981 ± ± 0,0005	1,9889 ± ± 0,0005	14 ± 2	39,1 ± 0,4	[201]
Диэтилдитиокарбаматный комплекс Mo (V) (получен из оксихлорида)	Толуол	$g_z = 1,992 \pm \pm 0,003$	$g_x = 1,950 \pm \pm 0,003$ $g_y = 1,965 \pm \pm 0,003$	6 ± 2 э (Cl ^{35, 37})		[177]
(получен из оксисульфата)	»	$g_x \approx g_y \approx g_z = 1,980 \pm \pm 0,002$		$A_x \approx A_y \approx A_z = 40 \pm 3$		[177]
(получен из оксифторида)	»	$g_x \approx g_y \approx g_z = 1,976 \pm \pm 0,002$		$A_x \approx A_y \approx A_z = 40 \pm 3$		[177]
Бутилксантогенатный комплекс Mo (V) (полученный из оксихлорида)	»	$g_z = 1,988 \pm \pm 0,003$	$g_x = 1,947 \pm \pm 0,003$ $g_y = 1,964 \pm \pm 0,003$	$A_z = 64 \pm 2$ (Mo) $A'_x = 10 \pm 2$ э (Cl)	$A_x = 31 \pm 2$ (Mo) $A_y = 27 \pm 2$ (Mo)	[177]

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A , $см^{-1} \cdot 10^4$	B , $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Диэтилдитиофосфатный комплекс Mo (V) (получен из оксидлорида)	Толуол	$g_z = 2,001 \pm 0,003$	$g_x = 1,952 \pm 0,003$ $g_y = 1,968 \pm 0,003$	$A_z = 60 \pm 3$ (Mo95, 97) $A'_z = 46 \pm 3$ (P31)	$A_x = 33 \pm 3$ (Mo95, 97) $A_y = 27 \pm 3$ (Mo) $A'_x = 41 \pm 3$ (P31) $A''_x = 11 \pm 3$ (C135, 37) $A'_y = 39 \pm 3$ (P31)	[177]
(получен из оксидориданида)	»	$g_z = 1,993 \pm 0,003$	$g_x = 1,949 \pm 0,003$ $g_y = 1,961 \pm 0,003$	$A'_z = 41 \pm 3$ (P31)	$A'_x = 43 \pm 3$ (P31) $A'_y = 47 \pm 3$ (P31)	[177]
	Диметилформамид	g_{\parallel} 1,938	g_{\perp} 1,948			[177]
[MoO(H ₂ PO ₄)] ⁻ (мономер)	H ₃ PO ₄	$1,981 \pm 0,003$	$1,925 \pm 0,003$	A_{\parallel} 90	A_{\perp} 42	[196]
(концентрация < 0,01 моль/л) (димер)	H ₃ PO ₄	$1,909 \pm 0,003$	$1,930 \pm 0,003$	87	39	
[MoO(HSO ₄)] ⁻ (мономер)	H ₂ SO ₄	$1,881 \pm 0,003$	$1,938 \pm 0,003$	92	40	[196]
(димер)	H ₂ SO ₄	$1,894 \pm 0,003$	$1,942 \pm 0,003$	85,5	41	
[MoOF ₅] ²⁻	HF	$1,91 \pm 0,1$		55 ± 2 э [A' (F)] 30 ± 2 э [A'' (F)]		[180]
Mo (V) в пиро-, мета- и ортофосфорной кислотах $\nu = 9320$ Мгц		$1,896 \pm 0,006$	$1,940 \pm 0,005$	88 ± 1	38 ± 1	[179]
$\nu = 1160$ Мгц		$g \approx 1,92$		90 ± 1	36 ± 1	[182]
Дипропилдитиофосфин Mo (V)		$1,966 \pm 0,002$	$1,948 \pm 0,002$	59 ± 3 (Mo) 29 э (P)	39 ± 3 (Mo) 33 э (P)	[182]
Mo(C ₆ H ₅ ·CO·O) ₂ Cl ₃	Этилацетат	$1,95 \pm 0,1$		70		[102]
[MoOCl ₅] ²⁻	HCl + H ₂ O	$1,970 \pm 0,002$	1,963 (вычислено)	$75 \pm 0,5$	33 (вычислено)	[149]
[MoOBr ₅] ²⁻	HBr + H ₂ O	$2,090 \pm 0,002$	1,945 (вычислено)	$66,0 \pm 0,5$	30 (вычислено)	[149]
Mo (I) (4d⁵) [Mo(CN) ₅ NO] ³⁻	Этанол + диметилформамид + вода	1,973	2,019	54	25	[197]
Ru (III) (4d⁵) Хлоридный комплекс Ru (III); $pH = 2$	HCl	$1,930 \pm 0,002$	$2,110 \pm 0,002$			[198]
$pH \sim 1$	HCl	$1,924 \pm 0,002$	$2,094 \pm 0,002$			

Соединение	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
Тиомочевяный комплекс Ru (III)	HCl	$g_z = 2,026 \pm 0,002$	$g_x = 1,984 \pm 0,002$ $g_y = 1,011 \pm 0,002$			[198]
Na_3RuCl_6 ($T = 4,2^\circ \text{K}$; $\nu = 300 \text{ Мгц}$)	Слабая соляная кислота	$2,0 \pm 0,1$				[99]
Pd (II) ($4d^8$) $\text{Pd}[\text{S}_4\text{C}_4(\text{CN})_4]^{-1}$	Хлороформ + диметилформамид	I: 1,956 II: 2,046 III: 2,065				[87]
Ag (II) ($4d^9$) Фосфат Ag (II), $\nu = 9320 \text{ Мгц}$	H_3PO_4	$2,340 \pm 0,005$	$2,061 \pm 0,005$		25	[140]
$\nu = 2600 \text{ Мгц}$	H_3PO_4	$2,348 \pm 0,005$	$2,062 \pm 0,005$	42,2	25,9	[140]
AgSO_4 , $\nu = 9320 \text{ Мгц}$,	H_2SO_4	$2,375 \pm 0,005$	$2,067 \pm 0,005$		29,6	[140]
$\nu = 2600 \text{ Мгц}$	H_2SO_4	$2,375 \pm 0,005$	$2,067 \pm 0,005$	53,4	29,6	[140]
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,	HNO_3	2,341	2,069	49,3	29	[140]
$\nu = 9320 \text{ Мгц}$,						
$\nu = 2600 \text{ Мгц}$	HNO_3	$2,341 \pm 0,005$	$2,069 \pm 0,005$	50,4	29,8	[140]
Гексаметилендитнокарбамат Ag	Хлороформ	$g_1 = 2,008$ $g_2 = 2,014$	$g_3 = 2,040$	$A_1 = 25$ $A_2 = 27$	$A_3 = 30$	[109]
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10M HNO_3 ; 5M HCl	2,341	2,069	49,1	29	[85]
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (450 Мгц)	10M HNO_3 5M HCl	2,17		37,5		[85]
$\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5M HCl	2,337	2,071	51,3	28	[85]
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 4); $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 4)	$2,265 \pm 0,001$	$2,065 \pm 0,001$	51	30	[86]
$\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_4\text{S}_2\text{O}_8$	Вода	$2,16 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,1$			[85]
$\text{Ag}[(\text{uзо}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2]_2$	Бензол	$2,087 \pm 0,007$	$2,023 \pm 0,007$	154	35	[77]
Ag-фталодианин	1-Cl-нафталин	2,093	2,017	СТС от ядер ^{14}N $ b' = 22,6$ $ c = 21,4$ $ D = 23,2$		[105]
Ag^{2+} -порфирин	1-Cl-нафталин	2,110	2,031	СТС от ядер ^{14}N $ b' = 22,6$ $ c = 22,0$ $ D = 22,9$		[105]
Пиро- и ортофосфат Ag (II)		$2,34 \pm 0,005$	$2,061 \pm 0,005$		25	[174]

§ 5. Соединения элементов переходной группы платины

Соединение	Концентрация	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	$B, \text{см}^{-1} \cdot 10^4$	Литература
W(V) ($5d^1$) $\text{K}_2[\text{WO}(\text{SCN})_5]$		Серный эфир	$1,775 \pm 0,005$	$1,819 \pm 0,005$	129 ± 4 (183W)		[81]
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$			1,989	1,966	24	60,5	[165]
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$		Глицерин	$1,9819 \pm 0,0010$	$1,9677 \pm 0,0010$	(18,7)	$68,5 \pm 0,6$	[201]

Соединение	Концентрация	Растворитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	A $см^{-1} \cdot 10^4$	B $см^{-1} \cdot 10^4$	Литература
WCl ₅ Диэтилдитиокарбаматный комплекс W(V), полученный из оксихлорида	0,01	Глицерин	1,79±0,01	1,757±0,005	180,5±16,7	> 123	[106]
		Толуол	$g = 1,895 \pm 0,003$		63±2 (W)		[177]
Дипропилдитиофосфин W(V)			1,866±0,002	1,806±0,002	103±3 (W) 52±3 э (P)	61±3 э (P)	[182]
Диэтилдитиофосфат W(V)			1,903±0,002	1,813±0,002	112±3 (W) 72±3 э (P)	81±3 э (P)	[182]
Фосфаты W(V) $\nu = 9320$ МГц		Пиро-, орто- и метафосфорная кислоты	1,630±0,03	1,750±0,03			[179]
$\nu \sim 450-720$ МГц [WOF ₅] ²⁻ , $\nu = 9320$ МГц, $\nu = 600-1200$ МГц		HF	$\sim 1,7$ 1,589±0,009	1,767±0,009	~ 120		[179] [189]
		HF			$A'_F = 64 \pm 2$ э $A''_F = 42 \pm 2$ э		[189]
Диэтилдитиофосфатный комплекс W(V) (получен из оксихлорида) (получен из оксиданида)		Толуол	1,906±0,005	1,891±0,009	60±5	67±5	[177]
		»	$g_z = 1,897 \pm 0,003$	$g_x = 1,827 \pm 0,003$ $g_y = 1,860 \pm 0,003$	$A_z = 103 \pm 5$ (W) $A'_z = 79 \pm 5$ э (P31)	$A_x = 50 \pm 5$ (W183) $A_y = 51 \pm 5$ (W183) $A'_x = A'_y = 77 \pm 5$ э (P31)	[177]
		Диметилформамид	$g_z = 1,804 \pm 0,003$	$g_x = 1,850 \pm 0,003$ $g_y = 1,831 \pm 0,003$			
			g_{\parallel}	g_{\perp}	A	B	
WCl ₅	0,01	Глицерин	1,79±0,01	1,757±0,005	180,5±16,7	> 123	[106]
WCl ₅	0,01	Соляная кислота	1,78±0,01	1,756±0,005	183±15	> 123	[106]
	0,01	Этанол	1,77±0,01	1,718±0,005	122±15		[106]
WCl ₅ ($\nu = 450$ МГц)	0,01	Глицерин	$g = 1,7$ (от четных изотопов)				[106]
	0,01	Этанол	$g = 1,2$ (от четных изотопов)				[106]
[WOCl ₅] ²⁻		HCl-H ₂ O	1,804±0,002	g_{\perp} 1,758 (вычислено)	127±10		[149]
[WOBrs ₅] ²⁻		HCl-H ₂ O	1,940±0,002	1,775 (вычислено)	91±20		[149]
Re (IV) (5d ¹) ReOCl ₄	0,1	H ₂ SO ₄ ; диоксан	1,90±0,01	1,77±0,01	425±15	331±15	[103]

Соединение	Концентрация	Растворитель	ρ_{\parallel}	ρ_{\perp}	A	B	Литература
Os (III) Na ₂ OsCl ₃ (T=1,2° K) (300 Мгц)		Слабая соляная кислота	1,8±0,1				[99]
Pt (III) Pt[S ₄ C ₄ (CN) ₄] ⁻¹ (100° K)	0,001	Диметилсульфоксид	$\rho_1=1,825$ $\rho_2=2,067$ $\rho_3=2,221$				[87]

§ 6. Соединения элементов группы редких земель

Соединение	ν , Мгц	Растворитель	ρ_{\parallel}	ρ_{\perp}	Литература
Ce (III) (4,2° K)					
Ce(CNS) ₃ ·7H ₂ O	9500; 290	Триэтилфосфат	0,69±0,05	2,2±0,05	
CeCl ₃ ·6H ₂ O	290	Спирт+этанол	0,76±0,10	1,90±0,10	
	266	HCl 38%	0,85±0,10	2,00±0,10	
	266	HCl 19%	0,92±0,10	2,3±0,10	
	942	Трибутилфосфат	0,67±0,10	2,22±0,10	
	942	Триэтилфосфат	0,76±0,10	1,90±0,10	
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	942	»	0,76±0,10	1,90±0,10	
	942	Этанол	0,84±0,10	2,10±0,10	
	290	»	0,82±0,10	2,06±0,10	
Nd (III) (4f ⁷)					
NdCl ₃	9500; 260	»	0,10±0,05	2,50±0,05	
	288	Метанол	0,52±0,10	2,60±0,15	
NdCl ₃ ·6H ₂ O	9500; 930; 298	Этанол	0,56±0,05	2,76±0,05	
	9500; 950; 266	HCl 38%	0,54±0,05	2,70±0,05	
NdCl ₃ ·6H ₂ O	9500; 960; 280	HCl 19%	0,56±0,05	2,80±0,05	
	272	Метиловый спирт	0,52±0,10	2,60±0,05	
	9500; 942; 280	Глицерин	0,52±0,05	2,70±0,05	
	9500; 260; 940	Трибутилфосфат	0,75±0,05	2,60±0,05	
	280	Триэтилфосфат	0,90±0,15	2,40±0,10	
Ацетат Nd	9500; 280	Глицерин	0,54±0,05	2,70±0,05	
Nd(CNS) ₃ ·7H ₂ O	940; 280	Трибутилфосфат	1,10±0,15	2,80±0,15	
	9500	Триэтилфосфат	1,04±0,05	2,64±0,05	
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	970; 298	Этанол	1,04±0,15	2,60±0,15	
	320	HNO ₃ 64%	1,18±0,10	2,96±0,10	
	320	HNO ₃ 32%	0,87±0,10	2,50±0,10	
Этилендиаминтетраацетат Nd	280	Этилендиаминтетрауксусная кислота	0,67±0,10	2,70±0,10	
Gd (III) (4f ⁷)					
Gd (III)	260	Глицерин, этанол, метанол, бутанол	$\rho_{\text{эфф}}=4,7$		[52]
Gd ₂ (SO ₄) ₃		H ₂ SO ₄ 70%	$\rho_{\text{эфф}}=5,3$		[42]
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	278	HNO ₃ 64%	1,3±0,10	5,2±0,10	[146]
	278	HNO ₃ 16%	1,5±0,10	6,1±0,10	
	278	Этанол	1,5±0,10	6,3±0,10	
GdCl ₃ ·6H ₂ O	278	»	1,80±0,10	7,2±0,10	[146]
	226	Трибутилфосфат	1,95±0,10	6,5±0,10	
	226	Триэтилфосфат	1,5±0,10	1,84±0,10	
Gd(SCN) ₃ ·6H ₂ O	268	Трибутилфосфат	1,4±0,10	5,63±0,10	[146]
	223	Триэтилфосфат	1,6±0,10	6,6±0,10	
Yb (III)					
Yb ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	290	Глицерин	1,20±0,10	1,20±0,10	[146]

ПРИЛОЖЕНИЕ III

СПИНЫ АТОМНЫХ ЯДЕР, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
МЕТОДОМ ЭПР

Одним из важных результатов исследований спектров парамагнитного резонанса явилось определение спинов ряда атомных ядер. В таблице приведены соответствующие данные. Необходимо заметить, что в этой таблице не указаны многочисленные случаи, когда значение спина ядра, определенное ранее другими методами (и иногда недостоверное), было подтверждено методом электронного парамагнитного резонанса. Мы не приводим в виде особой таблицы и значения магнитных моментов ядер, полученные этим методом, поскольку они не могут конкурировать в точности с данными, полученными методом ядерного парамагнитного резонанса.

Значения ядерных спинов, определенные методом
электронного парамагнитного резонанса

Изотоп	Ядерный спин	Литература	Изотоп	Ядерный спин	Литература	Изотоп	Ядерный спин	Литература
V ⁵⁰	6	[1]	Mo ⁹⁷	5/2	[9]	Sm ¹⁴⁹	7/2	[13]
Cr ⁵³	3/2	[2]	Ru ⁹⁹	5/2	[10]	*Eu ¹⁵²	3	[14]
Mn ⁵³	7/2	[3]	Ru ¹⁰¹	5/2	[10]	*Eu ¹⁵⁴	3	[15]
Fe ⁵⁷	1/2	[4]	*Ce ¹⁴¹	7/2	[11]	Dy ¹⁶¹	5/2	[16]
*Co ⁵⁶	4	[5]	Nd ¹⁴³	7/2	[12]	Dy ¹⁶³	5/2	[16]
*Co ⁵⁷	7/2	[6]	Nd ¹⁴⁵	7/2	[12]	Er ¹⁶⁷	7/2	[17]
*Co ⁶⁰	5	[7]	Nd ¹⁴⁷	5/2	[11]	*Pu ²³⁹	1/2	[18]
Ni ⁶¹	3/2	[8]	Sm ¹⁴⁷	7/2	[13]	*Pu ²⁴¹	5/2	[19]
Mo ⁹⁵	5/2	[9]						

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ВРЕМЕН СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В КРИСТАЛЛАХ

В таблицах введены следующие обозначения некоторых кристаллов:
MN — нитраты (например, $\text{LaMN} - \text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), ES — этилсульфаты (например, $\text{LaES} - \text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), G — гранаты (например, YGaG).

Введены также следующие сокращения и обозначения:
куб. — центр кубической симметрии; тетр. — центр тетрагональной симметрии; триг. — центр тригональной симметрии; ромб. — центр ромбической симметрии; θ — угол между направлением магнитного поля и оптической осью кристалла; a, b, c — кристаллографические оси; x, y, z — координатные оси локального кристаллического поля.

Группа редких земель

ТАБЛИЦА 1

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек $^{-1}$	Литература	Примечание
Ce : LaMN	9,67	2	3,8	0,25—1,8	0,8 cth 2 ($h\nu/2kT$)	[2]	Обусловленная прямыми процессами часть $T_1^{-1} \propto \nu^4$ Зависимость релаксации через промежуточный уровень от ν объясняется эффектом «фононной горловины» T_1^{-1} не зависит от концентрации Метод спин-эха
	9,67	0,2	3,8	0,25—1,8	2,4 cth ($h\nu/2kT$)	[2]	
	900	1,0			$0,5 \cdot 10^{10}$ exp ($-34/T$)	[3]	
	11,14	0,2; 0,5	$H \perp C$	0,25—1,8	$93T + 0,09T^9 + 1,14 \cdot 10^{10}$ exp ($-36,7/T$)	[30]	
	3,57	0,2; 0,5	$H \perp C$	0,25—1,8	$0,97T + 0,09T^9 + 1,91 \cdot 10^{10}$ exp ($-36,7T$)		
	3,47	0,2; 0,5	$H \perp C$	0,25—1,8	$0,82T + 0,09T^9 + 1,91 \cdot 10^{10}$ exp ($-36,7/T$)		
	1,80	0,2; 0,5	$H \perp C$	0,25—1,8	$0,063T + 0,09T^9 + 2,47 \cdot 10^{10}$ exp ($-36,7/T$)		
	1,70	0,2; 0,5	$H \perp C$	0,25—1,8	$0,05T + 0,09T^9 + 2,47 \cdot 10^{10}$ exp ($-36,7/T$)		
	9,3	0,05		1,7—2,7	} $\sim T^{14} \pm 2$	[36]	
	9,3	0,2		1,7—2,7			
	9,3	1,0		1,7—2,7			
	9,3	5,0		1,7—2,7			
	9,3	100,0		1,7—2,7			
	9,3	0,2	$H \perp C$	1,8—4,0	$0,16 \cdot 10^{10}$ exp ($-34/T$)	[37]	

Ce : LaES	9,36	0,2	3,08		$2,2 \cdot 10^8 \exp(-5,67/T)$	[1]	
Ce : YES	9,36	2,0	4,22		$1,0T^9 + 5,1 \cdot 10^8 \exp(-25/T)$	[20]	
			$\Theta = 65^\circ$				
Ce : CaF ₂	9,6	0,08		2-15	$3 \cdot 10^2 T$	[5]	
	9,6	0,18			$6 \cdot 10^2 T$		
	9,6	0,34			$3 \cdot 10^3 T$		
	9,6	1,6			$\sim 2,5 \cdot 10^4$; не зависит от T		
Ce : LaCl ₃	9,15	1,0	1,55		$0,54T + 2,6 \cdot 10^9 \exp(-46/T)$	[19]	Исследовалась угловая зависимость прямого процесса
	9,15	2,0	$H \parallel C$	1,1-2	∞T	[22]	
	9,5			2-3,6	$\infty \exp(-46/T)$		
			$H \parallel C$				
Ce : LaF ₃	9,3	1,0	2,625		$0,41T + 2,1 \cdot 10^{-4} T^9 + 5,8 \cdot 10^8 \exp(-56/T)$	[23]	Два образца
	9,3	1,0	2,625		$0,28T + 2,1 \cdot 10^{-4} T^9 + 5,8 \cdot 10^8 \exp(-56/T)$		
			$H \parallel y$				
	9,3	1,0	7,18		$33 \operatorname{csch}(3,7/T) + 2,3 \cdot 10^{-3} T^9$	[23]	
Ce : CaWO ₄	9,4	0,003	$H \parallel C$	< 3,3		[24]	
			$H \perp C$	< 3,3	0,14T		
				3,3-9	0,25T		
					$\infty T^{10,9}$		
	9,35	0,2	$H \parallel C$	1,5-50	$0,14T + 2,0 \cdot 10^{-5} T^9 f(250/T)$	[41]	
	36,0				$11,6T + 2,0 \cdot 10^{-5} T^9 f(250/T)$		
Ce : PbMoO ₄	9,35	0,3	$H \parallel C$	1,5-35	$1,0T + 1,37 \cdot 10^{-4} T^9 f(220/T)$	[41]	
	36,0				$52,2T + 1,37 \cdot 10^{-4} T^9 f(220/T)$		
			$H \parallel x$				
Ce : YCl ₃ ·6H ₂ O	9,3	1,0	2,505	1,3-5	$0,27T + 2,5 \cdot 10^{-5} T^9 + 2 \cdot 10^7 \exp(-60/T)$	[34]	Слабая зависимость от концентрации для первого члена T_1^{-1}
			$H \parallel z$				
	9,3	1,0	8,46		$0,14T + 2,5 \cdot 10^{-5} T^9 + 2 \cdot 10^7 \exp(-60/T)$		
Ce : NdES	9,29	2,0			$1,1 \cdot 10^7 \exp(-8,6/T)$	[51]	
Ce : SmES	9,29	2,0	15,04		$6 \cdot 10^7 \exp(-16,5/T)$	[51]	
Ce : ErES	9,29	2,0			$6,7 \cdot T^9$	[51]	

1) Здесь и далее: $f(\Theta_D/T)$ — число, характеризующее отклонение от закона $T_1^{-1} \propto T^9$, когда условие $T \ll \Theta_D$ не выполняется (Θ_D — температура Дебая): $f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{J_n(\Theta_D)}{J_n(\infty)}$ (см. формулу (5.43)).

ТАБЛИЦА 2

Pr^{3+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек $^{-1}$	Литература	Примечание
Pr : LaMN	9,15	1,0	6,88	1,4—5	$84T^2 + 4,6 \cdot 10^{10} \exp(-54,6/T) + 2,35T^7$	[20]	Толщина 1,4 мм кристалла
	9,15	0,1	6,88	1,4—5	$500T^2 + 2,35T^7$	[20]	Толщина 2,1 мм кристалла
Pr : LaCl ₃	9,17	1,0	$H \parallel C$ 3,75		$272T^2 + 2,06 \cdot 10^9 \exp(-47,9/T)$	[19]	
	9,17	0,3	3,75		$1106T^2 + 2,06 \cdot 10^9 \exp(-47,9/T)$	[19]	
Pr : LaES	9,27	5,0	$H \parallel z$ 2,394		$5 \cdot 10^3 T^2 + 6,5 \cdot 10^7 \exp(-21/T)$	[20]	Толщина 2 мм кристалла
Pr : YES	9,4	5,0	$H \parallel z$ 7,01		$4,1 \cdot 10^3 T^2 + 3,8 \cdot 10^7 \exp(-19/T)$	[20]	

ТАБЛИЦА 3

Nd^{4+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек $^{-1}$	Литература	Примечание
Nd^{4+} : CaF ₂	14,4			< 7	∞T		
	14,7 38,7			> 7	$\infty \exp(-150 \pm 10/T)$	[14]	$T_1 \propto \nu^2$. Тетрагональный центр

Вещество	Частота ν, Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H, кэ	Температура T, °К	$T_1^{-1}, \text{сек}^{-1}$	Литература	Примечание
Nd : LaMN	9,37	1,0	2,48	1,4-4,2	$1,7T + 6,3 \cdot 10^9 \exp(-47,6/T)$	[1]	
	9,37	5,0					
	34,3	1,0	9,1		$32T^2 + 4 \cdot 10^9 \exp(-47,6/T)$	[1]	
	9,67	1,0	2,56	0,3-4,3	$0,3 \operatorname{cth}\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) + 6,3 \cdot 10^9 \exp(-47,6/T)$	[2]	
	9,67	5,0					
	8,42-17,23				$9,3 \cdot 10^9 \exp(47,6/T) + (T_1^*)^{-1}$, где $T_1^* = \left[A \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \operatorname{cth} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-1} +$ $+ \left[D \left(\frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \operatorname{cth}^2 \frac{h\nu}{2kT} \right]^{-1}$ $A = 1,66 \cdot \nu(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-40} \text{сек}^{-1} (\text{°К})^{-1}$ $D = 13 \div 23$ ∞T $\infty \exp(-h\nu/2kT)$	[6]	
9,35	1,0	1,4			[21] ¹⁾	T ₁ не зависит от m, T ₁ зависит от m, m — квантовое число, характеризующее СТС	
9,37	0,5	$\begin{matrix} H \parallel z \\ H \perp z \end{matrix}$			[21]		
Nd : LaES	9,37	0,2	3,24		$4,4T + 3,65 \cdot 10^{-4} T^9$	[1]	Первый член увеличивается за счет кроссрелаксации через примесь Се
	9,37	0,5			$7,6T + 3,7 \cdot 10^{-4} T^9$		
	9,37	5,0			$14,5T + 3,6 \cdot 10^{-4} T^9$		T ₁ зависит от θ. При 28° и 78° наблюдается релаксация через примесь Се
	9,36	1,0		1,4	∞T	[21]	
Nd : CaF ₂	9,6	0,28	H ⊥ [100]		$1,3 \cdot 10^8 T + 4,5 \cdot 10^{10} \exp(-93/T)$	[5]	Тетр.

¹⁾ В [21] для ионов Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Er³⁺ наблюдалась зависимость релаксации, обусловленной прямыми процессами от угла θ, и установлено отсутствие такой зависимости для других процессов.

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек $^{-1}$	Литература	Примечание	
Nd : CaF ₂	3-40	0,02	$H \parallel z$	1,5	∞C^2	[27]	Тетр. Зависимость $T_1^{-1} \propto H^4$ не имеет места	
	3-40	0,07	$H \parallel [100]$	1,8	$15T + 0,3 \cdot 10^{-4} T^9$	[27]	Ромб. Зависимость $T_1^{-1} \propto H^4$ не имеет места	
	3-40	0,15					[27]	Ромб. Кристалл выращен с примесью кислорода
	3-40	0,5						Ромб. II
3-40	0,07	Ромб. I						
Nd : CaF ₂	9,4	0,3		< 6 > 6	∞T	[28]	Тетр.	
	9,4	0,3			$\infty \exp \left[-(74 \pm 5)/T \right]$	[28]	Тетр.	
					$\infty \exp \left[-\frac{(43 \pm 4) \cdot 1,44}{T} \right]$	[28]	Ромб. I	
					$\infty \exp \left[-\frac{(24 \pm 5) \cdot 1,44}{T} \right]$	[28]	Ромб. II	
Nd : LaF ₃	8,42-17,23	0,1			$15T + 10^{-5} \cdot T^9$	[32]	Ромб. $T_1^{-1} \propto C^{1,5}$	
		1,0					[6]	Первый член обусловлен кроссрелаксацией, второй — определяется СТС, третий — процессом Кронига — Ван Флека
Nd : LaF ₃	8,42-17,23	0,1	$H \parallel z$	1,4-5	$0,73T + 2,4 \cdot 10^{-3} T^9 + 2,4 \cdot 10^{11} \exp(-65/T)$	[23]		
		1,0						
		0,1					$0,05 \operatorname{cth} \left(\frac{0,22}{T} \right) + 1,4 \cdot 10^{-3} T^9 + 2,8 \cdot 10^{11} \exp(-65/T)$	[23]
Nd : YGaG	8,7	1,0			$17T + 9 \cdot 10^{10} \exp \left(-\frac{85 \cdot 1,44}{T} \right)$	[15]		
		1,0					$17T + 9 \cdot 10^{10} \exp \left(-\frac{85 \cdot 1,44}{T} \right)$	[18]
Nd : YAlG	8,9	1,0	1,9		$34T + 4,5 \cdot 10^{10} \exp(-108/T)$	[18]		
Nd : LaCl ₃	9,0	0,1	2,08		$0,581T + 4,85 \cdot 10^{-5} T^9$	[19]		
		0,25	$\theta = 45^\circ$ $\theta = 38^\circ$		$0,53T + 3,4 \cdot 10^{-5} T^9$	[22]		

	9,52	2,0	$\theta = 38^\circ$		$1,11T + 9,2 \cdot 10^{-5} T^9$	[22]	
	9,52	0,25	$\theta = 90^\circ$		$2,93T + 5,3 \cdot 10^{-5} T^9$	[22]	
Nd : YES	9,4	0,1	3,39		$1,2T + 1,64 \cdot 10^{-4} T^9$	[20]	
	9,4	1,0	$H \perp z$				
	9,41	0,1		1,52	∞T	[21]	
	9,41	0,1		4,21	$\infty T^n, n \approx 9$	[21]	
Nd : La(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	9,4	0,5	$H \parallel y$	11-20	$\approx 5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{70 \pm 7}{kT}\right)$	[31]	
Nd : YCl ₃ ·6H ₂ O	9,36	0,1	$H \parallel z$	0,2-5	$7 \cdot 10^{-3} \operatorname{cth}\left(\frac{0,23}{T}\right) + 4 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{89}{T}\right) + 4,8 \cdot 10^{-4} T^9$	[34]	Концентрационной зависимости нет
			1,91				
	9,36	1,0		1,45	$2,5 \cdot 10^{-7} H^2 \sin^2 \theta$	[48]	
Nd : Cl ₃ ·6H ₂ O				11-4,2	$0,03T + 7,6 \cdot 10^{-4} T^9$	[48]	
Nd : CaWO ₄	9,4	0,008	$H \parallel C$	< 4,2	2,3T	[24]	
	9,4	0,008	$H \perp C$		0,23T		
				4,2-8	$\infty T^{10,4}$	[24]	
	10			2-30		[26]	Выше 6° К — рамановский процесс, ниже 6° К — эффект «фононной горловины»
	3-9	0,01	$H \perp C_4$	1,8	$\infty \nu^{-1/2}$	[27]	
	9-40	0,01	$H \perp C_4$	1,8	$\infty \nu^4$	[27]	
	3-18	0,05	$H \perp C_4$	1,8	$\infty \nu^{-1/2}$	[27]	
	18-40	0,05	$H \perp C_4$	1,8	$\infty \nu^4$	[27]	
Nd : CaWO ₄	9,4	0,5	$H \perp C$	1,5-30	$5T + 4 \cdot 10^{-5} T^9 + 8,7 \cdot 10^{10} \exp(-136/T)$	[39]	Вероятности орбаховской и рамановской релаксации не зависят от частоты
	36,0	0,5	$H \perp C$		$26T + 4 \cdot 10^{-5} T^9 + 8,7 \cdot 10^{10} \exp(-136/T)$	[39]	
Nd : CdMoO ₄	9,4	0,5	$H \perp C$	1,5-30	$21T + 5,8 \cdot 10^{-5} T^9 + 1,5 \cdot 10^{11} \exp(-154/T)$	[39]	Вероятность рамановской релаксации растет с ростом постоянной решетки
Nd : CaMoO ₄	9,4	0,5	$H \perp C$	1,5-30	$8,3T + 7 \cdot 10^{-6} T^9 + 5,1 \cdot 10^{11} \exp(-169/T)$	[39]	
	36,0	0,5	$H \perp C$	1,5-30	$23,8T + 7 \cdot 10^{-6} T^9 + 5,1 \cdot 10^{11} \exp(-160/T)$	[39]	
Nd : PbMoO ₄	9,4	0,5	$H \perp C$		$0,74T + 2,2 \cdot 10^{-4} T^9 + 4,4 \cdot 10^{11} \exp(-132/T)$	[39]	
	36,0	0,5	$H \perp C$	1,5-30	$90T + 2,2 \cdot 10^{-4} T^9 + 4,4 \cdot 10^{11} \exp(-132/T)$	[39]	
Nd : BaMoO ₄	9,4	0,05	$H \perp C$	1,5-30	$9,2T + 7,7 \cdot 10^{-4} T^9 + 6,6 \cdot 10^{11} \exp(-122/T)$	[39]	

Вещество	Частота ν, Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H, кэ	Температура T, °К	T ₁ ⁻¹ , сек ⁻¹	Литература	Примечание
Sm : LaMN	9,34	100	17,3		1,32T ² + 5·10 ⁻² T ⁹	[1]	Толщина кристалла 0,9 мм
		0,05	9,04		8T + 4·10 ⁻³ T ⁹	[1]	
	9,38	1,0	9,15		3,4T + 1,3·10 ⁻² T ⁹ + 1,6·10 ¹⁰ exp(-55/T)	[20]	
	9,42	1,0	H z	1,38	∞ T	[21]	
	9,42	1,0		2,6	∞ T ⁿ		
Sm : LaES	9,42	1,0		3,8	∞ exp(-Δ/T)		
	8,9	0,1	θ=0°		16T + 2,6·10 ⁻² T ⁹		
	8,9	0,1	θ=45°		19T + 2,6·10 ⁻² T ⁹		
	8,9	0,1	θ=90°		100T + 2,6·10 ⁻² T ⁹	[18]	
	9,4	0,1 и 1,0	11,24 H z		1,0T + 3,1·10 ⁻³ T ⁹ + 5,8·10 ⁸ exp(-46/T) + + 6,1·10 ¹⁰ exp(-72/T)	[20]	
	9,4	1,0	11,1 H ⊥ z		3,3T + 3,1·10 ⁻³ T ⁹ + 5,8·10 ⁸ exp(-46/T) + + 6,1·10 ¹⁰ exp(-72/T)	[20]	
	9,4	1,0	H z	1,32		[21]	T ₁ ⁻¹ зависит от θ
Sm : YES	9,4	1,0	10,92		0,76T + 4,10 ⁻⁴ T ⁹ + 8·10 ⁸ exp(-51/T)	[20]	
					1,3T + 4·10 ⁻⁴ T ⁹ + 8·10 ⁸ exp(-51/T)	[20]	
	9,4	100,0	11,32 H ⊥ z		0,25T ² + 5,8·10 ⁻⁴ T ⁹ + 9,5·10 ⁸ exp(-51/T)	[20]	
	9,4	1,0	H C	1,34		[21]	T ₁ зависит от θ
Sm : LaCl ₃	9,15	0,1	11,2		AT + 3,4·10 ¹¹ exp(-58,6/T) + 0,002·T ⁹	[19]	A=0,035; 0,85; 3,3 для разных образцов с одинаковой концентрацией. Исследована зависимость T ₁ от угла для прямого процесса
	9,52	0,2 и 0,5	θ=0°		0,9T + 0,016T ⁹ + 3,65·10 ⁹ exp(-44,3/T)		
	9,52	0,2 и 0,5	θ=45° H y		4,9T + 0,016T ⁹ + 3,65·10 ⁹ exp(-44,3/T)	[22]	
Sm : LaF ₃	9,3	0,5	11,78 H C		9,2T + 1,5·10 ¹⁰ exp(-50/T)	[23]	
	9,3	0,5	9,53		0,43T ² + 1,5·10 ¹⁰ exp(-50/T)	[23]	

ТАБЛИЦА 6

Eu²⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3сек^{-1}	Литера- тура	Примечание
Eu ²⁺ : CaF ₂	8,9	0,0047 0,0074 0,18			$12T + 5,3 \cdot 10^{-4} T^6$	[18]	

ТАБЛИЦА 7

Gd³⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концент- рация C , %	Сведения о магнит- ном поле H , кэ	Темпера- тура T , °К	T_1^{-1} , сек^{-1}	Литера- тура	Примечание
Gd : CaF ₂	9,6 9,37	$10^{-3} - 10^{-5}$	$H \parallel [100]$	2-45 1,7 и 4,2	$0,9 \cdot 10^3 T^{1/2} + 0,25 \cdot 10^{-3} T^5$ ∞T^n , где $n < 1$	[5] [17]	Тетр. Переход $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ Тетр., триг., куб. T_1 не зави- сит от концентрации
Gd : LaF ₃	9,3	0,1	$H \parallel z$		3120 exp $(-4,45/T)$	[23]	$-7/2 \leftrightarrow -5/2$
Gd : Ce : LaES	9,0 9,0	0,5 0,2				[35]	Метод непрерывного насы- щения. При совпадении ли- ний ЭПР Gd с CeT ₁ укорачи- вается в семь раз
GdCl ₃ ·6H ₂ O				2,94 2,04	10 4,5	[48]	

Вещество	Частота ν, Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H, кэ	Температура T, °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
Tb : CaF ₂	9,6	0,5		2-4 4-8	∞T $\infty \exp(-29/T)$	[5]	Тетр.
	9,37	0,005	H z	1,5-15	$4,5T + 7 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{56 \pm 10}{kT}\right)$		
	9,37	0,05	H z	1,5	на три порядка больше, чем при C=0,005	[13]	Тетр.
Tb : SrF ₂	36,0	0,1	1,688	1,4-30	$650 \operatorname{cth}\left(\frac{0,863}{T}\right) + 2,22 \cdot 10^{12} \exp(-177/T)$		Тетр.
Tb : LaCl ₃	8,85	0,1 и 1,0	H C 0,64 и 0,4 H C	1,7	$4,26T + 0,027T^7 + 4,83 \cdot 10^{11} \exp(-81,8/T)$	[47] [19]	Исследована зависимость T_1 от θ
Tb : YES	12,018	1,0	0		$30T + 10^{-2} \cdot T^7$	[20]	
	14,932	1,0	0				
	17,0		H z 0,98 0,63		$95T + 1,1 \cdot 10^{-2} T^7$ $59T + 0,92 \cdot 10^{-2} T^7$		
Tb : CaWO ₄	9,4	0,1	H C	1,5-30	$6,7T + 3,7 \cdot 10^{-3} T^7 + 3,9 \cdot 10^{10} \exp(-111/T)$	[40]	
	36,0	0,1	H C	1,5-30	$13,5T + 3,7 \cdot 10^{-3} T^7 + 3,9 \cdot 10^{10} \exp(-111/T)$	[40]	

ТАБЛИЦА 9

Вещество	Частота ν, Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H, кэ	Температура T, °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
DyES	25-900 гц		1,1		$4,25T + 1,8 \cdot 10^8 \exp(-23/T)$ $1,055 \cdot 10^{-11} \sin^2 \theta \cos^2 \theta H^4 T$	[4]	Угол H с z равен 45°
Dy : YES	9,5	0,1		1,6-3	$1,1 \cdot 10^7 \exp(-23/T)$	[49]	Измеряется T_1 на возбужденном дублете из уширения линии
					$0,3 \cdot 10^9 [\exp(19,8/T) - 1]^{-1}$	[16]	
Dy : CaF ₂	9,6	0,1-0,2			$\geq 3 \cdot 10^5$	[5]	Куб., тетр., триг. Ромб
	15				$8 \cdot 10^2 T + 2 \cdot 10^9 \exp(-53/T)$	[32]	

Dy : YAlG	8,7	0,1			$10T + 2,4 \cdot 10^9 \exp(-53/kT)$	[15]	
Dy : LaMN	9,35	1,0	1,558 $H \parallel z$		$7,0 \cdot 10^9 \exp(-22/T)$	[20]	
Dy : LaF ₃	9,3	0,1	$H \parallel x$; 1,2		$100T + 6,5T^9$	[23]	
	9,3	0,5			$270T + 6,5T^9$		
Dy : YGaG	9,3	1,5	$H \parallel x$; 1,2		$200T + 6,5T^9$	[15]	
	8,7	1,0			$440T + 1,1 \cdot 10^7 \exp(-14/kT)$		
Dy : YCl ₃ ·6H ₂ O	9,36	1,0	$H \parallel z$		$2,25T + 5 \cdot 10^{-3}T^9 + 8 \cdot 10^9 \exp(-49/T)$		Наблюдается фоновная горловина
	9,36	1,0 и 5,0	$H \parallel x$		$\frac{225 \cdot 250T^2}{225T + 250} + 5 \cdot 10^{-3}T^9 + 8 \cdot 10^9 \exp(-49/T)$	[34]	
	9,36	0,1	$H \parallel x$		$250T + 5 \cdot 10^{-3}T^9 + 2,7 \cdot 10^{10} \exp(-49/T)$	[48]	
DyCl ₃ ·6H ₂ O Dy : ClO ₂	9,4		$H \parallel C_3$	1,1—4,2	$3,4 \cdot 10^{-2}T^{2,6} + 1,7 \cdot 10^7 \exp(-48/T)$	[48]	Триг. $T_1 \propto \nu$
	3,0			1,5—20	$4,5 \cdot 10^3T + 3 \cdot 10^{10} \exp(-49/T)$	[43]	
	9,4			1,5	$\geq 3 \cdot 10^4$		
	9,4			1,5	$6 \cdot 10^3$		
	36,0			1,5	$2 \cdot 10^3$		

ТАБЛИЦА 10

Ho³⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литера- тура	Примечание
Ho ³⁺ : LaCl ₃	9,5			1,14	$(3 \pm 1) \cdot 10^3$	[22]	

ТАБЛИЦА 11

Ho²⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литера- тура	Примечание
Ho ²⁺ : CaF ₂	8,9	0,02	2,4		$42T + 8 \cdot 10^9 \frac{-33,1}{kT}$	[18]	

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
Er: CaF ₂	9,6	1,0	H [110] H [110]	2-15 > 4,2 < 4,2	$\infty 10^7 \exp(-27/T)$	[5]	Тетр.
					$10,4 \cdot 10^2 T + 7,7 \cdot 10^{11} \exp(-78/T)$	[5]	Триг.
	9,6	0,1			$\infty T^{-1/3}$	[5]	Куб. Триг.
					∞T^4 для четных изотопов; ∞T для нечетных изотопов	[8]	
	9,4 и 37,5				$\infty \nu^{-1}$	[11]	Триг.
	9,4	0,1	H Z	< 4,3 4,3-17	$\infty T^n, n > 1$ $\infty \exp[-(83 \pm 3)/T]$	[12]	Триг.
9,4	0,1	$\theta = 54^\circ$	< 3 3-6	$\infty T^n, n > 1$ $\infty \exp[-(35 \pm 3)/T]$	[12]	Тетр.	
10			2-4	$0,34 \cdot 10^8 \exp[-(18 \pm 2)/kT]$ для тригонального центра с $\bar{g} = 4,4$	[29]	Для тригонального центра с $\bar{g} = 6,6$ имеется кроссрелаксация через тригональный центр с $\bar{g} = 4,4$, имеющий короткое T_1	
Er: CdF ₂		0,01			$1,8 \cdot 10^2 T + 10^{11} \exp(-129/T)$	[33]	Куб.
	9,4	0,1		1,95	$3,6 \cdot 10^3$	[7]	Куб.
	9,4	0,1		4,2 4,2-8	$7,1 \cdot 10^3$		Время релаксации не описывается законом $T_1^{-1} \propto T^n$, возможна релаксация через возбужденное состояние
	10 37,5	0,1		8-25 6	$4 \cdot 10^{11} \exp(-130/T)$ ∞T		
	10	0,1	$\theta = 54^\circ$		$1,15 \cdot 10^3 T$	[8]	Куб.
	37,5	0,1	$\theta = 54^\circ$		$0,57 \cdot 10^3 T$		Аномальная зависимость от H
3-70	0,03			∞T		Куб.	

