

Спин-спиновое взаимодействие ионов Dy^{3+} в $KY(WO_4)_2$

© И.М. Крыгин*, А.Д. Прохоров*, В.П. Дьяконов*,**, М.Т. Borowiec**, Н. Szymczak**

*Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

**Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2001 г.)

При температуре 4.2 К на частоте 9.2 GHz методом ЭПР исследован характер спин-спинового взаимодействия (ССВ) ионов Dy^{3+} в монокристалле $KY(WO_4)_2$ путем изучения спектра пар в различных координационных сферах. Установлено, что помимо магнитного диполь-дипольного (МДД) взаимодействия существенный вклад в ССВ ближайшей (m) пары вносит изотропный обмен величиной $\mathcal{J}_{mm} = (+601 \pm 17) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Для более удаленных пар обменное взаимодействие значительно меньше: $\mathcal{J}_{5n} = (-38 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{J}_{9n} = (+18 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Для остальных пар доминирующим является МДД-взаимодействие.

В спектре ЭПР одиночного ядра и в спектре пар обнаружена суперсверхтонкая структура, вызванная влиянием ядер вольфрама.

Работа частично поддержана Польским комитетом по науке (KBN) (проект № 2 PO3B 141 18).

Интерес к исследованию кристаллов двойных вольфраматов, относящихся к моноклинной симметрии, вызван рядом причин. Во-первых, эти материалы с редкоземельными примесями являются перспективными для получения лазерной генерации с уникальными характеристиками [1–4]. Во-вторых, при низких температурах в $KDy(WO_4)_2$ и $RnDy(WO_4)_2$ были обнаружены структурные фазовые переходы ян-теллеровского типа, при которых искажение решетке происходит без изменения симметрии кристалла [5–8]. При температурах ниже 1 К в вышеуказанных кристаллах происходит антиферромагнитное упорядочение [7,9–11]. Характеристики спектра ЭПР в концентрированных $KDy(WO_4)_2$ [7] и разбавленных (0.1–1% Dy^{3+} в диамагнитном аналоге $KY(WO_4)_2$) [12] кристаллах существенно различаются. В кристаллах с малой концентрацией диспрозия g -фактор имеет „обычное“ значение $g_x = 0$, $g_y = 1.54$, $g_z = 14.6$. В кристаллах со 100% содержанием Dy^{3+} $g_x = 0$, $g_y = 0.82$, $g_z = 3.13$ при температуре выше фазового перехода ($T_{\text{спт}}$) и $g_x = 0$, $g_y = 1.19$, $g_z = 1.98$ при $T < T_{\text{спт}}$. Противоречивые данные относительно значений g получены и при исследовании восприимчивости [10]. Столь существенные отличия могут быть связаны с особенностями спин-спинового взаимодействия (ССВ), которые в свою очередь обусловлены кристаллографическим строением кристаллов. Поэтому целью предлагаемой работы является детальное исследование ССВ между ионами диспрозия путем изучения спектра пар.

При внедрении парамагнитных ионов в диамагнитную матрицу ионы примеси, замещая диамагнитные аналоги, могут оказаться расположенными достаточно близко друг к другу. При малых концентрациях, если кристаллы изоморфны, вероятность образования пары пропорциональна квадрату концентрации примеси. Если при этом окажется, что энергия ССВ между ионами пары сравнима с СВЧ-квантом, используемым в ЭПР, появляется возможность извлечения информации о величине ССВ на микроскопическом уровне из спектра ЭПР.

Такие исследования важны не только для данного конкретного случая. Они представляют также общефизический интерес, так как появляется возможность проверки гипотез, связывающих макроскопические магнитные свойства вещества с микроскопикой. Детальная информация о парных взаимодействиях позволяет рассчитать магнитную структуру вещества в магнитоупорядоченном состоянии и провести сравнение с результатами, полученными другими, независимыми, способами. Если учесть, что основной вклад в недипольную часть ССВ, как правило, вносит изотропный обмен, то появляется возможность исследования зависимости величины этого механизма от межионного расстояния и направления линии связи путем деформирования образца под воздействием давления или температуры либо изучения пар, расположенных в различных конфигурационных сферах.

1. Кристаллическая структура

Калий-иттриевый и калий-диспрозиевый двойные вольфраматы ($KY(WO_4)_2$ и $KDy(WO_4)_2$) являются изоморфными кристаллами моноклинной сингонии [13–15] с пространственной группой симметрии $C_{2h}^6 = C2/c$. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Ее параметры для обоих кристаллов представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены координаты редкоземельных ионов в элементарной ячейке.

Редкоземельные ионы расположены в плоскости ab и представляют собой слегка изгибающиеся цепочки, лежащие вдоль линии пересечения плоскостей ab и ac . Ближайшие цепочки находятся на пересечении плоскостей, транспонированных вдоль осей c и a на $1/2$ параметров c и a элементарной ячейки. Следующие по удаленности цепочки лежат в исходной плоскости ac на расстоянии c .

Примесный парамагнитный ион, замещая диамагнитный аналог, деформирует элементарную ячейку (например, в силу отличия в ионных радиусах). Пара рядом

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и ромбоэдрический угол монокристаллов $KY(WO_4)_2$ и $KDy(WO_4)_2$

Матрица	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, deg	Литературная ссылка
$KY(WO_4)_2$	8.11	10.35	7.54	93.3	[1]
$KDy(WO_4)_2$	8.05	10.32	7.52	94.4	[2]

Таблица 2. Координаты редкоземельного иона в элементарной ячейке $KY(WO_4)_2$ и $KDy(WO_4)_2$

Номер иона	A	B	C
1	0	0.2716	0.25
2	0.5	0.2284	0.25
3	0	0.7285	0.75
4	0.5	0.7716	0.75

расположенных примесных ионов увеличивает искажения. Поэтому расстояние между ионами Dy^{3+} будет отличным от расстояний между ионами Y^{3+} в „чистой“ ($KY(WO_4)_2$) или полностью замещенной ($KDy(WO_4)_2$) матрицах, но вряд ли будет превышать их. Поэтому для расчетов использовались параметры элементарной ячейки, равные среднему арифметическому между крайними значениями, т.е. для $Dy^{3+}:KDy(WO_4)_2$ $a = 8.08 \pm 0.03$, $b = 10.335 \pm 0.015$, $c = 7.53 \pm 0.01$, $\beta = 93.85 \pm 0.55^\circ$. С учетом этих величин в табл. 3 приведены расстояния между ионами Dy^{3+} и направление линий связи для первых десяти координационных сфер, вычисленные в прямоугольной лабораторной системе координат (ЛСК). Оси ЛСК расположены следующим образом: y совпадает с кристаллографической осью $b(C_2)$, ось z лежит в плоскости ac и выходит из острого угла между осями a и c под углом 20° к оси c .

Ближайшие (nn) и $7n$ -пары находятся в одной цепочке, причем линия связи nn -пары лежит в плоскости ab , выходя из плоскости ac под углом 6.3° . Ионы Dy^{3+} , формирующие пары $2n$, $3n$, $4n$, $6n$ и $10n$, расположены в ближайшей цепочке, а $5n$, $8n$ и $9n$ — в следующей.

2. Теория

Ион Dy^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^9$ ($S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$, фактор Ланде $g_J = 4/3$). Основное состояние ${}^6H_{15/2}$ расщепляется кристаллическим полем моноклининого вольфрамата на восемь крамеровских дублетов, на самом нижнем из которых наблюдается спектр ЭПР. Первый и второй возбужденные дублеты находятся выше основного на 10 и 135 cm^{-1} [5,6]. Четные изотопы Dy (естественная распространенность ${}^e c = 56.1\%$) не имеют ядерного спина, у нечетных изотопов ${}^{163}Dy$ (${}^{163}c = 24.97\%$) и ${}^{161}Dy$ (${}^{161}c = 18.88\%$) ядерный спин $U = 5/2$.

Спектр ЭПР одиночного иона Dy^{3+} можно описать эффективным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \mu(\mathbf{B}\hat{g}\hat{S}) + \hat{S}\hat{A}\hat{I}, \quad (1)$$

где μ — магнетон Бора, \mathbf{B} — вектор магнитной индукции, \hat{g} и \hat{A} — тензоры спектроскопического расщепления и сверхтонкого взаимодействия, \hat{S} и \hat{I} — электронный и ядерный спиновые операторы; $S = 1/2$; для четных изотопов $I = 0$, для нечетных $I = 5/2$.