					$5 \cdot 10^4 \nu^{-1} + 0,86\nu^2$ $\infty T^{3,5}$	[11]	В слабом поле кросс-релаксация на «крыльях»
		2,0				[8]	В сильном поле переход к классической зависимости
Er: BaF ₂	10 и 37,5	0,1		> 8	$10^{11} \exp(-100/T)$		Тепр.
	10 и 37,5	0,1		5-8	$5,5 \cdot 10^2 T^9$		
	10 и 37,5	0,1		3-5	$\approx T^2$		
	10 и 37,5	0,1		< 3	$\approx T^4$		
	9,4	0,05	H C ₃	1,5-30	$2,6T + 8 \cdot 10^{-5} T^9 + 1,4 \cdot 10^{11} \exp(-107/T)$	[46]	Триг.
	36,0	0,01-0,2	H C ₃		$115 \operatorname{cth} \frac{0,863}{T} + 8 \cdot 10^{-5} T^9 + 1,4 \cdot 10^{11} \times$ $\times \exp(-107/T)$		T ₁ менялось от образца к образцу
	9,4	0,05	H C ₃	1,5			
Er: SrF ₂	36,0	0,1	H C ₃	1,5-30	$54 \operatorname{cth} \frac{0,863}{T} + 10^{-5} T^9 + 9 \cdot 10^{10} \exp(-122/T)$	[46]	Триг.
Er: CeO ₂	9,4				$280T + 0,014T^6 + 6,0 \cdot 10^{10} \exp(-133/T)$	[42]	Куб.
	3,0			1,5	$2 \cdot 10^3$		
	9,4			1,5	$4,5 \cdot 10^2$		
	36,0			1,5	$2,6 \cdot 10^2$		
	9,4				$400T + 0,014T^6 + 4,3 \cdot 10^{10} \exp(-118/T)$	[42]	Триг.
	3,0		H C ₃	1,5	$2,5 \cdot 10^3$		
	9,4		H C ₃	1,5	$5,5 \cdot 10^2$		
	36,0		H C ₃	1,5	$3,3 \cdot 10^2$		
Er: YAlG	8,7	1,0			$20T + 3,2 \cdot 10^6 \exp(-20/kT)$	[15]	
Er: LuAlG	8,7	1,0			$10T + 6 \cdot 10^7 \exp(-36/kT)$	[15]	
Er: LuGaG	8,7	1,0			$50T + 1,4 \cdot 10^9 \exp(-47/kT)$	[15]	
Er: YGaG	8,7	1,0			$70T + 1,1 \cdot 10^9 \exp(-46/kT)$	[15]	
Er: LaCl ₃	8,89	1,0	0,725 H Lz	1,6 и 2,8	$2,26T + 3,46 \cdot 10^{-3} T^9 + 1,14 \cdot 10^{10} \exp(-54,6/T)$	[19]	Исследована зависимость T ₁ от угла
	9,52	0,2			$2,9T + 3,6 \cdot 10^9 \exp(-48,9/T) + 2 \cdot 10^{-3} T^9$	[22]	
	9,52	0,5			$3,6T + 1,24 \cdot 10^{10} \exp(-54,5/T) + 3 \cdot 10^{-3} T^9$		
	9,52	2,0			$4,8T + 3,55 \cdot 10^9 \exp(-51,4/T) + 3,2 \cdot 10^{-3} T^9$		
Er: LaF ₃	9,3	0,05	2,25	0,2-5	$0,35 \operatorname{cth}(0,22/T) + 1,8 \cdot 10^{-3} T^9 + 8,1 \cdot 10^{10} \times$ $\times \exp(-72/T)$	[23]	
	9,3	0,1	H x	1,4-5	$24T + 6,9 \cdot 10^{-4} T^9 + 7,6 \cdot 10^{10} \exp(-72/T)$		
	9,3	0,2	H x	1,4-5	$4,6T + 1,7 \cdot 10^{-3} T^9 + 7,2 \cdot 10^{10} \exp(-72/T)$		
	9,3	0,5	H x	0,2-5	$74T + 2420 \operatorname{csch}(3,9/T) + 2 \cdot 10^{-3} T^9 +$ $7,5 \cdot 10^{10} \exp(-72/T)$		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек $^{-1}$	Литература	Примечание
ErLaF ₃	9,3	1,0	$H \parallel z$	1,4–5	$490 \text{ csch}(3,9/T) + 4 \cdot 10^{-3} T^9 + 7,5 \cdot 10^{10} \times \exp(-72/T)$		
Er : YCl ₃ ·6H ₂ O	10	1,0	$H \parallel z$ 0,485		$0,016 \text{ cth}(0,23/T) + 3,22 \cdot 10^6 \exp(-24,5/T)$	[34]	
	10	1,0	$H \perp z$ 10,2		$125T + 7,31 \cdot 10^6 \exp(-24,5/T)$		
	10	0,1	$H \perp z$ 10,8	1,4	$165T + 8,8 \cdot 10^6 \exp(-24,5/T)$		
	10	0,1		1,1–4,2	$10^6 H^2 \theta \sin^2 \theta$ $0,4 \cdot 10^{-2} T^{1,3} + 3,6 \cdot 10^3 \exp(-24,6/T)$	[48]	
ErCl ₃ ·6H ₂ O							
Er : LaES	9,36	1,0	$H \perp z$ 0,755		$11,5T + 10^{-2} T^9 + 4,1 \cdot 10^{10} \exp(-58/T)$	[20]	
	9,36	1,0	$H \parallel z$ 4,54	1,42	$4,0T + 0,5 \cdot 10^{-2} T^9 + 6,6 \cdot 10^{10} \exp(-60/T)$	[21]	
	9,36	1,0			∞T	[21]	
	9,36	1,0			$9,8T + 0,71 \cdot 10^{-2} T^9 + 2,8 \cdot 10^{10} \exp(-57/T)$	[21]	T_1 зависит от концентрации Cl (кросс-релаксация)
Er:YEr	9,31	1,0	$H \perp z$ 0,759		$5,9T + 3 \cdot 10^{-3} T^9 + 5 \cdot 10^{10} \exp(-63/T)$	[20]	
	9,31	0,1	$H \perp z$ 0,759		$4,8T + 3,2 \cdot 10^{-3} T^9 + 5,8 \cdot 10^{10} \exp(-64,6/T)$	[21]	
	9,4	1,0		1,46	∞T	[21]	
	9,4	1,0	$H \parallel z$ $H \perp z$			[20]	T_1 не зависит от M T_1 зависит от M (M – квантовое число, характеризующее СТС)
Er : CaWO ₄	6,7		$H \parallel C$	2–4,2	$\infty \exp(-30/T)$	[25]	58,8% Er ¹⁶⁷
	9,4	0,1	$H \perp C$	1,5–20	$4,6T + 1,25 \cdot 10^7 \exp(-26/T) + 4,5 \times 10^{10} \exp(-58/T)$		10 ¹⁸ Er ³⁺ в см ³ , метод электронного спин-эха
	36,0	0,1	$H \perp C$	1,5–20	$357T + 1,25 \cdot 10^7 \exp(-26/T) + 4,5 \times 10^{10} \exp(-58/T)$	[40]	Наблюдался ЭПР на возбужденном дублете

ТАБЛИЦА 13

 Tm^{2+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация, С, %	Сведения о магнитном поле H кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
$Tm^{2+} : CaF_2$	8,9	0,2	1,92 2,15	1,25—22	$13T + 7,7 \cdot 10^{-5} T^9$	[18]	

ТАБЛИЦА 14

 Yb^{3+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация, С, %	Сведения о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек^{-1}	Литература	Примечание			
$Yb : CaF_2$	9,6	0,17		5—20	$1,2 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 10^4 \cdot T^{-9}$ (или $\text{exp}(125/T)$)	[5]	Тетр.			
	9,6							$T^{3,5 \pm 0,5}$ (или $\text{exp}(38/T)$)	[5]	Куб.
	36,0							∞T	[44]	
	36,0							∞T^3		
$Yb : CdF_2$	3,2	0,01		< 4,2	$\infty T C \nu^{-1}$					
	9,1	0,05								
	9,11	0,1						20—77	∞T^7	[9]
$Yb : SrF_2$	36,0	0,1		1,5—75	$14,4 \text{ cth}(0,862/T) + 1,3 \cdot 10^{-6} T^9 f(290/T)$	[44]	Триг.			
	9,4	0,1		8—75				$1,3 \cdot 10^{-6} T^9 f(290/T)$	[44]	
$Yb : BaF_2$	36,0	0,1—0,5		1,5—60	$26 \text{ cth}(0,862/T) + 5,5 \cdot 10^{-6} T^9 f(240/T)$	[44]	Триг.			
	9,4							0,1	$0,59T + 0,0214T^{4,5} + 5,5 \cdot 10^{-6} T^9 f(240/T)$	[4]
	2,95							0,1	8+13	∞T^9
$Yb : PbF_2$	36,0	0,1		1,4—55	$105 \text{ cth}(0,862/T) + 4 \cdot 10^{-5} T^9 f(190/T)$	[45]	Куб.			
	9,4			> 10				$4 \cdot 10^{-5} T^9 f(190/T)$		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация С, %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
Yb : CeO ₂	9,4			1,5-100	$2 \cdot 10^2 T + 1,1 \cdot 10^{-2} T^{4,5} + 9 \cdot 10^{-9} T^9 f (720/T)$	[43]	Куб.
	3,0			4,2	$1,4 \cdot 10^3$		
	9,4			4,2	$0,9 \cdot 10^3$		
	36,0			4,2	$2,5 \cdot 10^2$		
Yb : YGaG	8,7	0,1			$33T + 1,8 \cdot 10^{-7} T^9$	[15]	
	8,7	1,0			$30T^{1,4} + 1,8 \cdot 10^{-7} T^9$		
	8,9	0,1	1,75		$33T + 1,8 \cdot 10^{-7} T^9$		
	8,9	1,0	1,75		$30T^{1,4} + 1,8 \cdot 10^{-7} T^9$	[18]	
Yb : YAlG	8,9	10,0	1,75		$410T + 1,8 \cdot 10^{-7} T^9$		
	8,9	0,1	1,77		$15T + 6,3 \cdot 10^{-7} T^9$	[18]	
	8,9	1,0	1,77		$11T^{2,3} + 6,3 \cdot 10^{-7} T^9$		
	8,9	1,0			$1,5 \cdot 10^{-7} \text{cth} (h\nu/kT) \cdot \nu^5$ для $g_{\text{max}} = 3,87$	[38]	Здесь ν в Гц
Yb : LuGaG	8,9	1,0	1,43		$9,8 \cdot T^{1,7} + 1,0 \cdot 10^{-7} T^9$	[18]	
Yb : LaF ₃	9,4	1,0	5,56 $H \parallel z$	1,4-5	$9T^2 + 3 \cdot 10^{-3} T^9$	[23]	
			4,9 $H \parallel C$		$1790 \text{csch} (5,7/T) + 3 \cdot 10^{-3} T^9$	[23]	
	9,5	1,0	5,6 $H \parallel z$	0,2-5	$6,95 [1 + \exp (0,47/T)]^{-1} + 111 \text{csch} (3,9/T) + 3 \cdot 10^{-3} T^9$	[23]	
Yb : CaWO ₄	9,4	0,004	$H \parallel C$	4	$8,1 \cdot T$	[24]	
	9,4	0,004	$H \perp C$	4	$1,6 \cdot T$		
	9,4	0,004		4-8	$\infty T^{10,1}$		
	9,4	0,004		7	$T_1^{-1} (\perp) : T_1^{-1} (\parallel) = 2 : 1$		
	9,35	0,1	$H \perp C$	1,5-40	$1,7T + 10^{-4} \cdot T^9 f (220/T)$	[41]	Рамановский процесс $T_1^{-1} \propto \nu^3$
36,0	0,1	$H \perp C$	1,5-40	$86,0T + 10^{-4} T^9 f (220/T)$			
Yb : PbMoO ₄	9,35	0,3	$H \perp C$	1,5-30	$3,5T + 10^{-1} T^{4,5} + 8,4 \cdot 10^{-4} T^9 f (220/T)$	[41]	$T_1^{-1} \propto \nu^3$
	36,0	0,3	$H \perp C$	1,5-30	$128T + 5,2T^3 + 8,4 \cdot 10^{-4} T^9 f (220/T)$		

ТАБЛИЦА 15

U³⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
U : CaF ₂	9,37 9,37	0,05 0,05 0,02 0,05 0,12	$H \parallel z$ $H \perp z$		$0,17 + 4 \cdot 10^5 \exp(-45/kT)$ $3,2T + 5,5 \cdot 10^5 \exp(-45/kT)$	[13]	$T_1^{-1} = 70 \cdot C^{1,5 \pm 0,3}$

ТАБЛИЦА 16

Pa⁴⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Сведения о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , сек ⁻¹	Литература	Примечание
Pa : CsZrCl ₆	9,1	1,0	4,040	1,4—4,2	$3,46T + 5,1 \cdot 10^{-5} T^9$	[50]	Метод импульсного насыщения

Группа железа

ТАБЛИЦА 17

Ti³⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3сек^{-1}	Литература	Примечание
Al ₂ O ₃			$H \parallel z$	2,0 2,0	$(0,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$ $0,2 \cdot 10^{-1}$	[1] [2]	
Al ₂ O ₃				9,0	$0,2 \cdot 10^5$		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3сек^{-1}	Литература	Примечание
Al_2O_3	9,0			1,7–3,5		[3]	Снята зависимость T_1 от T и от угла между тригональной осью кристалла и направлением H
	9,0		$H \parallel C_3$	1,7–2 2–9	∞T $\infty \exp(-30/kT)$		
	9,0		$H \parallel C_3$	1,7	$\infty (H \sin \theta ^2)$		
$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	9,0	0,02	$H \parallel [100]$	1,6 2,2 4,2	$1,58 \cdot 10^{-2}$ $2,6 \cdot 10^{-2}$ $3,3 \cdot 10^{-1}$	[4]	
	0,27	0,5		77	$5,3 \cdot 10^3$	[5]	
		0,25			$4,5 \cdot 10^3$		
в глицериновом растворе		0,1			$4 \cdot 10^3$		

Т А Б Л И Ц А 18

 V^{4+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3сек^{-1}	Литература	Примечание
TiO_2	9,4	0,01	$H \parallel C$	4,2–10	∞T	[1]	4,2–50° К 50–70° К по уширению линии
	9,4			10–50	$\infty T^{5,5}$		
	9,4			70–110	$\approx 0,167 \cdot 10^{-12} \exp(-650/kT)$		

ТАБЛИЦА 19

Cr^{5+}							
Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
Глицериновое стекло	0,26			77	10^2	[1]	
Борное стекло	0,26			77	10^4		
CaWO_4	9,2			9-40	$\infty AT + BT^5$	[2]	

ТАБЛИЦА 20а

Cr^{3+}							
Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9	~ 1	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	1,3	0,14 0,07	[4]	
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9	0,1	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	0,2	[9]	
	9	0,5	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	0,45		
	9	1,0	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	30,0		
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9	0,003-1	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	1,3-4,8	$\infty T^{1,2}$ до концентраций $C=0,5$	[10] [11]	При $C \approx 1\%$ появляется кроссрелаксация
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9	0,0002-0,02	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	∞T	[18]	
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9,4	0,061-0,49	$H \parallel z$	4,2	$(65 \pm 7) \cdot 10^{-3}$	[27]	T_1^{-1} не зависит от C
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9,4	0,24	$H \parallel z$	2,1-4,2	2,2 и 0,12 T	[21]	два времени релаксации
Al_2O_3	2,92	0,015		1,6-4,2 50-77	∞T ∞T^7	[12]	

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание	
Al_2O_3	34,6	0,03	$H \perp C_3$ $3/2 \leftrightarrow 1/2$	1,4-22	∞T	[13, 14]		
	34,6			50-90	∞T^5			
	34,6	0,1	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	1,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$			
	34,6			4,2	$4,4 \cdot 10^{-2}$			
	34,6			10,1	0,1			
	34,6			20,3	0,16			
	34,6			57	10			
	34,6			77	22,7			
	34,6			90	58,8			
	34,6			0,1	$H \perp C_3$ $1/2 \leftrightarrow -1/2$			1,4
	34,6	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	$1,7 \cdot 10^{-2}$					
	34,6	$1/2 \leftrightarrow -3/2$	$6,8 \cdot 10^{-3}$					
	34,6	$3/2 \leftrightarrow -1/2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$					
	34,6	$3/2 \leftrightarrow -3/2$	$3,4 \cdot 10^{-3}$					
	34,6							
	Al_2O_3	34,6	0,38	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	1,4-90			$\infty T^{1/3}$
34,6		0,78	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	7,7	33,3			
		0,03-0,38		4,2	$0,5 \cdot 10^{-1}$			
				77	$\infty C^{-0,1}$			
Al_2O_3	9,4	0,12		1,4	∞C^2	[23]	Скорость релаксации обменных пар	
				1,2	$1 \cdot 10^{-2}$			
					$1 \cdot 10^3$			
Al_2O_3	9,4	0,02	$\theta = 5^\circ$	4-50	$\infty T^{1,5}$	[26]		
			$1/2 \leftrightarrow -1/2$	64-90	∞T^7			
	9,4	0,08	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	64-90	∞T^5			
	9,4	0,88	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2-12	$\infty T^{1,3}$			
				15-32	∞T			
Al_2O_3	9,4	0,15	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1,76 \cdot 10^{-2}$	30		
	9,4				$3/2 \leftrightarrow 1/2$			$1,04 \cdot 10^{-2}$

9,4		$\theta=10^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$1,78 \cdot 10^{-2}$	Длительность насы- щающего импульса $\tau=460 \times 10^{-3}$ сек
		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$1,67 \cdot 10^{-2}$	
		$\theta=15^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$1,78 \cdot 10^{-2}$	
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$1,19 \cdot 10^{-2}$	
9,4		$-1/2 \leftrightarrow 3/2$		$2,5 \cdot 10^{-2}$	
		$\theta=0$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$\tau=0,8 \cdot 10^{-3}$ сек
9,4		$1/2 \leftrightarrow 3/2$		$2,76 \cdot 10^{-2}$	
		$\theta=10^\circ$			
9,4		$3/2 \leftrightarrow -1/2$		$1,78 \cdot 10^{-2}$	
9,4		$1/2 \leftrightarrow 3/2$		$2,38 \cdot 10^{-2}$	
		$\theta=15^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$1,78 \cdot 10^{-2}$	
9,4		$1/2 \leftrightarrow 3/2$		$2,86 \cdot 10^{-2}$	
		$\theta=0$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$	1,7	$7,14 \cdot 10^{-3}$	
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$2,91 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=10^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$7,14 \cdot 10^{-3}$	
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$3,25 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=15^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$6,85 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=20^\circ$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$		$6,25 \cdot 10^{-3}$	
		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$3,16 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=0$			
9,4	0,05	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1,02 \cdot 10^{-2}$	
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$4,81 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=12^\circ$			
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$7,69 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=0$			
9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$	1,7	$5 \cdot 10^{-3}$	
9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$2,32 \cdot 10^{-3}$	
		$\theta=12^\circ$			
9,4		$-1/2 \leftrightarrow 1/2$		$2,86 \cdot 10^{-3}$	

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H , э	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
Al_2O_3	9,4	0,1	$\theta=0$ $1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1,56 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$3,2 \leftrightarrow 1/2$		$1 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$\theta=10^\circ$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$		$1,59 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$-1/2 \leftrightarrow 3/2$		$1,69 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$\theta=15^\circ$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$		$1,69 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$-1/2 \leftrightarrow 3/2$		$2,32 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$\theta=0$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$	1,7	$6,25 \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		$3,45 \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$\theta=10^\circ$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$		$6,9 \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$\theta=15^\circ$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$		$6,9 \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$-1/2 \leftrightarrow 3/2$		$7,69 \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$\theta=0$ $-1/2 \leftrightarrow 1/2$		4,2		
	9,4	0,4	$\theta=15^\circ$ $3/2 \leftrightarrow 1/2$		$4,76 \cdot 10^{-2}$		
	9,4		$\theta=0$ $-1/2 \leftrightarrow 2/2$		4,2		
Al_2O_3	9,5	0,12	$H \parallel C$	1,4-25	∞T	[32]	
	9,5		2550	25-40	∞T^7		
	9,5		2600	1,4-35	$\infty \{1 - \exp(-3,8/T)\}^{-1}$		
	9,5		3000	35-40	∞T^7		
	9,5			1,4-25	∞T		
	9,5	0,21		25-35	T^7		
	9,5			1,4-40	≈ 10		
Al_2O_3	9,3	0,05		4,2	$\approx 10^{-3}$	[34]	Из ультразвукового поглощения

 T_1^{-1} не зависит от T

Al_2O_3	9,0	0,1-1	$H \parallel C_3$	4,2	0,6-1,0	[37]	
	9,0		$H \perp C_3$	4,2	0,77-2,0		
Al_2O_3	9	0,05		1,8	$\approx 5,9 \cdot 10^{-2}$ для R-линии	[40]	Метод двойного электронно-оптического резонанса
Al_2O_3	9	0,005-0,02	$H \parallel C_3$	4,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$		
				1,6	$2,7 \cdot 10^{-3}$	[45]	Образцы выращены из газовой фазы. T_1^{-1} не зависит от C
Al_2O_3	11,48	0,04	$H=0$	1,5-25	∞T	[50]	ИН; при 2° К
				25-40	∞T^1		
	11,48	0,044	$H=0$	1,5-25	∞T		$T_1^{-1} = 2 +$
				25-40	∞T^7		$+ 300 C^{2,3 \pm 0,2} (сек^{-1})$
	11,48	0,125	$H=0$	1,5-6	∞T		
				6-40	∞T^2		
	11,48	0,16	$H=0$	1,5-5	∞T		
				5-40	∞T^2		
	11,48	0,35	$H=0$	1,5-4	∞T		
				4-40	∞T^2		
Al_2O_3	11,472	0,05-0,7	$H=0$	4,2	$(9 + 10^6 C^2) \cdot 10^{-3}$	[51]	
	9,4	0,05-0,7	3360 э	4,2	$(9,6 + 10^6 C^{1,9}) \cdot 10^{-3}$		
	9,4		$1/2 \leftrightarrow -1/2$	1,6-4,2	∞T		
Al_2O_3	9,4	0,005-0,05		2,8-4,2	$2,6 \cdot 10^5 \exp [-(28,8 \pm 1,0)/kT]$	[52]	T_1 - время релаксации с возбужденного E (2E) состояния; определено методом двойного электронно-оптического резонанса. T_1^{-1} не зависит от C
Al_2O_3	9,27	0,05	$H \parallel z$	4,2	0,005	[47]	
			$1/2 \leftrightarrow -1/2$				
			$H \parallel z$				
Al_2O_3	9,4	0,05	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1 \cdot 10^{-2}$	[25]	
	9,4			1,7	$0,5 \cdot 10^{-2}$		
			$H \parallel z$				
	9,4		$3/2 \leftrightarrow 1/2$	4,2	$4,9 \cdot 10^{-3}$		
	9,4			1,7	$2,3 \cdot 10^{-3}$		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^{-1}	Литература	Примечание			
Al ₂ O ₃	9,4	0,1	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$1,56 \cdot 10^{-2}$					
	9,4			1,7	$6,25 \cdot 10^{-3}$					
	9,4			4,2	$1 \cdot 10^{-2}$					
	9,4	0,4	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	1,7	$3,4 \cdot 10^{-3}$					
	9,4			4,2	$5 \cdot 10^{-2}$					
	9,4			4,2	1					
	9,4			0,65	$1/2 \leftrightarrow -1/2$			4,2	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
	23,7			0,12	$1/2 \leftrightarrow -1/2$			4,2	1	
	34,7			0,07	$H \perp z$			1,4—20,3	4,2	0,16
	34,7									
34,7				4,2	0,22					
34,7				10,1	0,45					
34,7				20,3	1,67					
34,7		3—4; 10,3		1,4	0,21					
34,7				4,2	0,4					
34,7				10,1	0,5					
34,7				20,3	1,67					
34,7		2—3; 13,1		1,4	0,18					
34,7				4,2	0,4					
34,7				10,1	0,66					
34,7				20,3	1,67					
34,7		1—2; 4,4		4,2	0,25					
34,7				4,2	0,33					
34,7		2—3; 1,7		1,4	0,26					
34,7				4,2	0,48					
34,7		2—4; 11,6		10,1	0,71					
34,7				20,3	1,67					
34,7		2—4; 3,4		4,2	0,33					
34,7										
TiO ₂	9,4	0,1	$H \parallel a$	$1 \leftrightarrow 2$	4,2	[28]				
	9,4							$3 \leftrightarrow 4$	0,25	
	9,4							$3 \leftrightarrow 4$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	
	9,4							$3 \leftrightarrow 4$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	

Для одного из типов парамагнитных центров

Для другого типа парамагнитных центров

19*	TiO ₂	9,4		1,7	1,1·10 ⁻¹		
		9,4			3,3·10 ⁻¹		
		9,4			3,3·10 ⁻¹		
		9,4					
	ZnWO ₄	9,4	0,1	1/2 ↔ - 1/2	4,2	0,9	[41]
		9,4			1,6	1,9·10 ⁻¹	
		9,4				8,7 [exp (2,8/T) - 1] ⁻¹ ·10 ⁻¹	
	ZnWO ₄	9	0,02	1/2 ↔ - 1/2	1,65-4,2	[exp (2,33/kT) - 1] ⁻¹	[43]
		9		3/2 ↔ - 3/2	1,65-4,2	[exp (2,33/kT) - 1] ⁻¹ exp(-2,33/kT)	[48]
		9	0,18		4,2	} ∞ C ³	
		9	0,27				
		9	0,46				
		9	0,57				
	ZnWO ₄	∞ 9	0,05	1/2 ↔ - 1/2	1,8-4,2	0,5-3,3	[49]
	MgWO ₄	9	0,1	1/2 ↔ - 1/2	4,2	0,42	
		9		3/2 ↔ - 3/2	4,2	1,25	[31]
		3	0,1	1/2 ↔ - 1/2	4,2	0,5	
		3		3/2 ↔ - 3/2	4,2	2,0	
	MgWO ₄	9	0,2	1/2 ↔ - 1/2	1,65-4,2	1,8 [exp (2/kT) - 1] ⁻¹	T ₁ ⁻¹ не зависит от C
		9	0,12				[43]
		9	0,23				
	CdWO ₄	9,4	0,1 по Шихте,	1/2 ↔ - 1/2	4,2	2,78	
					1,6	0,33	[43]
		9,4	0,3 по интенсивности		1,6	0,67	Для дополнительных комплексов Cr ³⁺
		9,4					
	MgO	9,0	0,001	H [100]	1,3	1,25·10 ⁻³	[25]
		9,0			1,4	1,35·10 ⁻³	Других примесей 0,001
		9,0			2,1	1,82·10 ⁻³	
		9,0			4,2	3,33·10 ⁻³	
		9,0			5,0	0,26	

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	$T_1^{-1} \cdot 10^{-1}$	Литература	Примечание
Cs(Cr, Al)SO ₄	24	100	$H \parallel z$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	71,4	[33]	
	24		$3/2 \leftrightarrow 1/2$		76,9		
	24		$\angle Hz = 70^\circ$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$		$1,11 \cdot 10^2$		
	24	41,7	$H \parallel z$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	58,8		
	24	41,7	$3/2 \leftrightarrow 1/2$ $\angle Hz = 70^\circ$	4,2	55,5		
	24	41,7	$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	100		
	24	2,13	$H \parallel z$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	14,9		
	24	2,13	$3/2 \leftrightarrow 1/2$ $\angle Hz = 70^\circ$	4,2	13,0		
	24	2,13	$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	18,9		
	24	1,075	$H \parallel z$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	9,1		
	24	1,075	$3/2 \leftrightarrow 1/2$ $\angle Hz = 70^\circ$	4,2	6,25		
	24	1,075	$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	12,99		
Цезиево-хромовые квасцы	9,6	0-36	$H \parallel [111]$ $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	1,6-3,0	∞T	[53]	С разбавлением T_1^{-1} уменьшается для перехода $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ и увеличивается для $3/2 \leftrightarrow 1/2$
	9,6	0-36	$3/2 \rightarrow 1/2$	3,0-4,2	Непрямые процессы		
Al(CH ₃ COCH ₂ ·COCH ₃) ₃	9	0,3; 1; 1,65	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{1}{T_1'}$, где T_1' зависит от C и $\frac{1}{T_1'} \propto C^3 + C^4$	[48]	При концентрациях ниже 0,3% T_1' не зависит от C

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	9,3	$0,49 \cdot 10^{20}$ ион/см ³	$H \parallel z$	1,5	$6,25 \cdot 10^{-2}$	[58]	До концентрации ∞ 1% T_1 не зависит от C
	9,3		4,2	$12,5 \cdot 10^{-2}$			
	9,3		20,3	1,67			
			$H \perp z$				
	9,3		$1 \leftrightarrow 2$	1,5	$1,72 \cdot 10^{-2}$		
	9,3			4,2	$8,3 \cdot 10^{-2}$		
	9,3		$3 \leftrightarrow 4$	1,5	$5,88 \cdot 10^{-2}$		
	9,3			4,2	$1,33 \cdot 10^{-1}$		
	9,3			20,3	1		
$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3—1135			1,2—4,0	$\infty T^{3,6}$	[23]	Метод параллельных полей

ТАБЛИЦА 206

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1} , в зависимости от метода выращивания кристалла			Литература	Примечание
					из газовой фазы 0,2%	метод Вернея 0,21%	гидротермальный 0,19%		
Al_2O_3	9,27		$H \parallel z$	1,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	[47]	
	9,27		$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$		
	9,27			77	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	—		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1} , в зависимости от облучения для различных переходов			Литература	Примечание
					$1/2 \leftrightarrow -1/2$	$1/2 \leftrightarrow 3/2$	$-1/2 \leftrightarrow -3/2$		
Al_2O_3	35	0,041	$H \perp z$	4,2	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	[60]	Сразу после выращивания После 15-часового рентгеновского облучения После 14-дневного выдерживания в темноте После 21-часового ультрафиолетового облучения
	35				$4,8 \cdot 10^{-1}$	0,77	$2,4 \cdot 10^{-1}$		
	35				$3,7 \cdot 10^{-1}$	0,28	0,16		
	35				$4,8 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$		

ТАБЛИЦА 20г

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Отношение H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
ZnWO_4 с компенсацией заряда Li	9,2	0,0048	13	1,5	0,12	[57]	
	9,2	0,006	10		0,11		
	9,2	0,018	4,0		$9,9 \cdot 10^{-2}$		
	9,2	0,020	3,7		0,1		
	9,2	0,025	17		0,1		
	9,2	0,074	2,3		$9,8 \cdot 10^{-2}$		
	9,2	0,15	1,4		0,12		
	9,2	0,22	1,2		0,12		
	9,2	0,24	1,6		0,14		
	9,2	0,24	1,1		0,11		
	9,2	0,29	3,4		0,12		
	9,2	0,33	3,4		0,12		
	9,2	0,38	1,0		0,18		
	9,2	0,41	1,1		0,22		
	9,2	0,58	0,85		0,25		
	9,2	0,66	1,4		0,67		
	9,2	0,72	1,2		0,4		
	9,2	0,83	—		0,4		
33	0,018	4,0	—	0,45			

33	0,074	2,3		0,42
33	0,084	1,24		—
33	0,17	1,46		0,38
33	0,34	1,3		0,32
33	0,38	1,0		0,36
33	0,41	1,1		0,34
33	0,55	1,5		—
33	0,75	1,2		0,56
9,2	0,0048	13	4,2	0,8
9,2	0,006	10		0,8
9,2	0,018	4,0		0,62
9,2	0,020	3,7		0,62
9,2	0,025	17		0,62
9,2	0,074	2,3		0,67
9,2	0,15	1,4		0,9
9,2	0,22	1,2		1,05
9,2	0,24	1,6		0,71
9,2	0,24	1,1		0,83
9,2	0,29	3,4		0,76
9,2	0,33	3,4		0,71
9,2	0,38	1,0		1,1
9,2	0,41	1,1		1,59
9,2	0,58	0,85		1,72
9,2	0,66	1,4		2,78
9,2	0,72	1,2		2,22
9,2	0,83	—		2,86
33	0,018	4,0		1,96
33	0,074	2,3		1,85
33	0,084	1,24		2,0
33	0,17	1,46		1,72
33	0,34	1,3		1,33
33	0,38	1,0		1,56
33	0,41	1,1		1,59
33	0,55	1,5		2,08
33	0,75	1,2		2,27

ТАБЛИЦА 21

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Mn ²⁺		Литера- тура	Примечание
				Темпера- тура T , °К	$T_1^{-1} \cdot 10^3 \text{сек}^{-1}$		
SrS	9,3	0,05	$1/2 \leftrightarrow -1/2$	300	$0,2 \cdot 10^8$	[1]	
	9,3			4,2	11,1		
	9,3			1,6	4,7		
	9,3			1,6-4,2	∞T		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
$\text{Mn(Zn)}_n \cdot (\text{NH}_4)_2(n+1) \cdot (\text{SO}_4)_2(n+1) \cdot 6(n+1)\text{H}_2\text{O}$ $n=0,18, 23, 88$	9,3	1:0					
	9,3	1:18					
	9,3	1:23		3-4	$\infty T^{5,1}$	[2]	
	9,3	1:88					

ТАБЛИЦА 22

Fe³⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	1,8	0,24	$H \parallel a$	1,25-4,2	$4,3 \cdot 10^{-6} T^9$		
	8,5	0,24	$H \parallel b$	1,25-4,2	$3,1 \cdot 10^{-3} T + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9$		
	1,8	0,51	$H \parallel a$	1,25-4,2	$10 \exp(-19/T) + 0,18 \cdot 10^{-3} + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9$	[17]	
	8,5	0,51	$H \parallel b$	1,25-4,2	$3,1 \cdot 10^{-3} T + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9 + 10 \exp(-19/T)$		
	1,8	1,04	$H \parallel a$	1,25-4,2	$20 \exp(-19/T) + 0,36 \cdot 10^{-3} + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9$		
	1,8	1,7	$H \parallel b$	1,25-4,2	$34 \exp(-19/T) + 6,5 \cdot 10^{-3} + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9$		
	8,5	1,7	$H \parallel a$	1,25-4,2	$3,1 \cdot 10^{-3} T + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9 + 2 \cdot 10^{-3} + 34 \exp(-19/T)$		
	1,8	3,5	$H \parallel b$	1,25-4,2	$3,1 \cdot 10^{-3} T + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9 + 2 \cdot 10^{-3} + 34 \exp(-19/T)$		
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	8,75	0,1-3,0		1,6-4,2	$5,4 \cdot 10^{-3} T + 5,4 \cdot 10^{-6} T^9$	[5]	
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	1,6	0,005	$H \parallel a$	1,5-4,2	$5,4 \cdot 10^{-3} T + 5,4 \cdot 10^{-6} T^9$	[11]	
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	9,375	6,6	$H \parallel b$	1,6-2,8	∞T	[7]	
	9,375	3,2		2,8-4,2	∞T^7 для всех концентраций		
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	9,4	0,1; 0,21	$H \parallel c$	2,1-40	$1,56 \cdot T^5$	[8]	
	9,4	0,1; 0,21		4,2	$2 \pm 0,1$		
	9,4	0,01		2,1	$(0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$		
	9,4	0,21					
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr})(\text{CN})_6$	9,4	1,0	$H \parallel a$	200-300	$\infty T^{2,7}$	[12]	
$\text{K}_3(\text{Co}, \text{Fe})(\text{CN})_6$	3,17;	0,21		1,77-4,2	$5,4 \cdot 10^{-3} T + 5,4 \cdot 10^{-6} T^9$	[16]	Частотная зависимость T_1 согласуется с теорией Ван Флека
	8,75						

$K_3(\text{Co, Fe})(\text{CN})_6$	0,042	0,1	$H\parallel C$	4,2	$0,5 \pm 0,16$	[19]
				2,25	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	
				1,5	$(0,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	
$K_3(\text{Co, Fe})(\text{CN})_6$	3,9—12	0,24	1100—3700	1,38—2,16	$Cn^{\text{H}} T + 4,3 \cdot 10^{-6} T^9$, где $3,88 \leq n \leq 4,06$	[20]
					$C - \text{конст.}$	
$K_3(\text{Co, Fe})(\text{CN})_6$	9,4		$H\parallel z$	2,8—4,2	∞T^8	[22]
Al_2O_3	9,4	0,002	$-1/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	$(8,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	[24]
	9,4	0,02			$(12,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$	[6]
	9,4	0,02	$H \perp z$	2,5	∞T	[15]
			1-я линия спектра	5—15		T_1^{-1} мало ме- няется
				20—80	∞T^6	
	9,4	0,02	$H\parallel z$	290	$5,0 \cdot 10^3$	
			1-я линия спектра			
	9,4	0,02		4,2	0,1	
	9,4	0,026		4,2	0,14	
	9,4	0,045		4,2	0,57	
	9,4	0,05		4,2	0,67	
	9,4	0,17		4,2	0,5	
	9,4	0,02		77	0,33	
	9,4	0,02	$H\parallel z$	4,2	$(7,6 \div 7,1) \cdot 10^{-2}$ для всех пяти разрешенных переходов	
			$H \perp z$			
			$1/2 \leftrightarrow -1/2$	4,2	0,1	
			$-3/2 \leftrightarrow -5/2$	4,2	0,1	
Al_2O_3	9	0,005	$H\parallel z$	4,2	$0,15 \pm 0,05$	[1]
Al_2O_3	34,6	0,03	$H \perp z$	1,4		[9]
			$4 \leftrightarrow 5$			
	34,6		13,5		0,25	
	34,6		$3 \leftrightarrow 4$			
	34,6		11,9		0,24	
			$2 \leftrightarrow 3$			
	34,6		10,5		0,24	
			$1 \leftrightarrow 2$			
	34,6		8,8		0,25	
			$3 \leftrightarrow 6$			
	34,6		4,8		0,09	
			$2 \leftrightarrow 3$			
	34,6		4,75		0,07	
			$2 \leftrightarrow 5$			
	34,6		2,8		0,08	
			$2 \leftrightarrow 6$			
	34,6		2,35		0,07	

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H , кэ	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3сек^{-1}	Литература	Примечание
Al_2O_3	34,6	0,03	$H \perp z$	4,2			
	34,6		$4 \leftrightarrow 5$			0,56	
			13,5				
	34,6		$3 \leftrightarrow 4$			0,62	
			11,9				
Al_2O_3	34,6	0,03	$H \perp z$	10,1			
	34,6		$4 \leftrightarrow 5$			1,3	
			13,5				
	34,6		$3 \leftrightarrow 4$			1,25	
			11,9				
Al_2O_3	34,6	0,03	$H \perp z$	20,2			
	34,6		$4 \leftrightarrow 5$			2,22	
			13,5				
	34,6		$3 \leftrightarrow 4$			1,81	
			11,9				
TiO_2	9,4	$\infty 0,1$	$H \parallel [110]$	4,2	$\approx 0,5$	[13]	Отмечен эффект кросс-релаксации
			1000—3500 кгс	1,7—4,2	∞T^n		
				1,6—4,2	∞T		
					$n > 1$		
TiO_2	~9			1,4	0,25	[4]	
	~24			1,4	1		
ZnWO_4	9,4	0,1	$3/2 \leftrightarrow -3/2$	4,2	13,3	[14]	(1,6 + 2,2) · 10 ⁻³ сек
	9,4			1,6	5,56		
	9,4	0,3		1,6	11,8		

Si	9,4			20,0		[10]	
Андалузит естественный	36		$H \perp z$	1,4-8		[23]	
	72						
TmAlG	9	0,1	$5/2 \leftrightarrow 3/2$	1,9-8	$0,5T + 10^7 \exp(-55/T)$	[21]	Приведены данные для одного из возможных положений парамагнитного иона в кристаллической ячейке
TmGaG	9	0,1	$5/2 \leftrightarrow 3/2$	3-10	$0,78T + 3,47 \cdot 10^5 \exp(-82/T)$		
TmGaG	9	0,1	$3/2 \leftrightarrow 1/2$	3-11	$5,74 \cdot 10^{-2} T + 2,2 \cdot 10^5 \exp(-84/T)$		
YGaG	9	~ 1	$5/2 \leftrightarrow 3/2$	1,9-15	$1,4 \cdot 10^7$		
LuAlG	9	$< 0,1$	$5/2 \leftrightarrow 3/2$	1,9-4,2	$0,108T$		
RbAl(SO ₄) \cdot 2H ₂ O	9,4	≤ 1		1,6-4,2	$\infty T^{1,5}$	[22]	
		> 1			∞T^3		
Железо-иттриевый гранат	9,34			2,4-30	∞T	[2]	Частотная модуляция клистрона с частотой $\geq 1/T_1$
	9,34			2,5	$6,67 \cdot 10^2$		

ТАБЛИЦА 23

Co²⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C, %	Переход и данные о магнитном поле H, э	Температура T, °К	$T_1^{-1} \cdot 10^3 \text{сек}^{-1}$	Литература	Примечание
CoSO ₄ ·7H ₂ O	9,34		127	4,2	0,06	[1]	T ₁ определялось по измерению восприимчивости мостовым методом
	9,34		380		$8,2 \cdot 10^{-2}$		
	9,34		620		$1,12 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		840		$1,57 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		1020		$2,85 \cdot 10^{-1}$		
CoK ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	9,34		182	4,2	1,36	[1]	
				3,1	0,93		
				2,47	0,78		
Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	9,34			4,2		[1]	
	9,34		98		0,06		
	9,34		174		$7,85 \cdot 10^{-2}$		
	9,34		288		$1,12 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		350		$1,57 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		418		$3 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		516		$4,83 \cdot 10^{-1}$		
	9,34		590		0,63		
	9,34		700		0,75		
9,34		820	0,88				

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H , э	Температура T , °К	$T_1^{-1} \cdot 10^3 \text{сек}^{-1}$	Литература	Примечание
Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	9,34		1010		0,94		
	9,34		516	2,47	0,31		
	9,34		700		0,5		
	9,34		1010		0,63		
	9,34		516	1,51	0,25		
	9,34		700		0,31		
	9,34		1010		0,31		
(CoZn) · (NH ₄) ₂ · (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O		100		1,4—4,2	$T_1^{-1} \propto T^n$	[2]	Порошки
		20		1,4—4,2	$n=1$ для слабых полей, $n=2,4$ для сильных полей		
		7,7		2,6—4,2	$n=1,9$ для сильных полей $n=1,9$ для слабых и сильных полей		
		4,8		2,6—4,2	$n=1,2$ для сильных полей		
(CoZn)SiF ₆ · 6H ₂ O	9,34	100	$H \parallel z$	1,6—4,2	$n=2,2$	[2]	
	9,34	100	$H \perp z$	1,6—4,2	$n=2,4$		
	9,34	10	$H \parallel z$	1,4—4,2	$n=7,1$		
	9,34	10	$H \perp z$	1,4—4,2	$n=7,4$		
(CoZn)K ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O		7,7		1,4—4,2	$n=1,9$	[2]	
Al ₂ O ₃	9,2	10^{-2}		4,2	$0,83 \cdot 10^{-3}$	[3]	
	9,2			1,8	$0,33 \cdot 10^{-3}$		Оценено время перекрестной релаксации $T_{12}=0,27 \text{сек}$. Оно не зависит от T
Al ₂ O ₃	9,0			2—9	∞T для I и II	[4]	Имеются две системы неэквивалентных ионов (I и II) выше 20° К по уширению линии
	9,0			9—30	$6,2 \cdot 10^7 \text{exp}(110 \pm 15/kT)$		
	9,0			14—26	$10^9 \text{exp}(185 \pm 20/kT)$		
$x\text{La}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	13,6	0,5	$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	1,18—3,3	$aT + bT^9$	[5]	Ниже 2,2° К — прямые процессы
	13,6	0,05					
	13,6	0,01					
	13,6	0,005	$H \parallel z$	1,18	$1,1 \cdot 10^{-2}$ для $m = -7/2$ $2,3 \cdot 10^{-2}$ для $m = 7/2$ $4,8 \cdot 10^{-2}$ для $m = -7/2$ 0,1 для $m = 7/2$		
MgO	13,6	0,5		15—70	$2,16 \cdot 10^{-11} T^9 + (4,1 \pm 0,5) \cdot 10^8 \times \text{Хexp}(-446 \pm 15/T)$		

ТАБЛИЦА 24

Ni²⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
(NiZn)SiF ₆ ·6H ₂ O	3,8—4,4	0,5	0	1,8—4,2	$\infty T^{3,5}$	[1]	
NiSiF ₆ ·6H ₂ O	3,8—4,4	20—0,2		4,2	∞C		
	3,8—4,4			290	$\approx 0,2 \cdot 10^3$	[2]	
	3,8—4,4			90	8,33		
NiF ₂	3,8—4,4			77	2,38		
	3,8—4,4			77	6,67		
NiCl ₂	3,8—4,4			90	2,5		
	3,8—4,4			77	$\approx 6,67$		
	3,8—4,4			90	$\approx 3,57$		
	9,4	1,0	-1 ↔ 0	1,5—4,2	$\infty T^{1,7}$	[3]	
	9,4	0,05	H C ₃	4,2	0,14		
	9,4	0,1		4,2	0,16		
	9,4	0,2		4,2	0,19		
	9,4	0,5		4,2	0,38		
	9,4	1,0		4,2	0,52		

ТАБЛИЦА 25

Cu²⁺

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
CuK ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O	3—1135			1,6—20		[1]	
1) (αα/Br) dipyromethene 2) phthalocyanine	3—1135			1,2—4	$\infty T^{5,5}$		
	9,375			1,4—4,2	1 образец: $82T^2 + 3,3 \cdot 10^{-3}T^9$	[2]	Метод параллельных полей
	9,375				2 образец: $36T^2 + 1,65 \cdot 10^{-3}T^9$		
	9,375				1 образец: $68T + 11,8 \cdot 10^{-4}T^9$		
	9,375				2 образец: $63T^{1,385} + 8,9 \cdot 10^{-4}T^9$		
	9,375				3 образец: $102,5T^{1,18} + 7,3 \cdot 10^{-4}T^9$		

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
$K_2SO_4(Cu, Zn) SO_4 \cdot 6H_2O$	9,455	0,01	$H \parallel [110]$	1,2—14	$2,1 \cdot 10^{-2} T + 1,9 \cdot 10^{-6} T^9$	[3]	Изучена зависимость T_1 от характеристических размеров образца. С уменьшением размера T_1 уменьшается, начиная с некоторых размеров. При концентрациях 12—100% отмечено фоновое горло
$(Cu, Zn)SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	9,0	0,02—100	$-1/2 \leftrightarrow 1/2$	1,34 2,1 4,21		[4]	

ТАБЛИЦА 26

 Mo^{5+}

Вещество	Частота ν , Гц	Концентрация C , %	Переход и данные о магнитном поле H	Температура T , °К	T_1^{-1} , 10^3 сек^{-1}	Литература	Примечание
TiO_2	25	0,05		4,2	$0,1 \cdot 10^{-3}$	[1]	
	25			1,3	$1,67 \cdot 10^{-6}$		
TiO_2	9,0			1,1—240	∞T^n	[2]	По уширению линии
	9,0			1,1—2	$n=1$		
	9,0			2—4,2	$n=9$		
	9,0			20—220	$n=9$		
	9,0			220—240	$n=1,3$		

ПРИЛОЖЕНИЕ V

ТАБЛИЦЫ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
СПИНОВЫХ ОПЕРАТОРОВ

Ниже приведены матричные элементы операторов

$$O_n^m = \frac{1}{2} (O_n^{+m} + O_n^{-m}) \quad \text{и} \quad \Omega_n^m = \frac{1}{2i} (O_n^{+m} - O_n^{-m}),$$

диагональные по J . Перед таблицами дан список тензорных операторов $O_n^{\pm m}$

$$O_0^0 = 1 \quad O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$O_1^0 = J_z \quad O_2^{\pm 1} = \frac{1}{2} (J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z)$$

$$O_1^{\pm 1} = J_{\pm} \quad O_2^{\pm 2} = J_{\pm}^2$$

$$O_3^0 = 5J_z^3 - \{3J(J+1) - 1\} J_z$$

$$O_3^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 5J_z^2 - J(J+1) - \frac{1}{2} \right\} J_{\pm} + J_{\pm} \{ \dots \} \right]$$

$$O_3^{\pm 2} = \frac{1}{2} (J_z J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 J_z)$$

$$O_3^{\pm 3} = J_{\pm}^3$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - \{30J(J+1) - 25\} J_z^2 + 3J^2(J+1)^2 - 6J(J+1)$$

$$O_4^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 7J_z^3 - \{3J(J+1) + 1\} J_z \right\} \cdot J_{\pm} + J_{\pm} \{ \dots \} \right]$$

$$O_4^{\pm 2} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 7J_z^2 - J(J+1) - 5 \right\} J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 \{ \dots \} \right]$$

$$O_4^{\pm 3} = \frac{1}{2} (J_z J_{\pm}^3 + J_{\pm}^3 J_z)$$

$$O_4^{\pm 4} = J_{\pm}^4$$

$$O_5^0 = 63J_z^5 - \{70J(J+1) - 105\} J_z^3 + \{15J^2(J+1)^2 - 50J(J+1) + 12\} J_z$$

$$O_5^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 21J_z^4 - 14J(J+1) J_z^2 + J^2(J+1)^2 - J(J+1) + \frac{3}{2} \right\} J_{\pm} + J_{\pm} \{ \dots \} \right]$$

$$O_5^{\pm 2} = \frac{1}{2} \left(\left[3J_z^2 - \{J(J+1) + 6\} J_z \right] J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 \{ \dots \} \right)$$

$$O_5^{\pm 3} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 9J_z^2 - J(J+1) - \frac{33}{2} \right\} J_{\pm}^3 + J_{\pm}^3 \{ \dots \} \right]$$

$$O_5^{\pm 4} = \frac{1}{2} (J_z J_{\pm}^4 + J_{\pm}^4 J_z)$$

$$O_5^{\pm 5} = J_{\pm}^5$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - \{315J(J+1) - 735\} J_z^4 + \{105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294\} J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 +$$

$$+ 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_6^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left(\left[33J_z^5 - \{30J(J+1) - 15\} J_z^3 + \{5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1) + 12\} J_z \right] J_{\pm} + J_{\pm} \{ \dots \} \right)$$

$$O_6^{\pm 2} = \frac{1}{2} \left(\left[33J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\} J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \right] J_{\pm}^2 + J_{\pm}^2 \{ \dots \} \right)$$

$$O_6^{\pm 3} = \frac{1}{2} \left(\left[11J_z^3 - \{3J(J+1) + 59\} J_z \right] J_{\pm}^3 + J_{\pm}^3 \{ \dots \} \right)$$

$$O_6^{\pm 4} = \frac{1}{2} \left[\left\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \right\} J_{\pm}^4 + J_{\pm}^4 \{ \dots \} \right]$$

$$O_6^{\pm 5} = \frac{1}{2} \left(J_z J_{\pm}^5 + J_{\pm}^5 J_z \right)$$

$$O_6^6 = J_{\pm}^6$$

При составлении таблиц были использованы матричные элементы, вычисленные ранее в следующих работах:

$$O_2^0, O_4^0, O_6^0 - \text{Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. A65, 209, 1952;}$$

$$O_2^1, O_4^1, O_6^1, O_6^5 - \text{Buckmaster H. A., Canad. J. Phys, 40, 1670, 1962;}$$

$$O_2^2, O_4^2, O_6^2 - \text{Jones D. A., Baker J. M., Pope D. F. D., Proc. Phys. Soc. 74, 249, 1959;}$$

$$O_4^3, O_6^3 - \text{Judd B. R., Proc. Roy. Soc. A227, 552, 1955;}$$

$$O_4^4, O_6^4 - \text{Baker J. M., Bleaney B., Hayes W., Proc. Roy. Soc. A247, 141, 1958;}$$

$$O_6^6 - \text{Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. A219, 387, 1953.}$$