В общем случае гамильтониан (1) для нечетных изотопов непосредственно диагонализировать невозможно. Рассмотрим более простую ситуацию: а) главные оси тензоров \hat{g} и \hat{A} совпадают с осями ЛСК; б) внешнее магнитное поле направлено вдоль оси z ; в) сверхтонкое взаимодействие имеет „осевой“ вид, т.е. $A_z \gg A_x, A_y$. В этом случае гамильтониан (1) легко решается, так как он представлен только диагональными членами и спектр ЭПР должен состоять из одиночной линии четных изотопов Dy^{3+} и двух секстетов эквидистантно расположенных сверхтонких компонент спектров нечетных изотопов с относительной интенсивностью линий ${}^e I: {}^{163}I: {}^{161}I = {}^e c: {}^{163}c: {}^{161}c = 56:25:19 = 100:7.4:5.6$. Расстояние между ближайшими сверхтонкими компонентами для каждого изотопа равно ${}^{163}A_z$ и ${}^{161}A_z$. Если, кроме того, параметры тензора \hat{g} одинаковы для всех изотопов Dy^{3+} , то центры всех спектров будут совпадать.

Спектр поглощения пары взаимодействующих ионов можно описать гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (2)$$

где \hat{H}_1 и \hat{H}_2 — гамильтонианы одиночных ионов (1), \hat{H}_{12} — гамильтониан взаимодействия, который феноменологически можно записать как

$$\hat{H}_{12} = \hat{S}_1 \hat{K} \hat{S}_2, \quad (3)$$

\hat{K} — тензор ССВ, \hat{S}_1 и \hat{S}_2 — спиновые операторы первого и второго ионов Dy^{3+} .

Для решения выражения (2) в первом порядке теории возмущения к условиям а)–в) добавим: д) главные оси тензоров \hat{g} и \hat{K} совпадают с осями ЛСК; е) ССВ имеет „осевой“ вид ($K_z \gg K_x, K_y$), после чего легко получим энергетический спектр и волновые функции такой пары взаимодействующих ионов

$$E_1 = -g_z \mu B_z + K_z/4 - m' A'_z/2 - m'' A''_z/2,$$

$$|1\rangle = |-1/2, m', -1/2, m''\rangle,$$

$$E_2 = -K_z/4 + m' A'_z/2 - m'' A''_z/2,$$

$$|2\rangle = |+1/2, m', -1/2, m''\rangle,$$

$$E_3 = -K_z/4 - m' A'_z/2 + m'' A''_z/2,$$

$$|3\rangle = |-1/2, m', +1/2, m''\rangle,$$

$$E_4 = g_z \mu B_z + K_z/4 + m' A'_z/2 + m'' A''_z/2,$$

$$|4\rangle = |+1/2, m', +1/2, m''\rangle, \quad (4)$$

где m' и m'' изменяются от $-5/2$ до $+5/2$, A'_z, A''_z принимают значения $0, {}^{163}A_z, {}^{161}A_z$. Таким образом, каждый

Таблица 3. Межионные расстояния r (Å), направляющие косинусы n_x, n_y, n_z линии взаимодействия, вклад МДД-взаимодействия в параметры тензора \mathbf{K} и количество N магнитоэквивалентных центров первых десяти конфигурационных сфер, в которых расположены ионы $Dy^{3+}:KY(WO_4)_2$. Энергетические величины приведены в единицах 10^{-4} см^{-1}

Тип пары	r	n_x	n_y	n_z	$K_{yy} \text{ MDD}$	$K_{zz} \text{ MDD}$	$K_{yz} \text{ MDD}$	N
$m\bar{n}$	4.06 ± 0.03	$\pm 0.906 \pm 0.001$	-0.1098 ± 0.0005	$\pm 0.408 \pm 0.001$	147 ± 2	6889 ± 122	-195 ± 2	2
$2n$	6.04 ± 0.02	$\pm 0.21325 \pm 0.00004$	0.78182 ± 0.00007	$\pm 0.58590 \pm 0.00009$	-38.9 ± 0.2	-125 ± 1	-607 ± 3	2
$3n$	6.76 ± 0.02	$\pm 0.19050 \pm 0.00004$	-0.83052 ± 0.00006	$\mp 0.52340 \pm 0.00009$	-35.6 ± 0.1	532 ± 2	411 ± 2	2
$4n$	7.41 ± 0.02	$\pm 0.671 \pm 0.001$	-0.6970 ± 0.0003	$\mp 0.697 \pm 0.003$	-11.5 ± 0.1	1827 ± 4	-127 ± 1	4
$5n$	7.530 ± 0.02	$\pm 0.34202 \pm 0$	0 ± 0	$\mp 0.93969 \pm 0$	24.0 ± 0.1	-3564 ± 14	0 ± 0	2
$6n$	7.71 ± 0.04	$\pm 0.31089 \pm 0.00009$	$\mp 0.670 \pm 0.001$	$\mp 0.6738 \pm 0.0009$	-7.8 ± 0.1	-729 ± 2	-288 ± 2	4
$7n$	8.08 ± 0.06	$\pm 0.912 \pm 0.001$	0 ± 0	$\pm 0.410 \pm 0.003$	19.5 ± 0.2	866 ± 16	0 ± 0	2
$8n$	8.29 ± 0.02	$\pm 0.755 \pm 0.002$	-0.05385 ± 0.00003	$\mp 0.654 \pm 0.002$	17.86 ± 0.06	-455 ± 8	-18.03 ± 0.09	2
$9n$	8.81 ± 0.04	$\pm 0.126 \pm 0.001$	-0.0506 ± 0.0001	$\pm 0.9908 \pm 0.0008$	14.8 ± 0.1	-2620 ± 20	-21.4 ± 0.2	2
$10n$	9.86 ± 0.05	$\pm 0.8777 \pm 0.0006$	0.479 ± 0.001	$\mp 0.023 \pm 0.001$	3.35 ± 0.001	960 ± 7	3.3 ± 0.3	2

Примечание. Вычисления \mathbf{K}_{MDD} производились в соответствии с (10), $g_x = 0$, $g_y = 1.54$, $g_z = 14.6$. Параметры $K_{xx} \text{ MDD}$, $K_{xy} \text{ MDD}$ и $K_{xz} \text{ MDD}$ равны нулю.

из уровней $E_1 - E_4$ является синглетом для четно-четных пар, секстетом для четно-нечетных пар или расщеплен на 36 подуровней для нечетно-нечетных пар.

Поскольку переходы разрешены только между уровнями $E_1 \leftrightarrow E_2$, $E_1 \leftrightarrow E_3$, $E_2 \leftrightarrow E_4$, $E_3 \leftrightarrow E_4$ с одинаковой вероятностью $W_{pq} = |\langle p | \hat{S}_{x1} + \hat{S}_{x2} | q \rangle|^2 = 0.25$, получим расчетный спектр поглощения для случаев большого кванта ($h\nu > |K_z/2 - mA_z|$)

$$\begin{aligned}
 E_1 \leftrightarrow E_2, & \quad g_z \mu B_{1-6} = h\nu + K_z/2 - m'A'_z, \\
 E_1 \leftrightarrow E_3, & \quad g_z \mu B_{7-12} = h\nu + K_z/2 - m''A''_z, \\
 E_2 \leftrightarrow E_4, & \quad g_z \mu B_{13-18} = h\nu - K_z/2 - m'A'_z, \\
 E_3 \leftrightarrow E_4, & \quad g_z \mu B_{19-24} = h\nu - K_z/2 - m''A''_z \quad (5a)
 \end{aligned}$$

и малого кванта ($h\nu < |K_z/2 - mA_z|$)

$$\begin{aligned}
 E_1 \leftrightarrow E_2, & \quad g_z \mu B_{1-6} = K_z/2 - m'A'_z - h\nu, \\
 E_1 \leftrightarrow E_3, & \quad g_z \mu B_{7-12} = K_z/2 - m''A''_z - h\nu, \\
 E_2 \leftrightarrow E_4, & \quad g_z \mu B_{13-18} = K_z/2 - m'A'_z + h\nu, \\
 E_3 \leftrightarrow E_4, & \quad g_z \mu B_{19-24} = K_z/2 - m''A''_z + h\nu. \quad (5b)
 \end{aligned}$$

Согласно полученным соотношениям, в зависимости от изотопного состава пар экспериментальный спектр ЭПР должен иметь следующий вид.

1) Пара четных изотопов Dy^{3+} . $A'_z = A''_z = 0$. Спектр состоит из двух линий, расщепление между которыми $\delta B = K_z$ при большом кванте и $\delta B = 2h\nu$ при малом. Положение центра спектра $B_0 = h\nu/g_z\mu$ при большом кванте и $B_0 = K_z/2$ при малом. Интенсивность каждой линии пропорциональна $e^2 c^2/2$.