При использовании таблиц следует учитывать, что

$$\langle M | O_n^m | M-m \rangle = (-1)^{m+n} \langle -M | O_n^m | -M+m \rangle = \langle M-m | O_n^m | M \rangle,$$

$$\langle M | \Omega_n^m | M-m \rangle = (-1)^{m+n+1} \langle -M | \Omega_n^m | -M+m \rangle = -\langle M-m | \Omega_n^m | M \rangle,$$

$$\langle M | \Omega_n^m | M-m \rangle = -i \langle M | O_n^m | M-m \rangle.$$

Во всех таблицах числа в столбце F являются множителями матричных элементов соответствующих строк.

$$O_2^0$$

J	F	$\langle 0 0 \rangle$	$\langle 1 1 \rangle$	$\langle 2 2 \rangle$	$\langle 3 3 \rangle$	$\langle 4 4 \rangle$	$\langle 5 5 \rangle$	$\langle 6 6 \rangle$	$\langle 7 7 \rangle$	$\langle 8 8 \rangle$
1	1	-2	-1							
2	3	-2	-1	2						
3	3	-4	-3	0	5					
4	1	-20	-17	-8	7	28				
5	3	-10	-9	-6	-1	6	15			
6	3	-14	-13	-10	-5	2	11	22		
7	1	-56	-53	-44	-29	-8	19	52	91	
8	3	-24	-23	-20	-15	-8	1	12	25	40

J	F	$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{13}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{15}{2} \rangle$
3/2	3	-1	-1						
5/2	2	-4	-1	5					
7/2	3	-5	-3	1	7				
9/2	6	-4	-3	-1	2	6			
11/2	1	-35	-29	-17	1	25	55		
13/2	6	-8	-7	-5	-2	2	7	13	
15/2	3	-21	-19	-15	-9	-1	9	21	35

O_2^1

J	F	$\langle 1 0 \rangle$	$\langle 2 1 \rangle$	$\langle 3 2 \rangle$	$\langle 4 3 \rangle$	$\langle 5 4 \rangle$	$\langle 6 5 \rangle$	$\langle 7 6 \rangle$	$\langle 8 7 \rangle$
1	1/4	$\sqrt{2}$							
2	1/4	$\sqrt{6}$	6						
3	1/4	$2\sqrt{3}$	$3\sqrt{10}$	$5\sqrt{6}$					
4	1/4	$2\sqrt{5}$	$9\sqrt{2}$	$5\sqrt{14}$	$14\sqrt{2}$				
5	1/4	$\sqrt{30}$	$6\sqrt{7}$	$10\sqrt{6}$	$21\sqrt{2}$	$9\sqrt{10}$			
6	1/4	$\sqrt{42}$	$6\sqrt{10}$	30	$7\sqrt{30}$	$9\sqrt{22}$	$22\sqrt{3}$		
7	1/4	$2\sqrt{14}$	$9\sqrt{6}$	$25\sqrt{2}$	$14\sqrt{11}$	54	$11\sqrt{26}$	$13\sqrt{14}$	
8	1/4	$6\sqrt{2}$	$3\sqrt{70}$	$5\sqrt{66}$	$14\sqrt{15}$	$18\sqrt{13}$	$11\sqrt{42}$	$13\sqrt{30}$	60

J	F	$\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{13}{2} \rangle$
3/2	1/2	0	$\sqrt{3}$						
5/2	1	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{5}$					
7/2	1/2	0	$\sqrt{15}$	$4\sqrt{3}$	$3\sqrt{7}$				
9/2	1	0	$\sqrt{6}$	$\sqrt{21}$	6	6			
11/2	1/2	0	$\sqrt{35}$	$8\sqrt{2}$	$9\sqrt{3}$	$8\sqrt{5}$	$5\sqrt{11}$		
13/2	1	0	$2\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$	$3\sqrt{10}$	$2\sqrt{33}$	$5\sqrt{6}$	$3\sqrt{13}$	
15/2	1/2	0	$3\sqrt{7}$	$4\sqrt{15}$	$3\sqrt{55}$	$16\sqrt{3}$	$5\sqrt{39}$	$12\sqrt{7}$	$7\sqrt{15}$

O_2^2

J	F	$\langle 1 -1 \rangle$	$\langle 2 0 \rangle$	$\langle 3 1 \rangle$	$\langle 4 2 \rangle$	$\langle 5 3 \rangle$	$\langle 6 4 \rangle$	$\langle 7 5 \rangle$	$\langle 8 6 \rangle$
1	1	1							
2	1	3	$\sqrt{6}$						
3	1	6	$\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$					
4	1	10	$3\sqrt{10}$	$3\sqrt{7}$	$2\sqrt{7}$				
5	1	15	$\sqrt{210}$	$2\sqrt{42}$	$6\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$			
6	1	21	$2\sqrt{105}$	$6\sqrt{10}$	$3\sqrt{30}$	$\sqrt{165}$	$\sqrt{66}$		
7	1	28	$6\sqrt{21}$	$15\sqrt{3}$	$5\sqrt{22}$	$6\sqrt{11}$	$3\sqrt{26}$	$\sqrt{91}$	
8	1	36	$6\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$3\sqrt{110}$	$2\sqrt{195}$	$\sqrt{546}$	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{30}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$
3/2	1	$\sqrt{3}$						
5/2	1	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$					
7/2	1	$2\sqrt{15}$	$3\sqrt{5}$	$\sqrt{21}$				
9/2	1	$5\sqrt{6}$	$3\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	6			
11/2	1	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{70}$	$6\sqrt{6}$	$3\sqrt{15}$	$\sqrt{55}$		
13/2	1	$14\sqrt{3}$	$6\sqrt{15}$	$15\sqrt{2}$	$\sqrt{330}$	$3\sqrt{22}$	$\sqrt{78}$	
15/2	1	$12\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{33}$	$2\sqrt{165}$	$6\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$\sqrt{105}$

 O_3^0

J	F	$\langle 0 \parallel 0 \rangle$	$\langle 1 \parallel 1 \rangle$	$\langle 2 \parallel 2 \rangle$	$\langle 3 \parallel 3 \rangle$	$\langle 4 \parallel 4 \rangle$	$\langle 5 \parallel 5 \rangle$	$\langle 6 \parallel 6 \rangle$	$\langle 7 \parallel 7 \rangle$	$\langle 8 \parallel 8 \rangle$
2	6	0	-2	1						
3	30	0	-1	1	1					
4	6	0	-9	-13	-7	14				
5	6	0	-14	-23	-22	-6	30			
6	30	0	-4	-7	-8	-2	0	-11		
7	6	0	-27	-49	-61	-46	-35	13	91	
8	30	0	-7	-13	-17	-18	-15	-7	7	28

J	F	$\langle \frac{1}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{13}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{15}{2} \rangle$
3/2	1/2	-9	3						
5/2	3	4	-7	9					
7/2	15/2	-3	-7	-15	7				
9/2	3	-12	-31	-35	-14	42			
11/2	15/2	-7	-133	-25	-21	-3	33		
13/2	3	-24	-67	-95	-98	-66	11	143	
15/2	3/2	-63	-179	-265	-301	-267	-143	91	455

 O_3^1

J	F	$\langle 1 \parallel 0 \rangle$	$\langle 2 \parallel 1 \rangle$	$\langle 3 \parallel 2 \rangle$	$\langle 4 \parallel 3 \rangle$	$\langle 5 \parallel 4 \rangle$	$\langle 6 \parallel 5 \rangle$	$\langle 7 \parallel 6 \rangle$	$\langle 8 \parallel 7 \rangle$
2	2	$\sqrt{6}$	3						
3	10	$-\sqrt{3}$	0	$\sqrt{6}$					
4	6	$-3\sqrt{5}$	$-2\sqrt{2}$	$\sqrt{14}$	$7\sqrt{2}$				
5	2	$-7\sqrt{30}$	$-9\sqrt{7}$	$\sqrt{6}$	$24\sqrt{2}$	$18\sqrt{10}$			
6	10	$-2\sqrt{42}$	$-3\sqrt{10}$	-3	$\sqrt{30}$	$3\sqrt{22}$	$11\sqrt{3}$		
7	6	$-9\sqrt{14}$	$-11\sqrt{6}$	$-10\sqrt{2}$	$\sqrt{11}$	23	$8\sqrt{26}$	$13\sqrt{14}$	
8	10	$-21\sqrt{2}$	$-3\sqrt{70}$	$-2\sqrt{66}$	$\sqrt{15}$	$3\sqrt{13}$	$4\sqrt{42}$	$7\sqrt{30}$	42

J	F	$\langle \frac{1}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{13}{2} \rangle$
3/2	1	-3	$-\sqrt{3}$						
5/2	3	-4	$\sqrt{2}$	$-2\sqrt{5}$					
7/2	5	-6	$-\sqrt{15}$	$\sqrt{3}$	$3\sqrt{7}$				
9/2	1	-60	$-19\sqrt{6}$	$-2\sqrt{21}$	42	84			
11/2	15	-7	$-\sqrt{35}$	$-2\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$	$3\sqrt{11}$		
13/2	1	-168	$-86\sqrt{3}$	$-42\sqrt{5}$	$-3\sqrt{10}$	$64\sqrt{33}$	$77\sqrt{6}$	$66\sqrt{13}$	
15/2	1	-252	$-87\sqrt{7}$	$-43\sqrt{15}$	$-9\sqrt{55}$	$34\sqrt{3}$	$31\sqrt{39}$	$117\sqrt{7}$	$91\sqrt{15}$

 O_3^2

J	F	$\langle 1 \parallel -1 \rangle$	$\langle 2 \parallel 0 \rangle$	$\langle 3 \parallel 1 \rangle$	$\langle 4 \parallel 2 \rangle$	$\langle 5 \parallel 3 \rangle$	$\langle 6 \parallel 4 \rangle$	$\langle 7 \parallel 5 \rangle$	$\langle 8 \parallel 6 \rangle$
2	1	0	$\sqrt{6}$						
3	1	0	$\sqrt{30}$	$2\sqrt{15}$					
4	3	0	$\sqrt{10}$	$2\sqrt{7}$	$2\sqrt{7}$				
5	1	0	$\sqrt{210}$	$4\sqrt{42}$	$18\sqrt{3}$	$12\sqrt{5}$			
6	1	0	$2\sqrt{105}$	$12\sqrt{10}$	$9\sqrt{30}$	$4\sqrt{165}$	$5\sqrt{66}$		
7	3	0	$2\sqrt{21}$	$10\sqrt{3}$	$5\sqrt{22}$	$4\sqrt{11}$	$5\sqrt{26}$	$2\sqrt{91}$	
8	1	0	$6\sqrt{35}$	$2\sqrt{1155}$	$18\sqrt{110}$	$8\sqrt{195}$	$5\sqrt{546}$	$18\sqrt{35}$	$14\sqrt{30}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$
3/2	1/2	$\sqrt{3}$						
5/2	3/2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$					
7/2	1/2	$2\sqrt{15}$	$9\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$				
9/2	1/2	$5\sqrt{6}$	$9\sqrt{14}$	$10\sqrt{21}$	42			
11/2	1/2	$3\sqrt{35}$	$6\sqrt{70}$	$30\sqrt{6}$	$21\sqrt{15}$	$9\sqrt{55}$		
13/2	1/2	$14\sqrt{3}$	$18\sqrt{15}$	$75\sqrt{2}$	$7\sqrt{330}$	$27\sqrt{22}$	$11\sqrt{78}$	
15/2	1/2	$12\sqrt{7}$	$9\sqrt{105}$	$25\sqrt{33}$	$14\sqrt{165}$	$54\sqrt{13}$	$11\sqrt{273}$	$13\sqrt{105}$

O_3^3

J	F	$\langle 2 -1 \rangle$	$\langle 3 0 \rangle$	$\langle 4 1 \rangle$	$\langle 5 2 \rangle$	$\langle 6 3 \rangle$	$\langle 7 4 \rangle$	$\langle 8 5 \rangle$
2	6	1						
3	6	$\sqrt{10}$	$\sqrt{5}$					
4	6	$5\sqrt{2}$	$\sqrt{35}$	$\sqrt{14}$				
5	6	$5\sqrt{7}$	$2\sqrt{35}$	$2\sqrt{21}$	$\sqrt{30}$			
6	6	$7\sqrt{10}$	$2\sqrt{105}$	$10\sqrt{3}$	$\sqrt{165}$	$\sqrt{55}$		
7	6	$14\sqrt{6}$	$5\sqrt{42}$	$5\sqrt{33}$	$5\sqrt{22}$	$\sqrt{286}$	$\sqrt{91}$	
8	6	$6\sqrt{70}$	$\sqrt{2310}$	$5\sqrt{77}$	$\sqrt{1430}$	$\sqrt{910}$	$\sqrt{455}$	$2\sqrt{35}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{9}{2} \rangle$
3/2	3	1						
5/2	3	4	$\sqrt{10}$					
7/2	3	10	$4\sqrt{5}$	$\sqrt{35}$				
9/2	3	20	$5\sqrt{14}$	$4\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$			
11/2	3	35	$4\sqrt{70}$	$2\sqrt{210}$	$4\sqrt{30}$	$\sqrt{165}$		
13/2	3	56	$14\sqrt{15}$	$20\sqrt{6}$	$5\sqrt{66}$	$4\sqrt{55}$	$\sqrt{286}$	
15/2	3	84	$8\sqrt{105}$	$5\sqrt{231}$	$20\sqrt{11}$	$2\sqrt{715}$	$4\sqrt{91}$	$\sqrt{455}$

 O_4^0

J	F	$\langle 0 0 \rangle$	$\langle 1 1 \rangle$	$\langle 2 2 \rangle$	$\langle 3 3 \rangle$	$\langle 4 4 \rangle$	$\langle 5 5 \rangle$	$\langle 6 6 \rangle$	$\langle 7 7 \rangle$	$\langle 8 8 \rangle$
1	0	0	0							
2	12	6	-4	1						
3	60	6	1	-7	3					
4	60	18	9	-11	-21	14				
5	420	6	4	-1	-6	-6	6			
6	60	84	64	11	-54	-96	-66	99		
7	12	756	621	251	-219	-704	-869	-429	1001	
8	420	36	31	17	-3	-24	-39	-39	-13	52

J	F	$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{13}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{15}{2} \rangle$
1/2	0	0							
3/2	0	0							
5/2	60	2	-3	1					
7/2	60	9	-3	-13	7				
9/2	84	18	3	-17	-22	18			
11/2	120	28	12	-13	-33	-27	33		
13/2	60	108	63	-13	-52	-132	-77	143	
15/2	60	189	129	23	-101	-201	-221	-91	273

O_4^1

J	F	$\langle 1 0 \rangle$	$\langle 2 1 \rangle$	$\langle 3 2 \rangle$	$\langle 4 3 \rangle$	$\langle 5 4 \rangle$	$\langle 6 5 \rangle$	$\langle 7 6 \rangle$	$\langle 8 7 \rangle$
2	3	$-\sqrt{6}$	1						
3	3	$-5\sqrt{3}$	$-4\sqrt{10}$	$5\sqrt{6}$					
4	3	$-9\sqrt{5}$	$-30\sqrt{2}$	$-5\sqrt{14}$	$35\sqrt{2}$				
5	21	$-\sqrt{30}$	$-5\sqrt{7}$	$-5\sqrt{6}$	0	$6\sqrt{10}$			
6	3	$-10\sqrt{42}$	$-53\sqrt{10}$	-195	$-21\sqrt{30}$	$15\sqrt{22}$	$165\sqrt{3}$		
7	3	$-27\sqrt{14}$	$-111\sqrt{6}$	$-250\sqrt{2}$	$-91\sqrt{11}$	-99	$44\sqrt{26}$	$143\sqrt{14}$	
8	21	$-15\sqrt{2}$	$-7\sqrt{70}$	$-10\sqrt{66}$	$-21\sqrt{15}$	$-15\sqrt{13}$	0	$13\sqrt{30}$	130

J	F	$\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{13}{2} \rangle$
3/2	1/2	0	0						
5/2	3	0	$-5\sqrt{2}$	$2\sqrt{5}$					
7/2	6	0	$-3\sqrt{15}$	$-5\sqrt{3}$	$5\sqrt{7}$				
9/2	21	0	$-3\sqrt{6}$	$-2\sqrt{21}$	-2	12			
11/2	12	0	$-4\sqrt{35}$	$-25\sqrt{2}$	$-15\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$	$15\sqrt{11}$		
13/2	3	0	$-90\sqrt{3}$	$-114\sqrt{5}$	$-79\sqrt{10}$	$-20\sqrt{33}$	$55\sqrt{6}$	$110\sqrt{13}$	
15/2	6	0	$-45\sqrt{7}$	$-53\sqrt{15}$	$-31\sqrt{55}$	$-100\sqrt{3}$	$-5\sqrt{39}$	$65\sqrt{7}$	$91\sqrt{15}$

 O_4^2

J	F	$\langle 1 -1 \rangle$	$\langle 2 0 \rangle$	$\langle 3 1 \rangle$	$\langle 4 2 \rangle$	$\langle 5 3 \rangle$	$\langle 6 4 \rangle$	$\langle 7 5 \rangle$	$\langle 8 6 \rangle$
1	1	0							
2	3	-4	$\sqrt{6}$						
3	3	-20	$-\sqrt{30}$	$6\sqrt{15}$					
4	3	-60	$-11\sqrt{10}$	$10\sqrt{7}$	$30\sqrt{7}$				
5	21	-20	$-\sqrt{210}$	0	$10\sqrt{3}$	$12\sqrt{5}$			
6	3	-280	$-22\sqrt{105}$	$-24\sqrt{10}$	$23\sqrt{30}$	$24\sqrt{165}$	$45\sqrt{66}$		
7	3	-504	$-94\sqrt{21}$	$-130\sqrt{3}$	$15\sqrt{22}$	$116\sqrt{11}$	$121\sqrt{26}$	$66\sqrt{91}$	
8	7	-360	$-54\sqrt{35}$	$-6\sqrt{1155}$	$-3\sqrt{110}$	$12\sqrt{195}$	$15\sqrt{546}$	$78\sqrt{35}$	$78\sqrt{30}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$
5/2	3	$-5\sqrt{2}$	$3\sqrt{10}$					
7/2	6	$-4\sqrt{15}$	$\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$				
9/2	21	$-5\sqrt{6}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	18			
11/2	12	$-8\sqrt{35}$	$-3\sqrt{70}$	$5\sqrt{6}$	$13\sqrt{15}$	$9\sqrt{55}$		
13/2	3	$-210\sqrt{3}$	$-62\sqrt{15}$	$-15\sqrt{2}$	$13\sqrt{330}$	$95\sqrt{22}$	$55\sqrt{78}$	
15/2	6	$-120\sqrt{7}$	$-23\sqrt{105}$	$-15\sqrt{33}$	$8\sqrt{165}$	$80\sqrt{13}$	$25\sqrt{273}$	$39\sqrt{105}$

 O_4^3

J	F	$\langle 2 \parallel -1 \rangle$	$\langle 3 \parallel 0 \rangle$	$\langle 4 \parallel 1 \rangle$	$\langle 5 \parallel 2 \rangle$	$\langle 6 \parallel 3 \rangle$	$\langle 7 \parallel 4 \rangle$	$\langle 8 \parallel 5 \rangle$
2	3	1						
3	3	$\sqrt{10}$	$3\sqrt{5}$					
4	3	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{35}$	$5\sqrt{14}$				
5	3	$5\sqrt{7}$	$6\sqrt{35}$	$10\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$			
6	3	$7\sqrt{10}$	$6\sqrt{105}$	$50\sqrt{3}$	$7\sqrt{165}$	$9\sqrt{55}$		
7	3	$14\sqrt{6}$	$15\sqrt{42}$	$25\sqrt{33}$	$35\sqrt{22}$	$9\sqrt{286}$	$11\sqrt{91}$	
8	3	$6\sqrt{70}$	$3\sqrt{2310}$	$25\sqrt{77}$	$7\sqrt{1430}$	$9\sqrt{910}$	$11\sqrt{455}$	$26\sqrt{35}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$
5/2	3	$\sqrt{10}$					
7/2	3	$4\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$				
9/2	3	$5\sqrt{14}$	$8\sqrt{14}$	$6\sqrt{21}$			
11/2	12	$\sqrt{70}$	$\sqrt{210}$	$3\sqrt{30}$	$\sqrt{165}$		
13/2	3	$14\sqrt{15}$	$40\sqrt{6}$	$15\sqrt{66}$	$16\sqrt{55}$	$5\sqrt{286}$	
15/2	6	$4\sqrt{105}$	$5\sqrt{231}$	$30\sqrt{11}$	$4\sqrt{715}$	$10\sqrt{91}$	$3\sqrt{455}$

O_4^4

J	F	$\langle 2 -2 \rangle$	$\langle 3 -1 \rangle$	$\langle 4 0 \rangle$	$\langle 5 1 \rangle$	$\langle 6 2 \rangle$	$\langle 7 3 \rangle$	$\langle 8 4 \rangle$
2	12	1						
3	12	5	$\sqrt{15}$					
4	12	15	$5\sqrt{7}$	$\sqrt{70}$				
5	12	35	$5\sqrt{12}$	$3\sqrt{70}$	$\sqrt{210}$			
6	12	70	$21\sqrt{10}$	$15\sqrt{14}$	$5\sqrt{66}$	$3\sqrt{55}$		
7	12	126	$70\sqrt{3}$	$5\sqrt{162}$	$15\sqrt{33}$	$5\sqrt{143}$	$\sqrt{1001}$	
8	12	210	$6\sqrt{1155}$	$15\sqrt{154}$	$5\sqrt{1001}$	$\sqrt{15015}$	$5\sqrt{273}$	$2\sqrt{455}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{7}{2} \rangle$
3/2	12						
5/2	12	$\sqrt{5}$					
7/2	12	$5\sqrt{3}$	$\sqrt{35}$				
9/2	$12\sqrt{7}$	$5\sqrt{3}$	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{2}$			
11/2	$12\sqrt{2}$	35	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{21}$	$\sqrt{5\cdot 33}$		
13/2	12	$42\sqrt{5}$	$35\sqrt{6}$	$15\sqrt{22}$	$15\sqrt{11}$	$\sqrt{5\cdot 143}$	
15/2	12	$42\sqrt{15}$	$10\sqrt{3\cdot 77}$	$15\sqrt{77}$	$5\sqrt{429}$	$\sqrt{5005}$	$\sqrt{35\cdot 39}$

O_5^0

J	F	$\langle 0 0 \rangle$	$\langle 1 1 \rangle$	$\langle 2 2 \rangle$	$\langle 3 3 \rangle$	$\langle 4 4 \rangle$	$\langle 5 5 \rangle$	$\langle 6 6 \rangle$	$\langle 7 7 \rangle$	$\langle 8 8 \rangle$
3	180	0	5	-4	1					
4	420	0	9	4	-11	4				
5	2520	0	4	4	-1	-6	3			
6	1080	0	-20	26	11	-18	-33	22		
7	60	0	675	1000	751	-44	-979	-1144	1001	
8	1260	0	55	88	83	36	-39	-104	-91	104

J	F	$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \frac{13}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \frac{15}{2} \rangle$
5/2	30	10	-5	1					
7/2	90	15	17	-23	7				
9/2	630	6	11	1	-14	6			
11/2	420	20	44	29	-21	-57	33		
13/2	270	60	145	139	28	-132	-187	143	
15/2	630	45	105	131	77	-33	-143	-143	143

O_5^1

J	F	$\langle 1\parallel 0 \rangle$	$\langle 2\parallel 1 \rangle$	$\langle 3\parallel 2 \rangle$	$\langle 4\parallel 3 \rangle$	$\langle 5\parallel 4 \rangle$	$\langle 6\parallel 5 \rangle$	$\langle 7\parallel 6 \rangle$	$\langle 8\parallel 7 \rangle$
3	6	$10\sqrt{3}$	$-9\sqrt{10}$	$5\sqrt{6}$					
4	42	$6\sqrt{5}$	$-5\sqrt{2}$	$-5\sqrt{14}$	$10\sqrt{2}$				
5	84	$4\sqrt{30}$	0	$-10\sqrt{6}$	$-15\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$			
6	36	$20\sqrt{42}$	$12\sqrt{10}$	90	$-29\sqrt{30}$	$-15\sqrt{22}$	$110\sqrt{3}$		
7	30	$90\sqrt{14}$	$65\sqrt{6}$	$-83\sqrt{6}$	$-106\sqrt{11}$	-374	$-11\sqrt{26}$	$143\sqrt{14}$	
8	42	$330\sqrt{2}$	$33\sqrt{70}$	$-5\sqrt{66}$	$-94\sqrt{15}$	$-150\sqrt{13}$	$-65\sqrt{42}$	$13\sqrt{30}$	780

J	F	$\langle \frac{1}{2}\parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2}\parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2}\parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2}\parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2}\parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2}\parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2}\parallel \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2}\parallel \frac{13}{2} \rangle$
5/2	6	10	$-10\sqrt{2}$	$\sqrt{7}$					
7/2	6	60	$\sqrt{15}$	$-40\sqrt{3}$	$15\sqrt{7}$				
9/2	210	3	$\sqrt{6}$	$-\sqrt{21}$	-6	6			
11/2	84	40	$4\sqrt{35}$	$-10\sqrt{2}$	$-25\sqrt{3}$	$-12\sqrt{5}$	$15\sqrt{11}$		
13/2	18	2	$170\sqrt{3}$	$-9\sqrt{5}$	$-111\sqrt{10}$	$-80\sqrt{33}$	$-55\sqrt{6}$	$165\sqrt{13}$	
15/2	42	6	$105\sqrt{7}$	$16\sqrt{15}$	$-27\sqrt{55}$	$-220\sqrt{3}$	$-55\sqrt{39}$	0	$143\sqrt{15}$

 O_5^2

J	F	$\langle 1\parallel -1 \rangle$	$\langle 2\parallel 0 \rangle$	$\langle 3\parallel 1 \rangle$	$\langle 4\parallel 2 \rangle$	$\langle 5\parallel 3 \rangle$	$\langle 6\parallel 4 \rangle$	$\langle 7\parallel 5 \rangle$	$\langle 8\parallel 6 \rangle$
3	6	0	$-\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$					
4	24	0	$-7\sqrt{10}$	$-5\sqrt{7}$	$10\sqrt{7}$				
5	6	0	$\sqrt{210}$	$-10\sqrt{42}$	0	$42\sqrt{5}$			
6	12	0	$-2\sqrt{105}$	$-27\sqrt{10}$	$-9\sqrt{30}$	$3\sqrt{165}$	$15\sqrt{66}$		
7	30	0	$-10\sqrt{21}$	$-41\sqrt{3}$	$-13\sqrt{22}$	$-4\sqrt{11}$	$11\sqrt{26}$	$11\sqrt{91}$	
8	6	0	$-66\sqrt{35}$	$-19\sqrt{1155}$	$-63\sqrt{110}$	$-28\sqrt{195}$	$5\sqrt{546}$	$117\sqrt{35}$	$182\sqrt{30}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$
5/2	1/2	$-15\sqrt{2}$	$3\sqrt{10}$					
7/2	3	$-4\sqrt{15}$	$-4\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$				
9/2	15/2	$-7\sqrt{6}$	$-9\sqrt{14}$	$-2\sqrt{21}$	42			
11/2	6	$-8\sqrt{35}$	$-13\sqrt{70}$	$-35\sqrt{6}$	$7\sqrt{15}$	$21\sqrt{55}$		
13/2	9/2	$-70\sqrt{3}$	$-78\sqrt{15}$	$-225\sqrt{2}$	$-7\sqrt{350}$	$45\sqrt{22}$	$55\sqrt{78}$	
15/2	3	$-120\sqrt{7}$	$-81\sqrt{105}$	$-175\sqrt{33}$	$-56\sqrt{165}$	0	$55\sqrt{273}$	$143\sqrt{105}$

 O_5^3

J	F	$\langle 2 \parallel -1 \rangle$	$\langle 3 \parallel 0 \rangle$	$\langle 4 \parallel 1 \rangle$	$\langle 5 \parallel 2 \rangle$	$\langle 6 \parallel 3 \rangle$	$\langle 7 \parallel 4 \rangle$	$\langle 8 \parallel 5 \rangle$
3	36	$-\sqrt{10}$	$2\sqrt{5}$					
4	12	$-35\sqrt{2}$	$2\sqrt{35}$	$20\sqrt{14}$				
5	72	$-10\sqrt{7}$	$-\sqrt{35}$	$5\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$			
6	216	$-7\sqrt{10}$	$-\sqrt{105}$	$5\sqrt{3}$	$2\sqrt{165}$	$4\sqrt{55}$		
7	60	$-70\sqrt{6}$	$-16\sqrt{42}$	$2\sqrt{33}$	$29\sqrt{22}$	$13\sqrt{286}$	$22\sqrt{91}$	
8	36	$-66\sqrt{70}$	$-8\sqrt{2310}$	$-10\sqrt{77}$	$7\sqrt{1430}$	$19\sqrt{910}$	$34\sqrt{455}$	$104\sqrt{35}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$
5/2	12	-5	$\sqrt{10}$					
7/2	36	$-2\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$				
9/2	180	-7	$-\sqrt{14}$	$\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$			
11/2	12	-280	$-23\sqrt{70}$	$\sqrt{210}$	$49\sqrt{30}$	$14\sqrt{165}$		
13/2	108	-70	$-14\sqrt{15}$	$-5\sqrt{6}$	$5\sqrt{66}$	$11\sqrt{55}$	$5\sqrt{286}$	
15/2	36	-420	$-34\sqrt{105}$	$-10\sqrt{231}$	$35\sqrt{11}$	$14\sqrt{715}$	$55\sqrt{91}$	$22\sqrt{455}$

O_5^4

J	F	$\langle 2 \parallel -2 \rangle$	$\langle 3 \parallel -1 \rangle$	$\langle 4 \parallel 0 \rangle$	$\langle 5 \parallel 1 \rangle$	$\langle 6 \parallel 2 \rangle$	$\langle 7 \parallel 3 \rangle$	$\langle 8 \parallel 4 \rangle$
3	12	0	$\sqrt{15}$					
4	12	0	$5\sqrt{7}$	$2\sqrt{70}$				
5	12	0	$5\sqrt{42}$	$6\sqrt{70}$	$3\sqrt{210}$			
6	36	0	$7\sqrt{10}$	$10\sqrt{14}$	$5\sqrt{66}$	$4\sqrt{55}$		
7	60	0	$14\sqrt{3}$	$2\sqrt{462}$	$9\sqrt{33}$	$1\sqrt{143}$	$\sqrt{1001}$	
8	12	0	$2\sqrt{1155}$	$30\sqrt{154}$	$15\sqrt{1001}$	$4\sqrt{15015}$	$25\sqrt{273}$	$12\sqrt{455}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$
5/2	6	$\sqrt{5}$					
7/2	6	$5\sqrt{3}$	$3\sqrt{35}$				
9/2	30	$\sqrt{21}$	$3\sqrt{14}$	$3\sqrt{14}$			
11/2	6	$35\sqrt{2}$	$9\sqrt{210}$	$25\sqrt{42}$	$7\sqrt{330}$		
13/2	18	$14\sqrt{5}$	$35\sqrt{6}$	$25\sqrt{22}$	$35\sqrt{11}$	$3\sqrt{715}$	
15/2	6	$42\sqrt{15}$	$30\sqrt{231}$	$75\sqrt{77}$	$35\sqrt{429}$	$9\sqrt{5005}$	$11\sqrt{1365}$

 O_5^5

J	F	$\langle 3 \parallel -2 \rangle$	$\langle 4 \parallel -1 \rangle$	$\langle 5 \parallel 0 \rangle$	$\langle 6 \parallel 1 \rangle$	$\langle 7 \parallel 2 \rangle$	$\langle 8 \parallel 3 \rangle$
3	60	$\sqrt{6}$					
4	60	$3\sqrt{14}$	$\sqrt{14}$				
5	120	$7\sqrt{16}$	$3\sqrt{21}$	$3\sqrt{7}$			
6	120	210	$7\sqrt{3}$	$3\sqrt{77}$	$3\sqrt{22}$		
7	60	$126\sqrt{2}$	$14\sqrt{33}$	$3\sqrt{462}$	$3\sqrt{858}$	$\sqrt{2002}$	
8	60	$42\sqrt{66}$	$36\sqrt{77}$	$6\sqrt{2002}$	$7\sqrt{858}$	$3\sqrt{2002}$	$4\sqrt{273}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$
5/2	60	1					
7/2	60	6	$\sqrt{21}$				
9/2	60	21	$4\sqrt{21}$	$3\sqrt{14}$			
11/2	60	56	$21\sqrt{6}$	$6\sqrt{42}$	$\sqrt{462}$		
13/2	180	42	$28\sqrt{2}$	$7\sqrt{22}$	$4\sqrt{33}$	$\sqrt{143}$	
15/2	60	84	$42\sqrt{33}$	$24\sqrt{77}$	$3\sqrt{3003}$	$2\sqrt{3003}$	$\sqrt{3003}$

O_6^0

J	F	$\langle 0 \parallel 0 \rangle$	$\langle 1 \parallel 1 \rangle$	$\langle 2 \parallel 2 \rangle$	$\langle 3 \parallel 3 \rangle$	$\langle 4 \parallel 4 \rangle$	$\langle 5 \parallel 5 \rangle$	$\langle 6 \parallel 6 \rangle$	$\langle 7 \parallel 7 \rangle$	$\langle 8 \parallel 8 \rangle$
1	0	0	0							
2	0	0	0	0						
3	180	-20	15	-6	1					
4	1260	-20	1	22	-17	4				
5	2520	-40	-12	36	29	-48	15			
6	7560	-40	-20	22	43	8	-55	22		
7	3780	-200	-125	50	197	176	-55	-286	143	
8	13860	-120	-85	2	93	128	65	-78	-169	104

J	F	$\langle \frac{1}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{13}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{15}{2} \rangle$
1/2	0	0							
3/2	0	0	0						
5/2	0	0	0	0					
7/2	1260	-5	9	-5	1				
9/2	5040	-8	6	10	-11	3			
11/2	7560	-20	4	25	11	-31	11		
13/2	2160	-200	-25	185	227	-11	-319	143	
15/2	13860	-75	-25	45	87	59	-39	-117	65

O_6^1

J	F	$\langle 1 \parallel 0 \rangle$	$\langle 2 \parallel 1 \rangle$	$\langle 3 \parallel 2 \rangle$	$\langle 4 \parallel 3 \rangle$	$\langle 5 \parallel 4 \rangle$	$\langle 6 \parallel 5 \rangle$	$\langle 7 \parallel 6 \rangle$	$\langle 8 \parallel 7 \rangle$
3	15	$10\sqrt{3}$	$-3\sqrt{10}$	$\sqrt{6}$					
4	45	$14\sqrt{5}$	$21\sqrt{2}$	$-13\sqrt{14}$	$14\sqrt{2}$				
5	30	$28\sqrt{30}$	$96\sqrt{7}$	$-14\sqrt{6}$	$-231\sqrt{2}$	$63\sqrt{10}$			
6	90	$20\sqrt{42}$	$84\sqrt{10}$	126	$-35\sqrt{30}$	$-63\sqrt{22}$	$154\sqrt{3}$		
7	45	$150\sqrt{14}$	$525\sqrt{6}$	$735\sqrt{2}$	$-42\sqrt{11}$	-1386	$-231\sqrt{26}$	$429\sqrt{14}$	
8	115	$210\sqrt{2}$	$87\sqrt{70}$	$91\sqrt{66}$	$70\sqrt{15}$	$-126\sqrt{13}$	$-143\sqrt{42}$	$-91\sqrt{30}$	1092

J	F	$\langle \frac{1}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{3}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{13}{2} \rangle$
7/2	30	0	$7\sqrt{15}$	$-14\sqrt{3}$	$3\sqrt{7}$				
9/2	120	0	$14\sqrt{6}$	$-2\sqrt{21}$	-42	21			
11/2	540	0	$4\sqrt{35}$	$14\sqrt{2}$	$-7\sqrt{3}$	$-14\sqrt{5}$	$7\sqrt{11}$		
13/2	360	0	$50\sqrt{3}$	$45\sqrt{5}$	$6\sqrt{10}$	$-17\sqrt{33}$	$-44\sqrt{6}$	$33\sqrt{13}$	
15/2	330	0	$75\sqrt{7}$	$60\sqrt{15}$	$21\sqrt{55}$	$-56\sqrt{3}$	$-49\sqrt{39}$	$-78\sqrt{7}$	$91\sqrt{15}$

 O_6^2

J	F	$\langle 1 \parallel -1 \rangle$	$\langle 2 \parallel 0 \rangle$	$\langle 3 \parallel 1 \rangle$	$\langle 4 \parallel 2 \rangle$	$\langle 5 \parallel 3 \rangle$	$\langle 6 \parallel 4 \rangle$	$\langle 7 \parallel 5 \rangle$	$\langle 8 \parallel 6 \rangle$
3	24	15	$-2\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$					
4	30	84	0	$-36\sqrt{7}$	$24\sqrt{7}$				
5	120	28	$2\sqrt{210}$	$-11\sqrt{42}$	$-42\sqrt{3}$	$-42\sqrt{5}$			
6	72	420	$22\sqrt{105}$	$-63\sqrt{10}$	$-84\sqrt{30}$	$-14\sqrt{165}$	$70\sqrt{66}$		
7	1080	70	$10\sqrt{21}$	$-7\sqrt{3}$	$-14\sqrt{22}$	$-21\sqrt{11}$	0	$11\sqrt{91}$	
8	264	630	$78\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$-42\sqrt{110}$	$-49\sqrt{195}$	$-20\sqrt{546}$	$39\sqrt{35}$	$182\sqrt{30}$

J	F	$\langle \frac{3}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{5}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{11}{2} \rangle$
7/2	24	$7\sqrt{15}$	$-21\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$				
9/2	240	$7\sqrt{6}$	$-3\sqrt{14}$	$-5\sqrt{21}$	21			
11/2	216	$12\sqrt{35}$	$-\sqrt{70}$	$-35\sqrt{6}$	$-14\sqrt{15}$	$14\sqrt{55}$		
13/2	720	$35\sqrt{3}$	$3\sqrt{15}$	$-36\sqrt{2}$	$-4\sqrt{330}$	$-3\sqrt{22}$	$11\sqrt{78}$	
15/2	1320	$30\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$-7\sqrt{33}$	$-7\sqrt{165}$	$-21\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$13\sqrt{105}$

 O_6^3

J	F	$\langle 2 \parallel -1 \rangle$	$\langle 3 \parallel 0 \rangle$	$\langle 4 \parallel 1 \rangle$	$\langle 5 \parallel 2 \rangle$	$\langle 6 \parallel 3 \rangle$	$\langle 7 \parallel 4 \rangle$	$\langle 8 \parallel 5 \rangle$
2	0	0						
3	18	$-3\sqrt{10}$	$2\sqrt{5}$					
4	90	$-7\sqrt{2}$	$-2\sqrt{35}$	$4\sqrt{14}$				
5	180	$-6\sqrt{7}$	$-5\sqrt{35}$	$-\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$			
6	36	$-63\sqrt{10}$	$-43\sqrt{105}$	$-175\sqrt{3}$	$14\sqrt{165}$	$84\sqrt{55}$		
7	90	$-70\sqrt{6}$	$-64\sqrt{42}$	$-70\sqrt{35}$	$-21\sqrt{22}$	$21\sqrt{286}$	$66\sqrt{91}$	
8	198	$-18\sqrt{70}$	$-8\sqrt{2310}$	$-50\sqrt{77}$	$-7\sqrt{1430}$	$3\sqrt{910}$	$22\sqrt{455}$	$104\sqrt{35}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{9}{2} \rangle$
5/2	0	0					
7/2	36	$-7\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$				
9/2	360	$-2\sqrt{14}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$			
11/2	$36\sqrt{5}$	$-27\sqrt{14}$	$-16\sqrt{42}$	$7\sqrt{6}$	$28\sqrt{33}$		
13/2	360	$-14\sqrt{15}$	$-29\sqrt{6}$	$-4\sqrt{66}$	$6\sqrt{55}$	$6\sqrt{286}$	
15/2	1980	$-2\sqrt{105}$	$-2\sqrt{231}$	$-7\sqrt{11}$	0	$3\sqrt{91}$	$2\sqrt{455}$

 O_6^4

J	F	$\langle 2 \parallel -2 \rangle$	$\langle 3 \parallel -1 \rangle$	$\langle 4 \parallel 0 \rangle$	$\langle 5 \parallel 1 \rangle$	$\langle 6 \parallel 2 \rangle$	$\langle 7 \parallel 3 \rangle$	$\langle 8 \parallel 4 \rangle$
3	60	-6	$\sqrt{15}$					
4	180	-14	$-\sqrt{7}$	$2\sqrt{70}$				
5	60	-168	$-13\sqrt{42}$	$12\sqrt{70}$	$15\sqrt{210}$			
6	180	-168	$-35\sqrt{10}$	$8\sqrt{14}$	$21\sqrt{66}$	$28\sqrt{55}$		
7	60	-1260	$-546\sqrt{3}$	$-6\sqrt{4211}$	$143\sqrt{33}$	$126\sqrt{13 \cdot 11}$	$45\sqrt{91 \cdot 11}$	
8	660	-252	$-6\sqrt{1155}$	$-6\sqrt{154}$	$3\sqrt{1001}$	$2\sqrt{15 \cdot 015}$	$19\sqrt{273}$	$12\sqrt{455}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{7}{2} \rangle$
5/2	60						
7/2	60	$-7\sqrt{3}$	$3\sqrt{55}$				
9/2	$60\sqrt{7}$	$-16\sqrt{3}$	$6\sqrt{2}$	$30\sqrt{2}$			
11/2	$60\sqrt{18}$	-63	$-\sqrt{105}$	$13\sqrt{21}$	$7\sqrt{165}$		
13/2	360	$-56\sqrt{5}$	$-21\sqrt{6}$	$13\sqrt{22}$	$46\sqrt{11}$	$6\sqrt{65 \cdot 11}$	
15/2	60·11	$-42\sqrt{15}$	$-6\sqrt{3 \cdot 77}$	$3\sqrt{77}$	$7\sqrt{429}$	$3\sqrt{5005}$	$5\sqrt{35 \cdot 39}$

 O_6^5

J	F	$\langle 3 \parallel -2 \rangle$	$\langle 4 \parallel -1 \rangle$	$\langle 5 \parallel 0 \rangle$	$\langle 6 \parallel 1 \rangle$	$\langle 7 \parallel 2 \rangle$	$\langle 8 \parallel 3 \rangle$
3	30	$\sqrt{6}$					
4	90	$\sqrt{14}$	$2\sqrt{14}$				
5	60	$7\sqrt{6}$	$9\sqrt{21}$	$15\sqrt{7}$			
6	180	14	$21\sqrt{3}$	$5\sqrt{77}$	$7\sqrt{22}$		
7	90	$42\sqrt{2}$	$28\sqrt{33}$	$10\sqrt{462}$	$7\sqrt{858}$	$3\sqrt{2002}$	
8	30	$42\sqrt{66}$	$108\sqrt{77}$	$30\sqrt{2002}$	$49\sqrt{858}$	$27\sqrt{2002}$	$44\sqrt{273}$

J	F	$\langle \frac{5}{2} \parallel -\frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{7}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{5}{2} \rangle$
5/2	1	0					
7/2	60	0	$\sqrt{21}$				
9/2	120	0	$2\sqrt{21}$	$3\sqrt{14}$			
11/2	180	0	$7\sqrt{6}$	$4\sqrt{42}$	$\sqrt{462}$		
13/2	360	0	$14\sqrt{2}$	$7\sqrt{22}$	$6\sqrt{33}$	$2\sqrt{143}$	
15/2	60	0	$42\sqrt{33}$	$48\sqrt{77}$	$9\sqrt{3003}$	$8\sqrt{3003}$	$5\sqrt{3003}$

 O_6^6

J	F	$\langle 3 \parallel -3 \rangle$	$\langle 4 \parallel -2 \rangle$	$\langle 5 \parallel -1 \rangle$	$\langle 6 \parallel 0 \rangle$	$\langle 7 \parallel 1 \rangle$	$\langle 8 \parallel 2 \rangle$
3	360	1					
4	360	7	$2\sqrt{7}$				
5	360	28	$14\sqrt{3}$	$\sqrt{210}$			
6	360	84	$14\sqrt{30}$	$7\sqrt{66}$	$2\sqrt{231}$		
7	360	210	$42\sqrt{22}$	$28\sqrt{33}$	$2\sqrt{21 \cdot 143}$	$\sqrt{21 \cdot 143}$	
8	360	462	$42\sqrt{110}$	$12\sqrt{13 \cdot 77}$	$14\sqrt{3 \cdot 143}$	$7\sqrt{13 \cdot 55}$	$2\sqrt{14 \cdot 143}$

J	F	$\langle \frac{7}{2} \parallel -\frac{5}{2} \rangle$	$\langle \frac{9}{2} \parallel -\frac{3}{2} \rangle$	$\langle \frac{11}{2} \parallel -\frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{13}{2} \parallel \frac{1}{2} \rangle$	$\langle \frac{15}{2} \parallel \frac{3}{2} \rangle$
7/2	360	$\sqrt{7}$				
9/2	360	14	$2\sqrt{21}$			
11/2	360	$28\sqrt{3}$	$7\sqrt{30}$	$\sqrt{462}$		
13/2	720	$21\sqrt{10}$	$7\sqrt{66}$	$7\sqrt{33}$	$\sqrt{429}$	
15/2	$360\sqrt{11}$	$42\sqrt{5}$	84	$4\sqrt{273}$	$7\sqrt{39}$	$\sqrt{13 \cdot 35}$

ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ I

1. Rabi J. J., Phys. Rev. **51**, 652, 1937.
2. Alvarez Z. W., Bloch F., Phys. Rev. **57**, 111, 1940.
3. Detch M., Phys. Rev. **84**, 601, 1951; **85**, 1047, 1951.
4. Kastler A. J., J. Phys. Radium **11**, 255, 1950; Physica **17**, 191, 1957.
5. Guttinger P., Zs. f. Phys. **73**, 169, 1931.
6. Majorana E., Nuovo Cimento **9**, 43, 1932.
7. Casimir H. B. G., du Pre F. K., Physica **5**, 507, 1938.
8. Гортер К., Парамагнитная релаксация, ИЛ, М., 1949.
9. Bloch F., Phys. Rev. **70**, 460, 1946.
10. Kittel C., Phys. Rev. **76**, 743, 1949.
11. Van Vleck J. H., The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.
12. Шапошников И. Г., Докторская диссертация, Москва, ФИАН, 1949.
13. Гортер К., УФН **53**, 545, 1954.
14. Kramers H. A., Atti Congr. Fis., Como, 545, 1927; Kronig R., J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547, 1926.
15. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F., Rev. Mod. Phys. **17**, 227, 1945; Frölich H., Nature **157**, 478, 1948.
16. Альтшулер С. А., ЖЭТФ **20**, 1047, 1950.
17. Завойский Е. К., ЖЭТФ **17**, 155, 1947.
18. Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамонин Ю. Я., ЖЭТФ **22**, 56, 1952; Романов И. М., Уч. зап. КГУ **113**, 187, 1953; Непримеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 360, 1954.
19. Kastler A. J., Compt. Rend. **228**, 1640, 1949; Цирульникова Л. М., Шапошников И. Г., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 125, 1956; Шекун Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1265, 1956.
20. Wilson M. S., Hull G. F., Phys. Rev. **74**, 711, 1948; Непримеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 368, 1954.
21. Шекун Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1262, 1956.
22. Battaglia A., Gozzini A., Polacco E., Nuovo Cimento **10**, 1205, 1953; Hedvig P., Acta Phys. Hung. **6**, 489, 1957.
23. Завойский Е. К., Докторская диссертация, Москва, ФИАН, 1944; J. Phys. USSR **9**, 245, 1945.
24. Einstein A., Ehrenfest P., Zs. f. Phys. **11**, 31, 1922.
25. Дорфман Я. Г., Zs. f. Phys. **17**, 98, 1923.
26. Waller I., Zs. f. Phys. **79**, 370, 1932.
27. Gorter C. J., Physica **3**, 995, 1936; **9**, 591, 1942; Deijkstra Z. F., Thesis, Amsterdam, 1943.
28. Френкель Я. И., ЖЭТФ **15**, 409, 1945.
29. Purcell E. M., Pound R. V., Torrey N. S., Phys. Rev. **69**, 37, 1946.
30. Bloch F., Hansen W. W., Raccard N., Phys. Rev. **69**, 127, 1946.
31. Dehmelt H. G., Krüger H., Naturwiss. **37**, 111, 1950; Zs. f. Phys. **129**, 401, 1951.

32. Bloch F., Phys. Rev. **70**, 460, 1946.
33. Garstens M. A., Phys. Rev. **93**, 1228, 1954.
34. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F., Rev. Mod. Phys. **17**, 227, 1945.
35. Шапошников И. Г., ЖЭТФ **18**, 533, 1948.
36. Шапошников И. Г., ЖЭТФ **19**, 225, 1949.
37. Скрощий Г. В., Курбатов Л. В., Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 833, 1957.
38. Wangsness R. K., Bloch F., Phys. Rev. **89**, 728, 1953.
39. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.

К ГЛАВЕ II

1. Завойский Е. К., Докторская диссертация, Москва, ФИАН, 1944; ЖЭТФ **16**, 603, 1946.
2. Завойский Е. К., J. Phys. USSR **9**, 245, 1945.
3. Гортер К., Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949.
4. Summnerow R. L., Holliday D., Moore G. E., Phys. Rev. **72**, 1233, 1947.
5. Whitmer C. A., Weidner R. T., Hsiang J. S., Weiss P. R., Phys. Rev. **74**, 1478, 1948.
6. Bleaney B., Stevens K. W., Rep. Progr. Phys. **16**, 108, 1953.
7. Гарифьянов Н. С., Харахашьян Э. Г., ПТЭ, № 1, 225, 1966.
8. Маненков А. А., Прохоров А. М., Радиотехника и электроника **1**, 469, 1956.
9. Beringer R., Castle J. G., Phys. Rev. **78**, 581, 1950.
10. Smaller B., Jasaytis E. L., Rev. Sci. Instr. **24**, 337, 1953.
11. Buckmaster H. A., Scovill H. E. D., Canad. J. Phys. **34**, 711, 1956.
12. Smaller B., Phys. Rev. **83**, 812, 1951.
13. Семенов А. Г., Бубнов Н. Н., ПТЭ, № 1, 92, 1959.
14. England T. S., Schneider E. E., Nature **166**, 437, 1950.
15. Strum P. D., Proc. Inst. Radio Eng. **41**, 875, 1953.
16. Ingram D. J. E., Spectroscopy at radio and microwave frequencies, London, 1955.
17. Gordy W., Rev. Mod. Phys. **20**, 668, 1948.
18. Pound R. V., Knight W. D., Rev. Sci. Instr. **21**, 219, 1950.
19. Weidner R. T., Whitmer C. A., Rev. Sci. Instr. **23**, 75, 1952.
20. Hirshon J. M., Fraenkel C. K., Rev. Sci. Instr. **26**, 34, 1955.
21. Ruter C., Lacroix R., Extermann C. R., Onde Electr. **35**, 338, 1955.
22. Непримеров Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 360, 1954.
23. Горди В., Смит В., Грамбаруло Р., Радиоспектроскопия, Гостехиздат, 1955; Стрендберг В., Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956.
24. Alger R. S., Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Applications, Interscience Publishers, N. Y., London, Sydney, 1968.
25. Аввакумов В. И., Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Тишков П. Г., ЖЭТФ **37**, 1564, 1959.
26. Bickford L. R., Phys. Rev. **78**, 449, 1950.
27. Bloembergen N., Wang S., Phys. Rev. **93**, 72, 1954.
28. Нигматуллин Р. Ш., Валишев Р. М., Доклад на совещании по парамагнитному резонансу, Казань, 1959.
29. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957.
30. Grivet P. (редактор), La Résonance paramagnétique nucléaire, Paris, 1955.
31. Тишков П. Г., ЖЭТФ **36**, 1337, 1959.
32. Feher G., Kip A. F., Phys. Rev. **98**, 337, 1955.
33. Hahn E. L., Phys. Rev. **80**, 580, 1950.
34. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963; Сликтер Ч., Основы теории магнитного резонанса, «Мир», 1967.

35. Blume R. J., Phys. Rev. **109**, 1867, 1958; Gordon J. P., Bowers K. D., Phys. Rev. Lett. **1**, 368, 1958.
36. Cowen J. A., Kaplan D. E., Phys. Rev. **124**, 1098, 1961.
37. Семенов А. Г., Хмелинский В. Е., ПТЭ, № 5, 197, 1967.
38. Mims W. B., Nassan K., Mc Gee J. D., Phys. Rev. **123**, 2059, 1961; Dument J. C., Canad. J. Phys. **44**, 637, 1966.
39. Mims W. B., Phys. Rev. **133A**, 835, 1964; Phys. Rev. **140A**, 531, 1965.
40. Rowan L. G., Hahn E. L., Mims W. B., Phys. Rev. **137**, A61, 1965; Mims W. B., Proc. Roy. Soc. **A283**, 452, 1965.
41. Overhauser A. W., Phys. Rev. **89**, 689, 1953.
42. Abragam A., Phys. Rev. **98**, 1729, 1955.
43. Федотов В. Н., ЖЭТФ **53**, 1983, 1967.

К ГЛАВЕ III

1. Becquerel J., Zs. f. Phys. **58**, 205, 1929.
2. Bethe H., Ann. Phys. **3**, 135, 1929.
3. Kramers H. A., Proc. Acad. Sci. Ams. **33**, 959, 1930.
4. Van Vleck J. H., Theory of magnetic and electric susceptibilities, Oxford Univ. Press, Oxford and N. Y., 1932.
5. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, «Мир», 1964.
6. Griffiths J. S., The Theory of transition metal ions, Cambridge, University Press, 1961.
7. Runchiman W. A., Phil. Mag. **1**, 1075, 1956.
8. Mulliken R. S., Phys. Rev. **40**, 55, 1932.
9. Penney W. G., Schlap R., Phys. Rev. **41**, 194, 1932.
10. Schlap R., Penney W. G., Phys. Rev. **42**, 666, 1932.
11. Kynch G. F., Trans. Faraday Soc. **33**, 1402, 1937; Penney W. G., Kynch G. F., Proc. Roy. Soc. **A170**, 112, 1939; Polder D., Physica, **9**, 709, 1942.
12. Ландау Л., Лифшиц Е., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
13. Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A65**, 209, 1952.
14. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys. **16**, 108, 1953.
15. Вонсовский С. В., Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.
16. Pryce M. H. L., Phys. Rev. **80**, 1107, 1950.
17. Jahn H. A., Teller E., Proc. Roy. Soc. **A161**, 220, 1937; Jahn H. A., Proc. Roy. Soc. **A164**, 117, 1938.
18. Gorter C. J., Phys. Rev. **42**, 432, 1932.
19. Pryce M. H. L., Proc. Phys. Soc. **A63**, 25, 1950.
20. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A205**, 135, 1951.
21. Abragam A., Pryce M. H. L., Nature **163**, 992, 1949.
22. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Phys. Soc. **A63**, 409, 1950.
23. Abragam A., Phys. Rev. **79**, 534, 1950; Physica **17**, 209, 1951.
24. Fermi E., Zs. f. Phys. **60**, 320, 1930.
25. Лоу В., Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.
26. Bleaney B., Phil. Mag. **42**, 441, 1951; Physica **17**, 175, 1951.
27. Abragam A., Uorowitz J., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A230**, 169, 1955.
28. Heine V., Phys. Rev. **107**, 1002, 1957.
29. Wood J. H., Pratt G. W., Phys. Rev. **107**, 995, 1957.
30. Marshall S. A., Hodges J. A., Serway R. A., Phys. Rev. **133**, A1427, 1964.
31. Marshall S. A., Hodges J. A., Serway R. A., Phys. Rev. **136**, A1024, 1964.
32. Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A63**, 407, 1950.

33. Bleaney B., Bogle G. S., Cooke A. H., Duffus R. J., O'Brien M. C. M., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A68**, 57, 1955.
34. Рей Д. К., ФТТ **3**, 2525; 1961; Gladney H. M., Swalen J. D., J. Chem. Phys. **42**, 1999, 1965.
35. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ **38**, 1651, 1960; Корниенко Л. С., Пашинин П. П., Прохоров А. М., ЖЭТФ **42**, 65, 1962.
36. Альтшулер С. А., Башкиров Ш. Ш., Зарипов М. М., ФТТ **4**, 3367, 1962.
37. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., ФТТ **5**, 2306, 1963.
38. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **34**, 1023, 1958; **38**, 449, 1960; **40**, 1016, 1961; Foner S., Low W., Phys. Rev. **120**, 1585, 1960; Sauzade M., Pontnau J., Lesas P., Sichonette D., Physics Lett. **19**, 617, 1966; Виноградов Е. А., Ирисова Н. А., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., Шмаонов Т. А., Письма в ЖЭТФ **4**, 373, 1966.
39. Рэй Д. К., ФТТ **3**, 2214, 1961; Ray D. K., Nuovo Cimento **20**, 1148, 1961.
40. Маненков А., Прохоров А., ЖЭТФ **28**, 762, 1955; Зарипов М., Шамонин Ю., ЖЭТФ **30**, 291, 1956; Geusic J. E., Phys. Rev. **102**, 1252, 1956.
41. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc. **A208**, 143, 1951.
42. Low W., Weger M., Phys. Rev. **118**, 1130, 1960.
43. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A206**, 173, 1951.
44. Marshall S. A., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **5**, 158, 1960.
45. Bleaney B., Penrose R. P., Plimpton B. I., Proc. Roy. Soc. **A198**, 406, 1949.
46. Ballhausen C. J., Liehr A. D., Mol. Spectroscopy **2**, 342, 1958.
47. Bates C. A., Moore W. S., Standley K. J., Stevens R. W. H., Proc. Phys. Soc. **79**, 73, 1962.
48. Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yariv A., Phys. Rev. **132**, 1559, 1963.
49. Bates C. A., Proc. Phys. Soc. **83**, 465, 1964.
50. Lipson H., Beevers C. A., Proc. Roy. Soc. **A148**, 664, 1935; Lipson H., Proc. Roy. Soc. **A151**, 347, 1935.
51. Kleiner W. H., J. Chem. Phys. **20**, 1784, 1952.
52. Phillips J. C., J. Phys. Chem. Solids **11**, 226, 1959.
53. Tanabe Y., Sugano S., J. Phys. Soc. Japan. **9**, 753, 766, 1954; **11**, 864, 1956; Freeman J. A., Watson K. E., Phys. Rev. **120**, 1254, 1960; **134**, A1526, 1964; Sugano S., Shulman R. G., Phys. Rev. **130**, 517, 1963.
54. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys. **7**, 61, 72, 1939.
55. Opik U., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A238**, 425, 1957; Lonquet H. C., Opik U., Pryce M. H. L., Sack R. A., Proc. Roy. Soc. **A244**, 1, 1958.
56. Liehr A. D., Ballhausen C. J., Ann Phys. **3**, 304, 1958.
57. Аввакумов В. И., ЖЭТФ, **37**, 1017, 1959.
58. Van Vleck J. H., Physica **26**, 544, 1960.
59. Берсукер И. Б., ЖЭТФ **43**, 1315, 1962; **44**, 1239, 1963.
60. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., ФТТ **5**, 2432, 1963.
61. Берсукер И. Б., Будников С. С., Вехтер Б. Г., Чиник Б. И., ФТТ **6**, 2583, 1964.
62. Вехтер Б. Г., Берсукер И. Б., ФТТ **7**, 1569, 1965.
63. O'Brien M. C. M., Proc. Roy. Soc. **A281**, 323, 1964.
64. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Phys. Soc. **A63**, 408, 1950; Bleaney B., Wowers R. D., Proc. Phys. Soc. **A65**, 667, 1952; Bleaney B., Bowers R. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A228**, 157,

- 1955; Bijl D., Rose-Innes A. C., Proc. Phys. Soc. **A66**, 954, 1953; Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
65. Low W., Phys. Rev. **108**, 256, 1958.
66. Coffman R. E., Phys. Lett. **19**, 475, 1965; **21**, 381, 1966.
67. Аминов Л. К., Малкин Б. З., ФТТ **9**, 1316, 1967.
68. Dieke G. H., Crosswhite H. M., Dunn B., J. Opt. Soc. Amer. **51**, 820, 1961; Hufner S., Zs. f. Phys. **164**, 269, 1961.
69. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
70. Hellwege K. H., Kahle H. C., Zs. f. Phys. **129**, 62, 1950.
71. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A218**, 553, 1953.
72. Judd B. R., Proc. Roy. Soc. **A227**, 552, 1955.
73. Elliott R. J., Judd B. R., Runciman W. A., Proc. Roy. Soc. **A240**, 509, 1957.
74. Griffiths J. S., Phys. Rev. **132**, 316, 1963.
75. Антипин А. А., Куркин И. Н., Степанов В. Г., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 985, 1966.
76. Hutchings M. T., Ray D. R., Proc. Phys. Soc. **81**, 663, 1963; Ray D. K., Proc. Phys. Soc. **82**, 47, 1963; **84**, 297, 1964; Chatikar M. N., Raychaudhuri A. K., Ray D. K., Proc. Phys. Soc. **86**, 1235, 1965.
77. Ellis M. M., Newman D. J., Physics Lett. **21**, 508, 1966.
78. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc., **A64**, 932, 1951.
79. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A215**, 437, 1952. Elliott R. J., Rev. Mod. Phys. **25**, 167, 1953.
80. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A219**, 387, 1953.
81. Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A64**, 205, 1951; **A65**, 370, 1952.
82. Judd B. R., Proc. Roy. Soc. **A232**, 458, 1955.
83. Judd B. R., Proc. Roy. Soc. **A241**, 122, 1957.
84. Judd B. R., Proc. Phys. Soc. **B70**, 880, 1957.
85. Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **73**, 939, 1959.
86. Gruber J. B., Satten R. A., J. Chem. Phys. **39**, 1455, 1963.
87. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. **A245**, 156, 1958.
88. Hüfner S., Zs. f. Phys. **169**, 417, 1962.
89. Gruber J. B., Krupke W. F., Phys. Rev. **139**, A2008, 1965.
90. Barnes R. G., Mössbauer R. L., Kankeuit E., Poindexter J. M., Phys. Rev. **136**, A175, 1964.
91. Van Velck J. H., Penney W. G., Phil. Mag. **17**, 961, 1934.
92. Watanabe H., Progr. Theor. Phys. **18**, 405, 1957.
93. Powell M. J. D., Gabriel J. R., Johnston D. F., Phys. Rev. Lett. **5**, 145, 1960; Gabriel J. R., Johnston D. F., Powell M. J. D., Proc. Roy. Soc. **A264**, 503, 1961; Low W., Rosengarten G., J. Molec. Spectroscopy **12**, 319, 1964.
94. Pryce M. H. L., Phys. Rev. **80**, 1107, 1950.
95. Леушин А. М., ФТТ **5**, 2332, 1963.
96. Леушин А. М., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1964, стр. 42.
97. Sharma R. R., Das T. P., Orbach R., Phys. Rev. **155**, 338, 1967.
98. Леушин А. М., ФТТ **5**, 3373, 1963.
99. Koster G. F., Stutz H., Phys. Rev. **113**, 445, 1959.
100. Rose M. E., Elementary Theory of Angular Momentum, J. Wiley a. Sons Inc., N. Y., 1957.
101. Koster G. F., Phys. Rev. **109**, 227, 1958.
102. Hauser W., Paramagnet. Resonance, VII, N. Y., London, Acad. Press, 1963, стр. 297.
103. Grant W. J. C., Strandberg M. W. P., J. Phys. Chem. Sol. **25**, 635, 1964.

104. Huang Wu-Han, Fu-Cheng L., Ji-Komg Z., Proc. Phys. Soc. **84**, 661, 1964.
105. Ray T., Proc. Roy. Soc. **A277**, 76, 1964.
106. Bieri A., Kneubühl F. K., Phys. Kond. Mater. **4**, 230, 1965.
107. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. **A245**, 156, 1958.
108. Gramberg G., Zs. f. Phys. **159**, 125, 1960.
109. Baker J. M., Chadwick J. R., Garton G., Hurrell J. P., Proc. Roy. Soc. **286**, 352, 1965.
110. Stahl-Brada R., Low W., Phys. Rev. **113**, 775, 1959.
111. Low W., Phys. Rev. **118**, 1608, 1960.
112. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Roy. Soc. **267**, 283, 1962.
113. Зарипов М. М., Шекун Л. Я., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1964, стр. 5.
114. Baker J. M., Williams F. I. B., Proc. Phys. Soc. **78**, 266, 1961.
115. Bleaney B., Phil. Mag. [7], **42**, 441, 1951.
116. Sachs M., J. Phys. Chem. Sol. **15**, 291, 1960.
117. Pauling L. J., Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931.
118. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys. **3**, 807, 1935.
119. Howard J. B., J. Chem. Phys. **3**, 207, 1935.
120. Kotani M., J. Phys. Soc. Japan **4**, 293, 1949; Kamimura H., J. Phys. Soc. Japan **11**, 1171, 1956.
121. Owen J., Stevens K. W. H., Nature **171**, 836, 1953.
122. Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A219**, 542, 1953.
123. Owen J., Proc. Roy. Soc. **A227**, 183, 1955; Disc. Faraday Soc. **19**, 127, 1955.
124. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Sgarlata F., Nuovo Cimento, **3**, 718, 1956.
125. Maki A. H., McGarvey B. R., J. Chem. Phys. **29**, 31, 35, 1958.
126. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. **A236**, 549, 1956.
127. Marshall W., Stuart R., Phys. Rev. **123**, 2048, 1961.
128. Lacroix R., Emch G., Helv. Phys. Acta **35**, 592, 1956.
129. Misetich A. A., Watson R. E., Phys. Rev. **143**, 335, 1966.
130. Bleaney B., Bowers K. D., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A228**, 166, 1955.
131. Mulliken K., Phys. Rev. **43**, 297, 1933; J. Chem. Phys. **3**, 375, 1935.
132. Elliott R. J., Phys. Rev. **89**, 659, 1953.
133. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A229**, 20, 1955.
134. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A238**, 31, 1956.
135. Guha B. C., Proc. Roy. Soc. **A206**, 353, 1951.
136. Bleaney B., Bowers K. D., Phil. Mag. **43**, 372, 1952.
137. Bagguey D. M. S., Griffiths J. H. E., Nature **162**, 538, 1948; Proc. Roy. Soc. **A201**, 366, 1950.
138. Pryce M. H. L., Nature **162**, 539, 1948.
139. Owen J., J. Appl. Phys. **32**, 213S, 1961.
140. Никифоров А. Е., Черепанов В. И., ФТТ **7**, 1162, 3431, 1965.
141. Альтшулер С. А., Валишев Р. М., ЖЭТФ **48**, 464, 1965.
142. Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Roy. Soc. **A214**, 451, 1952; Abe H., Shimada J., Phys. Rev. **90**, 316, 1953.
143. Rimai L., Statz H., Weber M. J., de Mars G. A., Koster G. F., Phys. Rev. Lett. **4**, 125, 1960; J. Appl. Phys. **32**, 218S, 1961; J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 430, 1962.
144. Шелехин Ю. Л., Воинов И. П., Берковский Б. П., ФТТ **8**, 589, 1966; ФТТ **9**, 2119, 1967.
145. Coles B. A., Orton J. W., Owen J., Phys. Rev. Lett. **4**, 116, 1960.
146. Owen J., Brown M. R., Coles B. A., Stevenson R. W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 428, 1962.
147. Cooke A. H., Lazenby R., McKim F. R., Owen J., Wolf W. P., Proc. Roy. Soc. **A250**, 97, 1959.

148. Griffiths J. H. E., Owen J., Park J. G., Partridge M. F., Proc. Roy. Soc. **A250**, 84, 1959.
149. Judd B. R., Proc. Roy. Soc. **A250**, 110, 1959.
150. Calhoun B. A., Overmeyer J., J. Appl. Phys. **35**, 989, 1964.
151. Hutchings M. T., Wolf W. P., Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, London, стр. 342.
152. Birgeneau R. J., Hutchings M. T., Wolf W. P., Phys. Rev. Lett. **17**, 308, 1966.
153. Harris E. A., Lines M. E., Owen J., «Paramagnet. Reson.», v. 2, N. Y. London Acad. Press, 1963, стр. 553.
154. Van Vieringen J. S., Disc. Faraday Soc. **19**, 118, 1955.
155. Hutchings M. T., Wolf W. P., Phys. Rev. Lett. **11**, 187, 1963.
156. Rimai L., Bierig R. W., Phys. Rev. Lett. **12**, 284, 1964.
157. Bleaney B., Elliott R. J., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. **A64**, 933, 1951.
158. Завойский Е. К., ДАН СССР **57**, 887, 1947.
159. Buckmaster H. A., Canad. J. Phys. **34**, 150, 341, 1956; Гортер К. Д. УФН, **53**, 545, 1954.
160. Jeffries C. D., Phys. Rev. **106**, 164, 1957; Abraham M., Kedzie R. W., Jeffries C. D., Phys. Rev. **106**, 165, 1957; Jeffries C. D., Low. Temperat. Phys. a Chem., Madison, Univ. Wisconsin Press, 634, 1958; Anderson W. A., Piette L. H., J. Chem. Phys. **30**, 591, 1959.
161. Bleaney B., Phil. Mag. **42**, 441, 1951.
162. Hughes V., Grabner L., Phys. Rev. **79**, 314, 1950; Kusch P., Phys. Rev. **93**, 1022, 1954.
163. Anderson W., Phys. Rev. **104**, 850, 1956; Kaplan J. I., Meiboom S., Phys. Rev. **106**, 499, 1957; Bloembergen N., Sorokin P., Phys. Rev. **110**, 865, 1958.
164. Sorokin P. P., Gelles I. L., Smith W. V., Phys. Rev. **112**, 1513, 1958.
165. Baker J. M., Phys. Rev. **136**, A1633, 1964.
166. Baker J. M., Phys. Rev. **136**, A1341, 1964.
167. Hutchings M. T., Windsor C. G., Wolf W. P., Phys. Rev., **148**, 444, 1966.
168. Meredith D. J., Gill J. C., Physics Lett. **25A**, 429, 1967.
169. Brumage W. H., Jarget C. R., Lin C. P., Phys. Rev. **133**, A765, 1964.
170. Wagner G. R., Schumacher R. T., Tiedberg S. A., Phys. Rev. **150**, 226, 1966.
171. Bloembergen N., Science **133**, 1363, 1961.
172. Ройцин А. Б., ФТТ **4**, 2948, 1962.
173. Pershan P. S., Bloembergen N., Phys. Rev. Lett. **7**, 165, 1961.
174. Ludwig G. W., Woodbury H. H., Phys. Rev. Lett. **7**, 240, 1961.
175. Artman J. O., Murphy J. C., Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 14, 1962.
176. Krebs J. J., Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 259, 1963; Phys. Rev. **135**, 396, 1964; Phys. Rev. **155**, 246, 1967.
177. Роусе Е. В., Bloembergen N., Phys. Rev. **131**, 1912, 1963.
178. Бугай А. А., Ройцин А. Б., Письма в ЖЭТФ **5**, 82, 1967; Непша В. И., Шерстков Ю. А., Горлов А. О., Щетков А. А., ФТТ **9**, 2433, 1967.
179. Бугай А. А., Левковский П. Т., Максименко В. М., Пашковский М. В., Ройцин А. Б., Письма в ЖЭТФ **2**, 344, 1965; ЖЭТФ **50**, 1510, 1966; Mims W. B., Phys. Rev. **140**, A531, 1965; Kiel A., Mims W. B., Phys. Rev. **140**, A531, 1965; Kiel A., Mims W. B., Phys. Rev. **153**, 378, 1967; Бугай А. А., Дейген М. Ф., Оганесян В. О., Пашковский М. В., ФТТ **9**, 2450, 1967.
180. Ройцин А. Б., ФТТ **5**, 151, 1963.

181. Ham F. S., Phys. Rev. Lett. 7, 242, 1961.
182. Kiel A., Phys. Rev. 148, 247, 1966.
183. Wemple S. H., Bull. Amer. Phys. Soc. 8, 62, 1963.
184. Шерстков Ю. А., Непша В. И., Никифоров А. Е., Черепанов В. И., Письма в ЖЭТФ 3, 40, 1966.
185. Bloembergen N., «High Magnet. Fields», N.Y. London, John Wiley a. sons Inc.; Cambridge, Mass. Technol. Press, 1962, стр. 454.
186. Сахаров А. Д., УФН 88, 725, 1966.
187. Low W., Internat. Conf. Magn. Res. a. Relaxat., XIV, Colloque AMPERE, Ljubljana, 1966, стр. 96.
188. Виноградов Е. А., Ирисова Н. А., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., Шмаонов Т. А., Письма в ЖЭТФ 4, 373, 1966.
189. Feher G., Phys. Rev. 103, 500, 1956.
190. Lambe J., Laurance N., McIrvine E. C., Phys. a. Chem. Sol. 23, 515, 1962; Phys. Rev. 136, A467, 1964.
191. Baker J. M., Hurrell J. P., Proc. Phys. Soc. 82, 742, 1963.
192. Bessent R. G., Hayes W., Proc. Roy. Soc. A285, 430, 1965.
193. Rapon U., Hyde J. S., Phys. Rev. 141, 259, 1966.
194. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963, стр. 185.
195. Shulman R. G., Phys. Rev. Lett. 2, 459, 1959.
196. Зарипов М. М., АН СССР, сер. физ., 20, 1220, 1956.
197. Elliott R. J., Proc. Phys. Soc. B70, 119, 1957.
198. Belorizky E., Ayant Y., «Paramagnet. Reson.», v. I, N.Y., London, Acad. Press, 1963, стр. 290.
199. Минеева Р. М., ФТТ 5, 1403, 1963.
200. Альтшулер С. А., Ястребов В. Н., ЖЭТФ 47, 382, 1964.
201. Альтшулер С. А., Теплов М. А., Письма в ЖЭТФ 5, 209, 1967.
202. Альтшулер С. А., Минеева Р. М., ФТТ 7, 310, 1965.
203. Brower K. L., Stapleton H. J., Brower E. O., Phys. Rev. 146, 233, 1966.
204. Baker J. M., Rilly J. D., Shore R. G., Phys. Rev. 150, 198, 1966.
205. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., ФТТ 9, 2291, 1967.
206. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Факир М., ФТТ 6, 549, 1964.
207. McLaughlan S. D., Phys. Rev. 160, 287, 1967.
208. Watanabe H., Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1966.
209. Кочелаев Б. И., ФТТ 9, 2948, 1967.
210. Williams F. I. B., Proc. Phys. Soc. 91, 111, 1967.
211. Culvahouse J. W., Schinke D. P., Foster D. Z., Phys. Rev. Lett. 18, 117, 1967.
212. Mueller K. A., Phys. Rev. 171, 350, 1968.
213. Baker J. M., Birgeneau R. J., Hutchings M. T., Riley J. D., Phys. Rev. Lett. 21, 620, 1968.

К ГЛАВЕ IV

1. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.
2. Waller J., Physik 79, 370, 1932.
3. Broer L. J. F., Physica 10, 801, 1943.
4. Van Vleck J. H., Phys. Rev. 73, 1249, 1948.
5. Альтшулер С. А., Одинцов М. Г., Изв. КФАН СССР, сер. физ.-тех., 3, 39, 1953.
6. Глебашев Г. Я., ЖЭТФ 32, 82, 1957.
7. Anderson P. W., Weiss P. R., Rev. Mod. Phys. 25, 269, 1953; Anderson P. W., J. Phys. Soc. Japan 9, 316, 1954.
8. Kubo R., Tomita K. J., J. Phys. Soc. Japan 9, 888, 1954; Kubo R., J. Phys. Soc. Japan 9, 935, 1954.

9. Pryce M. H. L., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A63**, 36, 1950.
10. Kaplan J. I., J. Amer. Phys. **28**, 491, 1960.
11. Ishiguro E., Kambe K., Usui T., Physica **17**, 310, 1951.
12. Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc. **A214**, 237, 1952.
13. Копвиллем У. Х., ЖЭТФ **38**, 151, 1960.
14. Камбе К., Ollom F., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 50, 1956.
15. Abraham A., Kambe K., Phys. Rev. **91**, 894, 1953.
16. Копвиллем У. Х., ЖЭТФ **34**, 1040, 1958.
17. Копвиллем У. Х., ФММ **8**, 8, 1959.
18. Daniels J. M., Proc. Phys. Soc. **A66**, 673, 1953.
19. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., ФТТ **2**, 1369, 1960.
20. Колоскова Н. Г., ФММ **15**, 137, 1963.
21. Finkelstein R., Mencher A., J. Chem. Phys. **21**, 472, 1953.
22. Dweck J., Seidel G., Phys. Rev. **146**, 359, 1966.
23. Kaplan J. I., J. Chem. Phys. **44**, 4630, 1966.
24. Wright A., Phys. Rev. **76**, 1826, 1949.
25. Hung Cheng, Phys. Rev. **124**, 1359, 1961.
26. Коновалов В. И., Рябченко С. М., ФТТ **8**, 3541, 1966.
27. Буишвили Л. Л., Ватова Л. Б., ФТТ **8**, 3075, 1966.
28. Judeikis H. S., J. Appl. Phys. **35**, 2615, 1964.
29. Gorter C. J., Van Vleck J. H., Phys. Rev. **72**, 1128, 1947.
30. Завойский Е., Phys. USSR **10**, 197, 1945.
31. Van Vleck J. H., Nuovo Cimento **6**, Suppl., № 3, 1081, 1957.
32. Кашаев С. Х. Г., ДАН СССР **110**, 362, 1956.
33. Nagata K., Date M., J. Phys. Soc. Japan **19**, 1823, 1964.
34. Козырев Б. М., Докторская диссертация, ФИАН, Москва, 1957.
35. Bleaney V., Proc. Roy. Soc. **A204**, 203, 1950.
36. Svare I., Seidel G., Phys. Rev. **134**, A172, 1964.
37. Bleaney V., Elliott R. J., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. **A64**, 933, 1951.
38. Kambe R., Usui T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **8**, 302, 1952.
39. McMillan M., Opechowski W., Canad. J. Phys. **38**, 1168, 1960; **39**, 1369, 1961.
40. Svare I., Phys. Rev. **138**, A1718, 1965.
41. Долгополов Д. Г., Жоголев Д. А., ФТТ **8**, 601, 1966.
42. Kittel C., Abrahams E., Phys. Rev. **91**, 894, 1953.
43. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., Изв. вузов, Физика, **3**, 223, 1960.
44. Копвиллем У. Х., ФММ **9**, 657, 1960.
45. Grant W. J. C., Stranberg M. W. P., Phys. Rev. **135**, A715, A727, 1964.
46. Kirkby C. J., Thorp J. S., J. Appl. Phys. **38**, 1985, 1967.
47. Versohn R., J. Chem. Phys. **20**, 1505, 1952.
48. Van Vieringen J. S., Disc. Faraday Soc. **19**, 118, 1955.
49. Henderson A. J., Rogers R. N., Phys. Rev. **152**, 218, 1966.
50. Tomita K., Proc. Internat. Conf. Theoret. Physics, Kyoto and Tokio, 1953 (Science Council of Japan, Tokio, 1954), стр. 800.
51. Scott P. L., Stapleton H. J., Wainstein C., Phys. Rev. **137**, A71, 1965.
52. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **9**, 444, 1967.
53. Portis A. M., Phys. Rev. **91**, 1071, 1953.
54. Бекаури П. И., Бериулава Б. Г., Санадзе Т. И., Хаханашвили О. Г., ЖЭТФ **52**, 447, 1967.
55. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev. **73**, 679, 1948.
56. Redfield A., Phys. Rev. **98**, 1787, 1955.
57. Tomita K., Progr. Theor. Phys. **19**, 541, 1958.

58. Провоторов Б. Н., ЖЭТФ 41, 1582, 1961; 42, 882, 1962; ФТТ 4, 2940, 1962; 5, 564, 1963.
59. Родак М. И., ЖЭТФ 45, 730, 1963; Маш И. Д., Родак М. Т., ФТТ 7, 717, 1965.
60. Buishvili L. L., Zviadadze M. D., Phys. Lett. 24A, 661, 1967.
61. Ацаркин В. А., Моршнева С. К., Письма в ЖЭТФ 6, 578, 1967.
62. Kronig R., Bouwkamp C. J., Physica 5, 521, 1938; 6, 290, 1939.
63. Verstelle J. C., Drewes G. W. J., Gorter C. J., Physica 24, 632, 1958.
64. Abraham A., Proctor W. G., Phys. Rev. 109, 1441, 1958.
65. Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O., Phys. Rev. 114, 445, 1959.
66. Копвиллем У. Х., ЖЭТФ 38, 151, 1960.
67. Туманов В. С., ФТТ 4, 2419, 1962.
68. Kiel A., Phys. Rev. 120, 137, 1960.
69. Hirano M. J., Phys. Soc. Japan 16, 766, 1961; J. Radio Res. Lab. Japan 9, 73, 1961.
70. Маш И. Д., Родак М. И., ФТТ 7, 717, 1965.
71. Провоторов Б. Н., ЖЭТФ 42, 882, 1962.
72. Генкин В. Н., ФТТ 6, 368, 1964.
73. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ 42, 75, 1962.
74. Grant W. J. C., Phys. a. Chem. Sol. 25, 751, 1964.
75. Smits L. J., Derksen H. E., Verstelle J. C., Gorter C. J., Physica 22, 773, 1956.
76. Pershan P. S., Phys. Rev. 117, 109, 1960.
77. Мехтиев Г., ФТТ 3, 1336, 1961.
78. Giordmaine J. A., Alsop L. E., Nash F. R., Townes C. H., Phys. Rev. 109, 302, 1958.
79. Shapiro S., Bloembergen N., Phys. Rev. 116, 1452, 1959.
80. Bowers K. D., Mims W. B., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 3, 325, 1958.
81. Копвиллем У. Х., ФТТ 3, 1190, 1961.
82. Chang W. S. C., Quantum Electronics, N. Y., 1960, стр. 346.
83. Grant W. J. C., Phys. Rev. 134, A1555, A1565, A1574, 1964; 135, A1265, 1965.
84. Bowers K. D., Mims W. B., Phys. Rev. 115, 285, 1959.
85. Mims W. B., McGee J. D., Phys. Rev. 119, 1233, 1960.
86. Roberts R. W., Burgess J. H., Tenney H. D., Phys. Rev. 121, 997, 1961.
87. Колоскова Н. Г., Сб. «Парамагнитный резонанс», № 3, Изд-во Казанского ун-та, 1968.
88. Mims W. B., Gillen R., Phys. Rev. 148, 438, 1966.
89. Бугай А. А., Глинчук М. Д., Дейген М. Ф., Левковский П. Г., Письма в ЖЭТФ 6, 790, 1967.
90. Глинчук М. Д., Коробко Г. В., Укр. физ. ж. 13, 642, 1968.
91. Глинчук М. Д., Дейген М. Ф., Коробко Г. В., ФТТ 9, 3198, 1967.

К ГЛАВЕ V

1. Гортер К. Д., Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949.
2. Casimir H. B. G., Du Pre F. K., Physica 5, 507, 1938.
3. Lloyd J. P., Pike G. E., Phys. Rev. 94, 579, 1954.
4. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
5. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.
6. Александров И. В., ЖЭТФ 48, 869, 1965.
7. Waller J., Zs. f. Physik 79, 370, 1932.
8. Heitler W., Teller E., Proc. Roy. Soc. A155, 629, 1936.
9. Fierz M., Physica 5, 433, 1938.

10. Kronig R. L., *Physica* **6**, 33, 1939.
11. Van Vleck J. H., *J. Chem. Phys.* **7**, 72, 1939.
12. Van Vleck J. H., *Phys. Rev.* **57**, 426, 1940.
13. Альтшулер С. А., *ЖЭТФ* **24**, 681, 1953.
14. Шекун Л. Я., Диссертация, Казанский ун-т, 1956.
15. Orbach R., *Proc. Roy. Soc. A264*, 458, 485, 1961.
16. Mattuck R. D., Strandberg M. W. P., *Phys. Rev.* **119**, 1204, 1960.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Квантовая механика*, Физматгиз, 1963.
18. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Теория упругости*, «Наука», 1965.
19. Маненков А. А., Прохоров А. М., *ЖЭТФ* **42**, 1371, 1962.
20. Аминов Л. К., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1964, стр. 98.
21. Гайтлер В., *Квантовая теория излучения*, ИЛ, 1956.
22. Finn C. B. P., Orbach R., Wolf W. P., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **77**, 261, 1961.
23. Аминов Л. К., *ЖЭТФ* **42**, 783, 1962.
24. Ollom J. P., Van Vleck J. H., *Physica* **17**, 225, 1951.
25. Альтшулер С. А., *Изв. АН СССР* **20**, 1207, 1956.
26. Scott P. L., Jeffries C. D., *Phys. Rev.* **127**, 32, 1962.
27. Orbach R., Blume M., *Phys. Rev. Lett.* **8**, 478, 1962.
28. Orbach R., *Proc. Roy. Soc. A264*, 485, 1961.
29. Huber D., *Phys. Rev.* **131**, 190, 1963.
30. Orbach R., *Phys. Rev.* **126**, 1349, 1962.
31. Chao-Yuan Huang, *Phys. Rev.* **139**, A241, 1965.
32. Альтшулер С. А., Башкиров Ш. Ш., Зарипов М. М., *ЖЭТФ* **4**, 3367, 1962.
33. Альтшулер С. А., Леушин А. М., Мороча А. К., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1960, стр. 57.
34. Башкиров Ш. Ш., *ЖЭТФ* **33**, 856, 1958.
35. Аввакумов В. И., *ФММ* **4**, 199, 1957.
36. Blume M., Orbach R., *Phys. Rev.* **127**, 1587, 1962.
37. Леушин А. М., *ФТТ* **5**, 605, 1963.
38. Orbach R., Das T. P., Sharma R. R., *Phys. Rev.*, **155**, 338, 1967.
39. Овчинников И. В., *ФТТ* **5**, 1887, 1963.
40. Kondo J., *Progr. Theor. Phys.* **28**, 1026, 1962.
41. Shimizu T., *Physics Lett.* **20**, 441, 1966.
42. Башкиров Ш. Ш., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1960, стр. 54.
43. Кочелаев Б. И., *ЖЭТФ* **37**, 242, 1959.
44. Аминов Л. К., Кочелаев Б. И., *ФТТ* **1**, 3273, 1962.
45. Huang C., *Phys. Rev.* **154**, 215, 1967.
46. Walker M. B., *Canad. J. Phys.* **46**, 161, 1968.
47. Kumar N., Sinha K. P., *Physica* **34**, 387, 1967.
48. Walker M. B., *Phys. Rev.* **162**, 199, 1967.
49. Murphy J., *Phys. Rev.* **145**, 241, 1966.
50. Mills D. L., *Phys. Rev.* **146**, 336, 1966.
51. Van Kranendonk J., Walker M., *Phys. Rev. Lett.* **18**, 701, 1967.
52. Culvahouse J. W., Unruh W. P., Brice D. K., *Phys. Rev.* **129**, 2430, 1963.
53. Stoneham A. M., *Phys. Stat. Sol.* **19**, 787, 1967.
54. Shulman R. G., Wyluda B. I., Anderson P. W., *Phys. Rev.* **107**, 953, 1957.
55. Taylor E. F., Bloembergen N., *Phys. Rev.* **113**, 431, 1959.
56. Колоскова Н. Г., *ФТТ* **4**, 3129, 1962; **5**, 61, 1963.
57. Колоскова Н. Г., Сб. «Парамагнитный резонанс», № 3, Изд-во Казанского ун-та, 1968. (Диссертация, Казанский ун-т, 1963.)

58. Мороча А. К., ЖЭТФ 43, 1805, 1962.
59. Ray D. K., Ray T., Rudra P., Proc. Phys. Soc. 87, 485, 1966.
60. Tucker E. B., Phys. Acoustics 4A, 48, 1966.
61. Zďánský K., Phys. Rev. 159, 201, 1967.
62. Van Vleck J. H., Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, N. Y., 1960, стр. 392.
63. Gill J. C., Elliott R. J., Advances in Quantum Electronics, Ed. J. R. Singer, Columbia Univ. Press N. Y., 1961, стр. 399.
64. Песковацкий С. А., ФТТ 7, 3678, 1965.
65. Маненков А. А., Данилейко Ю. К., ЖЭТФ 2, 414, 1965.
66. Альтшулер С. А., ЖЭТФ 43, 2318, 1962.
67. Альтшулер С. А., Скребнев В. А., ФТТ 9, 498, 1967.
68. Stutz H., Rimai L., Weber M. J., de Mars G. A., J. Appl. Phys., Suppl. 32, 1961.
69. Hertz P., Math. Ann. 67, 387, 1909.
70. Harris E. A., Ingveesson K. S., Physics Lett. 21, 252, 1966.
71. Burns G., Phys. Rev. 128, 2121, 1962.
72. Freeman A. J., Watson R. E., Phys. Rev. 127, 2058, 1962.
73. Sovers O. J., J. Phys. Chem. Sol. 28, 1073, 1967.
74. Van Vleck J. H., Phys. Rev. 59, 724, 730, 1941.
75. Faughnan B. W., Strandberg M. W. P., Phys. a. Chem. Sol. 19, 155, 1961.
76. Gorter C. J., Van der Marel L. C., Bolger B., Physica 21, 103, 1955.
77. Frölich H., Heitler W., Proc. Roy. Soc. A155, 640, 1936.
78. Klemens P. G., Solid State Physics, v. VII, p. 1, Academic Press, N. Y., 1958.
79. Bommel H., Dransfeld K., Phys. Rev. Lett. 2, 298, 1959; Phys. Rev. 117, 1245, 1960.
80. Jacobsen E. H., Phys. Rev. Lett. 2, 249, 1959.
81. Nash F. R., Phys. Rev. Lett. 7, 59, 1961; Phys. Rev. 138, A1500, 1965.
82. Giordmaine J. A., Nash F. R., Phys. Rev. 138, A1510, 1965.
83. Scott P. L., Jeffries C. D., Phys. Rev. 127, 32, 1962.
84. Ruby R. H., Benoit H., Jeffries C. D., Phys. Rev. 127, 51, 1962.
85. Brya W. J., Wagner P. E., Phys. Rev. Lett. 14, 431, 1965; Phys. Rev. 157, 400, 1967.
86. Валишев Р. М., ФТТ 7, 921, 1965; Диссертация, Казанский ун-т, 1966.
87. Walsh W. A., Phys. Rev. 114, 6, 1473, 1959.
88. Feher E. R., Phys. Rev. 136, A145, 1964.
89. Tucker E. B., Phys. Rev. 143, 264, 1966.
90. Watkins G. D., Feher E., Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 29, 1962.
91. Feher E., Bull. Amer. Phys. Soc. 10, 699, 1965.
92. Germanier A. M., Lacroix R., Helv. Phys. Acta 34, 401, 1961.
93. Macfarlane R. M., Phys. Rev. 158, 252, 1967.
94. Donoho P. L., Phys. Rev. 133, 1080, 1964.
95. Зантов М. М., ФТТ 9, 453, 1967.
96. Зантов М. М., Шекун Л. Я., ЖЭТФ 53, 1516, 1967.
97. Black T. D., Donoho P. L., Magnetic Resonance and Relaxation. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967, стр. 238, 244.
98. Stoneham A. M., Proc. Phys. Soc. 89, 909, 1966.
99. Рид В. Т., Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, 1957.
100. Mc Mahon D. H., Phys. Rev. 134, A129, 1964.
101. Sugihara K., J. Phys. Soc. Japan 14, 1231, 1959.
102. Аминов Л. К., Мороча А. К., ФТТ 8, 2480, 1961.
103. Хабибуллин Б. М., ФТТ 4, 801, 1962.
104. Аминов Л. К., Кочелаев Б. И., ЖЭТФ 42, 1303, 1962.
105. Аминов Л. К., Диссертация, Казанский ун-т, 1962.

106. Аминов Л. К., Кочелаев Б. И., ФТТ 4, 1604, 1962.
107. Mc Mahon D. H., Silsbee R. H., Phys. Rev. 135, A91, 1964.
108. Argures P. N., Kelley P. Z., Phys. Rev. 134, A98, 1964.
109. Аминов Л. К., ЖЭТФ 48, 7, 1965.
110. Ray T., Ray D. K., Phys. Rev. 164, 420, 1967.
111. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
112. Аминов Л. К., ФТТ 11, 1707, 1969.