2) Четно-нечетная пара (${}^e Dy - {}^{163} Dy$ или ${}^e Dy - {}^{161} Dy$). $A'_z = 0$, $A''_z = A_z$ ($A_z = {}^{163} A_z, {}^{161} A_z$). Спектр состоит из двух синглетов, расположенных так же, как

линии спектра четно-четной пары. Каждый из синглетов находится в центре секстета эквидистантно расположенных компонент с расстоянием A_z между компонентами. Интенсивность центральных линий пропорциональна $2^e c c/4$; интенсивность секстета $\sim 2^e c c/24$ ($c = {}^{163} c, {}^{161} c$).

3) Нечетно-нечетная пара одинаковых ионов (${}^{163} Dy - {}^{163} Dy, {}^{161} Dy - {}^{161} Dy$). $A'_z = A''_z = A_z$. Спектр состоит из двух секстетов эквидистантно расположенных компонент. Центры секстетов расположены аналогично линиям спектра пары ${}^e Dy - {}^e Dy$. Расстояние между ближайшими компонентами каждого секстета равно A_z , а интенсивность $\sim c^2/12$.

4) Нечетно-нечетная пара неодинаковых ионов (${}^{163} Dy - {}^{161} Dy$). $A'_z = {}^{163} A_z, A''_z = {}^{161} A_z$. Спектр представлен двумя группами линий, каждая из которых состоит из двух секстетов с совпадающими центрами и расстоянием между компонентами каждого секстета $\delta B = {}^{163} A_z$ и ${}^{161} A_z$. Положения центров групп и центра спектра аналогичны паре ${}^e Dy - {}^e Dy$. Интенсивность каждой из 24 компонент спектра $\sim 2^{163} c {}^{161} c/24$.

Если дополнительно к а)–е) допустить, что ф) величина ССВ не зависит от номера изотопа, то в этом случае спектры от различных типов пар совпадут и суммарный спектр будет представлен двумя группами, каждая из которых состоит из центральной линии, окруженной двумя секстетами сверхтонкой структуры, причем не только относительное расположение линий каждой группы, но и относительная интенсивность компонент будет такой же, как в спектре одиночного иона. Действительно, интенсивность центральной линии

$$\begin{aligned}
 {}^0 I & \sim e^2 c^2/2 + 2^e c {}^{163} c/4 + 2^e c {}^{161} c/4 \\
 & = e^2 (c^2 + 2^{163} c + 2^{161} c)/2.
 \end{aligned}$$

Интенсивность сверхтонкой компоненты, соответствующей изотопу ^{163}Dy в спектре одиночного иона,

$$\begin{aligned} {}^{163}I &\sim 2^e c^{163} c / 24 + {}^{163}c^2 / 12 + 2^{163} c^{161} c / 24 \\ &= {}^{163}c(e_c + {}^{163}c + {}^{161}c) / 12. \end{aligned}$$

Аналогичная величина для ^{161}Dy

$${}^{161}I \sim {}^{161}c(e_c + {}^{163}c + {}^{163}c) / 12.$$

Отсюда относительная интенсивность компонент результирующего спектра

$${}^{163}I : {}^{161}I = e_c : {}^{163}c / 6 : {}^{161}c / 6.$$

Непосредственно из положения линий спектра пар можно извлечь информацию только об абсолютной величине ССВ. Для определения знака необходимо проводить исследование зависимости интенсивности компонент спектра от температуры. Расчет проще всего произвести для четно-четных пар при большом кванте ($h\nu > |K_z/2|$). В этом случае (4) принимает вид

$$\begin{aligned} E_1 &= -g_z \mu B_z + K_z / 4, & |1\rangle &= |-1/2, -1/2\rangle, \\ E_2 &= -K_z / 4, & |2\rangle &= |\pm 1/2, \mp 1/2\rangle, \\ E_3 &= g_z \mu B_z + K_z / 4, & |3\rangle &= |+1/2, +1/2\rangle. \end{aligned}$$