К ГЛАВЕ VI

1. Альтшулер С. А., ДАН СССР 85, 1235, 1952.
2. Kastler A., Experimentia 8, 1, 1952.
3. Альтшулер С. А., ЖЭТФ 28, 38, 1955.
4. Альтшулер С. А., ЖЭТФ 28, 49, 1955.
5. Proctor W. G., Tanntila W. H., Phys. Rev. 98, 1854, 1955.
6. Баранский К. Н., ДАН СССР 114, 517, 1957.
7. Jacobsen E. H., Shigen N. S., Tucker E. B., Phys. Rev. Lett. 3, 81, 1959.
8. Альтшулер С. А., Кочелаев Б. И., Леушин А. М., УФН 75, 459, 1961.
9. Tucker E. B., Proc. IEEE 53, 1547, 1965.
10. Tucker E. B., Phys. Acoustics 4A, 47, 1966.
11. Joffrin J., J. Phys. 26, 818, 1965.
12. Альтшулер С. А., Башкиров Ш. Ш., Доклады на совещании по парамагнитному резонансу, Казанский ун-т, 1959, стр. 78.
13. Альтшулер С. А., Башкиров Ш. Ш., Леушин А. М., ФТТ 3, 1501, 1961.
14. Альтшулер С. А., Зарипов М. М., Шекун Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 844, 1957.
15. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. A245, 156, 1958.
16. Wetzel G. C., Donoho P. L., Phys. Rev. 139, A334, 1965.
17. Dobrov W. I., Phys. Rev. 146, 268, 1966.
18. Culvahouse J. W., Unruh W. P., Brice D. K., Phys. Rev. 129, 2430, 1963.
19. Tucker E. B., Phys. Rev. 143, 264, 1966.
20. Альтшулер С. А., Скребнев В. А., ФТТ 9, 498, 1967.
21. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., ЖЭТФ 38, 1351, 1960.
22. London R., Phys. Rev. 119, 919, 1960.
23. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., ФТТ 4, 697, 1962.
24. Stevens K. W. H., Tucker J. W., Phys. Lett. 14, 291, 1965.
25. Колоскова Н. Г., ФТТ 5, 61, 1963.
26. Колоскова Н. Г., ФММ 15, 137, 1963.
27. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., ФТТ 4, 673, 1962.
28. Колоскова Н. Г., ФТТ 4, 3129, 1962.
29. Колоскова Н. Г., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1964, стр. 115.
30. Altshuler S. A., Magnetic Resonance and Relaxation. North-Holland Publishing Company. Amsterdam 1967, стр. 588.
31. Ringo G. R. et al., Phys. Rev. 72, 87, 1947.
32. Соколов С. Я., УФН 40, 3, 1950.
33. Bömmel H., Dransfeld K., Phys. Rev. Lett. 1, 234, 1958.
34. Jacobsen E. H., Phys. Rev. Lett. 2, 249, 1959.
35. Tucker E. B., Phys. Rev. Lett. 6, 183, 1961.
36. Райхерт, Таунсенд, Приборы научн. иссл. 35, 57, 1964.
37. Dobrov W. I., Browne M. E., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 6, 508, 1961.

38. Browne M. E., Dobrov W. I., J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 469, 1962.
39. Claytor R. N., Donoho P. L., Josephson B., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 7, 15, 1962.
40. Shiren N. S., Phys. Rev. Lett. 11, 3, 1963.
41. Alers G. A., Fleury P. A., J. Acoust. Soc. Amer. 36, 1297, 1964.
42. Shiren N. S., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 7, 29, 1962.
43. Klerk J., Kelly E. F., Appl. Phys. Lett. 5, 2, 1964.
44. Foster N. F., IEEE Trans. SU-II, 63, 1964.
45. Bolef D. J., Klerk J., Gosser R. B., Rev. Sci. Instr. 33, 631, 1962.
46. Bolef D. J., Klerk J., IEEE Trans. UE-10, 19, 1963.
47. Гананольский Е. М., Чернец А. Н., ЖЭТФ 47, 1677, 1964.
48. Thaxter J. B., Tannenwald P. E., Appl. Phys. Lett. 5, 67, 1964.
49. Grace M. J., Kedzie R. F., Kegtigian M., Smith A. B., Appl. Phys. Lett. 9, 155, 1966.
50. Смоляков Б. П., Мейльман Л. М., Ключев В. П., Шпилько И. А., Копвиллем У. Х., ФТТ 9, 3002, 1967.
51. Spencer E. G., Lenzo P. V., Ballman A. A., Proc. IEEE 55, 12, 2074, 1967.
52. Bömmel H., Dransfeld K., Phys. Rev. Lett. 3, 83, 1959.
53. Lewis M. F., Phillips T. G., Rosenberg H. M., Physics Lett. 1, 198, 1962.
54. Dobrov W. I., Phys. Rev. 134, A734, 1964.
55. Shiren N. S., Phys. Rev. Lett. 6, 168, 1961.
56. Shiren N. S., Tucker E. B., Proc. First Intern. Conf. Quant. Electr., N.Y., 1959, стр. 485.
57. Mattuck R. D., Strandberg M. W., Phys. Rev. Lett. 3, 550, 1959; Phys. Rev. 119, 1204, 1960.
58. Tucker E. B., Phys. Rev. Lett. 6, 183, 1961.
59. Shiren N. S., Tucker E. B., Phys. Rev. Lett. 6, 105, 1961.
60. Bolef D. I., Gosser R. B., Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 29, 1962; Proc. Phys. Soc. 79, 422, 1962.
61. Shiren N. S., Phys. Rev. 128, 2103, 1962.
62. Shiren N. S., Proc. Intern. Conf. Magn. Electr. Relaxation Eindhoven, Netherlands, 114, 1962.
63. Shiren N. S., Proc. First Intern. Conf. Paramagn. Resonance, Jerusalem. 482, 1962.
64. Dobrov W. I., Browne M. E., Proc. Intern. Conf. Paramagn. Resonance, Jerusalem, 447, 1962.
65. Carr P. H., Strandberg M. P. W., Phys. a. Chem. Sol. 23, 923, 1962.
66. Rampton V. W., Rowell P. M., Physics Lett. 7, 12, 1963.
67. Dobrov W. I., Browne M. E., Magnetic and Electr. Resonance and Relaxation, Amsterdam, 1963, стр. 129.
68. Guermeur R., Joffrin J., Levelut A., Penne J., Physics Lett. 13, 107, 1964.
69. Ciccarello I. S., Dransfeld K., Phys. Rev. 134, A1517, 1964.
70. Taylor A. L., Farnell G. W., Canad. J. Phys. 42, 595, 1964.
71. Ciccarello I. S., Arzt R., Dransfeld K., Phys. Rev. 138, A934, 1965.
72. Lewis M. F., Physics Lett. 17, 183, 1965.
73. Guermeur R., Joffrin J., Levelut A., Penne J., Physics Lett. 15, 203, 1965.
74. Dobrov W. I., Phys. Rev. Lett. 15, 789, 1965.
75. Guermeur R., Joffrin J., Levelut A., Penne J., C.R. Acad. Sci 260, 108, 1965.
76. Fletcher J. K., Marshal F. G., Rampton V. W., Rowell P. M., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. 88, 127, 1966.

77. Guermeur R., Joffrin J., Levelut A., Penne J., *Physics Lett.* **21**, 121, 1966.
78. Wigmore J. K., Rosenberg H. M., Lewis M. F., *Phil. Mag.* **15**, 701, 1967.
79. Meyer H. C., McDonald P. F., Stettler J. D., Donoho P. L., *Physics Lett.* **24A**, 569, 1967.
80. Rampton V. W., Rowell P. M., *Phys. a. Chem. Sol.* **28**, 395, 1967.
81. Wetsel G. C., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**, 199, 1967.
82. Wetsel G. C., Kitts E. L., *Phys. Rev. Lett.* **18**, 841, 1967.
83. Смоляков Б. П., Мейльман Л. М., Ключев В. П., Шпилько И. А., Копвиллем У. Х., *Письма ЖЭТФ* **7**, 26, 1968.
84. Копвиллем У. Х., Смоляков Б. П., *ЖЭТФ* **55**, 2188, 1968.
85. Копвиллем У. Х., Корепанов В. Д., *ФТТ* **3**, 2014, 1961.
86. Герасименко В. И., *ЖЭТФ* **40**, 585, 1961.
87. Альтшулер С. А., Аминов Л. К., Малкин Б. З., *ФММ* **27**, 424, 1969.
88. Белов К. П., Белянтикова М. А., Левитан Р. З., Никитин С. А., *Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики*, «Наука», 1965.
89. Goodrich R. G., Everett G. E., *Phys. Rev.* **141**, 541, 1966.
90. Аминов Л. К., Малкин Б. З., *ФММ* **26**, 426, 1968.
91. Кочелаев Б. И., *ФТТ* **4**, 1560, 1960.
92. Jacobsen E. H., Stevens K. W. H., *Phys. Rev.* **129**, 2036, 1963.
93. Кочелаев Б. И., *Сб. «Парамагнитный резонанс»*, Изд-во Казанского ун-та, 1964.
94. Альтшулер С. А., Кочелаев Б. И., *ЖЭТФ* **49**, 862, 1965.
95. Кочелаев Б. И., *ДАН СССР* **166**, 833, 1965.
96. Альтшулер С. А., Кочелаев Б. И., *Юбилейный сборник А. Кастлера*, Париж, 1968.
97. Абрагам А., *Ядерный магнетизм*, ИЛ, 1963.
98. Brillouin L., *Ann. Phys.* **44**, 203, 1914 «Wave Propagation and Group Velocity» Acad. Press, N. Y., 1960.
99. Waerwald H., *Ann. Phys.* **7**, 731, 1930.
100. Kastler A., *J. Phys. et radium* **15**, 300, 1954.
101. Townes C. H., *Proc. First Intern. Conf. Quantum Electr.* N. Y., 1959, стр. 405.
102. Kittel C., *Phys. Rev. Lett.* **6**, 449, 1961.
103. Копвиллем У. Х., Корепанов В. Д., *ЖЭТФ* **41**, 211, 1961.
104. Tucker E. B., *Phys. Rev. Lett.* **6**, 547, 1961.
105. Tucker E. B., «Quantum Electronics», III, стр. 1787. Dunod Editeur, Paris, 1964.
106. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., *Радиофизика* **3**, 904, 1960.
107. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., *ФММ* **10**, 816, 1960.
108. Кессель А. Р., *ФТТ* **2**, 1943, 1960.
109. Кессель А. Р., *ЖЭТФ* **39**, 872, 1960.
110. Копвиллем У. Х., Нагибаров В. Р., *ФТТ* **9**, 1288, 1967.
111. Нагибаров В. Р., Копвиллем У. Х., *ЖЭТФ* **52**, 936, 1967.
112. Копвиллем У. Х., Нагибаров В. Р., *Акуст. журн.* **13**, 218, 1967.
113. Кочелаев Б. И., *ЖЭТФ* **41**, 423, 1961.
114. Гортер К., *Парамагнитная релаксация*, ИЛ, 1949.
115. Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х., Кочелаев Б. И., *Физ. пробл. спектроскопии* **2**, 91, 1963.
116. Голенищев-Кутузов В. А., *ЖЭТФ* **44**, 63, 1963.
117. Мороча А. К., *ЖЭТФ* **53**, 1835, 1967.
118. Копвиллем У. Х., *ФТТ* **7**, 2029, 1965.
119. Lewis M. F., Stoneham A. M., *Phys. Rev.* **164**, 271, 1967.
120. Дейген М. Ф., Жеру И. И., *ФТТ* **9**, 2671, 1967.

К ГЛАВЕ VII

1. Френкель Я. И., Собрание избранных трудов, т. 1, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Козырев Б. М., *Disc. Faraday Soc.* **19**, 135, 1955.
3. Козырев Б. М., Докт. диссертация, ФИАН, 1957.
4. Раке G. E., *Disc. Faraday Soc.* **19**, 185, 1955.
5. Самойлов О. Я., Структура водных растворов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
6. Wilslop R., Kivelson D., *J. Chem. Phys.* **44**, 154, 1966.
7. Vleaney B., Bowers K. D., *Proc. Roy. Soc., Lond.* **A214**, 451, 1952; Van Niekerk A., Schoening F. R., *Acta crystallogr.* **6**, 227, 1953.
8. Яблоков Ю. В., Аблов А. В., *ДАН СССР* **144**, 173, 1962.
Яблоков Ю. В., Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела», Атомиздат, 1967.
9. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *ДАН СССР* **185**, 1072, 1969.
10. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Салихов С. Г., *ДАН СССР* **71**, 855, 1950.
11. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *Журн. структ. химии* **6**, 667, 1965.
12. Аввакумов В. И., *ЖЭТФ* **37**, 1017, 1959.
13. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., *ДАН СССР* **98**, 929, 1954.
14. Falle H. R., Luchhurst G. R., *Mol. Phys.* **10**, 597, 1966.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Статистическая физика*, Гостехиздат, 1951.
16. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., *Phys. Rev.* **73**, 678, 1948.
17. Anderson P. W., Weiss P. R., *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269, 1953.
18. Anderson P. W., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 316, 1954.
19. Kubo R., Tomita K. J., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 888, 1954; Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 935, 1954; Yokota M., Koide S., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 953, 1954.
20. Тимеров Р. Х., *ДАН СССР* **142**, 870, 1962; Тимеров Р. Х., Диссертация, Казанский ун-т, 1962.
21. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Тимеров Р. Х., Усачева Н. Ф., *ЖЭТФ* **41**, 1076, 1961.
22. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., Тишков П. Г., *ДАН СССР* **152**, 644, 1963.
23. Mc Connell H. M., *J. Chem. Phys.* **25**, 709, 1956.
24. Дебай П., Полярные молекулы, ГОНГИ, 1934.
25. Mc Garvey B. R., *J. Phys. Chem.* **61**, 1232, 1957.
26. Bloembergen N., Morgan L. O., *J. Chem. Phys.* **34**, 842, 1961.
27. Пейк Дж., Парамагнитный резонанс, «Мир», 1965, стр. 132.
28. Валиев К. А., Докторская диссертация. Свердловск, Ин-т физики металлов АН СССР, 1963.
29. Валиев К. А., Зарипов М. М., *ЖЭТФ* **42**, 503, 1962.
30. Альтшулер С. А., Валиев К. А., *ЖЭТФ* **35**, 947, 1958.
31. Валиев К. А., Зарипов М. М., *ЖЭТФ* **41**, 756, 1961.
32. Валиев К. А., *ЖЭТФ* **40**, 1832, 1961.
33. Schultz M. L., *J. Chem. Phys.* **10**, 194, 1942; Freed S., Weisman S. I., *J. Chem. Phys.* **8**, 840, 1940; Kobajshi M., Fujita J., *J. Chem. Phys.* **23**, 1354, 1955.
34. Van Vleck J. H., *Phys. Rev.* **57**, 426, 1052, 1940.
35. Александров И. В., Жидомиров Г. М., *ЖЭТФ* **41**, 127, 1961.
36. Зарипов М. М., Диссертация, Казанский ун-т, 1964; Зарипов М. М., Оптика и спектроскопия **17**, вып. 3, 1964.
37. Козырев Б. М., *ДАН СССР* **103**, 53, 1955.

38. Kivelson D., Collins G., *Paramagn. Resonance; Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962, v. 2, p. 496.*
39. Wilson R., Kivelson D., *J. Chem. Phys.* **44**, 154, 1966.
40. Atkins P. W., Kivelson D., *J. Chem. Phys.* **44**, 169, 1966.
41. Van Vleck J. H., *Rev. Mod. Phys.* **23**, 213, 1951.
42. Henderson R. S., *Phys. Rev.* **100**, 723, 1955.
43. Curl R. F., *J. Chem. Phys.* **37**, 779, 1962.
44. Curl R. F., *Mol. Phys.* **9**, 585, 1965.
45. Hubbard P. S., *Phys. Rev.* **131**, 1155, 1963.
46. Stephen M. J., Faenkel G. K., *J. Chem. Phys.* **32**, 1435, 1960.
47. Nyberg G., *Mol. Phys.* **12**, 69, 1967.
48. Wilson R., Kivelson D., *J. Chem. Phys.* **44**, 4440, 1966.
49. Codrington R. S., Bloembergen N., *J. Chem. Phys.* **29**, 600, 1958.
50. Федотов В. Н., *ЖЭТФ* **53**, 1982, 1967.
51. Haussler R., Noak F., *Zs. f. Phys.* **182**, 93, 1964.
52. Shulman R. G., Wyluda V. J., *J. Chem. Phys.* **30**, 335, 1959.
53. Гортер К., *Парамагнитная релаксация*, ИЛ, 1949.
54. Casimir H. B. G., du Pre F. K., *Physica* **5**, 507, 1938.
55. Шапошников И. Г., *ЖЭТФ* **18**, 533, 1948; *ЖЭТФ* **19**, 225, 1949.
56. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А., *ЖЭТФ* **7**, 438, 1937.
57. Хуцишвили Г. Р., *ЖЭТФ* **29**, 329, 1955.
58. Скродцкий Г. В., Курбатов Л. В., *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 833, 1957.
59. Скродцкий Г. В., Шматов В. Т., *ЖЭТФ* **34**, 740, 1958.
60. Кокин А. А., Скродцкий Г. В., *ЖЭТФ* **37**, 482, 1959.
61. Пейк Дж., *Парамагнитный резонанс*, «Мир», 1965, гл. VI.
62. Кессель А. Р., Донская И. С., *Укр. физ. журнал* **13**, 305, 1969.
63. Wangness R. K., Bloch F., *Phys. Rev.* **89**, № 4, 1953.
64. Hubbard P. S., *Rev. Mod. Phys.* **33**, 429, 1961.
65. Bloch F., *Phys. Rev.* **70**, 460, 1946.
66. Абрагам А., *Ядерный магнетизм*, ИЛ, 1963, гл. III.
67. Тишков П. Г., *ЖЭТФ* **36**, 1337, 1959; Тишков П. Г., *Диссертация, Казанский ун-т*, 1961.
68. Вишневская Г. П., Тишков П. Г., *ДАН СССР* **142**, 841, 1962.
69. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., Тишков П. Г., *ДАН СССР* **152**, 644, 1963.
70. Вишневская Г. П., Тишков П. Г., *ДАН СССР* **154**, 1149, 1963.
71. Ривкинд А. И., *ДАН СССР* **145**, 1075, 1962.
72. Вишневская Г. П., *Журн. структ. химии* **5**, 779, 1964.
73. Вишневская Г. П., *Диссертация, Казанский ун-т*, 1965, стр. 80.
74. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *Журн. структ. химии* **6**, 667, 1965.
75. Семенова Е. И., *ДАН СССР* **143**, 1368, 1962; Семенова Е. И., *Диссертация, Казань, Химико-технологич. ин-т*, 1963.
76. Вишневская Г. П., Тишков П. Г., *ЖЭТФ* **38**, 336, 1960.
77. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *Журн. структ. химии* **8**, 627, 1967.
78. Hayes R. G., Myers R. J., *J. Chem. Phys.* **40**, 877, 1964.
79. Bridgman P. W., *Proc. Amer. Acad.* **64**, 63, 1929.
80. MacKain D. C., Myers R. J., *J. Phys. Chem.* **71**, 192, 1967.
81. Aбрагам А., Combrisson J., Solomon I., *C. R. Acad. Sci.*, **245**, 157, 1957.
82. Вишневская Г. П., *ДАН СССР* **157**, 650, 1964.
83. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *Журн. структ. химии* **7**, 24, 1966.
84. Вишневская Г. П., Козырев Б. М., *Материалы юбилейной конференции Казанского физ.-тех. ин-та АН СССР, Казань, 1968, стр. 1.*

85. Юльметьев Р. М., Диссертация, Казанский ун-т, 1966.
86. Аввакумов В. И., Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Тишков П. Г., *ЖЭТФ* **37**, 1464, 1959.
87. Усачева Н. Ф., Диссертация, Казанский ун-т, 1963.
88. Bleaney B., *Proc. Phys. Soc., London*, **A63**, 407, 1950; *Phyl. Mag.* **42**, 441, 1951.
89. Sands R. H., *Phys. Rev.* **99**, 1222, 1955.
90. Sternlicht H., *J. Chem. Phys.* **33**, 1128, 1960; Blinder S. M., *J. Chem. Phys.* **33**, 748, 1960.
91. Singer L. S., *J. Chem. Phys.* **23**, 379, 1955; Van Reijen L. L., *Dissertation*, Amsterdam, 1964.
92. Яблоков Ю. В., *Журн. структ. химии* **5**, 222, 1964.
93. Кнеубühl F. K., *Helv. Phys. Acta* **34**, 710, 1961.
94. Кнеубühl F. K., *Helv. Phys. Acta* **33**, 1074, 1960.
95. Searl J. W., Smith R. C., Wyard S. J., *Proc. Phys. Soc., London*, **A74**, 491, 1959; Чирков А. К., Кокин А. А., *ЖЭТФ* **39**, 1381, 1960; Лебедев Я. С., *Журн. структ. химии* **3**, 151, 1962.
96. Лебедев Я. С., *Журн. структ. химии* **4**, 22, 1963.
97. Ibers I. A., Swalen I. D., *Phys. Rev.* **127**, 1914, 1962.
98. Альтшулер Т. С., *ЖЭТФ* **55**, 1821, 1968; Альтшулер Т. С., *Диссертация*, Казанский ун-т, 1968.
99. Альтшулер Т. С., *ДАН СССР* **174**, 549, 1967.
100. Jasaitis E. L., Smaller B., *Phys. Rev.* **91**, 1068, 1953.
101. Гарифьянов Н. С., *ДАН СССР* **101**, 503, 1955; Гарифьянов Н. С., *ДАН СССР* **103**, 41, 1955.
102. Castner Th., Newell G. S., Holton W. C., Slichter C. P., *J. Chem. Phys.* **32**, 668, 1960.
103. Яфаев Н. Р., *Диссертация*, Казанский ун-т, 1965.
104. Карапетян Г. О., Цехомский В. А., Юдин Д. М., *ФТТ* **5**, 627, 1963.
105. Гарифьянов Н. С., *ФТТ* **4**, 2450, 1962.
106. Гарифьянов Н. С., Токарева Л. В., *ФТТ* **6**, 1453, 1964.
107. Карапетян Г. О., Кондратьев Ю. Н., Юдин Д. М., *ФТТ* **6**, 1554, 1964.
108. Яфаев Н. Р., Яблоков Ю. В., *ФТТ* **4**, 1529, 1962.
109. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., *ФТТ* **6**, 1545, 1964.
110. Абдрашитова Э. И., *Диссертация*, Казанский ун-т, 1969; Абдрашитов Э. И., Петровский Г. Т., *ДАН СССР* **175**, 1305, 1969.
111. Гарифьянов Н. С., Яфаев Н. Р., *ЖЭТФ* **43**, 1978, 1962. Яфаев Н. Р., Гарифьянов Н. С., *ФТТ* **5**, 3025, 1963. Яфаев Н. Р., Гарифьянов Н. С., Яблоков Ю. В., *ФТТ* **5**, 1673, 1963.
112. Абдрахманов Р. С., *Диссертация*, Казанский ун-т, 1969.
113. Кочелаев Б. И., *ФТТ* **9**, 2180, 1967; Колоскова Н. Г., Кочелаев Б. И., *ФТТ* **9**, 2948, 1967.
114. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., Козырев Б. М., *ДАН СССР* **113**, 1243, 1957.
115. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н., *ЖЭТФ* **43**, 376, 1962.
116. Вишневская Г. П., Каримова А. Ф., Козырев Б. М., Теприловский Д. Н., *Тезисы докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу*, Казань, 1969, стр. 83.
117. Гарифьянов Н. С., «Экспериментальные исследования парамагнитного резонанса и парамагнитной релаксации», доклад об опубликованных работах, представленных на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Казанский университет, 1964; Гарифьянов Н. С., *Тезисы докладов Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу*, Казань, 1969, стр. 69.

К ПРИЛОЖЕНИЮ I

Ti³⁺

1. Bleaney B., Bogle G. S., Cooke A. H., Duffus R. J., O'Brien C. M., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A68**, 57, 1955.
2. Bijl D., Proc. Phys. Soc. **A63**, 405, 1950.
3. Dionne G. F., Canad. J. Phys. **42**, 2419, 1964.
4. Dionne G. F., Phys. Rev. **139**, 1648, 1965.
5. Mc Kinnon J. A., Dionne G. F., Canad. J. Phys. **44**, 2329, 1966.
6. Bogle G. S., Owen J. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
7. McGarvey V. R., J. Chem. Phys. **38**, 388, 1963.
8. Аввакумов В. И., Гарифьянов Н. С., Салихов С. Г., Семенова Е. И., ФТТ **3**, 2111, 1961.
9. Корниенко Л. С., Прохоров А. М. ЖЭТФ **38**, 1951, 1960.
10. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., «Paramagn. Resonance Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962». v. 1, 126.
11. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., ФТТ **5**, 2306, 1963.
12. Jarrett H. S., J. Chem. Phys. **27**, 1298, 1957.
13. Вотинов М. П., Демиденко Н. И., ФТТ **4**, 3277, 1962.
14. Schneider J., Räuber A., Physics Lett. **21**, 380, 1966.
15. Chester P. F., Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, **5**, 73, 1960.
16. Wong E. Y., J. Chem. Phys. **32**, 598, 1960.
17. Аввакумов В. И., Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., Физ. мет. и металловед. **12**, 624, 1961.
18. Антуфьев В. В., Васильев Я. В., Вотинов М. П., Харитонова О. К., Харитонов Е. В., ФТТ **4**, 1496, 1962.
19. Семенова Е. И., Журн. неорг. химии **11**, 2158, 1966.
20. Woonton G. A., Mc Kinnon J. A., Canad. J. Phys. **46**, 59, 1968.
21. Бершов Л. В., Журн. структ. химии **10**, 141, 1969.

Ti²⁺

1. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., ФТТ **9**, 1265, 1967.
2. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2985, 1967.
3. Schneider J., Räuber A., Physics Lett. **21**, 380, 1966.
4. Dziesiaty J., Böttcher R., Phys. Stat. Sol. **26**, K21, 1968.

V⁴⁺

1. Borcherts R. H., Kikuchi C., J. Chem. Phys. **40**, 2270, 1964.
2. Griffiths J. H. E., Ward J. M. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
3. Golding R. M., Molec. Phys. **5**, 369, 1964.
4. Golding R. M., Trans. Faraday Soc. **59**, 1513, 1963.
5. Lancaster F. M., Gordy W., J. Chem. Phys. **19**, 1181, 1951.
6. Hutchinson C. A., Singer L. S., Phys. Rev. **89**, 256, 1951.
7. Ривкинд А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 541, 1952.
8. Lambe J., Kikuchi C., Phys. Rev. **118**, 71, 1960.
9. Gerritsen H. J., Lewis H. R., Phys. Rev. **119**, 1010, 1960.
10. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **39**, 222, 1960.
11. Рей Д. К., ФТТ **3**, 2535, 1961.
12. Yamaka E., Barnes R. G., Phys. Rev. **135**, A144, 1964.
13. Иоффе В. А., Патрина И. Б., ФТТ **6**, 3045, 1964.
14. Voerman E., Gills E., Phys. Stat. Sol. **14**, 349, 1966.
15. Siegel I., Phys. Rev. **134**, A139, 1964.

16. Kikuchi C., Chen I., From W. H., Dorain P. B., J. Chem. Phys. **42**, 181, 1965.
17. Chen I., Kikuchi C., Watanabe H., J. Chem. Phys. **42**, 186, 1965.
18. From W. H., Dorain P. B., Kikuchi C., Sol. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol. **3**, 46, 1963.
19. Kasai P. H., Physics Lett. **7**, 5, 1963.
20. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Sgarlata F., Nuovo Cimento **3**, 718, 1956.
21. Ingram D. J. E., Bennett J. E., Disc. Faraday Soc. **19**, 140, 173, 1955.
22. De Armond K., Garret B., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys. **42**, 1019, 1965.
23. Assour J. M., Goldmacher J., Harrison S. E., J. Chem. Phys. **43**, 159, 1965.
24. Manoogian A., McKinnon J. A., Canad. J. Phys. **45**, 2769, 1967.
25. Sastry M. D., Venkatesvarlu P., Mol. Phys. **13**, 161, 1967.

V³⁺

1. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **34**, 1023, 1958.
2. Geschwind S., Remeika J. P., J. Appl. Phys. **33**, Suppl., 370, 1962.
3. Kamimura H., Phys. Rev. **128**, 1077, 1960.
4. Foner S., Quart. Progr. Rept. Sol. State Res. Lincoln Mass. Inst. Technol. **55**, 1960.
5. Foner S., Low W., Phys. Rev. **120**, 1585, 1960.
6. Lambe J., Ager R., Kikuchi C., Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 621, 1959.
7. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **38**, 448, 1960.
8. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **40**, 1016, 1961.
9. Lambe J., Kikuchi C., Phys. Rev. **118**, 71, 1960.
10. Sauzade M., Pontnau J., Lesas P., Silhouette D., Physics Lett. **19**, 617, 1966.
11. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **39**, 222, 1960.
12. Gills E., Boesman E., Phys. Stat. Sol. **14**, 337, 1966.
13. Tippins H. H., Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 699, 1965.
14. Holton W. C., Schneider J., Estle T. L., Phys. Rev. **133**, A1638, 1964.
15. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 118, 1961.
16. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 209, 1967.
17. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ДАН СССР **173**, 1043, 1967.
18. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **10**, 325, 1968.

V²⁺

1. Hutchinson C. A., Singer L. S., Phys. Rev. **89**, 256, 1953.
2. Borcherts R. H., Kikuchi C., J. Chem. Phys. **40**, 2270, 1964.
3. Bleaney B., Ingram D. J. E., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. **A64**, 601, 1951.
4. Kikuchi C., Sirvetz H. M., Cohen V. W., Phys. Rev. **92**, 109, 1953.
5. Baker J. M. (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959).
6. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A65**, 952, 1952.
7. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. **B69**, 1205, 1956.
8. O'Reilly D. E., Schacher G. E., J. Chem. Phys. **43**, 422, 1965.
9. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., J. Chem. Phys. **38**, 1977, 1963.

10. Peter M., Mock J. B., Phys. Rev. **118**, 137, 1960.
11. Kuwabara G., Phys. Rev. **134**, 193, 1963.
12. Kuwabara G., Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 24, 1963.
13. Chan J. Y., Doetschman D. C., Hutchison C. A., Konier B., Stout J. W., J. Chem. Phys. **42**, 1048, 1965.
14. Wieringen J. S. van, Rensen J. G., «Paramagn. Resonance, Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 105.
15. Declerck C., Bull. Soc. Roy. Sci., Liege, **35**, 230, 1966.
16. Low W., Phys. Rev. **101**, 1827, 1956.
17. Lambe J., Ager R., Kikuchi C., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 261, 1959.
18. Lambe J., Kikuchi C., Phys. Rev. **118**, 71, 1960.
19. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Res. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
20. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. **1**, 316, 1962.
21. Siegel J., Phys. Rev. **134**, 193, 1964.
22. Kolopus J. L., Holroyd L. V., Mann R. E., Phys. Stat. Sol. **9**, K95, 1965.
23. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Phys. Rev. **117**, 102, 1960.
24. Bagguley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., Proc. Phys. Soc. **61**, 551, 1948.
25. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. **22**, 1136, 1954.
26. Dearman H. H., Porterfield W. W., McConnel H. M., J. Chem. Phys. **34**, 696, 1961.
27. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E. «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
28. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ДАН СССР **173**, 1043, 1967.
29. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 209, 1967.
30. Imbusch G. F., Chinn S. K., Geschwind S., Phys. Rev. **161**, 292, 1967.
31. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2984, 1967.
32. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **10**, 325, 1968.

Cr (V)

1. Kedzie R. W., Shane J. R., Kestigian M., Physics Lett. **11**, 286, 1964.
2. Bagguley D. M. S., J. Chem. Phys. **37**, 2001, 1962.
3. Kon H., J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 933, 1963.
4. Howard D. C., Lindquist R. H., J. Chem. Phys. **37**, 573, 1963.
5. Deren J., Haber T., Kozek S., Bull. Acad. polon. sci., ser. sci. chim., **13**, 21, 1965.
6. Carrington A., Ingram D. J. E., Schonland D., Symon M. C. R., J. Chem. Soc. 4710, 1956.

Cr (IV)

1. Hoskins R. M., Soffer B. H., Phys. Rev. **133**, A490, 1964.

Cr³⁺

1. Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E., Proc. Roy. Soc. **A204**, 188, 1950.
2. Bleaney B., Proc. Roy. Soc. **A204**, 203, 1950.
3. Kip A. F., Davis S. F., Jennings L., Reiner D., Malvano R., Nuovo Cimento **8**, 683, 1951.

4. Whitmer C. A., Weidner R. T., Hsiang J. S., Weiss P. R., *Phys. Rev.* **74**, 1478, 1948.
5. Halliday D., Wheatly J., *Phys. Rev.* **74**, 1712, 1948.
6. Ting Y., Williams D., *Phys. Rev.* **82**, 507, 1951.
7. Auzins P. V., Wertz J. E., *J. Chem. Phys.* **44**, 1229, 1964.
8. Baker J. M., Bleaney B., Intern. low temperature conf., Paris (Paris: Inst. Intern. du Froid), 1955.
9. Baker J. M., *Proc. Phys. Soc.* **B69**, 633, 1956.
10. Wolter M., Walsh W. W., *Phys. Rev.* **114**, 1485, 1959.
11. Bleaney B., Penrose R. P., *Proc. Phys. Soc.* **60**, 395, 1948; Yager W. A., Merritt F. R., Holden A. N., Kittel C., *Phys. Rev.* **75**, 1630, 1949.
12. Burns G., *J. Appl. Phys.* **32**, 2048, 1961.
13. Davis C. F., Strandberg M. W. P., *Phys. Rev.* **105**, 447, 1957.
14. Архангельская Е. Д., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Ширков А. В., *ФТТ* **6**, 1649, 1964.
15. Boggle G. C., Gabrill J. R., Bottomley G. A., *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1058, 1957.
16. Daniels J. M., Wesermeyer H., *Canad. J. Phys.* **36**, 144, 1958.
17. Terhune R. W., Kikuchi C., Lambe J., Bake J., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **5**, 157, 1960.
18. Gregorio S., Weber J., Lacroix R., *Helv. Phys. Acta* **38**, 172, 1965.
19. Vanier J., *Canad. J. Phys.* **42**, 573, 1964.
20. Wartewig S., Windisch W., *Phys. Stat. Sol.* **17**, K221, 1966.
21. Bleaney B., Bowers K. D., *Proc. Phys. Soc.* **A64**, 1135, 1951.
22. Singer L. S., *J. Chem. Phys.* **23**, 379, 1955.
23. McGarvey B. R., *J. Chem. Phys.* **40**, 809, 1964.
24. Jarrett H. S., *J. Chem. Phys.* **27**, 1297, 1957.
25. Bowers K. D., *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 860, 1952.
26. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., *Proc. Phys. Soc.* **B69**, 1205, 1956.
27. Raoult G., Parouty J. C., Lacombat M., Duclaux M. M., *Arch. sci.* **14**, fasc. spec., 165, 1961.
28. Yamaoka E., Barnes R. G., *Phys. Rev.* **135**, A144, 1964.
29. Swarup P., *Canad. J. Phys.* **37**, 848, 1959.
30. Бугай А. А., Левковский П. Т., Максименко В. М., Пашковский М. В., Ройцин А. Б., *Письма ЖЭТФ* **2**, 344, 1965.
31. Kuska H. A., Rogers M. T., *J. Chem. Phys.* **41**, 3802, 1964.
32. Artman J. O., Murphy J. C., Kohn J. A., Townes W. D., *Phys. Rev. Lett.* **4**, 607, 1960.
33. Mitsuma T., *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 1796, 1961.
34. Brock E. Y., Normats E. J., Unterleitner, F. C., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **5**, 58, 1960.
35. Козлова А. Н., *Изв. вузов, Физика*, № 1, 129, 1966.
36. Walsh W. M., *Phys. Rev.* **114**, 1485, 1959.
37. Цукерман Б. И., *Журн. структ. химии* **4**, 625, 1963.
38. Devor D. P., Pastor R. C., *J. Chem. Phys.* **31**, 1145, 1959.
39. Culvahouse T. W., *Phys. Rev.* **124**, 1413, 1961.
40. Ансельм Л. Н., Бир Г. А., Мельникова И. Е., Петров М. П., *ФТТ* **8**, 1012, 1966.
41. Ацаркин В. А., *ЖЭТФ* **43**, 839, 1962.
42. Brun E., Hafner S., Loelinger H., *Helv. Phys. Acta* **33**, 966, 1960.
43. Stahl-Brada R., Low W., *Phys. Rev.* **116**, 561, 1959.
44. Berger S. B., *J. Appl. Phys.* **36**, 1048, 1965.
45. Drumheller T. E., Locher K., *Helv. Phys. Acta* **37**, 626, 1964.
46. Carson J. W., White R. L., *J. Appl. Phys.* **32**, 1787, 1961.

47. Kiro D., Low W., Zusman A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 44.
48. Geusic J. E., Peter M., Schulz-Du Bois E. O., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 4, 21, 1959; Bell Syst. Techn. J. 38, 291, 1959.
49. Hutton D. R., Group G. J., Brit. J. Appl. Phys. 15, 275, 1964.
50. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Польский Ю. Е., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., ФТТ 4, 646, 1962.
51. Schimitschek E. J., Phys. Rev. 130, 2199, 1963.
52. Müller K. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 17.
53. Rimai L., Deutsch T., Silverman B. D., Phys. Rev. 133, A1123, 1964.
54. Geschwind S., Nielsen J. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 5, 252, 1960.
55. Schwee L. J., Cunnungham J. P., J. Appl. Phys. 37, 449, 1966.
56. Sroubek Z., Zdansky K., Physics Lett. 21, 264, 1966.
57. Литовкина Л. П., Мейльман М. Л., Андрианов В. Г., Сергеева Н. И., Журн. структ. химии 6, 643, 1965.
58. Ацаркин В. А., Герасимова Э. А., Матвеева И. Г., Францессон А. В., ЖЭТФ 43, 1272, 1962.
59. Ацаркин В. А., Жаботинский М. Е., Францессон А. В., Electron. quant. 3 conf. intern., Paris, 1964, стр. 761.
60. Ацаркин В. А., Литовкина Л. П., Мейльман М. Л., ФТТ 7, 3099, 1965.
61. Kurtz S. K., Nilsen W. G., Phys. Rev. 128, 1586, 1962.
62. Емельянова Е. Н., Карлов П. В., Маненков А. А., Миляев В. А., Прохоров А. М., Смирнов С. Т., Ширков А. В., ЖЭТФ 44, 868, 1963.
63. Orton J. W., Fruin A. S., Wallig J. S., Proc. Phys. Soc. 87, 703, 1966.
64. Андреева Е. В., Карлов П. В., Маненков А. А., Миляев В. А., Ширков А. В., ФТТ 6, 1649, 1964.
65. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., J. Chem. Phys. 38, 1977, 1963.
66. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Столов А. Л., Яковлева Ж. С., ФТТ 8, 3680, 1966.
67. Корягин В. Ф., Гречушников Б. Н., ФТТ 6, 422, 1964.
68. Peter M., Mock J. V., Phys. Rev. 118, 137, 1960.
69. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. A236, 535, 1956.
70. Emch G., Lacroix R., Helv. Phys. Acta 33, 1021, 1960.
71. Wong E. Y., J. Chem. Phys. 32, 598, 1960.
72. Okumura K., J. Phys. Soc. Japan. 17, 1341, 1962.
73. McGarvey B. R., J. Chem. Phys. 41, 3743, 1964.
74. Garrett B. B., DeArmond K., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys. 44, 3396, 1966.
75. McGarvey B. R., J. Chem. Phys. 37, 3020, 1962; 38, 2582, 1963.
76. Low W., Phys. Rev. 105, 801, 1957.
77. Wertz J. E., Auzins P., Phys. Rev. 106, 484, 1957.
78. Wieringen J. S. van, Rensen J. G., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 105.
79. Royce E. B., Bloembergen N., Phys. Rev. 131, 1912, 1963.
80. Weger M., Feher E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 2, 628.
81. Walsh W. M., Phys. Rev. 122, 762, 1961.
82. Artman J. O., Murphy J. C., J. Chem. Phys. 38, 1544, 1963.
83. Griffiths J. H. E., Orton J. W., Proc. Phys. Soc. 73, 948, 1959.
84. Marshall S. A., Hodges J. A., Serwey R. A., Phys. Rev. 136, A1024, 1964.

85. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ 28, 762, 1955.
86. Зарипов М. М., Шамонин Ю. Я., ЖЭТФ 30, 291, 1956.
87. Geusic J. E., Phys. Rev. 102, 252, 1956.
88. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ 34, 513, 1958.
89. Howard D. G., Lindquist R. H., J. Chem. Phys. 37, 573, 1963.
90. Stutz H., Rimai L., Weber M. J., de Mars G. A., Koster G. F., J. Appl. Phys. 32, Suppl., 218, 1961.
91. Bloembergen N., Royce E. B., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 2, 607.
92. Маненков А. А., Федоров В. А., ЖЭТФ 38, 1042, 1960.
93. Wenzel R. F., Kim Y. W., Phys. Rev. 140, A1592, 1965.
94. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ 31, 346, 1956.
95. Leech J. M., Manuel A. J., Proc. Phys. Soc. B69, 210, 1956.
96. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
97. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. 1, 316, 1962.
98. Azerbayejani G. H., Kikuchi C., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 8, 344, 1963.
99. Gerritsen H. J., Harrison S. E., Lewis H. R., Wittke J. R., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 4, 165, 1959; Phys. Rev. Lett. 2, 153, 1960.
100. Gerritsen H. J., Harrison S. E., J. Appl. Phys. 31, 1556, 1960.
101. Barry T. J., Sol. State Communs 4, 123, 1966.
102. Peter M., Shawlow A., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 5, 158, 1960.
103. Trippins H. H., Phys. Rev. 137, A865, 1965.
104. Carson J. W., Devor D. P., Hoskins R. H., Phys. Rev. 122, 1141, 1961.
105. From W. H., Phys. Rev. 131, 961, 1963.
106. Weinberg J., Larssen P., Nature 192, 445, 1961.
107. Helmholtz L., Guzzo A. V., Sanders R. N., J. Chem. Phys. 35, 1349, 1961.
108. Bagguley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., Proc. Phys. Soc. 61, 551, 1948.
109. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. 19, 1181, 1951.
110. Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамонин Ю. Я., ЖЭТФ 22, 56, 1952.
111. Тишков П. Г., ЖЭТФ 32, 620, 1957.
112. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. 20, 740, 1952.
113. Ambler E., Hundson R. P., Physica 22, 866, 1956.
114. Ting Y., Farringer L. D., Williams D., Phys. Rev. 97, 1037, 1955.
115. Sundaramma K., Proc. Indian Acad. Sci. A44, 345, 1956.
116. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf. Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
117. Benbenek S., Malinowski S., Kosek S., Przemysl. Chem. 43, 317, 1964.
118. O'Reilly D. E., McIver D. S., J. Phys. Chem. 66, 276, 1962.
119. Казанский В. Б., Печерская Ю. И., Кинетика и катализ 2, 454, 1961; 4, 244, 1963.
120. Siervo J., Lacroix R., Müller K. A., Helv. Phys. Acta 32, 286, 1959.
121. Shechter D., Rosenthal J., J. Chem. Phys. 46, 3769, 1967.
122. Hou S. L., Summitt R., Tucker R. F., Phys. Rev. 154, 258, 1967.
123. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ДАН СССР 173, 1043, 1967.
124. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ 9, 209, 1967.
125. Nelson H. M., Larson D. B., Gardner J. H., J. Chem. Phys. 47, 1994, 1967.
126. Фам Зоан Хан, Страхов Л. П., Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 48, 1967.

127. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ 10, 325, 1968.
128. Фам Зоан Хан, Страхов Л. П., Вестн. Ленингр. ун-та, № 16, 50, 1967.
129. Ацаркин В. А., Кравченко В. Б., Матвеева И. Г., ФТТ 9, 3353, 1967.
130. Henderson B., Hall T. P. P., Proc. Phys. Soc. 90, 511, 1967.
131. Henning J. C. M., Liebertz J., Stapelle R. P. van, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1109, 1967.
132. Aasa R., Falk K. E., Reyes L., Sergio A., Arkiv kemi 25, 309, 1966.
133. Woon-ton G. A., Dyer G. L., Canad. J. Phys. 45, 2265, 1967.
134. Tippins H. H., Phys. Rev. 158, 301, 1967.
135. Mueller K. A., Berlinger W., Meili R., Schueler C., Helv. Phys. Acta 41, 392, 1968.

Cr²⁺

1. Оно К., Koide S., Sekiyama H., Abe H., Phys. Rev. 96, 38, 1954; Оно К., J. Phys. Soc. Japan 12, 1231, 1957.
2. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan 18, 733, 1963.
3. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan 19, 187, 1964.
4. Dorain P. B., Locker D., Rev. sci. inst. 34, 359, 1963.
5. Estle T. L., Walters G. K., DeWit M., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. I, 144.

Cr³⁺

1. Fortmann J. J., Hayes R. G., J. Chem. Phys. 43, 15, 1965.
2. Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. 71, 503, 1958.
3. Hayes W., J. Phys. Soc. Japan 17, 456, 1962.
4. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., J. Chem. Phys. 38, 1977, 1963.
5. Welber B., Phys. Rev. 138, A1481, 1965.
6. Tittle R. S., Phys. Rev. 131, 623, 1963.
7. Dielman J., Tittle R. S., Smith W. V., Phys. Lett. 1, 334, 1962.
8. Tittle R. S., Phys. Rev. 133, 1613, 1964.
9. Ludwig G. W., Lorenz M. R., Phys. Rev. 131, 601, 1963.
10. Matossi F., Räuber A., Küpper F. W., Zs. Naturforsch. 18a, 818, 1963.
11. McGarvey B. R., Pearlman J., J. Chem. Phys. 46, 4992, 1967.

Mn (IV)

1. Carrington A., Ingram D. J. E., Lott K. A. K., Proc. Roy. Soc. A254, 101, 1960.
2. Lancaster F. W., Cordy W., J. Chem. Phys. 19, 1181, 1951.

[MnO₄]³⁻

1. Carrington A., Ingram D. J. E., Lott K. A. K., Proc. Roy. Soc. A254, 101, 1960.

Mn⁵⁺

1. Фам Зоан Хан, Страхов Л. П., Вестн. Ленингр. ун-та, № 16, 50, 1967.

Mn (IV)

1. Andersen H. G., Phys. Rev. 120, 1606, 1960.
2. Andersen H. G., J. Chem. Phys. 35, 1090, 1961.
3. Yamaka E., Barnes R. G., Phys. Rev. 135, A144, 1964.

4. Nakada M., Awazu K., Miyako Y., Ibuki S., J. Phys. Soc. Japan **19**, 781, 1964.
5. From W. H., Dorain P. B., Kikuchi C., Phys. Rev. **135**, A710, 1964.
6. From W. H., Sol. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol. № 2, 31, 1963.
7. From W. H., Dorain P. B., Kikuchi C., Sol. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol. № 3, 46, 1963.
8. Geschwind S., Kisliuk R., Klein M. P., Remeika J. P., Wood D. L., Phys. Rev. **126**, 1684, 1962.
9. Geschwind S., Kisliuk R., Klein M. P., Remeika J. P., Wood D. L., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 113.
10. Müller K. A., «Hochfrequenzspektroskopie», Berlin, 1961, стр. 38; Helv. Phys. Acta **33**, 497, 1960; Phys. Rev. Lett. **2**, 341, 1959.
11. Müller K. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 17.
12. Helmholtz L., Guzzo A. V., Sanders R. N., J. Chem. Phys. **35**, 1349, 1961.
13. Henderson B., Hall T. P. P., Proc. Phys. Soc. **90**, 511, 1967.
14. Imbusch G. F., Chinn S. R., Geschwind S., Phys. Rev. **161**, 295, 1967.
15. Henderson B., Proc. Phys. Soc. **92**, 1064, 1967.

Mn(III)

1. Gerritsen H. J., Sabisky E. S., Phys. Rev. **132**, 1507, 1963.
2. Yamaka E., Barnes R. G., Phys. Rev. **135**, A144, 1964.

Mn²⁺

1. Ingram D. J. E., Proc. Phys. Soc. **A66**, 412, 1953.
2. Brovotto P., Cini G., Ferroni S., Nuovo Cimento **10**, 1325, 1953.
3. Hayashi I., Ono K., J. Phys. Soc. Japan **8**, 270, 1953.
4. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc. **A205**, 336, 1951.
5. Tatsuzaki I., J. Phys. Soc. Japan **17**, 1312, 1962.
6. Tatsuzaki I., J. Phys. Soc. Japan **17**, 582, 1962.
7. Fontana P., Lacroix R., Helv. Phys. Acta **39**, 164, 1966.
8. Дернов-Пигарев В. Ф., Зарипов М. М., Самойлович М. И., Степанов В. Г., ФТТ **7**, 3688, 1965.
9. Lyons D. H., Kedzie R. W., Phys. Rev. **145**, 148, 1966.
10. Kedzie R. W., Kestigian H., Appl. Phys. Lett. **3**, 86, 1963.
11. Kneubühl F. K., Phys. kondens. Mater. **4**, 50, 1965.
12. Hempstead C. F., Bowers K. D., Phys. Rev. **118**, 131, 1960.
13. Бершов Л. В., Марфуниин Л. С., Минеева Р. М., ЖЭТФ **49**, 743, 1965.
14. Donovan R. E., Vuylsteke A. A., Phys. Rev. **127**, 76, 1962.
15. Waldner F., Helv. Phys. Acta **35**, 756, 1962.
16. Brandt B. M. M., Ormond D. van, Thalhammer T., Physics Lett. **19**, 549, 1965.
17. Ormond D. van, Thalhammer T., Physics Lett. **14**, 169, 1965.
18. Ormond D. van, Thalhammer T., Holland J., Brandt B. M. M., XIV Coll. Ampere, Ljubliana, 1966.
19. Trenam R. S., Proc. Phys. Soc. **A66**, 118, 1953.
20. Ohkubo Y., J. Phys. Soc. Japan **18**, 916, 1963.
21. Calvo C., Ludwig J. S., Datars W. R., Bull. Amer. Phys. Soc. **333**, 1965.
22. Kasai P. H., J. Phys. Chem. **66**, 674, 1962.
23. Burley S. P., Austral. J. Phys. **17**, 537, 1964.
24. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., ФТТ **6**, 1125, 1964.

25. Chambers J. G., Datars W. R., Calvo C., *J. Chem. Phys.* **41**, 806, 1964.
26. Ingram D. J. E., *Phys. Rev.* **90**, 711, 1953.
27. Kumagai H., Оно К., Hayashi I., Kambe K., *Phys. Rev.* **87**, 374, 1952.
28. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., *ЖЭТФ* **39**, 1552, 1960.
29. Lupei V., Lupei A., XIV Coll. Ampere, Ljubiana, 1966.
30. Зарипов М. М., Муртазин Ш. Ф., Степанов В. Г., *Оптика и спектроскопия* **14**, 421, 1963.
31. Hurd F. K., Sachs M., Herschberger W. D., *Phys. Rev.* **93**, 373, 1954.
32. Date H., *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 2251, 1960.
33. Matarrese L. M., *J. Chem. Phys.* **34**, 336, 1961.
34. Гречушников В. Н., Корягин В. Ф., *ФТТ* **7**, 3123, 1965.
35. Wakim F. G., Henisch H. K., Atwater H. A., *J. Chem. Phys.* **42**, 2619, 1960.
36. From W. H., *Sol. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol.* № 2, 38, 1962.
37. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., *ФТТ* **6**, 1130, 1964.
38. Бершов Л. В., Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г., *Геохимия*, № 1, 122, 1966.
39. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г., *Геохимия*, № 1, 104, 1965.
40. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г., *Геохимия*, № 12, 1486, 1965.
41. Michoulier J., Ducros P., *Proc. XII Coll. Ampere, Amsterdam*, 1964.
42. Perkins H. K., Sienko M. J., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **10**, 489, 1965.
43. Ikushima H., Hayakawa S., *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1517, 1965.
44. Ikushima H., Hayakawa S., *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1986, 1964.
45. Ikushima H., *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1866, 1966.
46. Wieringen I. S. van, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 118, 173, 1955.
47. Stahl-Brada R., Low W., *Phys. Rev.* **116**, 561, 1959.
48. Sugiura Y., *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1217, 1960.
49. Chamberlain J. R., Cooper R. W., *Proc. Phys. Soc.* **87**, 967, 1966.
50. Arakawa T., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 790, 1954.
51. Arakawa T., *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 703, 1962.
52. Arakawa T., *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 706, 1962.
53. Ogawa S., *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1475, 1960.
54. Hall T. P. P., Hayes W., Williams T. J. R., *Proc. Phys. Soc.* **78**, 883, 1961.
55. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., *J. Chem. Phys.* **38**, 1977, 1963.
56. Ogawa S., Yokozawa Y., *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1116, 1959.
57. Hennig J. C. M., Bongers P. F., *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 745, 1966.
58. Minkiewicz V., Nakamura A., *Phys. Rev.* **143**, 356, 1966.
59. Horai K., Saiki K., *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 397, 1966.
60. Drumheller J. E., *Helv Phys. Acta* **37**, 689, 1964.
61. Fukuda K., Uchida J., Joshimura H., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 971, 1958.
62. Chang T. T., Tanttila W. H., Wells J. S., *J. Chem. Phys.* **39**, 2453, 1963; Denisov A. B., Tanttila W. H., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **8**, 464, 1963.
63. Bergé P., Benvenitse M., Blanc G., Dubois M., *Compt. rend. Acad. sci.* **258**, 5839, 1964.

64. Chang T. T., Tanttilla W. H., J. Chem. Phys. **38**, 571, 1963.
65. Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **71**, 459, 1958; Hayes W., Disc. Faraday Soc. **26**, 58, 1959.
66. Abe H., Nagano H., Nagusa M., Oshima K., J. Chem. Phys. **25**, 378, 1956.
67. Veigele W. J., Tanttilla W. H., J. Chem. Phys. **41**, 274, 1964.
68. Винокуров В. М., Степанов В. Г., ФТТ **6**, 380, 1964.
69. Garlick G. F. J., Cunliffe A., Jones M. M., Proc. Phys. Soc. **79**, 223, 1962.
70. Hickok R. L., Parodi J., Segelken W. G., J. Phys. Chem. **66**, 2715, 1962.
71. Low W., Phys. Rev. **105**, 792, 1957.
72. Baker J. M., Bleaney B., Hayes W., Proc. Roy. Soc. **A247**, 141, 1958.
73. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., ФТТ **8**, 231, 1966.
74. Matsumura O., J. Phys. Soc. Japan **14**, 108, 1959.
75. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. **A236**, 535, 1956.
76. Owen J., Brown M. R., Coles B. A., Stevenson R. W. H., J. Phys. Soc. Japan **17**, 428, 1962.
77. Clogston A. M., Gordon J. P., Jaccarino V., Peter M., Walker L. R., Phys. Rev. **117**, 1222, 1960.
78. Mukherji A., Das T. P., Phys. Rev. **111**, 1479, 1958.
79. Owen J., J. Appl. Phys. **32**, Suppl., 213, 217, 1961.
80. Drumheller J. E., J. Chem. Phys. **38**, 970, 1963.
81. Abe H., Shirai H., J. Phys. Soc. Japan **15**, 1711, 1960.
82. Coode D. H., J. Chem. Phys. **45**, 1366, 1966.
83. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., Журн. структ. химии **5**, 36, 1964; ФТТ **7**, 2947, 1965.
84. Forman A., Wyk J. A. van, J. Chem. Phys. **44**, 73, 1966.
85. Watkins G. D., Phys. Rev. **113**, 79, 91, 1959.
86. Schneider J., Arch. sci. **10**, fasc. spec., 120, 1957.
87. Kondo J., Progr. Theor. Phys. **23**, 106, 1960.
88. Yoshimura H., J. Phys. Soc. Japan **15**, 435, 1960.
89. Yokozawa Y., Kazamata Y., J. Phys. Soc. Japan **16**, 694, 1961.
90. Wieringen J. S. van, Rensen J. G., Philips Res. Repts **20**, 659, 1965.
91. Owston C. N., Proc. Phys. Soc. **88**, 205, 1966.
92. Oshima K., Abe H., Nagano H., Nagusa M., J. Chem. Phys. **23**, 1721, 1955.
93. Morigaki K., Fujimoto M., Iton J., J. Phys. Soc. Japan **13**, 1174, 1958.
94. Forrester P. A., Schneider E. E., Proc. Phys. Soc. **B69**, 833, 1956.
95. Low W., Proc. Phys. Soc. **B69**, 837, 1956.
96. Лайзан В. Б., Витоль А., Изв. АН Латв. ССР, № 2, 57, 1963.
97. Шварц К. К., Лайзан В. Б., «Рост кристаллов», т. 5, изд. «Наука», 1965, стр. 361.
98. Yokozawa Y., J. Phys. Soc. Japan **15**, 1131, 1960.
99. Yarmus L., Kukk M., Sundheim R. B., J. Chem. Phys. **40**, 33, 1964.
100. Low W., Phys. Rev. **101**, 1827, 1956.
101. Корягин В. Ф., Гречушников Б. Н., ФТТ **8**, 565, 1966.
102. Abe H., J. Phys. Soc. Japan **12**, 435, 1957.
103. Schneider J., Sircar S. R., Zs. Naturforsch. **17a**, 155, 1962.
104. Hennig K., Phys. Stat. Sol. **11**, 795, 1965.
105. Matsumoto H., Fukuda K., Takeshima M., Ushida J., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1791, 1961.
106. Fukuda K., Matsumoto H., Takagi T., Ushida Y., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1256, 1961.
107. Корнфельд М. И., Сочава Л. С., ФТТ **5**, 2232, 1963.

108. Корнфельд М. И., Сочава Л. С., ФТТ 7, 2391, 1965.
109. Koga H., Horai K., Matsumura O., J. Phys. Soc. Japan 15, 1340, 1960.
110. Dobrowolski W., Jones R. V., Jeffries C. D., Phys. Rev. 104, 1378, 1956.
111. Low W., Rosenberger U., Phys. Rev. 116, 621, 1959.
112. Бир Г. Л., Сочава Л. С., ФТТ 5, 3394, 1963.
113. Partridge M. F. (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. 22, 204, 1959).
114. Seed T. J., J. Chem. Phys. 41, 1486, 1964.
115. Windsor C. G., Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Phys. Soc. 81, 373, 1963.
116. Porret F., Saurer E., Rossel J., Helv. Phys. Acta 37, 632, 1964.
117. Santucci S., Stefani A., Nuovo Cimento 52B, 1967.
118. Toussaint J., Declerck C., Bull. Soc. roy. sci. Liège 35, 87, 1965.
119. Toussaint J., Declerck C., Bull. Soc. roy. sci. Liège 35, 93, 1965.
120. Walsh W. M., Phys. Rev. 122, 762, 1961; Phys. Rev. Lett. 4, 507, 1960.
121. Šimánek E., Huang N. L., Phys. Rev. Lett. 17, 699, 1966.
122. Pieczonka W. A., Petsch H. E., McLay A. B., Canad. J. Phys. 39, 145, 1961.
123. Shuskus A. J., Phys. Rev. 127, 1529, 1962.
124. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
125. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. 1, 316, 1962.
126. Andersen G. H., Phys. Rev. 120, 1606, 1960.
127. Andersen G. H., J. Chem. Phys. 35, 1090, 1961.
128. Schneider J., Sircar S. R., Zs. Naturforsch. 17a, 570, 1962.
129. Schneider J., Sircar S. R., Zs. Naturforsch. 17a, 651, 1962.
130. Dorain P., Phys. Rev. 112, 1058, 1958.
131. Holroyd L. V., Kolopus J. L., Phys. Stat. Sol. 3, K456, 1963.
132. Shuskus A. J., J. Chem. Phys. 41, 1885, 1964.
133. Rosenthal J., Yarmus L., Rev. Sci. Inst. 37, 381, 1966.
134. Low W., Suss J. T., Physics Lett. 11, 115, 1964.
135. Tonimoto D. H., Kemp J. S., J. Phys. Chem. Sol. 27, 887, 1966.
136. Low W., Suss J. T., Phys. Rev. 119, 132, 1960.
137. Krebs J. J., Phys. Rev. 135, 396, 1964.
138. Folen V. J., Phys. Rev. 125, 1581, 1962.
139. Folen V. J., Phys. Rev. 139, A1961, 1965.
140. Nudelman H. B., Johnson S. H., Barnes R. G., J. Phys. Chem. Sol. 26, 1035, 1965.
141. Keller S. P., Gelles I. L., Smith W. V., Phys. Rev. 110, 850, 1958.
142. Matarese L. M., Kikuchi C., J. Phys. Chem. Sol. 1, 117, 1956.
143. Watkins G. D., Phys. Rev. 110, 986, 1958.
144. Müller K. A., Helv. Phys. Acta 28, 450, 1955; 33, 497, 1960.
145. Matarese L. M., Kikuchi C., Phys. Rev. 100, 1243, 1955.
146. Herschberger W. D., Leifer H. N., Phys. Rev. 88, 714, 1952.
147. Sundaramma K., Proc. Indian. Acad. Sci. A44, 345, 1956.
148. Ishikawa J., J. Phys. Soc. Japan 21, 1473, 1966.
149. Schneider J., Sircar S. R., Räuber A., Zs. Naturforsch. 18a, 980, 1963.
150. Title R. S., Phys. Rev. 131, 623, 1963; Walsh W. W., Phys. Rev. 122, 762, 1961.
151. Ursu I., Lupei V., Rev. roumaine phys. 11, 165, 1966.
152. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ 40, 1606, 1961.
153. Дейген М. Ф., Маевский В. М., Зевин В. Я., Витриховский М. И., ФТТ 6, 2756, 1964.
154. Eastle T. L., Holton W. C., Phys. Rev. 150, 159, 1966.
155. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 6, 118, 1961.

156. Cavenett B. C., Proc. Phys. Soc. **84**, 1, 1964.
157. Tittle R. S., Phys. Rev. **131**, 2503, 1963.
158. Tittle R. S., Phys. Rev. **130**, 17, 1963.
159. Kikuchi C., Azerbayejani G. H., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl., 453, 1962.
160. Kunii S., Hirahara E., J. Phys. Soc. Japan **19**, 1258, 1964.
161. Kunii S., Tobita S., Hirahara E., J. Phys. Soc. Japan **21**, 479, 1966.
162. Azerbayejani G. H., Kikuchi C., Mason D., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **6**, 117, 1961.
163. Lambe J., Phys. Rev. **119**, 1256, 1960.
164. Lambe J., Kikuchi C., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **5**, 158, 1960.
165. King G. J., Miller B. S., Belvoir F., J. Chem. Phys. **41**, 28, 1964.
166. Almelch N., Goldstein B., Phys. Rev. **128**, 1568, 1962.
167. Bleekrode R., Dielman J., Vegter H. J., Physics Lett. **2**, 355, 1962.
168. Watkins G. D., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **2**, 345, 1957.
169. Ludwig G. W., Carlson R. O., Woodbury H. H., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 22, 1959.
170. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. **B69**, 1205, 1956.
171. Fortman J. J., Hayes R. G., J. Chem. Phys. **43**, 15, 1965.
172. Бершов Л. В., Марфунин А. С., ДАН СССР **155**, 632, 1964.
173. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Кристаллография **6**, 107, 1961.
174. Barry T. J., Lay L. A., J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1826, 1966.
175. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
176. Ingram D. J. E., Bennett J. E., Disc. Faraday Soc. **19**, 140, 173, 1955.
177. Schneider E. E., England T. S., Physica **17**, 221, 1951.
178. Low W., Phys. Rev. **98**, 426, 1955.
179. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. **19**, 1181, 1951.
180. McLean C., Kor G. J. W., Appl. Sci. Res. **B4**, 425, 1955.
181. Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамошин Ю. Я., ЖЭТФ **22**, 56, 1952.
182. Baggaley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., Proc. Phys. Soc. **61**, 551, 1948.
183. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. **22**, 1136, 1954.
184. Abe H., Shimoda J., National Science Report, Ochanomizu University **4**, 77, 1953.
185. Hurd F. K., Sachs M., Herschberger W. D., Phys. Rev. **93**, 373, 1954.
186. Kumagai H., Hayashi I., Ono K., Abe H., Shimoda J., Shono H., Iwamoto H., Tachimori S., J. Phys. Soc. Japan **9**, 369, 1954.
187. Курушин А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1232, 1956.
188. Ambler E., Hudson R. P., Physica **22**, 866, 1956.
189. Курушин А. И., ЖЭТФ **32**, 938, 1957.
190. Ono K., Hayashi I., J. Phys. Soc. Japan **8**, 561, 1953.
191. Kumagai H., Ono K., Hayashi I., Abe H., Shimoda J., Shono H., Iwamoto H., Phys. Rev. **83**, 1077, 1961.
192. Kumagai H., Hayashi I., Ono K., Abe H., Shimoda J., Shono H., J. Phys. Soc. Japan **9**, 376, 1954.
193. Wolga G. J., Tsung R., Phys. Rev. **133**, 1563, 1964.
194. Odehnal M., Чехосл. физ. журнал **B13**, 566, 1963.
195. Ursu I., Nicula A., Rev. Roumaine Phys. **9**, 343, 1964.
196. Asch G., Meyer A. J. P., C. R. Acad. sci **216**, 1180, 1958.
197. Takeda T., J. Phys. Soc. Japan **23**, 1314, 1967.
198. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Phys. Rev. **117**, 102, 1960.
199. Drumheller J. E., Rubins R. S., Phys. Rev. **133**, A1099, 1964.

200. Weger M., Phys. Rev. **118**, 1119, 1960; **118**, 1130, 1960.
201. Alzetta G., Crippa P. R., Santucci S., Phys. Stat. Sol. **12**, **K81**, 1965.
202. Declerck C., Toussaint J., Bull. soc. roy. sci. Liège **35**, 364, 1966.
203. Дейген М. Ф., Маевский В. М., Зевин В. Я., Витриховский Н. И., Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела», Атомиздат, 1967, 317.
204. Böttcher R., Windisch W., Lüdke W., Phys. Stat. Sol. **20**, 121, 1967.
205. Calvo C., Leung J. S., Dattars W., J. Chem. Phys. **46**, 796, 1967.
206. Sartete R., Parodi O., J. Phys. **28**, 300, 1967.
207. Галкин А. А., Нейло Г. Н., Цинцадзе Г. А., ФТТ **9**, 359, 1967.
208. Bronstein J., Maniv S., Phys. Rev. **153**, 303, 1967.
209. Самойлович М. И., Поткин Л. И., Журн. структ. химии, **7**, 804, 1966.
210. Shrivastava K. N., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci. **A64**, 275, 1966.
211. Zdánský K., Physics Lett. **A24**, 498, 1967.
212. Ursu I., Lupei V., Rev. Roumaine Phys. **11**, 165, 1965.
213. Самойлович М. И., Новожилов А. И., Поткин Л. И., Журн. структ. химии **8**, 536, 1967.
214. Powell H. D., Reed C. A., J. Chem. Phys. **46**, 2127, 1967.
215. Дейген М. Ф., Зевин В. Я., Маевский В. М., Потыкевич И. В., Шанина Б. Д., ФТТ **9**, 983, 1967.
216. Бершов Л. В., Минеева Р. М., Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела», Атомиздат, 1967, стр. 308.
217. Iri T., Kuwabara G., J. Phys. Soc. Japan **23**, 536, 1967.
218. Morigaki H., Abe H., J. Phys. Soc. Japan **23**, 462, 1967.
219. Корнфельд М. И., Толпаров Ю. Н., ФТТ **9**, 2047, 1967.
220. Фам Зоан Хан, Страхов Л. П., Вестн. Ленингр. ун-та, № 16, 50, 1967.
221. Forman A., Wyk J. A. van, Canad. J. Phys. **45**, 3381, 1967.
222. Dyer G. L., Woonton G. A., Canad. J. Phys. **45**, 2975, 1967.
223. Pifer J. H., Phys. Rev. **157**, 272, 1967.
224. Lay G. M., Nolle A. W., Phys. Rev. **163**, 266, 1967.
225. Porret F., Lambert E., Helv. Phys. Acta **40**, 264, 1967.
226. Chadda G., Chem. Phys. Lett. **1**, 414, 1967.
227. Perkins H. K., Sienko M. J., J. Chem. Phys. **46**, 2398, 1967.
228. Manoogian A., Canad. J. Phys. **46**, 129, 1968.
229. Dattars W. R., Calvo C., J. Chem. Phys. **47**, 3225, 1967.
230. Takeda T., Watanabe A., Sugihara K., Phys. Lett. **A27**, 114, 1968.
231. Chowdari B. V. R., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci. **A67**, 130, 1968.
232. Stager C. V., Canad. J. Phys. **46**, 807, 1968.
233. Calvo C., Leung K. J., Stager C. V., J. Chem. Phys. **49**, 3653, 1968.
234. Chowdari B. V. R., Venkateswarlu P., J. Chem. Phys. **48**, 318, 1968.
235. Henderson B., Proc. Phys. Soc. **92**, 1064, 1967.
236. Falkowski K., Acta phys. polon. **32**, 831, 1967.
237. Fritz I. J., Yarmus L., Phys. Rev. **173**, 445, 1968.
238. Monoharan P. T., Cray H. B., Chem. Commns 1965, стр. 324.

Fe⁺⁺

1. Bogle G. S., Symmons H. F., Proc. Phys. Soc. **78**, 812, 1961.
2. Bleaney B., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A223**, 1, 1954.
3. Brock E. G., Stripe D., Hormats E. U., J. Chem. Phys. **37**, 2735, 1962.
4. Maekawa S., J. Phys. Soc. Japan **16**, 2337, 1961.
5. Maekawa S., J. Phys. Soc. Japan **17**, 1208, 1962.

6. Ubbink J., Poulis J. A., Gorter C. J., *Physica* **17**, 213, 1951.
7. Meijer P. H. E., *Physica* **17**, 899, 1951.
8. Peter M., *Phys. Rev.* **113**, 801, 1959.
9. Kedzie R. W., Lyons D. H., Kestigian M., *Phys. Rev.* **138**, A918, 1965.
10. Kirton J., Newman R. C., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 244, 1965.
11. Kedzie R. W., Kestigian M., *Appl. Phys. Lett.* **3**, 86, 1963.
12. Nilsen W. G., Kurtz S. K., *Phys. Rev.* **136**, A262, 1964.
13. Sroubek Z., Ždánský K., *Czech. J. Phys.* **12**, 784, 1962.
14. Culvanhouse J. W., Olsen L. S., *J. Chem. Phys.* **43**, 1145, 1965.
15. Ацаркин В. А., Лушников В. Г., Сорокина Л. П., *ФТТ* **7**, 2367, 1965.
16. Wakabayashi J., *J. Chem. Phys.* **38**, 1910, 1963.
17. Marshall S. A., Reinberg A. R., *Phys. Rev.* **132**, 134, 1963.
18. Marshall S. A., Hodges J. A., Serwey R. A., *Phys. Rev.* **133**, A1427, 1964.
19. Aasa R., Vänngård T., *Arkiv kemi* **24**, 331, 1965.
20. Jarrett H. S., *J. Chem. Phys.* **27**, 1298, 1957.
21. Symmons H. F., Bogle G. S., *Proc. Phys. Soc.* **82**, 412, 1963.
22. Höchli U., «Proc. 12th Colloq. AMPERE, Bordeaux, 1963», стр. 191.
23. Manoogian A., Holuj F., Carswell J. W., *Canad. J. Phys.* **43**, 2262, 1965.
24. Marfunin A. S., Michoulier J., *C. R. Acad. sci* **AB262**, B1543, 1966.
25. Зарипов М. М., Шамонин Ю. Я., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 1224, 1956.
26. Carter D. L., Okaya A., *Phys. Rev.* **118**, 1485, 1960.
27. Dvir M., Low W., *Phys. Rev.* **119**, 1587, 1960.
28. Burley S. P., Troup G. J., *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 315, 1965.
29. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *Журн. структ. химии* **5**, 49, 1964.
30. Holuj F., Thyer J., Hedgcock N. E., *Canad. J. Phys.* **44**, 509, 1966.
31. Holuj F., *Canad. J. Phys.* **43**, 726, 1965.
32. Бильдюкевич А. А., Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *ЖЭТФ* **39**, 1548, 1960.
33. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *Кристаллография* **7**, 318, 1962.
34. Troup G. J., Hutton D. R., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 1493, 1964.
35. Boesman E., Schoemaker D., *C. R. Acad. sci.* **252**, 1931, 1961.
36. Kirkpatrick E. S., Müller K. A., Rubins R. S., *Phys. Rev.* **135**, A86, 1964.
37. Dobrov W. J., Vieth R. F., Browne M. E., *Phys. Rev.* **115**, 79, 1959.
38. Müller K. A., *Arch. sci.* **10**, fasc. spéc., 130, 1957.
39. Müller K. A., *Helv. Phys. Acta* **31**, 173, 1958.
40. Low W., Shaltiel D., *Phys. Rev. Lett.* **1**, 51, 286, 1958.
41. Hornig A. W., Rempel R. C., Weaver H. E., *Phys. Rev. Lett.* **1**, 284, 1958; *J. Phys. Chem. Sol.* **10**, 1, 1959.
42. Hornig A. W., Jaynes O. O., Weaver H. E., *Phys. Rev.* **96**, 1703, 1954.
43. Elliott W. R., Bjorkstam J. L., *J. Phys. Chem. Sol.* **25**, 1273, 1964.
44. Sakudo T., Unoki H., Maekawa S., *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 913, 1963.
45. Sakudo T., *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1626, 1963.
46. Sakudo T., Unoki H., *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 2109, 1964.
47. Gaino D. J. A., *Phys. Rev.* **134**, 1300, 1964.
48. Folen V. J., *J. Appl. Phys.* **33**, 1084, 1962; Folen V. J., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962» v. 1, 68.
49. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *ФТТ* **3**, 2475, 1961.

50. Brun E., Loelinger H., Waldner F., Arch. sci. **14**, fasc. spèc., 167, 1961.
51. Waldner F., Helv. Phys. Acta **35**, 542, 1962.
52. Sugiura Y., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1786, 1961.
53. Drumheller J. E., Locher K., Helv. Phys. Acta **37**, 626, 1964.
54. Sugiura Y., J. Phys. Soc. Japan **15**, 1217, 1960.
55. White L. R., Hermann G. F., Carson J. W., Mander M., Phys. Rev. **136**, A231, 1964.
56. Lerner N. R., J. Appl. Phys. **37**, 3917, 1966.
57. Müller K., Brun E., Drumheller J. E., Derighett B., Waldner F., Physics Lett. **9**, 223, 1964.
58. Brun E., Drumheller J. E., Helv. Phys. Acta **37**, 210, 1967.
59. Rimai L., Kushida T., Phys. Rev. **143**, 160, 1966.
60. Rimai L., Bierig R. W., Phys. Rev. Lett. **12**, 284, 1964.
61. Geschwind S., Phys. Rev. **121**, 363, 1961.
62. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., J. Chem. Phys. **38**, 1977, 1963.
63. Ursu I., Nestor S., Nicula A., Niculescu V., Proc. XIV Colloq. Ampere, Lubiana, 1966.
64. Wakim F. G., Nolle A. W., Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, 244, 1964.
65. Chamberlain J. R., Sims C. H. A., Proc. Phys. Soc. **84**, 567, 1964.
66. Wong E., J. Chem. Phys. **32**, 598, 1960.
67. Hayes W., Pilbrow J. R., Slifkin L. M., J. Phys. Chem. Sol. **25**, 1417, 1964.
68. Hennig K., Phys. Stat. Sol. **3**, K458, 1963; **7**, 885, 1964.
69. Low W., Phys. Rev. **105**, 792, 1957.
70. Rosenwasser E. S., Feher G., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **6**, 117, 1961.
71. Watanabe H., J. Phys. Chem. Sol., **25**, 1471, 1964.
72. Lunsford J. M., J. Chem. Phys. **42**, 2617, 1965.
73. Griffiths J., Orton J., Proc. Phys. Soc. **73**, 948, 1959.
74. Toussaint J., Declerck C., Bull. soc. roy. sci. Liège **35**, 93, 1965.
75. Kolopus J. L., Holroyd L. V., Phys. Stat. Sol. **8**, 711, 1965.
76. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Яфаев Н. П., ЖЭТФ **37**, 312, 1959.
77. Symmons H. F., Bogle G. S., Proc. Phys. Soc. **79**, 468, 1962.
78. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ **40**, 1594, 1962.
79. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ **33**, 805, 1957.
80. Bogle G. S., Symmons H. F., Proc. Phys. Soc. **73**, 531, 1959.
81. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. **1**, 316, 1962.
82. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
83. Shuskus A. J., Phys. Rev. **127**, 1529, 1962.
84. Lehman G., Moore W. J., J. Chem. Phys. **44**, 1741, 1964.
85. Gainan D., Lacroix E., Proc. Phys. Soc. **79**, 658, 1962.
86. Okaya A., Carter D., Nash F., «Quantum Electronics, 1960», стр. 389.
87. Schollmeier G., Proc. IEEE, **54**, 680, 1966.
88. Okaya A., Carter D., Nash F., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **5**, 73, 1960.
89. Schneider J., Zs. Naturforsch. **17a**, 189, 1962.
90. Walsh W. M., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **6**, 117, 1961.
91. Walsh W. M., Rupp L. W., Phys. Rev. **126**, 952, 1962.
92. Nakada R., Ebina A., Takahashi T., J. Phys. Soc. Japan **21**, 188, 1966.
93. Räuber A., Schneider J., Zs. Naturforsch. **17a**, 266, 1962.
94. Räuber A., Schneider J., Matossi F., Zs. Naturforsch. **17a**, 654, 1962.

95. Title R. S., Phys. Rev. **131**, 623, 1963.
96. Lambe J., Baker J., Kikuchi C., Phys. Rev. Lett. **3**, 270, 1959.
97. Morigaki K., Hoshina T., Physics Lett. **17**, 85, 1965.
98. Morigaki K., Hoshina T., J. Phys. Soc. Japan **21**, 842, 1966.
99. Dielman J., Philips Res. Repts **20**, 206, 1965.
100. Hensel J. C., Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, 244, 1964.
101. Kravitz L. C., Piper W. W., Phys. Rev. **146**, 322, 1966.
102. Woodbury H. H., Ludvig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **6**, 118, 1961.
103. De Wit M., Estle T. L., Phys. Rev. **132**, 195, 1963.
104. Bleekrode R., Dielman J., Vegter H. J., Philips Res. Repts **17**, 513, 1962.
105. Estle T. L., Phys. Rev. **136**, A1702, 1964.
106. Ludwig G. W., Woodbury H. H., Carlson R. O., Phys. Rev. Lett. **1**, 295, 1958.
107. Ludwig G. W., Carlson R. O., Woodbury H. H., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 22, 1959.
108. Hutton D. R., Physics Lett. **12**, 310, 1964.
109. Burry T. J., McNamara P., Moore W. J., J. Chem. Phys. **42**, 2599, 1965.
110. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Phys. Soc. **A65**, 953, 1952.
111. Ohtsuka T., J. Phys. Soc. Japan **15**, 939, 1960.
112. Ohtsuka T., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1549, 1961.
113. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. **B69**, 1205, 1956.
114. George P., Bennett J. E., Ingram D. J. E., J. Chem. Phys. **24**, 627, 1956.
115. Bennett J. E., Ingram D. J. E., Nature **177**, 275, 1956.
116. Ingram D. J. E., Bennett J. E., Disc. Faraday Soc. **19**, 140, 173, 1955.
117. Gibson J. E., Ingram D. J. E., Nature **180**, 29, 1957.
118. Eisenberger P., Pershan P. S., J. Chem. Phys. **45**, 2832, 1966.
119. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. **19**, 1181, 1951.
120. Baggaley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., Proc. Phys. Soc. **61**, 551, 1948.
121. Abe H., Shimoda J., National Sci. Rep., Ochanomizu University **4**, 77, 1953.
122. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. **22**, 1136, 1954.
123. Lütze E., Zs. phys. Chem. **8**, 32, 1956.
124. Date M., Sci. Repts Res Insts, Tohoku Univ. **A6**, 497, 1954.
125. Ting Y., Williams D., Phys. Rev. **82**, 507, 1951.
126. Geschwind S., Linn D. F., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 261, 1959.
127. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
128. Gerritsen H. J., Bolger B., Okkes R. F. (см. Bowers K. D., Orton J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
129. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 100, 1965.
130. Helmholtz L., J. Chem. Phys. **32**, 302, 1960.
131. Hedgecock N. E., Chakravarty S. C., Canad. J. Phys. **44**, 2749, 1966.
132. Amitay M., Friedberg S. A., Schumacher R. T., Bull. Amer. Phys. Soc. **11**, 15, 1966.
133. Dickinson A. C., Moore W. J., J. Phys. Chem. **71**, 231, 1967.
134. Andrews K. A., Kim Y. W., Phys. Rev. **154**, 220, 1967.
135. Абдулсабиров Р. Ю., Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 689, 1967.
136. Denison A. B., Ensign T. S., Sims L. J., Physics Lett. **A24**, 405, 1967.

137. Hoshina T., J. Phys. Soc. Japan **22**, 1049, 1967.
138. Morigaki K., Hoshina T., J. Phys. Soc. Japan **23**, 318, 1967.
139. Баженов В. К., Преснов В. А., Федотов С. П., ФТТ **10**, 269, 1968.
140. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2983, 1967.
141. Ацаркин В. А., Францессон Л. В., ФТТ **9**, 3352, 1967.
142. Uzuki H., Sakudo T., J. Phys. Soc. Japan **23**, 546, 1967.
143. Hannon D. M., Phys. Rev. **164**, 366, 1967.
144. Dataris W. R., Calvo C., J. Chem. Phys. **47**, 3225, 1967.
145. Gladney H. M., J. Appl. Phys. **38**, 4980, 1967.
146. Baer R., Wessel G., Rubins R. S., J. Appl. Phys. **39**, 23, 1968.

Fe²⁺

1. Bose A., Chakravaty A. S., Chatterjee R., Proc. Roy. Soc. **A261**, 207, 1961.
2. Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. **80**, 244, 1962.
3. Tinkham M., Proc. Phys. Soc. **A68**, 258, 1955.
4. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. **A236**, 535, 1956.
5. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 100, 1965.
6. Partridge M. F., (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959).
7. Low W., Weger H., Phys. Rev. **118**, 1119, 1960.
8. Low W., Phys. Rev. **101**, 1827, 1956.
9. McMahon D. H., Phys. Rev. **134**, A128, 1964.
10. McMahon D. H., Silbsee R. M., Phys. Rev. **135**, A91, 1964.
11. Shuskus A. J., J. Chem. Phys. **40**, 1602, 1964.
12. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys. **16**, 108, 1953.
13. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. **22**, 1136, 1954.
14. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **10**, 325, 1968.
15. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2989, 1967.

Fe¹⁺

1. Bleaney B., Hayes W., Proc. Phys. Soc. **B70**, 626, 1957.
2. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
3. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959.
4. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
5. Low W., Suss J. T., Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, 36, 1964.
6. Holton W. C., Schneider J., Estle T. L., Phys. Rev. **133**, A1638, 1964.
7. Garrison A. K., Mater. Res. Bull. **2**, 155, 1967.

Co²⁺

1. Bose A., Chakravaty A. S., Chatterjee R., Proc. Roy. Soc. **A261**, 43, 1961.
2. Bleaney B., Ingram D. J. E., Proc. Roy. Soc. **A208**, 143, 1951.
3. Dobrovolski W., Jones R. V., Jeffries C. D., Phys. Rev. **101**, 1001, 1956.
4. Bowers K. D. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
5. Галкин А. А., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А., ФТТ **8**, 3674, 1966.
6. Gager W. B., Jastram P. S., Daunt J. G., Phys. Rev. **111**, 803, 1958.
7. Low W., Phys. Rev. **109**, 256, 1958.
8. Hirakawa H., Morimoto K., Takikawa K., J. Phys. Soc. Japan **21**, 1902, 1966.

9. Трепан R. S., Proc. Phys. Soc. **A66**, 118, 1953.
10. Антипин А. А., Винокуров В. М., Зарипов М. М., ФТТ **6**, 2178, 1964.
11. Cowen J. A., Johnston G. T., J. Chem. Phys. **44**, 2217, 1966.
12. Maki A. H., Edelstein N., Davison A., Holm R. H., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4580, 1964.
13. Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3049, 1963.
14. Jesson J. P., J. Chem. Phys. **45**, 1049, 1966.
15. Chamberlain J. R., Cooper R. W., Proc. Phys. Soc. **87**, 967, 1966.
16. Thornley J. H. M., Windsor C. G., Owen J., Proc. Roy. Soc. **A284**, 252, 1962.
17. Windsor C. G., Thornley J. H. M., Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Phys. Soc. **80**, 805, 1962.
18. Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **71**, 459, 1958.
19. Hayes W., Disc. Faraday Soc. **26**, 58, 1959.
20. Hayes W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 456, 1962.
21. Gladney H. M., Phys. Rev. **143**, 198, 1966; **146**, 253, 1966.
22. Baker J. M., Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **73**, 942, 1959.
23. Dvir M., Low W., Proc. Phys. Soc. **75**, 136, 1960.
24. Hall T. P. P., Hayes W., J. Chem. Phys. **32**, 1871, 1960.
25. Tinkham M., Proc. Roy. Soc. **A236**, 535, 1966.
26. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 100, 1965.
27. Sliker T. R., Phys. Rev. **130**, 1749, 1963.
28. Partridge M. F. (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959).
29. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan **16**, 1639, 1961.
30. Silverstein S. D., Phys. Rev. Lett. **14**, 140, 1965.
31. Owen J. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
32. Beljers H. G., Bongers P. F., Stapele R. P., van, Zajlstra H., Physics Lett. **12**, 81, 1964.
33. Stapele R. P. van, Beljers H. G., Bongers R. F., Zajlstra H., J. Chem. Phys. **44**, 3719, 1966.
34. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
35. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
36. Wertz J. E., Auzins P., Griffiths J. H. E., Orton J. W., Disc. Faraday Soc. **26**, 66, 1959.
37. Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A283**, 433, 1965.
38. Tucker E. B., Phys. Rev. **143**, 264, 1966.
39. Зверев Г. М., Петелина Н. Г., ЖЭТФ **42**, 1186, 1962.
40. Камимурга Н., Phys. Rev. **128**, 1077, 1962.
41. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **36**, 647, 1959.
42. Geusic J. E., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 261, 1959.
43. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. **1**, 316, 1962.
44. Low W., Suss J. T., Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, 36, 1964.
45. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **43**, 422, 1962.
46. Зверев Г. М., Прохоров А. М., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 13.
47. Yamaka E., Barnes R. G., Phys. Rev. **125**, 1568, 1962.
48. Ham F. S., Ludwig G. W., Watkins G. D., Woodbury H. H., Phys. Rev. Lett. **5**, 468, 1960.
49. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **6**, 118, 1961.
50. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan **18**, 1558, 1963; **19**, 2064, 1964.
51. Hoshina T., J. Phys. Soc. Japan **21**, 1608, 1966.

52. Henning J. C. M., Boom H. van den, Dielman J., Philips Res. Repts 21, 16, 1966.
53. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. 22, 1136, 1954.
54. Ingram D. J. E., Bennett J. E., Disc. Faraday Soc. 19, 140, 173, 1955.
55. Jones R. V., Dobrovolski W., Jeffries C. D., Phys. Rev. 102, 738, 1956.
56. Dobrow W., Jeffries C. D., Phys. Rev. 108, 60, 1957.
57. Baker J. M., Bleaney B., Llewellyn P. M., Shaw P. F. D., Proc. Phys. Soc. A69, 353, 1956.
58. Mori M., Weil J. A., Kinnaird J. K., J. Phys. Chem. 71, 103, 1967.
59. From W. H., Sol. St. Phys. Lab. Mass. Inst. Technol., № 2, 38, 1962.
60. Тихомирова Н. Н., Черникова Д. М., Журн. структ. химии 3, 335 1962.
61. Боровик-Романов А. С., Икорникова Н. Ю., Мещеряков В. Ф., Рудашевский Е. Г., Кристаллография 12, 488, 1967.
62. Zdansky K., Arend H., Kubec F., Phys. Stat. Sol. 20, 653, 1967.
63. Miyaka Y., Physics Lett. A24, 635, 1967.
64. Schmidt J. G., Gray W. S., Stoufer R. C., Inorg. Chem. 6, 268, 1967.
65. Assour J. M., Kahn W. R., J. Amer. Chem. Soc. 87, 207, 1965.

Co¹⁺

1. Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. 71, 503, 1958.
2. Hayes W., Disc. Faraday Soc. 26, 58, 1964.
3. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
4. Orton J. W., Auzins P., Wertz J. E., Phys. Rev. 119, 1691, 1960.
5. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. 78, 554, 1961.
6. Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P., J. Appl. Phys. 33, Suppl., 322, 1962.
7. Low W., Suss J. T., Phys. Rev. Lett. 15, 519, 1965.
8. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan 19, 1845, 1964.

Ni³⁺

1. Rubins R. S., Low W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 59.
2. Gerritsen H. J., Sabisky E. S., Phys. Rev. 125, 1853, 1962.
3. Holton W. S., Schneider J., Estle T. L., Phys. Rev. 133, A1638, 1964.
4. De Mit W., Estle T. L., Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 449, 1962.
5. Maki A. H., Edelstein N., Davison A., Holm R. H., J. Amer. Chem. Soc. 86, 4580, 1964.
6. Gray H. B., Billig E., J. Amer. Chem. Soc. 85, 2019, 1963.
7. Höchli U., Müller K. A., Wysling P., Physics Lett. 15, 5, 1965.
8. Höchli U., Müller K. A., Phys. Rev. Lett. 12, 730, 1964.
9. Hannon D. M., Phys. Rev. 164, 366, 1966.
10. Гарифьянов Н. С., Калиниченко И. И., Овчинников И. В., Мартянова З. Ф., ДАН СССР 176, 328, 1967.

Ni²⁺

1. Owen J. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. 18, 304, 1955).
2. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc. A213, 459, 1952.
3. Date M., Sci. Repts Res. Inst., Tohoku Univ. A6, 390, 1954.
4. Оно К., J. Phys. Soc. Japan 8, 802, 1953.
5. Nomura S., Nakayawa T., J. Phys. Soc. Japan 21, 1691, 1966.
6. Culvahouse J. W., J. Chem. Phys. 36, 2720, 1962.

7. Trenam R. S. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
8. Hoskins R. H., Pastor R. C., Trigger K. R., J. Chem. Phys. **30**, 1630, 1959.
9. Rubins R. S., Low W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 59.
10. Peter M., Phys. Rev. **116**, 1432, 1960.
11. Walsh W. M., Bloembergen N., Phys. Rev. **107**, 904, 1957.
12. Holden A. N., Kittel C., Yager W. A., Phys. Rev. **75**, 1443, 1949.
13. Penrose R. P., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. **A63**, 29, 1950.
14. Svare I., Seidel G., Phys. Rev. **134**, A172, 1964.
15. Hoskins R. H., Pastor R. C., Trigger K. R., J. Chem. Phys. **30**, 601, 1959.
16. Альтшулер С. А., Валишев Р. М., ЖЭТФ **48**, 464, 1965.
17. Валишев Р. М., Диссертация, Казанский ун-т, 1966.
18. Hall T. P. P., Hayes W., Stevenson R. W. H., Wilkens J., J. Chem. Phys. **38**, 1977, 1963.
19. Peter M., Mock J. B., Phys. Rev. **118**, 137, 1960.
20. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 100, 1965.
21. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
22. Busse J., Phys. Stat. Sol. **3**, K65, 1963.
23. Partridge M. F., (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 1136, 1954).
24. Busse J., Phys. Stat. Sol. **3**, 1892, 1963.
25. Orton J. W., Auzins P., Wertz J. E., Phys. Rev. **119**, 1691, 1960.
26. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
27. Marshall S. A., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **5**, 158, 1960.
28. Marshall S. A., Kikuchi T. T., Reinberg A. R., Phys. Rev. **125**, 453, 1962.
29. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
30. Gerritsen H. J., Sabisky E. S., Phys. Rev. **125**, 1853, 1962.
31. Ting Y., Williams D., Phys. Rev. **82**, 507, 1951.
32. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. **19**, 1181, 1951.
33. Lütze E., Zs. phys. Chem. **8**, 32, 1956.
34. Bagguley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., Proc. Phys. Soc. **61**, 551, 1948.
35. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. **22**, 1136, 1954.
36. Leech J. W., Manuel A. J., Proc. Phys. Soc. **B69**, 210, 1956.
37. Low W., Phys. Rev. **109**, 247, 1958.
38. Low W., Phys. Rev. **101**, 1827, 1956.
39. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **10**, 325, 1968.
40. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2983, 1967.
41. Roch C., Dupraz J., Lacroix R., Arch. sci. **18**, 669, 1965.

Ni⁺

1. Rubins R. S., Low W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 59.
2. Hayes W., Wilkens J., Proc. Roy. Soc. **A281**, 340, 1964.
3. Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **71**, 503, 1953.
4. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
5. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.

6. Orton J. W., Wertz J. E., Auzins P., *Physics Lett.* **6**, 339, 1963.
7. Low W., Suss J. T., *Physics Lett.* **7**, 310, 1963.
8. Marigaki K., *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1485, 1964.

Cu³⁺

1. Geschwind S., Remeika J. P., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **6**, 116, 1961.
2. Blumberg W. E., Eisinger J., Geschwind S., *Phys. Rev.* **130**, 900, 1963.
Blumberg W. E., Eisinger J., Geschwind S., Remeika J. P., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, стр. 125.
3. Kamimura H., *Phys. Rev.* **128**, 1077, 1962.

Cu²⁺

1. Zelewsky A. V., Schneider W., *Proc. 8th Intern. Conf. Coord. Chem.* 1963, стр. 43.
2. Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S., *Proc. Roy. Soc.* **A228**, 157, 1955.
3. Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E., *Proc. Roy. Soc.* **A201**, 366, 1950.
4. Ono K., Ohtsuka M., *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 206, 1958.
5. Sundaramma K., *Proc. Indian Acad. Sci.* **A46**, 232, 1957.
6. Sundaramma K., Suryan S., *Current Sci.* **26**, 80, 1957.
7. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Santangelo M., *Ricerca Sci.* **25**, 2364, 1955.
8. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Santangelo M., *Nuovo Cimento* **2**, 811, 1955.
9. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Santangelo M., *Ricerca Sci.* **23**, 1423, 1953.
10. Kumagai H., Ono K., Hayashi I., Abe H., Shimoda J., Shono H., Ibamoto H., Tachimori S., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 369, 1954.
11. Morigaki K., *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1240, 1964.
12. Narasimhamurthy A., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1**, 275, 1963.
13. Abe H., Koga K., *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 153, 1963; *Techn. Rept. ISSP A*, № 64, 5, 1963.
14. Berger W., Kössler H. J., *Naturwissensch.* **47**, 424, 1960.
15. Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E., *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 594, 1955.
16. Ubbink J., Poulis J. A., Gerritsen H. J., Gorter C. J., *Physica* **18**, 361, 1962.
17. Bleaney B., Penrose R. P., Plumpton B. I., *Proc. Roy. Soc.* **A198**, 406, 1946.
18. Bleaney B., Bowers K. D., Ingram D. J. E., *Proc. Roy. Soc.* **A228**, 147, 1955.
19. Okamura T., Date M., *Phys. Rev.* **94**, 314, 1954.
20. Date M., *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 1016, 1956.
21. Abe H., Ono K., *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 947, 1956.
22. Miduno Z., Matsumura O., Hukuda K., Horai K., *Mem. Fac. Sci. Kuyasu Univ.* **B2**, 13, 1956.
23. Svare J., Seidel G., *Phys. Rev.* **134**, A172, 1964.
24. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., *ЖЭТФ* **28**, 629, 1955.
25. Rajan R., Reddy T. R., *J. Chem. Phys.* **39**, 1140, 1963.
26. Позняк А. Л., Тадеуш В. Н., Ильюкевич Л. А., *Журн. структ. химии* **6**, 779, 1965.
27. McMillan J. A., Smaller B., *J. Chem. Phys.* **35**, 763, 1961.
28. Ghosh U. S., Pal A. K., Bagchi R. N., *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 2041, 1965.

29. Sroubek Z., Ždánský K., J. Chem. Phys. **44**, 3078, 1966.
30. Sroubek Z., Ždánský K., Šimánek E., Phys. Stat. Sol. **6**, K149, 1964.
31. Bijl D., Rose-Innes A. C., Proc. Phys. Soc. **A66**, 954, 1953.
32. Abe H., Ohtsuka M., J. Phys. Soc. Japan **11**, 896, 1956.
33. Allen H., Kokoszka G. F., Inskeep R. G., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1023, 1964.
34. Rajan R., J. Chem. Phys. **37**, 1901, 1962.
35. Chambers J. G., Datars W. R., Calvo C., J. Chem. Phys. **41**, 806, 1964.
36. Nicula A., Stamires D., Turkevich I., J. Chem. Phys. **42**, 3684, 1965.
37. Nicula A., Stamires D., Turkevich I., Studii si Cerc. Fiz. Acad. RPR **16**, 755, 1964.
38. Nicula A., Cristea Gh., Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser. Mat-Phys., **9**, 111, 1964.
39. Nicula A., Studii si Cerc. Fiz. Acad. RPR **17**, 257, 1965.
40. Peter M., Moriya T., J. Appl. Phys. **33**, 1304, 1962.
41. Rajan R., Physica **28**, 1329, 1962.
42. Yokozawa Y., Monogr. Res. Inst. Appl. Elect. Hokkaido Univ. **4**, 95, 1954.
43. Aoyagi Y., Masuda K., Yamaguchi J., J. Phys. Soc. Japan **23**, 1188, 1967.
44. Abe H., Nagano H., Nagusa M., Oshima K., J. Chem. Phys. **25**, 378, 1956.
45. Trappeniers N. J., Hagen S. H., Physika **31**, 122, 1965.
46. Tucker R. F., Phys. Rev. **112**, 725, 1958.
47. Burnham D. C., Moser F., Phys. Rev. **136**, A744, 1965.
48. Matsumoto H., J. Phys. Soc. Japan **20**, 1579, 1965.
49. Partridge M. F. (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959).
50. Thornley J. H. M., Mangum B. W., Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Phys. Soc. **78**, 1263, 1961.
51. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **6**, 1645, 1964.
52. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 100, 1965.
53. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 2947, 1965.
54. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., Журн. структ. химии **5**, 36, 1964.
55. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., ФТТ **7**, 3409, 1965.
56. Зарипов М. М., Чиркин Г. К., Кристаллография **11**, 457, 1966.
57. Trappeniers N. J., Hagen S. H., Physica **31**, 251, 1965.
58. Reddy T. R., Srinivasan R., J. Chem. Phys. **45**, 2714, 1966.
59. Sharnoff M., J. Chem. Phys. **41**, 2203, 1964.
60. Sharnoff M., J. Chem. Phys. **42**, 3383, 1965.
61. Gerritsen H. J., Bolger B., Okkes R. F. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
62. Abe H., Ono K., Hayashi I., Shimoda J., Iwagana K., J. Phys. Soc. Japan **9**, 814, 1954.
63. Narasimhamurthy A., Premaswarup D., Proc. Phys. Soc. **83**, 199, 1964.
64. Rajan R., Physica **29**, 1191, 1963.
65. Fritz H. R., Keller H. J., Zs. Naturforsch. **20b**, 1145, 1965.
66. Höchli U., Müller K. A., Wysling P., Physics Lett. **15**, 5, 1965.
67. Hayes W. (см. Orton J. W., Rep. Progr. Phys. **22**, 204, 1959).
68. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
69. Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H., Wertz J. E., Proc. Phys. Soc. **78**, 554, 1961.
70. Coffman R. E., Physics Lett. **21**, 381, 1966.

71. Azerbayejani G. H., Kikuchi C., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 8, 344, 1963.
72. Low W., Suss J. T., Physics Lett. 7, 310, 1963.
73. Gerritsen H. J., Stan A., Arkiv Fisik 25, 13, 1963.
74. Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yariv A., Phys. Rev. 132, 1559, 1963.
75. Shimoda J., Abe H., Ono K., J. Phys. Soc. Japan 11, 137, 1956.
76. Sundaramma K., Proc. Indian Acad. Sci. A42, 292, 1955.
77. Wagner G. R., Schumacher R. T., Friedberg S. A., Phys. Rev. 150, 266, 1966.
78. Abe H., Shirai H., J. Phys. Soc. Japan 16, 118, 1961.
79. Abe H., Shimoda J., Phys. Rev. 90, 316, 1953.
80. Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Roy. Soc. A214, 451, 1952.
81. Date M., Motokawa M., Yamazaki H., J. Phys. Soc. Japan 18, 911, 1963.
82. Rajan R., J. Chem. Phys. 37, 460, 1962.
83. Petterson R., Vänngård T., Arkiv kemi 17, 249, 1961.
84. Reddy T. R., Srinivasan R., J. Chem. Phys. 43, 1404, 1965.
85. Bagguley D. M. S., Griffiths J. H. E., Owen J. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. 18, 304, 1955).
86. McGarvey B. R., J. Phys. Chem. 60, 71, 1956.
87. Maki A. H., McGarvey B. R., J. Chem. Phys., 29, 31, 1956.
88. Ingram D. J. E., Bennett J. E., J. Chem. Phys. 22, 1136, 1954.
89. Bennett J. E., Ingram D. J. E., Nature 175, 130, 1955.
90. Jarrett H. S., J. Chem. Phys. 28, 1260, 1958.
91. Assour J. M., Harrison S. E., Phys. Rev. 136, A1368, 1964.
92. Harrison S. E., Assour J. M., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 2, 855.
93. Harrison S. E., Assour J. M., J. Chem. Phys. 40, 365, 1964.
94. Тихомирова Н. П., Черникова Д. М., Журн. структ. химии 3, 335, 1962.
95. Bates C. A., Moore W. S., Standley K. J., Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc. 79, 73, 1962.
96. Russel D. B., Wyard S. J., Nature 191, 65, 1961.
97. Ануфриенко В. Ф., Мамаева Е. К., Кейер Н. П., Кефели Л. М., Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., ДАН СССР 159, 1059, 1964.
98. Мирошниченко И. В., Диссертация, ИОНХ АН СССР, Москва, 1966.
99. Reimann C. W., Kokoszka G. F., Allen H. C., J. Res. National Bureau Stand. Phys. Chem. A70, 1, 1966.
100. Kokoszka G. F., Allen H. C., Gordon G., J. Chem. Phys. 42, 3693, 1965.
101. Lösche A., Windisch W., Phys. Stat. Sol. 11, K55, 1965.
102. Assour J. M., J. Chem. Phys. 43, 2477, 1965.
103. Abe H., Shimoda J., J. Phys. Soc. Japan 12, 1255, 1957.
104. Яблоков Ю. В., Журн. структ. химии 5, 222, 1964.
105. Abe H., Phys. Soc. Japan 13, 987, 1958.
106. Abe H., Phys. Rev. 92, 1572, 1953.
107. Аблов А. В., Яблоков Ю. В., Жеру И. И., ДАН СССР 141, 343, 1961.
108. Rein H., Ristau O., Jung F., Zs. phys. Chem. (DDR) 221, 197, 1962.
109. Ларин Г. М., Панова Г. В., Рухадзе Е. Г., Журн. структ. химии 6, 699, 1965.
110. Mori M., Fujiwara S., Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1636, 1963.
111. Ильюкевич Л. А., Позняк А. Л., Шагисултанова Г. А., Журн. структ. химии 4, 919, 1963.

112. Brill A. S., Venable J. H., *Nature* **203**, 752, 1964.
113. Maki A. H., Edelstein N., Davison A., Holm R. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4580, 1964.
114. Кравчук А. С., Позняк А. Л., Ерофеев Б. В., *Журн. структ. химии* **6**, 645, 1965.
115. Lancaster F. W., Gordy W., *J. Chem. Phys.* **19**, 1181, 1951.
116. Ramaseshan S., Suryan G., *Proc. Indian Acad. Sci.* **A36**, 211, 1952.
117. Sundaramma K., *Proc. Indian Acad. Sci.* **A44**, 345, 1956.
118. Bagguley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P., Plumpton B. J., *Proc. Phys. Soc.* **61**, 551, 1948.
119. Karlson E. H., Spence R. D., *J. Chem. Phys.* **24**, 471, 1956.
120. Lütze E., *Zs. phys. Chem.* **8**, 32, 1956.
121. Lütze E., *Naturwissenschaften* **41**, 279, 1954.
122. Kumagai H., Hayashi I., Ono K., Abe H., Shimoda J., Shono H., *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 376, 1954.
123. Perakis N., Wucher J., Gijsman H. M., *C. R. Acad. Sci.* **239**, 243, 1954.
124. Ingram D. J. E., Bennett J. E., *Disc. Faraday Soc.* **19**, 140, 173, 1955.
125. Bowers K. D., *Proc. Phys. Soc.* **A66**, 666, 1953.
126. Maki A. H., McGarvey B. R., *J. Chem. Phys.* **29**, 35, 1958.
127. Козырев Б. М., Салихов С. Г., Шамолин Ю. Я., *ЖЭТФ* **22**, 56, 1952.
128. Bennett J. E., Ingram D. J. E., *Phil. Mag.* **1**, 970, 1956.
129. Терентьев А. П., Панова Г. В., Шигорин Д. М., Рухадзе Е. Г., *ДАН СССР* **156**, 1174, 1964.
130. Raoult G., Duclaux A. M., *Arch. Sci.* **13**, fasc. spec., 199, 1960.
131. Кавалерова Е. В., Голубев В. Б., Евдокимов В. Б., *Журн. физ. химии* **37**, 226, 1963.
132. Kokoszka G. F., Reimann C. W., Allen H. C., *J. Phys. Chem.* **71**, 121, 1967.
133. Pilbrow J. R., Spaeth J. M., *Phys. Stat. Sol.* **20**, 225, 1967.
134. Clad R., Heinrich G., Wucher J., *C. R. Acad. Sci.* **264**, B510, 1967.
135. Windsch W., Welter M., *Zs. Naturforsch.* **22a**, 1, 1967.
136. Бугай А. А., Дейген М. Ф., Оганесян В. О., Пашковский М. В., *ФТТ* **9**, 352, 1967.
137. Ларин Г. М., Мирошниченко И. В., Чиркин Г. К., *ФТТ* **9**, 677, 1967.
138. Галкин А. А., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А., Шаповалов В. А., *ДАН СССР* **173**, 309, 1967.
139. Murphy J. C., Bohandy J., *J. Chem. Phys.* **46**, 1215, 1967.
140. Clad R., *C. R. Acad. Sci.* **264**, B577, 1967.
141. Бугай А. А., Дейген М. Ф., Оганесян В. О., Пашковский М. В., *ФТТ* **9**, 2450, 1967.
142. Ануфриенко В. Ф., Мамаева Е. К., Рухадзе Е. Г., Ильина И. Г., *Теор. и экспер. химия* **3**, 363, 1967.
143. Локшин Б. В., Пискунов А. К., Казичина Л. А., Шигорин Д. М., *ДАН СССР* **143**, 867, 1962.
144. Krupička S., Novák P., Šik V., Vesela J., Vichr M., *Physics Lett.* **A24**, 521, 1967.
145. Subramanian S., Witters J., Itterbeek A. van, Moreau J., Rahman Z., *Physika* **34**, 456, 1967.
146. Kokoszka G. F., Allen H. C., Cordon G., *J. Chem. Phys.* **46**, 3020, 1967.
147. Kokoszka G. F., Allen H. C., Gordon G. J. *J. Chem. Phys.* **46**, 3013, 1967.

148. Kuska A., Rogers M. T., J. Chem. Phys. **43**, 1744, 1965.
149. Ануфриенко В. Ф., Коган Т. М., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В., Теор. и эксперим. химия **3**, 370, 1967.
150. De Wit M., Reinberg A. R., Phys. Rev. **163**, 261, 1967.
151. Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., ФТТ **9**, 2984, 1967.
152. Kokoszka G. F., Allen H. C., Gordon G., J. Chem. Phys. **47**, 10, 1967.
153. Stankowski J., Phys. Stat. Sol. **24**, 451, 1967.
154. Völkel G., Phys. Stat. Sol. **25**, K35, 1968.
155. Cotton F. A., Wise J. J., Inorg. Chem. **6**, 915, 1967.
156. Яблоков Ю. В., Аблов А. В., Милкова Л. Н., Романенко Л. Н., ДАН СССР **180**, 659 (1968).
157. Яблоков Ю. В., Аблов А. В., ДАН СССР **144**, 173, 1962.
158. Аблов А. В., Яблоков Ю. В., Милкова Л. Н., ДАН СССР **171**, 593, 1966.
159. Яблоков Ю. В., Аблов А. В., Милкова Л. Н., Романенко Л. Н., Тезисы юбилейной конференции КФТИ АН СССР, Казань, 1967.
160. Яблоков Ю. В., Зеленин В. В., Романенко Л. Н., Алленов В. М., ДАН СССР **173**, 1136, 1967.
161. Яблоков Ю. В., Зеленин В. В., Романенко Л. Н., Теор. и эксперим. химия **4**, 407 (1968).
162. Ларин Г. М., Дзюмко В. М., Дунаевская К. А., Сыркин Я. К., Журн. структ. химии **6**, 391, 1965.
163. Ануфриенко В. Ф., Юрченко Э. М., Калинин И. И., Журн. структ. химии **7**, 803, 1966.
164. Koga H., Hukuda K., J. Phys. Soc. Japan **25**, 630, 1968.
165. Chadda G., J. Phys. Soc. Japan **24**, 976, 1968.
166. Forster D., Weiss V. W., J. Phys. Chem. **72**, 2669, 1968.
167. Standley K. J., Taylor P. F., Proc. Phys. Soc. (C), ser. II, **1**, 551, 1968.
168. Reddy T. R., Shrinivasan R., «Proc. Internat. Conf. Spectros., Bombay, Jan. 9—18, 1967, v. 2,» s. 1, s. a. 412.
169. Аблов А. В., Сунцов Е. В., Зубарев В. Н., Журн. структ. химии **9**, 692, 1968.
170. Ramasubba R. T., Shrinivasan R., «Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Sympos., Kanpur, 1967, Solid State Phys., Bombay», 110.
171. Barbour J. M., Morton-Blake D. A., Porte A. L., J. Chem. Soc. A, 878, 1968.

Y²⁺

1. O'Connor J. R., Chem. J. H., Phys. Rev. **130**, 1790, 1963; Sol. State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol. **4**, 23, 1964; J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1382, 1963; Appl. Phys. Lett. **5**, 100, 1964.

Nb⁴⁺

1. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., ФТТ **5**, 2034, 1963.
2. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., Геохимия, № 11, 1002, 1963.
3. Chester P. F., J. Appl. Phys. **32**, 866, 1961.

Mo (V)

1. Azerbayejani G. H., Merlo A. L., Phys. Rev. **137**, A489, 1965.
2. De Armond K., Garrett B. V., Gutowsky M. S., J. Chem. Phys. **42**, 1019, 1965.

3. Owen J., Ward I. M., Phys. Rev. **102**, 591, 1956.
4. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward J. M., Proc. Roy. Soc. **A219**, 526, 1953.
5. Kyi R. T., Phys. Rev. **128**, 151, 1962.
6. Chang T., Phys. Rev. **136**, A1413, 1964.
7. Low W., Physics Lett. **A24**, 46, 1967.

Mo (III)

1. Owen J., Ward J. M. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
2. Ramaseshan S., Suryan G., Phys. Rev. **84**, 593, 1951.
3. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M., Proc. Roy. Soc. **A219**, 526, 1953.

[Mo(CN)₅NO]³⁻

1. Hayes R. G., J. Chem. Phys. **47**, 1692, 1967.

Tc (IV)

1. Low W., Llewellyn P. M., Phys. Rev. **110**, 842, 1958.
2. Römelt G., Schwochau K., Zs. Naturforsch. **22a**, 519, 1967.

Ru (III)

1. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M., Proc. Roy. Soc. **A219**, 526, 1953.
2. Griffiths J. H. E., O'Brien M. C. M., Owen J., Ward I. M. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
3. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Phys. Soc. **A65**, 951, 1952.
4. Owen J., Ward I. M. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
5. Geschwind S., Remeika J. P., J. Appl. Phys. **33**, 370, 1962.
6. Kamimura H., Phys. Rev. **128**, 1077, 1962.
7. Miller I., Offenbacher E. L., Phys. Rev. **166**, 269, 1968.

Ru¹⁻

1. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.

Rh (II)

1. Whiffin P. A. C., Orton J. W., Brit. J. Appl. Phys. **16**, 567, 1965.
2. Townsend M. G., J. Chem. Phys. **41**, 3149, 1964.
3. Billig E., Shupack S. I., Waters J. H., Williams R., Gray H. B., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 926, 1964.
4. Maki A. H., Edelstein N., Davison A., Holm R. H., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4580, 1965.
5. Keller H. J., Wawersik H., J. Organometal. Chem. **8**, 185, 1967.

Pd³⁺

1. Wysling P., Müller K. A., Höchli U., Helv. Phys. Acta **38**, 358, 1965.
2. Lacroix R., Höchli U., Müller K. A., Helv. Phys. Acta **37**, 627, 1964.
3. Гарифьянов Н. С., Калининченко И. И., Овчинников И. В., Мартянова З. Ф., ДАН СССР **176**, 328, 1967.

Pd²⁺

1. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. E., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.

Pd¹⁻

1. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 5, 158, 1960.

Ag³⁺

1. Hayes W., J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-I, 456, 1962.

Ag²⁺

1. McMillan J. A., Smaller B., J. Chem. Phys. 35, 1698, 1961.
2. Gijsman H. M., Gerritsen H. K., Handel J. van den, Physica 20, 15, 1954.
3. Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. A66, 666, 1953.
4. Wysling P., Müller K. A., Helv. Phys. Acta 38, 358, 1965.
5. Hayes W., J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-I, 456, 1962.
6. Bush T., J. Chem. Phys. 43, 761, 1963.
7. Sierro J., J. Phys. Chem. Sol. 28, 417, 1967.
8. Delbecq C. J., Hayes W., O'Brien M. C. M., Yuster P. H., Proc. Roy. Soc. A271, 243, 1963.
9. Höhne M., Stasiw M., Phys. Stat. Sol. 25, K55, 1968.
10. Morigaki K., Hoshina T., J. Phys. Soc. Japan 23, 820, 1967.
11. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Семенова Е. И., ДАН СССР 147, 365, 1962.
12. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Семенова Е. И., ДАН СССР 170, 1324, 1966.

Ta⁴⁺

1. Chester P. F., J. Appl. Phys. 32, 866, 2333, 1966.

W(V)

1. Chang T., Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 568, 1964.
2. Chang T., Phys. Rev. 147, 264, 1966.

Re(IV)

1. Owen J., Ward I. M., Phys. Rev. 102, 591, 1956.
2. Dorain P. B., Rahn R., J. Chem. Phys. 36, 561, 1962.
3. Rahn R., Dorain P. B., J. Chem. Phys. 41, 3249, 1964.

Ir (IV)

1. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Roy. Soc. A226, 96, 1954.
2. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M., Proc. Roy. Soc. A219, 526, 1953.
3. Griffiths J. H. E., Owen J., Park J. G., Partridge M. F., Phys. Rev. 108, 1345, 1957.
4. Cipollini E., Owen J., Thornley J. H. M., Windsor C., Proc. Phys. Soc. 79, 1083, 1962.
5. Owen W., J. Appl. Phys. 33, 355, 1962.

Ir (II)

1. Keller H. J., Wawersik H., J. Organometal. Chem. 8, 185, 1967.

Pt³⁺

1. Sroubek Z., Zdánský K., Šimánek E., Phys. Stat. Sol. 3, K1, 1963.
2. Takeda T., Watanabe A., J. Phys. Soc. Japan 21, 267, 1966.
3. Šimánek E., Sroubek Z., Zdánský K., Kaczer J., Nowak L., Phys. Stat. Sol. 14, 333, 1966.
4. Geschwind S., Remeika J. P., J. Appl. Phys. 33, 721, 1962.

5. Höchli U., Müller K. A., Phys. Rev. Lett. **12**, 730, 1964.
6. Hodges J. A., Servey R. A., Phys. Rev. **151**, 196, 1966.

Pt¹⁻

1. Woodbury H. H., Ludwig G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **5**, 158, 1960.

La²⁺

1. Hayes W., Twidell J. W., Proc. Phys. Soc. **82**, 330, 1963.

Ce³⁺

1. Cooke A. H., Duffus H. J., Wolf W. P., Phil. Mag. **44**, 623, 1953.
2. Kiedzie R. W., Abraham M., Jeffries C. D., Phys. Rev. **108**, 54, 1957.
3. Bogle G. S., Cooke A. H., Whitley S., Proc. Phys. Soc. **A64**, 931, 1951.
4. Зверев Г. М., Макаренко Л. В., Смирнова А. И., ФТТ **8**, 3686, 1966.
5. Антипин А. А., Куркин И. Н., Поткин Л. И., Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 2808, 1966.
6. Куркин И. Н., Морозов А. Н., Шекун Л. Я., ДАН СССР **161**, 322, 1965.
7. Kirton J., Newman R. C., Physics Lett. **10**, 277, 1964.
8. Mims W. B., Nassau K., McGee J. D., Phys. Rev. **123**, 2059, 1961.
9. Mims W. B., Phys. Rev. **133**, A835, 1964; **140**, A531, 1965.
10. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 2852, 1965.
11. Rubins R. S., Low W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 59.
12. Lewis H. R., J. Appl. Phys. **37**, 739, 1966.
13. Weber M. J., Bierig R. W., Phys. Rev. **134**, A1492, 1964.
14. Bogle G. S., Cooke A. H. (см. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys. **18**, 304, 1955).
15. McLaughlan S. D., Forrester P. A., Phys. Rev. **151**, 311, 1966.
16. Baker J. M., Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **73**, 942, 1959.
17. Dvir M., Low W., Proc. Phys. Soc. **75**, 136, 1960.
18. Low W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 440, 1962
19. Baker J. M., Hayes W., O'Brien M. C. M., Proc. Roy. Soc. **A254**, 273, 1960.
20. Антипин А. А., Куркин И. Н., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., ФТТ **6**, 2014, 1964.
21. Baker J. M., Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. **78**, 1353, 1961.
22. Garton G., Hutchings M. T., Shore R., Wolf W. P., J. Chem. Phys. **41**, 1970, 1964.
23. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
24. Chester P. F., J. Appl. Phys. **32**, 866, 1961.
25. White R. L., Phillips T. G., Lefever R. A., J. Appl. Phys. **38**, 408, 1967.
26. Shultz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. **159**, 277, 1967.
27. McLaughlan S. D., Phys. Rev. **160**, 287, 1967.

Pr³⁺

1. Cooke A. H., Duffus H. J., Proc. Roy. Soc. **A229**, 407, 1955.
2. Bleaney B., Scovil H. E. D., Phil. Mag. **43**, 999, 1952.
3. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A68**, 936, 1955.
4. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. **A245**, 156, 1958.
5. Davis C. F., Kip A. F., Malvano R., R. C. Acad. Lincei **11**, 77, 1951.
6. Gränicher H., Hubner K., Müller K. A., Helv. phys. Acta **30**, 480, 1957.

7. Müller K. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 17.
8. McLaughlan S. P., Phys. Rev. **150**, 118, 1966.
9. Anderson J. H., Hutchison C. A., Phys. Rev. **97**, 76, 1955.
10. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.

Pr²⁺

1. Merritt F. R., Gugenheim H., Garrett C. G. B., Phys. Rev. **145**, 188, 1966.

Nd⁴⁺

1. Каск Н. Е., Корниченко Л. С., ФТТ **7**, 625, 1965.

Nd³⁺

1. Johnston D. R., Wong E. Y., J. Chem. Phys. **45**, 1073, 1966.
2. Erikson L. E., Phys. Rev. **143**, 295, 1966.
3. Bleaney B., Scovill H. E. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A223**, 15, 1954.
4. Svare I., Seidel G., Phys. Rev. **134**, A172, 1964.
5. Baker J. M., Phys. Rev. **136**, A1341, 1964.
6. Cooke A. H., Duffus H. J., Proc. Roy. Soc. **A229**, 407, 1955.
7. Bots G. J. C., Blaisse B. S., Goudswaard B., Physica **28**, 530, 1962.
8. Kedzie R. W., Abraham M., Jeffries C. D., Phys. Rev. **108**, 54, 1957.
9. Санадзе Т. И., ЖЭТФ **33**, 1042, 1957; Тр. Груз. политехн. ин-та, № 4, 177, 1957.
10. Ливанова Л. Д., Журн. структ. химии **7**, 108, 1966.
11. Куркин И. Н., ФТТ **8**, 731, 1966.
12. Куркин И. Н., Поткин Л. И., Самойлович М. И., Шекун Л. Я., Журн. структ. химии **6**, 464, 1965.
13. Зверев Г. М., Макаренко Л. В., Смирнова Л. И., ФТТ **8**, 3686, 1966.
14. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 3658, 1966.
15. Антипин А. А., Куркин И. Н., Поткин Л. И., Шекун Л. Я., Журн. структ. химии **7**, 110, 1966.
16. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **6**, 1462, 1964.
17. Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 1717, 1966.
18. Garrett C. G., Merritt F. R., Appl. Phys. Lett. **4**, 31, 1964.
19. Каск Н. Е., Корниченко Л. С., Прохоров А. М., Факир М., ФТТ **5**, 2303, 1963.
20. Kedzie R. W., Kestigian M., Appl. Phys. Lett. **3**, 86, 1963; **4**, 124, 1964.
21. Rapon U., Physics Lett. **8**, 154, 1964.
22. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 2852, 1965.
23. Mims W. B., Phys. Rev. **140**, A531, 1965.
24. Антипин А. А., Куркин И. Н., Поткин Л. И., Самойлович М. И., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 3105, 1965.
25. Rubins R. S., Low W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 59.
26. Rimai L., de Mars G. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 51.
27. Ball M., Garton G., J. Appl. Phys. **32**, Suppl., 267, 1961.
28. Wali W. P., Ball M., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 443, 1962.
29. Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **B69**, 858, 1956.
30. Low W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 440, 1962.

31. Vinkow G., Low W., Phys. Rev. **122**, 1390, 1961.
32. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О., ФТТ **7**, 3234, 1965.
33. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Факир М., ФТТ **6**, 549, 1964.
34. Каск Н. Е., ФТТ **8**, 1129, 1966.
35. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Ларионтьев Е. Г., ФТТ **8**, 2572, 1966.
36. Low W., Rosenberger U., C. R. Acad. Sci. **254**, 177, 1962.
37. McLaughlan S. D., Phys. Lett. **20**, 486, 1966.
38. Baker J. M., Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. **78**, 1359, 1961.
39. Garton G., Hutchings M. T., Shore R., Wolf W. P., J. Chem. Phys. **41**, 1970, 1964.
40. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **20**, 754, 1958.
41. Morigaki K., J. Phys. Soc. Japan **18**, 1636, 1963.
42. Курнев В. Я., Салихов С. Г., ЖЭТФ **21**, 864, 1951.
43. Гарифьянов Н. С., Диссертация, Казанский ун-т, 1952.
44. Virlet J., Tchaou You-Hing, C. R. Acad. Sci. **263**, B1201, 1966.
45. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., ФТТ **9**, 2291, 1967.
46. Антипин А. А., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., Журн. структ. химии **8**, 537, 1967.
47. Hellwege K. H., Hütner S., Schäffner S., Scheller S., Phys. kondens. Mater. **6**, 100, 1967.
48. McLaughlan S. D., Phys. Rev. **160**, 287, 1967.
49. Schultz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. **159**, 277, 1967.

Nd²⁺

1. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Рыбалтовский Л. О., ФТТ **7**, 663, 1965.

Pm³⁺

1. Stapleton H. J., Jeffries C. D., Shirley D. A., Phys. Rev. **124**, 1455, 1961.

Sm³⁺

1. Cooke A. H., Duffus H. J., Proc. Roy. Soc. **A229**, 407, 1955.
2. Bogle G. S., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. **A65**, 368, 1952.
3. Антипин А. А., Куркин И. Н., Потворова Л. З., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 3209, 1965.
4. Kirton J., Physics Lett. **16**, 209, 1965.
5. Low W., Phys. Rev. **134**, A1479, 1964.
6. Weber M. J., Bierig R. W., Phys. Rev. **134**, A1492, 1964.
7. Low W., «Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964», London, стр. 462.
8. Антипин А. А., Куркин И. Н., Ливанова Л. Д., Потворова Л. З., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 1575, 1965.
9. Evans M., McLaughlan S. D., Phys. Lett. **23**, 638, 1966.
10. Антипин А. А., Куркин И. Н., Ливанова Л. Д., Потворова Л. З., Шекун Л. Я., ЖТФ **36**, 1118, 1966.
11. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
12. Mikelson R. S., Stapleton H. J., Phys. Rev. **140**, 1968, 1965.
13. Evans H. W., McLaughlan S. D., Physics Lett. **23**, 638, 1966.

Eu²⁺

1. Унокі Н., Sakudo T., J. Phys. Soc. Japan **21**, 1730, 1966.
2. Bronstein J., Volterra V., Phys. Rev. **137**, A1201, 1965.
3. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 1425, 1965.

4. Rimai L., De Mars G. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 51.
5. Маненков А. А., Прохоров А. М., ДАН СССР **107**, 402, 1956.
6. Ryter C. Helv. Phys. Acta **30**, 353, 1957.
7. Ryter C., Lacroix R., C. R. Acad. Sci. **242**, 2812, 1956.
8. Lacroix R., Ryter C., Arch. Sci. **10**, fasc. spéc., 132, 1957.
9. Lacroix R., Ryter C., Arch. Sci. **9**, fasc. spec., 55, 1956.
10. Abraham M., Kedzie R., Jeffries C. D., Phys. Rev. **108**, 57, 1957.
11. Matumura O., Horai K., Miduno J., J. Phys. Soc. Japan **13**, 768, 1958.
12. Baker J. M., Bleaney B., Hayes W., Proc. Roy. Soc. **A247**, 141, 1958.
13. Horai K., J. Phys. Soc. Japan **19**, 2241, 1964.
14. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., ФТТ **5**, 1936, 1963.
15. Tittle R. S., Physics Lett. **6**, 13, 1963.
16. Gläser H. J., Geist D., Zs. Naturforsch. **20a**, 842, 1965.
17. Röhrig R., Physics Lett. **16**, 21, 1965.
18. Low W., Phys. Rev. **101**, 1827, 1956.
19. Low W., Rosenberger U., Phys. Rev. **116**, 621, 1959.
20. Vrehen Q. H. F., Volger J., Physica **31**, 845, 1965.
21. Shuskus A. J., Phys. Rev. **127**, 2022, 1962.
22. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
23. Low W., Rubins R. S., Physics Lett. **1**, 316, 1962.
24. Calhoun B. A., Overmeyer J., J. Appl. Phys. **35**, 289, 1964.
25. Shuskus A. J., J. Chem. Phys. **41**, 1855, 1964.
26. Low W., Suss J. T., Physics Lett. **11**, 115, 1964.
27. Bleaney B., Low W., Proc. Phys. Soc. **A68**, 55, 1955.
28. Маненков А. А., Прохоров А. М., Трухляев И. С., Яковлев Г. Н., ДАН СССР **112**, 623, 1955.
29. Dorain P. B., Phys. Rev. **120**, 1190, 1960.
30. Tittle R. S., Phys. Rev. **133**, A198, 1964.
31. Molnar S. van, Lawson A. W., Phys. Rev. **139**, A1598, 1965.
32. Bush G., Natterer B., Neukomm H., Helv. Phys. Acta **38**, 360, 1965.
33. Low W., Phys. Rev. **98**, 426, 1955.
34. Wernick J. H., Williams H. J., Gossard A. C., J. Phys. Chem. Sol. **28**, 271, 1967.
35. Porrett F., Lambert E., Helv. Phys. Acta **39**, 590, 1966.
36. Porrett P., Lambert E., Helv. Phys. Acta **40**, 264, 1967.
37. Kim B. F., Moos H. W., Phys. Rev. **161**, 869, 1967.
38. Ревай Т., ФТТ **9**, 2978, 1967.
39. Кирин И. В., Шелехин Ю. Л., Москалев П. Н., ФТТ **9**, 1852, 1967.
40. Pandey S. D., J. Chem. Phys. **47**, 3094, 1967.
41. Hayashi Y., Fukui M., Yoschioka H., J. Phys. Soc. Japan **23**, 312, 1967.

Gd³⁺

1. Курушин А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1232, 1956.
2. Bogle G. S., Heine V., Proc. Phys. Soc. **A67**, 734, 1954.
3. Johnston D. R., Wong E. Y., Safsudd D. M., J. Chem. Phys. **44**, 2693, 1966.
4. Bleaney B., Scovil H. E. D., Trenam R. S., Proc. Roy. Soc. **A223**, 15, 1954.
5. Buckmaster H. A., Canad. J. Phys. **34**, 341, 1956.
6. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., ФТТ **5**, 599, 1963.

7. Low W., *Phys. Rev.* **103**, 1309, 1956.
8. Trenam R. S., *Proc. Phys. Soc.* **A66**, 118, 1953.
9. Ацаркин В. А., Лушников В. Г., Сорокина Л. П., *ФТТ* **7**, 2367, 1965.
10. Зарипов М. М., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г., Фалин М. Л., *ФТТ* **8**, 238, 1966.
11. Литовкина Л. П., *Журн. структ. химии* **7**, 614, 1966.
12. Мейльман М. А., Соловьев Н. Н., *ФТТ* **7**, 3108, 1965.
13. Куркин И. Н., Степанов В. Г., *ФТТ* **7**, 285, 1965.
14. Дернов—Пигарев В. Ф., Зарипов М. М., Самойлович М. И., Степанов В. Г., *ФТТ* **8**, 247, 1966.
15. Мейльман М. А., Самойлович М. И., Поткин Л. И., Сергеев Н. И., *ФТТ* **8**, 2336, 1966.
16. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., *ФТТ* **6**, 1975, 1964.
17. Uzuki H., Sakudo T., *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1730, 1966.
18. Hempstead C. F., Bowers K. D., *Phys. Rev.* **118**, 131, 1960.
19. Зарипов М. М., Маненков А. А., Чиркин Г. К., *ФТТ* **8**, 262, 1966.
20. Зарипов М. М., Поткин Л. И., Самойлович М. И., Степанов В. Г., *ФТТ* **8**, 3445, 1966.
21. Мейльман М. А., *ФТТ* **8**, 3656, 1966.
22. Hutton D. R., Group G. J., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 405, 1964.
23. Rimai L., De Mars G. A., *Phys. Rev.* **127**, 702, 1962.
24. Sierrro J., *Helv. Phys. Acta* **34**, 404, 1961.
25. Takeda T., Watanabe A. J., *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1132, 1966.
26. Low W., Zusman A., *Phys. Rev.* **130**, 144, 1963.
27. Kiro D., Low W., Zusman A., «*Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962*», v. 1, 44.
28. Rimai L., De Mars G. A., *J. Appl. Phys.* **33**, 1254, 1962.
29. Overmayer J., Geiss E. A., Freiser M. J., Calhoun B. A., «*Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962*», v. 1, 224.
30. Low W., *Phys. Rev.* **109**, 265, 1958.
31. Low W., *Phys. Rev.* **105**, 792, 1957.
32. Ryter C., *Helv. Phys. Acta* **30**, 353, 1957.
33. Ryter C., Lacroix R., *C. R. Acad. Sci.* **242**, 1812, 1956.
34. Sierrro J., Lacroix R., *C. R. Acad. Sci.* **250**, 2686, 1960.
35. Sierrro J., *Arch. sci.* **13**, fasc. spéc. 194, 1960.
36. Sierrro J., *Helv. Phys. Acta* **36**, 505, 1963.
37. Friedman E., Low W., *J. Chem. Phys.* **32**, 1275, 1960.
38. Гильфанов Ф. З., Ливанова Л. Д., Столов А. Л., *ФТТ* **8**, 142, 1966.
39. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *ФТТ* **5**, 2902, 1963.
40. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Польский Ю. Е., Степанов В. Г., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я., *ФТТ* **4**, 2238, 1962.
41. Маненков А. А., Польский Ю. Е., *ЖЭТФ* **45**, 1425, 1963.
42. Ливанова Л. Д., В сб. «Рост кристаллов» **5**, 357, 1965.
43. Baker J. M., Williams F. J. B., *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1340, 1965.
44. Sierrro J., Lacroix R., *Compt. Rend. Coll. Ampere (Genewa)*, 1960, 194.
45. Sierrro J., *Physics Lett.* **4**, 178, 1963.
46. Heuvelen A. van, *Doct. diss. Univ. Colorado*, 1964.
47. Антипин А. А., Куркин И. Н., *ФТТ* **6**, 947, 1964.
48. Jones D. A., Baker J. M., Pope D. F. D., *Proc. Phys. Soc.* **74**, 249, 1959.
49. Drumheller J. E., *J. Chem. Phys.* **38**, 970, 1963.
50. Low W., Rosenberger U., *Phys. Rev.* **116**, 621, 1959.
51. Weger W., Low W., *Phys. Rev.* **111**, 1526, 1958.

52. Hutchison C. A., Judd B. R., Pope D. F. D., Proc. Phys. Soc. **B70**, 514, 1957.
53. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
54. Low W., Rubins R. S., Physics. Lett. **1**, 316, 1962.
55. Geschwind S., Remeika J. P., Phys. Rev. **122**, 757, 1961.
56. Shuskus A. J., Phys. Rev. **127**, 2022, 1962.
57. Low W., Rubins R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 79.
58. Yamaka E., J. Phys. Soc. Japan **18**, 1557, 1963.
59. Shuskus A. J., J. Chem. Phys. **41**, 1885, 1964.
60. Low W., Suss J. T., Physics Lett. **11**, 115, 1964.
61. Kolopus J. L., Holroyd L. V., Mann K. E., Phys. Stat. Sol. **9**, K95, 1965.
62. Overmeyer J., Gambino R. J., Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 58, 1965.
63. Komet Y., Low W., Linares R. C., Physics Lett. **19**, 473, 1965.
64. Винокуров И. В., Зонн З. Н., Иоффе В. А., ФТТ **7**, 1012, 1965.
65. Бир Г. А., Винокуров И. В., ФТТ **7**, 3392, 1965.
66. Low W., Shaltiel D., J. Phys. Chem. Sol. **6**, 315, 1958.
67. Abraham M. M., Lee E. J., Weeks R. A., J. Phys. Chem. Sol. **26**, 1249, 1965.
68. Title R. S., Phys. Rev. **138**, A631, 1965.
69. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР **84**, 923, 1952.
70. Lancaster F. W., Gordy W., J. Chem. Phys. **19**, 1118, 1951.
71. Gränicher H., Müller K. A., Nuovo Cimento **6**, suppl. 3, 1217, 1957.
72. Bleaney B., Elliott R. J., Scovil H. E. D., Trenam R. S., Phil. Mag. **42**, 1062, 1951.
73. White R. L., Herrmann G. E., Carson J. W., Mandel M., Phys. Rev. **136**, A231, 1964.
74. Baker J. M., Bleaney B., Hayes W. Proc. Roy. Soc. **A247**, 141, 1958.
75. Auzins P., Orton J. W., Wertz J. W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 90.
76. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ **33**, 1116, 1957.
77. Маненков А. А., Прохоров А. М., Трапезникова З. А., Фок М. В., Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 779, 1958.
78. Bush G., Natterer B., Neukomm H., Helv. Phys. Acta **38**, 360, 1965.
79. Buckmaster H. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 217.
80. Abraham M. M., Boatner L. A., Finch C. B., Lee E. J., Weeks R. A., J. Phys. Chem. Sol. **28**, 81, 1967.
81. Sastry M. D., «Proc. Nucl. Phys. and Sol. Stat. Phys. Simpos., Bombay, 1966», стр. 212.
82. Singh G. B., Upreti G. C., Venkateswarlu P., J. Chem. Phys. **46**, 2885, 1967.
83. Singh G. B., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci. **A65**, 211, 1967.
84. Гильфанов Ф. З., Зарипов М. М., Ливанова Л. Д., Столов А. Л., Степанов В. Г., ФТТ **10**, 324, 1968.
85. Singh G. B., Venkateswarlu P., J. Chem. Phys. **46**, 4756, 1967.
86. Rosenthal J., Phys. Rev. **164**, 363, 1967.
87. Abraham M. M., Boatner L. A., Lee E. J., Physics Lett. **A25**, 230, 1967.
88. Boatner L. A., Abraham M. M., Phys. Rev. **163**, 213, 1967.
89. Marshall S. A., Phys. Rev. **159**, 191, 1967.
90. Hurrell J. P., Brit. J. Appl. Phys. **16**, 755, 1965.
91. Kratěna L., Ždānský K., Šik V., Phys. Stat. Sol. **28**, 175, 1968.
92. Mann K. E., Holroyd L. V., Phys. Stat. Sol. **28**, K27, 1968.

Ть⁴⁺

1. Грезнев Ю. С., Зарипов М. М., Степанов В. Г., ФТТ 7, 3644, 1965.
2. Baker J. M., Chadwick J. R., Garton G., Hurrell J. P., Proc. Roy. Soc. A286, 352, 1965.

Ть³⁺

1. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. A68, 257, 1955.
2. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. A245, 156, 1958.
3. Антипин А. А., Куркин И. Н., Степанов В. Г., Шекун Л. Я., ФТТ 7, 985, 1965.
4. Forrester P. A., Hempstead C. F., Phys. Rev., 126, 923, 1962.
5. Санадзе Т. И., Калач М., Цинцадзе Г. А., Тр. Ин-та физики АН Груз. ССР 5, 271, 1957.
6. Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Парамагн. резонанс. Докл. на Совещании по парамагн. резонансу, Казань, 1960, стр. 11.
7. Low W., Rapon U., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 167.
8. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. 29, 754, 1958.
9. Маненков А. А., Прохоров А. М., Трапезникова З. А., Фок М. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 2, 470, 1957.
10. Baker J. M., Mau A. E., Canad. J. Phys. 45, 403, 1967.
11. Антипин А. А., Ливанова Л. Д., Шекун Л. Я., ФТТ 10, 1286, 1968.

Dy³⁺

1. Cooke A., Edmonds D., McKim F., Wolf W., Proc. Roy. Soc. A252, 246, 1959.
2. Антипин А. А., Куркин И. Н., Потворова Л. С., Шекун Л. Я., ФТТ 7, 3685, 1965.
3. Kirton J., Phys. Rev. 139, A1930, 1965.
4. Park J. G., Proc. Roy. Soc. A245, 118, 1958.
5. Cooke A., Park J. G., Proc. Phys. Soc. A69, 282, 1956.
6. Low W., Phys. Rev. 134, A1479, 1964.
7. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О., ФТТ 7, 3685, 1965.
8. Low W., Proc. Phys. Soc. 76, 307, 1960.
9. Bierig R. W., Weber M. J., Phys. Rev. 132, 164, 1963.
10. Baker J. M., Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. 78, 1353, 1961.
11. Garton G., Hutchings M. T., Shore R., Wolf W. P., J. Chem. Phys. 41, 1970, 1964.
12. Low W., Rubins R. S., Phys. Rev. 131, 2527, 1963.
13. Baker J. M., Mau A. E., Canad. J. Phys. 45, 403, 1967.
14. Bower K. L., Stapleton H. J., J. Chem. Phys. 46, 888, 1967.
15. Зонн З. Н., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 9, 2138, 1967.
16. McLaughlan S. D., Phys. Rev. 160, 287, 1967.
17. Schultz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. 159, 277, 1967.
18. Abraham M. M., Finch C. B., Raubenheimer L. J., Saffar Z. E., Weeks R. A., AEC Accession, No 42525.

Dy²⁺

1. Sabisky E. S., J. Chem. Phys. 41, 892, 1964.
2. Sabisky E. S., Anderson C. H., Phys. Rev. Lett. 13, 754, 1964.
3. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О., ФТТ 7, 3234, 1965.

Ho³⁺

1. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. **A68**, 1090, 1955.
2. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Roy. Soc. **A245**, 156, 1958.
3. Антипин А. А., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 1308, 1966.
4. Kirton J., Phys. Rev. **139**, A1930, 1965.
5. Hayes W., Jones G. D., Twidell J. W., Proc. Phys. Soc. **81**, 371, 1963.
6. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
7. Baker J. M., Mau A. E., Canad. J. Phys. **45**, 403, 1967.

Ho²⁺

1. Lewis H. R., Sabisky E. S., Phys. Rev. **130**, 1370, 1963.
2. Hayes W., Jones G. D., Twidell J. W., Proc. Phys. Soc. **81**, 371, 1963.
3. Hayes W., Twidell J. W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 163.
4. Huang C. Y., Phys. Rev. **139**, A241, 1965.
5. Sabisky E. S., Phys. Rev. **141**, 352, 1966.
6. Inoue M., Phys. Rev. Lett. **11**, 196, 1963.

Er³⁺

1. Bogle G. S., Duffus H. J., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. **A65**, 760, 1952.
2. Антипин А. А., Куркин И. Н., Катъшев А. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 1425, 1965.
3. Kirton J., Phys. Rev. **139**, A1930, 1965.
4. Mims W. B., Nassau K., McGee J. D., Phys. Rev. **123**, 2059, 1961.
5. Mims W. B., Phys. Rev. **140**, A531, 1965.
6. Валишев Р. М., Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Геохимия, № 10, 1965.
7. Judd B. R., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
8. Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Тр. Тбилисск. ун-та **103**, 183, 1965.
9. Ball M., Garton G., J. Appl. Phys. **32**, Suppl., 267, 1961.
10. Wolf W. P., Ball M., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 443, 1962.
11. Rector C. W., Pandey B. C., Moos H. W., J. Chem. Phys. **45**, 171, 1966.
12. Rapon U., Low W., Phys. Rev. **132**, 1609, 1963.
13. Baker J. M., Hayes W., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **73**, 942, 1959.
14. Dvir M., Low W., Proc. Phys. Soc. **75**, 136, 1960.
15. Low W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 440, 1962.
16. Low W., Rosenberger U., C. R. Acad. Sci. **254**, 1771, 1962.
17. Weber M. J., Bierig K. W., Phys. Rev. **134**, A1492, 1964.
18. Baker J. M., Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. **78**, 1353, 1961.
19. Baker J. M., Hayes W., O'Brien M. C. M., Proc. Roy. Soc. **A254**, 273, 1960.
20. Воронько Ю. К., Зверев Г. М., Мешков Б. Б., Смирнов А. И., ФТТ **6**, 2799, 1964.
21. Бобровников Ю. А., Зверев Г. М., Смирнов А. И., ФТТ **8**, 2205, 1966.
22. Антипин А. А., Куркин И. Н., Ливанова Л. Д., Потворова Л. З., Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 2664, 1966.
23. Зверев Г. М., Корниенко Л. С., Прохоров А. М., Смирнов А. И., ФТТ **4**, 392, 1962.
24. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.
25. Garton G., Hutchings M. T., Shore R., Wolf W. P., J. Chem. Phys. **41**, 1970, 1964.
26. Descamps D., d'Aubigne Y. M., Physics Lett. **8**, 5, 1964.
27. Ayant Y., Belorizky E., C. R. Acad. Sci. **259**, 1084, 3748, 1965.

28. Ayant Y., Belorizky E., J. Phys. **27**, 24, 1966.
29. Low W., Rubins R. S., Phys. Rev. **131**, 2527, 1963.
30. Chang I. C., Anderson W. W., Physics Lett. **13**, 112, 1964.
31. Schäfer G., Scheller S., Phys. kondens. Mater. **5**, 48, 1966.
32. Abraham M. M., Weeks R. A., Clark G. W., Finch C. B., Phys. Rev. **148**, 350, 1966.
33. Low W., Komet Y., Bull. Amer. Phys. Soc. **10**, 699, 1965.
34. Komet Y., Low W., Linares R. S., Physics Lett. **19**, 473, 1965.
35. Abraham M., Weeks R. A., Finch C. B., Phys. Rev. **137**, A138, 1965.
36. Kingsley J. D., Aven M., Phys. Rev. **155**, 235, 1967.
37. Антипин А. А., Зонн З. Н., Иоффе В. А., Катышев А. И., Шекун Л. Я., ФТТ **9**, 671, 1967.
38. Зверев Г. М., Макаренко Л. В., Смирнов А. И., ФТТ **9**, 3651, 1967.
39. Антипин А. А., Катышев А. И., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **10**, 595, 1968.
40. Schultz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. **159**, 277, 1967.
41. Boatner L. A., Reynolds R. W., Abraham M. M., J. Chem. Phys. **49**, 745, 1968.

Tm³⁺

1. Hayes W., Twidell J. W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 163.

Tm²⁺

1. Hayes W., Twidell J. W., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 163.
2. Low W., Ranon U., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 167.
3. Пашинин П. П., Прохоров А. М., Удовенчик В. Т., ФТТ **5**, 1221, 1963.
4. Hayes W., Twidell J. W., J. Chem. Phys. **35**, 1521, 1962.
5. Hayes W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-1, 456, 1962.
6. Sabisky E. S., Anderson C. H., Phys. Rev. **148**, 194, 1966.
7. Forrester P. A., McLaughlan S. D., Phys. Rev. **138**, A1682, 1965.
8. Sabisky E. S., Anderson C. H., Phys. Rev. **159**, 234, 1967.

Yb⁴⁺

1. Hayes W., Twidell J. W., J. Chem. Phys. **35**, 1521, 1961.

Yb³⁺

1. Антипин А. А., Куркин И. Н., Поткин Л. И., Шекун Л. Я., ФТТ **8**, 2808, 1966.
2. Куркин И. Н., Шекун Л. Я., Оптика и спектроскопия **18**, 738, 1965.
3. Ranon U., Volterra V., Phys. Rev. **134**, A1483, 1964.
4. Kirton J., Newmann R. S., Physics Lett. **10**, 277, 1964.
5. Cooke A. H., Park J. G., Proc. Phys. Soc. **A69**, 282, 1956.
6. Park J. G., Proc. Phys. Soc. **74**, 513, 1959.
7. Rimai L., DeMars G. A., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 51.
8. Boakes D., Garton G., Ryan D., Wolf W. P., Proc. Phys. Soc. **74**, 663, 1959.
9. Carson J. W., White R. L., J. Appl. Phys. **31**, Suppl., 53, 1960.
10. Weber M. J., Bierig R. W., Phys. Rev. **134**, A1492, 1964.
11. Low W., Ranon U., «Paramagn. Resonance Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 167.
12. Low W., Rosenberger U., C.R. Acad. sci. **254**, 1771, 1962.

13. Low W., J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 440, 1962.
14. Low W., Phys. Rev. **118**, 1608, 1960.
15. Ranon U., Hyde J. S., Phys. Rev. **141**, 259, 1966.
16. McLaughlan S. D., Newman R. C., Physics Lett. **19**, 552, 1965.
17. McLaughlan S. D., Forrester P. A., Fray A. F., Phys. Rev. **146**, 344, 1966.
18. Конюхов В. К., Пашинин П. П., Прохоров А. М., ФТТ **4**, 246, 1962.
19. Baker J. M., Rubins R. S., Proc. Phys. Soc. **78**, 1359, 1961.
20. Garton G., Hutchings M. T., Shore R., Wolf W. P., J. Chem. Phys. **41**, 1970, 1964.
21. Low W., Rubins R. S., Phys. Rev. **131**, 2527, 1963.
22. Low W., Suss J. T., Physics Lett. **11**, 115, 1964.
23. Антипин А. А., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **7**, 938, 1965.
24. Abraham M. M., Weeks R. A., Finch C. B., Phys. Rev. **137**, A138, 1965.
25. Komet Y., Low W., Linares R. C., Physics Lett. **19**, 473, 1965.
26. Abraham M. M., Weeks R. A., Clark G. W., Finch C. B., Phys. Rev. **148**, 350, 1966.
27. Mandel M., Appl. Phys. Lett. **2**, 197, 1963.
28. Hutchings M. T., Wolf W. P., Phys. Rev. Lett. **11**, 187, 1963.
29. Title R. S., Bull. Amer. Phys. Soc. **11**, 14 (A), 1966.
30. Антипин А. А., Зонн З. Н., Иоффе В. А., Катышев А. Н., Шекун Л. Я., ФТТ **9**, 671, 1967.
31. Kirton J., McLaughlan S. D., Phys. Rev. **155**, 279, 1967.
32. Watts R. K., Holton W. C., Physics Lett. **24B**, 365, 1967.
33. McLaughlan S. D., Phys. Rev. **160**, 287, 1967.
34. Schultz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. **159**, 277, 1967.
35. Boatner L. A., Reynolds R. W., Abraham M. M., J. Chem. Phys. **49**, 745, 1968.

 $^{213}\text{Pa}^{4+}$

1. Axe J. D., Stapleton H. J., Jeffries C. D., Phys. Rev. **121**, 1630, 1961.

U (IV)

1. Yariv A., Phys. Rev. **128**, 1588, 1962; «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 189.
2. Title R. S., Sorokin P. P., Stevenson M. J., Pettit G. D., Scardfield J. E., Lankard J. R., Phys. Rev. **128**, 62, 1962; Title R. S., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», v. 1, 178.
3. McLaughlan S. D., Phys. Rev. **150**, 118, 1966.
4. Ghosh S. N., Gordy W., Hill D. G., Phys. Rev. **96**, 36, 1954.
5. Llewellyn P. M., Thesis, Oxford, 1956.

 U^{3+}

1. Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A., Proc. Phys. Soc. **B69**, 858, 1956.
2. Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Хаханашвили О. Г., ЖЭТФ **48**, 437, 1965.
3. Yariv A., Phys. Rev. **128**, 1588, 1962.
4. Mahlab E., Volterra V., Low W., Yariv A., Phys. Rev. **131**, 920, 1963.
5. Берулава Б. Г., Санадзе Г. И., «Парамагн. резонанс». Докл. на Совещании по парамагн. резонансу, Казань, 1960, стр. 11.
6. Bleaney B., Hutchison C. A., Llewellyn P. M., Pore D. F. D., Proc. Phys. Soc. **B69**, 1167, 1966.

7. Hutchison C. A., Llewellyn P. M., Wong E., Dorain P. B., Phys. Rev. **102**, 292, 1956.
8. Dorain P. B., Hutchison C. A., Wong E., Phys. Rev. **105**, 1307, 1957.
9. Ghosh S. N., Gordy W., Hill D. G., Phys. Rev. **96**, 36, 1954.
10. Vincow W., Low W., Phys. Rev. **122**, 1930, 1961.

U²⁺

1. Stettler J. D., McDonald P. F., Wilkinson E. L., Jenser R. A., J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1629, 1967.

Np³⁺

1. Hutchison C. A., Weinstock B., J. Chem. Phys. **32**, 56, 1960.
2. Hutchison C. A., Wong E., J. Chem. Phys. **29**, 754, 1958.

NpO₂²⁺

1. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag. **45**, 992, 1954.
2. Pryce M. H. L., Phys. Rev. Lett. **3**, 375, 1959.
3. Abraham M., Jeffries C. D., Kedzie R. W., Wallman J. C., Phys. Rev. **106**, 1357, 1957; **112**, 553, 1958.

Pu (III)

1. Lammermann M., Stapleton M. J., J. Chem. Phys. **35**, 1514, 1961.

PuO₂²⁺

1. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag. **45**, 991, 1954.
2. Hutchison C. A., Lewis W. B., Phys. Rev. **95**, 1096, 1954.
3. Abraham M. M., Jeffries C. D., Kedzie R. W., Wallmann J. C., Phys. Rev. **112**, 553, 1958.

Am²⁺

1. Edelstein N., Easley W., Bull. Amer. Phys. Soc. **12**, 466, 1967.

Cm²⁺

1. Fields P., Friedman A., Smaller B., Low W., Phys. Rev. **105**, 757, 1957.
2. Abraham M., Cunningham B. B., Jeffries C. D., Kedzie R. W., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **1**, 369, 1956.
3. Abraham M., Judd B. R., Wickman H. H., Phys. Rev. **130**, 611, 1963.
4. Edelstein N., Easley W., Bull. Amer. Phys. Soc. **12**, 466, 1967.
5. Abraham M. M., Finch C. B., Clarch G. W., Phys. Rev. **168**, 933, 1968.

К ПРИЛОЖЕНИЮ II

1. Завойский Е. К., Диссертация, Москва, ФИАН, 1944.
2. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН СССР **71**, 855, 1950.
3. Fujiwara S., Codell M., Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 49, 1964.
4. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН СССР **98**, 929, 1954.
5. Кон Н., Sharpless N. E., J. Chem. Phys. **42**, 906, 1965.
6. McGarvey B. R., J. Phys. Chem. **61**, 1232, 1957.
7. Гарифьянов Н. С., ЖЭТФ **37**, 1551, 1959.

8. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., Козырев Б. М., ДАН СССР 113, 1243, 1957.
9. Козырев Б. М., Диссертация, Москва, ФИАН, 1957.
10. McGarvey В. R., J. Phys. Chem. 60, 71, 1956.
11. Козырев Б. М., Ривкинд А. И., ДАН СССР 127, 1044, 1959.
12. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР 103, 41, 1955.
13. McNeil D. A. C., Raynor J. B., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1965, стр. 410.
14. Bernal J., Hockings E. F., Proc. Chem. Soc. 1962, стр. 361.
15. Гарифьянов Н. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 824, 1957.
16. Roberts E. M., Koski W. S., Caughey W. S., J. Chem. Phys. 34, 591, 1961.
17. Bernal J., Harrison S. E., J. Chem. Phys. 34, 102, 1961.
18. Vänngård T., Akestrom S., Nature 184, 183, 1959.
19. Aasa R., Petterson R., Vänngård T., Nature 190, 258, 1961.
20. Козырев Б. М., Disc. Faraday Soc. 19, 135, 1955.
21. Пискунов А. К., Шигорин Д. Н., Степанов Б. И., Клишпонт Э. Р., ДАН СССР 136, 871, 1961.
22. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР 138, 612, 1961.
23. Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., ДАН СССР 140, 157, 1961.
24. Аввакумов В. И., Гарифьянов М. С., Семенова Е. И., ЖЭТФ 39, 1215, 1960.
25. Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., ЖЭТФ 41, 337, 1961.
26. Kivelson D., Lee S. K., J. Chem. Phys. 41, 1896, 1964.
27. Snipes W., Gordy W., J. Chem. Phys. 41, 3561, 1964.
28. Гарифьянов Н. С., Каменев С. Е., ЖЭТФ 46, 501, 1964.
29. McConnell H. M., Porterfield W. W., Robertson R. E., J. Chem. Phys. 30, 442, 1959.
30. Gersman H. R., Swalen J. D., J. Chem. Phys. 36, 3221, 1962.
31. Гарифьянов Н. С., Усачева Н. Ф., Журн. физ. химии 38, 1367, 1964.
32. Rogers R. N., Pake G. E., J. Chem. Phys. 33, 1107, 1960.
33. Chien J. C. W., Boss C. R., J. Amer. Chem. Soc. 83, 3767, 1961.
34. Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., Усачева Н. Ф., Журн. структ. химии 3, 596, 1962.
35. Гарифьянов Н. С., Данилова А. В., Шагидуллин Р. Р., Оптика и спектроскопия 13, 212, 1962.
36. Waters E. L., Maki A. H., Phys. Rev. 125, 223, 1962.
37. Яфаев Н. Р., Яблоков Ю. В., ФТТ 4, 1529, 1962.
38. Липатова Т. Э., Раковщик М. Г., Журн. физ. химии 38, 2252, 1964.
39. Assour J. M., Goldmacher J., Harrison S. E., J. Chem. Phys. 43, 159, 1965.
40. Гарифьянов Н. С., Токарева Л. В., ФТТ 6, 1455, 1964.
41. Гарифьянов Н. С., ДАН СССР 155, 385, 1964.
42. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., ФТТ 6, 1545, 1964.
43. Гарифьянов Н. С., ФТТ 4, 2450, 1962.
44. Kuska H. A., Rogers M. T., J. Chem. Phys. 40, 910, 1964.
45. Hayes R. G., J. Chem. Phys. 38, 2580, 1963.
46. Bernal J., Harrison S. E., J. Chem. Phys. 38, 2581, 1963.
47. Карапетян Г. О., Лунтер С. Г., Юдин Д. М., Оптика и спектроскопия 14, 700, 1963.
48. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Теор. и exper. химия 1, 525, 1965.
49. Feltham R. D., J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 197, 1961.
50. Цветков Ю. Д., Воеводский В. В., Разуваев Г. А., Сорокин Ю. В., Домрачев Г. А., ДАН СССР 115, 118, 1957.

51. Allen V. T., Nebert D. W., J. Chem. Phys. **41**, 1983, 1964.
52. Гарифьянов Н. С., Тимеров Р. Х., Усачева Н. Ф., ФТТ **4**, 3344, 1964.
53. Gibson J. F., Trans. Faraday Soc. **60**, 2105, 1964.
54. Тимеров Р. Х., Яблоков Ю. В., Аблов А. В., ДАН СССР **152**, 160, 1964.
55. McMillan J. A., Smaller B., J. Chem. Phys. **35**, 763, 1961.
56. Burley S. P., Austral. J. Phys. **17**, 543, 1964.
57. Карапетян Г. О., Кондратьев Ю. Н., Юдин Д. М., ФТТ **6**, 1554, 1964.
58. Гарифьянов Н. С., Рубцов М. И., Рыжманов Ю. М., Стекло и керамика, № 3, 11, 1963.
59. Яфаев Н. Р., Диссертация, Казанский ун-т, 1965.
60. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Тимеров Р. Х., Усачева Н. Ф., ЖЭТФ **41**, 1076, 1961.
61. Codell M., Fujiwara S., Nagashima K., Seki T., Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 21, 1965.
62. Гарифьянов Н. С., Усачева Н. Ф., ДАН СССР **145**, 565, 1962.
63. Bernal I., Robinson S. D., Meriwether L. S., Wilkinson G., Chem. Commun., № 22, 571, 1965.
64. Elschner B., Herzog S., Zs. Naturforsch. **12a**, 860, 1957.
65. Fujiwara S., Hayashi H., J. Chem. Phys. **43**, 23, 1965.
66. Lutze E., Bösnecker D., Zs. Naturforsch., **14a**, 755, 1959.
67. Owen S. J. T., Standley K. J., Walker A., J. Chem. Phys. **40**, 183, 1964.
68. Тихомирова Н. Н., Замараев К. И., Журн. структ. химии **4**, 224, 1963.
69. Ривкинн А. И., Журн. физ. химии **35**, 2099, 1961.
70. Wiersema A. K., Windle J. J., J. Phys. Chem. **68**, 2316, 1964.
71. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Журн. структ. химии **6**, 773, 1965.
72. Roberts E. M., Koski W. S., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3006, 1960.
73. Ривкинн А. И., Журн. структ. химии **2**, 369, 1961.
74. Замараев К. И., Тихомирова Н. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., **4**, 753, 1965.
75. Ларин Г. М., Панова Г. В., Рухадзе Е. Г., Журн. структ. химии **6**, 699, 1965.
76. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Теор. и exper. химия **1**, 545, 1965.
77. Petterson R., Vänngård T., Arkiv kemi **17**, 249, 1961.
78. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н., ЖЭТФ **43**, 376, 1962.
79. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н., Журн. структ. химии **3**, 711, 1962.
80. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н., Кучерявенко Н. С., Изв. АН СССР, сер. хим., **4**, 743, 1964.
81. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Федотов В. Н., ДАН СССР **156**, 641, 1964.
82. Гарифьянов Н. С., Кучерявенко Н. С., Федотов В. Н., ДАН СССР **150**, 802, 1963.
83. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Федотов В. Н., Теор. и эксп. химия **1**, 118, 1965.
84. Рябчиков Д. И., Марков И. Н., Дуров Ю. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., ДАН СССР **165**, 842, 1965.
85. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Семенова Е. И., ДАН СССР **147**, 365, 1962.
86. McMillan J. A., Smaller B., J. Chem. Phys. **35**, 1698, 1961.

87. Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2029, 1963.
88. Гарифьянов Н. С., Усачева Н. Ф., Журн. структ. химии **4**, 916, 1963.
89. Усачева Н. Ф., Диссертация, Казанский ун-т, 1963.
90. Wakim F. G., Nolle A. W., J. Chem. Phys. **37**, 3000, 1962.
91. Богомолова Л. Д., Лазукин В. Н., Чепелева И. Ф., ФТТ **6**, 3617, 1964.
92. Карапетян Г. О., Цехомский В. А., Юдин Д. М., ФТТ **5**, 627, 1963.
93. Castner T., Newell G. S., Holton W. S., Slichter C. P., J. Chem. Phys. **32**, 668, 1960.
94. Гарифьянов Н. С., Харахашьян Э. Г., ЖЭТФ **48**, 1284, 1965.
95. Кнеубühl F. K., J. Chem. Phys. **33**, 1074, 1960.
96. Neiman R., Kivelson D., J. Chem. Phys. **35**, 156, 1961.
97. Roberts E. M., Koski W. S., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1864, 1961.
98. Malström G., Vänngård T., J. Mol. Biol., **2**, 118, 1960.
99. Vänngård T., Aasa R., «Paramagn. Resonance. Proc. Intern. Conf., Jerusalem, 1962», в. 2, 509.
100. Федотов В. Н., Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН СССР **145**, 1318, 1962.
101. Яфаев Н. Р., Гарифьянов Н. С., ФТТ **5**, 3025, 1963.
102. Gray R. S., Petterson R., Ehrenberg A., Biochem. J. **81**, 176, 1961.
103. Гарифьянов Н. С., ЖЭТФ **45**, 1819, 1963.
104. Гарифьянов Н. С., Яфаев Н. Р., ЖЭТФ **43**, 1978, 1962.
105. McGrath A., Koski W. S., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2375, 1963.
106. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н., ФТТ **4**, 3537, 1962.
107. Яфаев Н. Р., Гарифьянов Н. С., Яблоков Ю. В., ФТТ **5**, 1673, 1963.
108. Schübel W., Lutze E., Zs. angew. Phys. **17**, 332, 1964.
109. Мирошниченко И. В., Рухадзе Е. Г., Запускалова С. Ф., Изв. АН СССР, сер. хим., **9**, 1659, 1966.
110. Gray H. B., Bernal I., Billig E., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3404, 1962.
111. Sancier K. M., Mills J. S., J. Phys. Chem. **67**, 1438, 1963.
112. Brintzinger H., Palmer G., Sands R., J. Amer. Chem. Soc. **88**, 623, 1966.
113. Гарифьянов Н. С., Лучкина С. А., Теор. и эксперим. химия (в печати).
114. Assour J. M., J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4701, 1965.
115. Lewis W. B., Alei N., Morgan L. O., J. Chem. Phys. **45**, 4003, 1966.
116. Yokoi H., Isobe T., Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2054, 1966.
117. Chiang T. C., Bersohn M., Chem. Phys. Lett. **1**, 521, 1968.
118. Kuska H. A., Rogers M. T., J. Chem. Phys. **43**, 1744, 1965.
119. Ануфриенко В. Ф., Мамаева Е. К., Кейер Н. П., ДАН СССР **168**, 116, 1966.
120. Tarpscott R. E., Belford R. L., Inorg. Chem. **6**, 735, 1967.
121. Meriwether L. S., Robinson S. D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., (A), 1488, 1966.
122. Абдрашитова Э. И., Петровский Т. Т., ДАН СССР **175**, 1305, 1967.
123. Prins R., Biloen P., Voorst J. D. W. van, J. Chem. Phys. **46**, 1216, 1967.
124. Ануфриенко В. Ф., Рухадзе Е. Г., Панова Г. В., ДАН СССР **171**, 601, 1966.
125. Ануфриенко В. Ф., Зейф А. П., Оптика и спектроскопия **20**, 652, 1966.

126. Чепелева И. В., Лазукин В. Н., Дембовский С. А., ДАН СССР **170**, 819, 1966.
127. Culvahouse J. W., Phys. Rev. **124**, 1413, 1961.
128. König E., Zs. Naturforsch. **19a**, 1139, 1964.
129. Ларин Г. М., Дзиомко В. М., Дунаевская К. А., Журн. структ. химии **5**, 783, 1964.
130. Ларин Г. М., Дзиомко В. М., Дунаевская К. А., Сыркин Я. К., Журн. структ. химии **6**, 391, 1965.
131. Ларин Г. М., Теор. и exper. химия **4**, 244, 1968.
132. Ларин Г. М., Журн. структ. химии **6**, 548, 1965.
133. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Рухадзе Е. Г., Литвинюк М. А., Журн. неорг. химии **11**, 331, 1966.
134. Wüthrich K., Helv. chim. Acta **49**, 1400, 1966.
135. Nöth H., Voithländer J., Nussbaum M., Naturwissenschaften **47**, 57, 1960.
136. Aasa R., Vänngård T., Zs. Naturforsch. **19a**, 1425, 1964.
137. Локшин Б. В., Пискунов А. К., Казинина Л. А., Шигорин Д. Н., ДАН СССР **143**, 867, 1962.
138. Aasa R., Malström B. G., Saltman P., Vänngård T., Biochim. biophys. acta **75**, 203, 1963.
139. Bruce G. F., J. Phys. Chem. **70**, 3549, 1966.
140. Абдрахманов Р. С., Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., Теор. и exper. химия **4**, 393, 1968.
141. Rasmussen P. G., Kuska H. A., Vrubaek S. H., Inorg. Chem. **4**, 343, 1965.
142. Гайнуллин И. Ф., Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., ДАН СССР **180**, 858, 1968.
143. Джабиев Т. С., Шилов А. Е., Журн. структ. химии **6**, 302, 1965.
144. Feltham R. D., Sogo P., Calvin M., J. Chem. Phys. **26**, 1354, 1957.
145. Воеводский В. В., Молин Ю. Н., Чибрикин В. М., Оптика и спектроскопия **5**, 90, 1958.
147. Захаров В. К., Юдин Д. М., ФТТ **7**, 1571, 1965.
148. Абдрашитова Э. И., Тезисы докладов Юбил. научн. конф. КФТИ АН СССР, секц. физ. наук, 1966, стр. 10.
149. Kop N., Sharpless N. E., J. Phys. Chem. **70**, 105, 1966.
150. Ларин Г. М., Журн. структ. химии **6**, 548, 1965.
151. Богомолова Л. Д., Лазукин В. Н., Чепелева И. В., Бальская Л. А., ДАН СССР **165**, 1336, 1965.
152. Allen V. T., J. Chem. Phys. **43**, 3820, 1965.
153. Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., Рябчиков Д. И., Журн. неорг. химии **11**, 2443, 1966.
154. Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., ДАН СССР **176**, 590, 1967.
155. Юдин Д. М., Цурикова Г. А., Петровский Г. Т., ФТТ **8**, 3106, 1966.
156. Нагиев В. М., ФТТ **7**, 2726, 1965.
157. Нагиев В. М., Изв. АН Аз. ССР, сер. физ.-техн. и матем. наук, **5**, 92, 1965.
158. Kokoszka G. E., Allen H. C., Gordon G., Inorg. Chem. **5**, 91, 1966.
159. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Сыркин Я. К., Журн. структ. химии **7**, 361, 1966.
160. Dunhill R. H., Pilbrow J. R., Smith T. D., J. Chem. Phys. **45**, 1474, 1966.
161. Kop N., Sharpless N. E., J. Chem. Phys. **43**, 1081, 1965.
162. Danon J., Raperucci H., Misetich A. A., J. Chem. Phys. **44**, 4154, 1966.

163. Abraham M. M., Abriata J. P., Foglio M. E., Pasquini E., *J. Chem. Phys.* **45**, 2069, 1966.
164. Lardon M., Günthard Hs. H., *J. Chem. Phys.* **44**, 2010, 1966.
165. Hayes R. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 2210, 1966.
166. Mori M., Weil J. A., Kinnaird J. K., *J. Phys. Chem.* **71**, 103, 1967.
167. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Степанов Б. И., Королев Б. А., Теор. и эксперим. химия, **2**, 405, 1966.
168. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Рухадзе Е. Г., Теор. и эксперим. химия **2**, 409, 1966.
169. Ануфриенко В. Ф., Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Онучина А. Г., Теор. и эксперим. химия **2**, 412, 1966.
170. Мирошниченко И. В., Ларин Г. М., Степанов Б. И., Королев Б. А., Теор. и эксперим. химия **2**, 131, 1966.
171. Lewis W. B., Alei M., Morgan L. O., *J. Chem. Phys.* **44**, 2409, 1966.
172. Assour J. M., *J. Chem. Phys.* **43**, 2477, 1965.
173. Walker F. A., Calvin R. L., Rieger P. H., *J. Chem. Phys.* **45**, 4181, 1966.
174. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Семенова Е. И., *ДАН СССР* **170**, 1324, 1966.
175. Рябчиков Д. И., Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., *ДАН СССР* **167**, 629, 1966.
176. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Гайнуллин И. Ф., *Журн. структ. химии* **9**, 529, 1968.
177. Гарифьянов Н. С., Каменев С. Е., Овчинников И. В., Теор. и эксперим. химия **3**, 661, 1967.
178. Гарифьянов Н. С., Каменев С. Е., Овчинников И. В., *Журн. физ. химии* **43**, 1091, 1969.
179. Абдрахманов Р. С., Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., *Журн. неорг. химии* **13**, 2442, 1968.
180. Абдрахманов Р. С., Гарифьянов Н. С., Семенова Е. И., *Журн. структ. химии* **9**, 530, 1968.
181. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Федотов В. Н., *ДАН СССР* **178**, 808, 1968.
182. Гайнуллин И. Ф., Гарифьянов Н. С., Теор. и эксперим. химия (в печати).
183. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Лучкина С. А., *Журн. структ. химии* **9**, 901, 1968.
184. Griscom D. L., Griscom L. L., *J. Chem. Phys.* **47**, 2711, 1967.
185. Богомолова Л. Д., Лазукин В. Н., Чепелева И. В., *ДАН СССР* **168**, 59, 1966.
186. Богомолова Л. Д., Лазукин В. Н., *ДАН СССР* **168**, 560, 1966.
187. De Wijn H. W., Balderen R. F. van, *J. Chem. Phys.* **46**, 1381, 1967.
188. Яфаев Н. Р., Сб. «Стеклообразное состояние». Тр. IV Всесоюз. совещания, Ленинград, 1964, стр. 251.
189. Landry R. J., Fournier J. T., Joung C. S., *J. Chem. Phys.* **46**, 1285, 1967.
190. Абдрашитова Э. М., Яфаев Н. Р., *ФТТ* **9**, 3172, 1967.
191. Абдрахманов Р. С., Антонова С. А., Богданова Г. С., Гарифьянов Н. С., *Труды ин-та стекла, Стекло* **2**, 97, 1968.
193. Chan S. I., Fung V. M., Lütje H., *J. Chem. Phys.* **47**, 2121, 1967.
194. Voorst J. D. W. van, Hemmerich P., *J. Chem. Phys.* **45**, 3914, 1966.
195. Raupor J. V., *Nature* **201**, 1216, 1964.
196. Маров И. Н., Дубов Ю. Н., Ермаков А. Н., *ДАН СССР* **177**, 1106, 1967.
197. Hayes R. G., *J. Chem. Phys.* **47**, 1692, 1967.
198. Гарифьянов Н. С., Лучкина С. А., *Журн. неорг. химии* **14**, 2108, 1969.

199. Гарифьянов Н. С., Лучкина С. А., Изв. АН СССР, сер. хим. 471, 1969.
200. Ларин Г. М., Соложенкин П. М., Копиця Н. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 2, 1969.
201. McGarvey B. R., Inorg. Chem. 5, 476, 1966.
202. Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H., Inorg. Chem. 4, 55, 1965.
203. Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Беляева В. К., Ермаков А. Н., Докл. АН СССР 184, 1148, 1969.
204. Schoffa G., Zs. Naturforsch. 23a, 550, 1968.
205. Луцкий А. Е., Котелевский Н. М., Коган В. А., Теор. и эксперим. химия 3, 846, 1967.
206. Луцкий А. Е., Котелевский Н. М., Минкин В. И., Теор. и эксперим. химия 4, 271, 1968.
207. Swett V. C., Dudek E. P., J. Phys. Chem. 72, 1244, 1968.
208. Яблоков Ю. В., Аблов А. В., ДАН СССР 144, 173, 1962.

К ПРИЛОЖЕНИЮ III

1. Baker J. M., Bleaney B., Proc. Phys. Soc. A65, 952, 1952.
2. Bleaney B., Bowers K. D., Proc. Phys. Soc. A64, 1135, 1951.
3. Dobrowolsky W., Jones R. V., Jeffries C. D., Phys. Rev. 104, 1378, 1956.
4. Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., Козырев Б. М., ДАН СССР 113, 1243, 1957.
5. Baker J. M., Bleaney B., Llewellyn P. M., Shaw P. F. D., Proc. Phys. Soc. A69, 353, 1956.
6. Baker J. M., Bleaney B., Bowers K. D., Shaw P. F. D., Trenam R. S., Proc. Phys. Soc. A66, 305, 1953.
7. Dobrowolsky W., Jones R. V., Jeffries C. D., Phys. Rev. 101, 1001, 1956.
8. Woodbury H. H., Ludwig S. W., Phys. Rev. Lett. 1, 16, 1958.
9. Owen J., Ward I. M., Phys. Rev. 102, 591, 1956.
10. Griffiths J. H. E., Owen J., Proc. Phys. Soc. A65, 951, 1952.
11. Kedzie R. W., Abragam M., Jeffries C. D., Phys. Rev. 108, 54, 1956.
12. Bleaney B., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. A63, 1369, 1950.
13. Bogle G. S., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. A65, 368, 1952.
14. Маненков А. А., Прохоров А. М., Трухляев П. С., Яковлев Г. Н., ДАН СССР 112, 623, 1955.
15. Abragam M., Kedzie R. W., Jeffries C. D., Phys. Rev. 108, 58, 1956.
16. Cooke A. H., Park J. G., Proc. Phys. Soc. A69, 282, 1956.
17. Bleaney B., Scovil H. E. D., Proc. Phys. Soc. A64, 204, 1951.
18. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., Phil. Mag. 54, 773, 1954.
19. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. P., Phil. Mag. 45, 991, 1954.

К ПРИЛОЖЕНИЮ IV

Группа редких земель

1. Scott P. L., Jeffries C. D., Phys. Rev. 127, 32, 1962.
2. Ruby R. H., Benoit H., Jeffries C. D., Phys. Rev. 127, 51, 1962.
3. Finn C. B. P., Orbach R., Wolf W. P., Proc. Phys. Soc. 77, 261, 1961.

4. Cooke A. H., Finn C. B. P., Mangum B. W., Orbach R. L., J. Phys. Soc. Japan 17, 462, 1962.
5. Bierig R. W., Weber M. J., Warshaw S. I., Phys. Rev. 134, A1504, 1964.
6. Baker J. M., Ford N. C., Phys. Rev. 136, A1692, 1964.
7. Зверев Г. М., Корниенко Л. С., Прохоров А. М., Смирнов А. И., ФТТ 4, 392, 1962.
8. Зверев Г. М., Смирнов А. И., ФТТ 6, 96, 1964.
9. Пашинин П. П., Прохоров А. М., ФТТ 5, 359, 1963.
10. Конюхов В. К., Пашинин П. П., Прохоров А. М., ФТТ 4, 246, 1962.
11. Зверев Г. М., Смирнов А. И., ФТТ 8, 1379, 1966.
12. Воронько Ю. К., Зверев Г. М., Мешков Б. В., Смирнов А. И., ФТТ 6, 2799, 1964.
13. Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Хаханашвили О. Г., ФТТ 7, 640, 1965.
14. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., ФТТ 7, 625, 1965.
15. Svare I., Seidel G., «Paramagnetic Resonance», v. 2, N. Y. — London, Acad. Press, 1963, стр. 430.
16. Gill J. C., Proc. Phys. Soc. 82, 1066, 1963.
17. Маненков А. А., Польский Ю. Е., ЖЭТФ 45, 1425, 1963.
18. Huang C. Y., Phys. Rev. 139, A241 — A254, 1965.
19. Mikkelsen R. C., Stapleton H. J., Phys. Rev. 140, A1968, 1965.
20. Larson G. H., Jeffries C. D., Phys. Rev. 141, 461, 1966.
21. Larson G. H., Jeffries C. D., Phys. Rev. 145, 311, 1966.
22. Mangum B. W., Hudson R. P., J. Chem. Phys. 44, 704, 1966.
23. Schulz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. 149, 270, 1966.
24. Kiel A., Mims W. B., Phys. Rev. 161, 386, 1967.
25. Mims W. B., Nassau K., McGee J. D., Phys. Rev. 123, 2059, 1961.
26. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Прохоров А. М., Факир М., ФТТ 5, 2303, 1963.
27. Каск Н. Е., ФТТ 8, 1129, 1966.
28. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Факир М., ФТТ 6, 549, 1964.
29. Бобровников Ю. А., Зверев Г. М., Смирнов А. И., ФТТ 8, 2205, 1966.
30. Brua W. J., Wagner P. E., Phys. Rev. 147, 239, 1966.
31. Берулава Б. Г., Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1966.
32. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О., ФТТ 7, 3234, 1965.
33. Каск Н. Е., Кандидатская диссертация, НИИЯФ МГУ, Москва, 1967.
34. Schulz M. B., Jeffries C. D., Phys. Rev. 159, 277, 1967.
35. Feher G., Scovil H. E. D., Phys. Rev. 105, 760, 1957.
36. Leifson O. S., Jeffries C. D., Phys. Rev. 122, 1781, 1961.
37. Cowen J. A., Kaplan D. E., Phys. Rev. 124, 1098, 1961.
38. Rimai L., Silverman B. D., Bierig R. W., VAPS, 9, 37, 1964.
39. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 9, 813, 1967.
40. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 10, 595, 1968.
41. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 10, 1433, 1968.
42. Антипин А. А., Зонн Э. Н., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 9, 2646, 1967.
43. Антипин А. А., Зонн З. Н., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 10, 1066, 1968.
44. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 9, 3400, 1967.

45. Антипин А. А., Куркин И. Н., ФТТ 10, 1248, 1968.
46. Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Шекун Л. Я., ФТТ 9, 1370, 1967.
47. Антипин А. А., Ливанова Л. Д., Шекун Л. Я., ФТТ 10, 1286, 1968.
48. Weber G., Zs. f. Phys. 171, 335, 1963.
49. Cooke A. H., Finn C. B. P., Orbach R. L., Bull. Ampere 9, 111, 1961.
50. Raubenheimer L. J., Voerman E., Stapleton H. J., Phys. Rev. 137, A1449, 1965.
51. Larson G. H., Phys. Rev. 150, 264, 1966.

Группа железа

Ti³⁺

1. Корниенко Л. С., Паншин Г. П., Прохоров А. М., ЖЭТФ 42, 65, 1962.
2. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., «Paramagnetic Resonance», v. 1 N. Y. — London, Acad. Press, 1963, стр. 126.
3. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М., ФТТ 5, 2306, 1963.
4. Dionne, Gerald F., Phys. Rev. 139, A1648, 1965.
5. Гарифьянов Н. С., Федотов В. И., Тимеров Р. Х., ФТТ 4, 96, 1962.
6. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ 38, 1651, 1960.

V⁴⁺

1. Зверев Г. М., ЖЭТФ 44, 1859, 1963.

Cr⁵⁺

1. Гарифьянов Н. С., ФТТ 4, 2450, № 9, 1962.
2. Kedzie R. W., Shan J. R., Restigron M., Phys. Rev. Lett. 11, 286, 1964.

Cr³⁺

1. Van Vleck J. H., Phys. Rev. 57, 426, 1948.
2. Vrijer F. W., Gorter C. J., Physica 18, 549, 1952.
3. Гарифьянов Н. С., ЖЭТФ 35, 612, 1958.
4. Giordmaine J. A., Alsop R. E., Nash F. R., Townes C. H., Phys. Rev. 109, 302, 1958.
5. Shapiro S., Bloembergen N., Phys. Rev. 116, 1453, 1959.
6. Cerritsen H. G., Horrison S. E., Lewis H. R., Wittke, Phys. Rev. Lett. 2, 153, 1959.
7. Cerritsen H. G., Horrison S. E., Lewis H. R., J. Appl. Phys. 31, 1566, 1960.
8. Michel R. E., J. Phys. Chem. Sol. 13, 165, 1952.
9. Merr G. Y., Sworup P., Canad. J. Phys. 38, 495, 1966.
10. Castle J. C., Chester P. F., Wagner P. E., Phys. Rev. 119, 953, 1960.
11. Mims W. B., McGee J. D., Phys. Rev. 119, 1233, 1960.
12. Armstrong R. A., Sraba A., Canad. J. Phys. 38, 1304, 1960.
13. Pace J. H., Sampson D. F., Thorp J. S., Phys. Rev. Lett. 4, 18, 1960.
14. Pace J. H., Sampson D. F., Thorp J. S., Proc. Phys. Soc. 76, 697, 1960.
15. Gill J. C., «Quantum Electronics», N.Y., 1960, стр. 333, 339.
16. Bolger B., «Quantum Electronics», N.Y., 1960, стр. 337.
17. Chang W. S. C., «Quantum Electronics», N.Y., 1960, стр. 346—358.
18. Chester P. F., Wagner P. E., Castle J. C., «Quantum Electronics», N.Y., 1960, стр. 359—368.
19. Shapiro S., Bloembergen N., «Quantum Electronics» N.Y., 1960, стр. 369.
20. Castle J. C., Jr., Feldman D. W., Klemens P. G., «Quantum Electronics», N.Y., 1960, стр. 414.

21. Pace J. H., Sampson D. F., Thorp J. S., Proc. Phys. Soc. 77, 267, 1961.
22. Faughnam B. W., Strandberg M. W. P., J. Phys. Chem. Sol. 19, 155, 1951.
23. Gill J. C., Nature 190, 619, 1961; Broek J., Marel J. C., Gorter C. J., Physica 27, 661, 1961.
24. Roberts R. W., Burgess J. H., Tenney H. D., Phys. Rev. 121, 997, 1961.
25. Castle J. G., Jr., Feldman D. W., Phys. Rev. 121, 1349, 1961.
26. Зверев Г. М., ЖЭТФ 40, 1667, 1961.
27. Kipling A. L., Smith P. W., Vanier J., Wootton G. A., Canad. J. Phys. 39, 1859, 1961.
28. Маненков А. А., Миляев В. А., Прохоров А. М., ФТТ 4, 388, 1962.
29. Зверев Г. М., Прохоров А. М., Шевченко А. К., ФТТ 4, 3136, 1962.
30. Маненков А. А., Прохоров А. М., ЖЭТФ 42, 75, 1962.
31. Ацаркин В. А., Герасимова Э. А., Матвеева И. Г., Францессон А. В., ЖЭТФ 43, 1272, 1962.
32. Gill J. C., Proc. Phys. Soc. 79, 58, 1962.
33. Kissinger P. B., Weidner P. T., Phys. Rev. 126, 506, 1962.
34. Browne M. E., Dobrov W. J., J. Phys. Soc. Japan 17, 469, 1962; «Paramagnetic Resonance», v. 2, N.Y.—London Acad. Press 1963, стр. 447.
35. Nisida J., J. Phys. Soc. Japan 17, 1519, 1962; Rev. Elec. Commun. Lab. 11, 542, 1963.
36. Donoho P. L., Hemphill R. B., Proc. Intern. Conf. Low. Temp. Phys., London, 1962, 294.
37. Валишев Р. М., Физич. проблемы спектр. 2, 113, 1963.
38. Teng S. J., Bloembergen N., Phys. Rev. 130, 531, 1963.
39. From W. H., Phys. Rev. 131, 961, 1963.
40. Culver W. H., Satten R. A., Viswanathan C. R., J. Chem. Phys. Japan 38, 775, 1963.
41. Емельянова Е. Н., Карлов Н. В., Маненков А. А., Миляев В. А., Прохоров А. М., Смирнов С. П., Широков Н. В., ЖЭТФ 44, 868, 1963.
42. Андреева В. В. и др., ФТТ 6, 1649, 1964.
43. Ацаркин В. А., Попов В. И., ЖЭТФ 47, 865, 1964.
44. Ацаркин В. А., Жаботинский М. Е., Францессон А. В., «Electron quant 3 conf. internat.», Paris I, 1964, p. 61.
45. Standley K. J., Vaughan R. A., Physics Lett. 10, 33, 1964.
46. Kiyoshi A., Akira M., Goro K., Satoru S., J. Phys. Soc. Japan 19, 412, 1964.
47. Standley K. J., Vaughan R. A., Proc. Intern. Conf. Mag., 1965, p. 457; Phys. Rev. 139, A1275, 1965; Proc. Phys. Soc. 86, 81, 1965.
48. Ацаркин В. А., ЖЭТФ 49, 148, 1965.
49. Ацаркин В. А., Литовкина Л. П., Мейльман М. Л., ФТТ 7, 3099, 1965.
50. Песковацкий С. А., ФТТ 7, 3678, 1965.
51. Маненков А. А., Данилейко Ю. К., Письма в ЖЭТФ 2, 414, 1965.
52. Geschwind S., Delvin G. E., Coheu R. L., Chinn S. R., Phys. Rev. 137, A1087, 1965.
53. Turoff R. D., Phys. Rev. 138, A1524, 1965.
54. Dugdale D. E., Physics Lett. 16, 226, 1965.
55. Carruthers J. A., Pumin N. C., Canad. J. Phys. 43, 576, 1965.
56. Nisida V., J. Phys. Soc. Japan 20, 1390, 1965.
57. Orton J. W., Fruin A. S., Walling J. C., Proc. Phys. Soc. 87, 703, 1966.
58. Squire P. T., Orton J. W., Proc. Phys. Soc. 88, 649, 1966.
59. Gaston R., Buclax A. M., C. R. Acad. Sci. 263, 13391, 1966.
60. Mason D. R., Thorp J. S., Proc. Phys. Soc. 87, 49, 1966.

Mn²⁺

1. Маненков А. А., Миляев В. А., ЖЭТФ **41**, 100, 1961.
2. Broek J., Marel L. C., Gorter C. J., Physica **24**, 101, 1958.

Fe³⁺

1. Bogle G. S., Summons H. F., Proc. Phys. Soc. **73**, 531, 1959.
2. Spencer E. G., Le Graw R. C., Phys. Rev. Lett. **4**, 130, 1960.
3. Салихов С. Г., Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, 1960, стр. 107.
4. Окава А., Carter D., Nash F., BAPS **5**, 73, 1960.
5. Gray T. M., Brown G. C., Kiel A., U. S., Dept. Com. Office Tech. Sew. AD **267**, 423, 1961; Phys. Rev. **127**, 730, 1962.
6. Корниенко Л. С., Прохоров А. М., ЖЭТФ **40**, 1594, 1961.
7. Рахман Д. Н., Proc. Phys. Soc. **78**, 180, 1961.
8. Пашинин П. П., Прохоров А. М. ЖЭТФ **40**, 49, 1961.
9. Race J. H., Sampson D. F., Thorp J. S., Proc. Phys. Soc. **77**, 257, 1961.
10. Jgo T., Rev. Electr. Commun. Lab. (Tokyo) **10**, 300, 1962.
11. Rannestad A., Wagner P., BAPS **7**, 450, 1962.
12. Takeshi M., J. Phys. Soc. Japan **17**, 128, 1962.
13. Маненков А. А., Михеев В. А., Прохоров А. М., ФТТ **4**, 388, 1962.
14. Емельянов А. М., Карлов Н. В. и др., ЖЭТФ **44**, 868, 1963.
15. Каск Н. Е., Корниенко Л. С., Смирнов А. И. ФТТ **5**, 1668, 1963.
16. Пашинин П. П., Прохоров А. М., ФТТ **5**, 2722, 1963.
17. Rannestad A., Wagner P., Phys. Rev. **131**, 1953, 1963.
18. Winter R., «Magnet. and Electr. Resonance and Relaxat.», Amsterdam, 1963, стр. 205—209.
19. Прохоров А. М., Федоров В. В., ЖЭТФ **46**, 1937, 1964.
20. Davids Douglas A., Wagner P. E., Phys. Rev. Lett. **12**, 141, 1964.
21. Rimai, Bierig P. W., Phys. Rev. Lett. **12**, 284, 1964.
22. Madan M. P., Canad. J. Phys. **42**, 583, 1964.
23. Еру И. И., Песковацкий С. А., Чернец А. Н., ФТТ **7**, 363, 1965.
24. Weissloch C. F., Canad. J. Phys. **44**, 3185, 1966.

Co²⁺

1. Hosed T., Kond E., Physica **22**, 647, 1956.
2. Broek J., Vanden, Marel L. C., Physica **25**, 371, 1959.
3. Зверев Г. М., Прохоров А. М., ЖЭТФ **39**, 545, 1960.
4. Зверев Г. М., Петелина И. Т., ЖЭТФ **42**, 1186, 1962.
5. Unruh W. P., Culvahouse G. W., Phys. Rev. **129**, 2441, 1963.
6. Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. **A283**, 433, 1965.

Ni²⁺

1. Bowers K. D., Mims W. B., Phys. Rev. **115**, 285, 1959.
2. Салихов С. Г., ФТТ **6**, 2289, 1964.
3. Валишев Р. М., ФТТ **7**, 921, 1965.

Cu²⁺

1. Broek J., Marel L. C., Gorter C. J., Physica **27**, 661, 1961.
2. Standleg K. L., Wright, Proc. Phys. Soc. **83**, 361, 1964.
3. Gill L. C., Proc. Phys. Soc. **85** 119, 1965.
4. Nash F. P., Phys. Rev. Lett. **7**, 59, 1961; Phys. Rev. **138**, 1500, 1965.

Mo⁵⁺

1. Ru Tao Kyi, Phys. Rev. **128**, 151, 1962.
2. Vang G. C., Ghang, BAPS, ser. **11**, 220, 1960.