Интенсивность I линии поглощения пропорциональна разности заселенностей уровней. Используя соотношение Больцмана, получим при $K_z > 0$

$$\begin{aligned} I_{\text{high}} &= [1 - \exp(-D_{1\text{high}})] / [1 + \exp(-D_{1\text{high}}) \\ &\quad + \exp(-D_{2\text{high}})], \\ I_{\text{low}} &= [\exp(-D_{2\text{low}}) - \exp(-D_{1\text{low}})] / [1 + \exp(-D_{1\text{low}}) \\ &\quad + \exp(-D_{2\text{low}})], \\ I_{\text{high}}/I_{\text{low}} &= Q[1 - \exp(-D_{1\text{high}}/kT)] / [\exp(-D_{2\text{low}}/kT) \\ &\quad - \exp(-D_{1\text{low}}/kT)], \end{aligned} \quad (6a)$$

при $K_z < 0$

$$\begin{aligned} I_{\text{high}} &= [\exp(-D_{2\text{high}}) - \exp(-D_{1\text{high}})] / [1 + \exp(-D_{1\text{high}}) \\ &\quad + \exp(-D_{2\text{high}})], \\ I_{\text{low}} &= [1 - \exp(-D_{1\text{low}})] / [1 + \exp(-D_{1\text{low}}) \\ &\quad + \exp(-D_{2\text{low}})], \\ I_{\text{high}}/I_{\text{low}} &= Q[\exp(-D_{2\text{high}}) \\ &\quad - \exp(-D_{1\text{high}})] / [1 - \exp(-D_{1\text{low}})], \end{aligned} \quad (6b)$$

где $Q = [1 + \exp(-D_{1\text{high}}) + \exp(-D_{2\text{high}})] / [1 + \exp(-D_{1\text{low}}) + \exp(-D_{2\text{low}})]$, $D_1 = (E_2 - E_1)/kT$, $D_2 = (E_3 - E_2)/kT$, индексы high и low указывают, какое значение магнитной

индукции B_z используется при вычислении E_p : соответствующее высокополевой (high) или низкополевой (low) линии.

Из (6) следует, что рост $I_{\text{high}}/I_{\text{low}}$ при охлаждении свидетельствует о положительном знаке K_z (и об отрицательном в противоположном случае).

3. Эксперимент

Измерения проводились на частоте 9244.5 MHz при температуре 4.2 К. В качестве образцов использовались монокристаллы $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, легированные ионами Dy^{3+} в концентрациях 0.02, 0.1, 1, 2 и 10%, выращенные методом спонтанной кристаллизации в растворе $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ при понижении температуры от 950°C со скоростью 3 deg/h. Полученные кристаллы имели линейные размеры от 2 до 3 mm, причем некоторые обладали хорошо выраженной огранкой. Ориентирование кристаллов проводилось рентгенографическим методом.

В исследованном диапазоне концентрации примеси из полученных угловых зависимостей следует, что спектр поглощения существенно анизотропен и находится в минимальном внешнем поле H_0 в случае, когда оно направлено вдоль оси z ЛСК. Общий вид спектра для двух наиболее характерных концентраций показан на рис. 1.

При малой концентрации примеси (0.02% Dy^{3+}) спектр поглощения хорошо разрешен (ширина компонент $\Delta B = 0.7 \text{ mT}$) и представлен синглетом (M), окруженным двумя секстетам (A_1-A_6 и B_1-B_6) эквидистантно расположенных линий (рис. 2) с относительными интенсивностями, соответствующими естественной

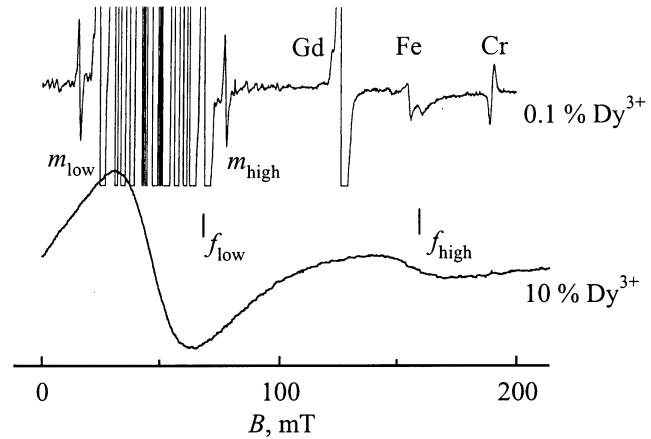


Рис. 1. Общий вид спектра ЭПР иона Dy^{3+} в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ для концентраций 0.1 и 10%. На верхней записи кроме спектра, относящегося к диспрозию, наблюдаются дополнительные линии поглощения: Gd^{3+} и Fe^{3+} в качестве неконтролируемой примеси находятся в образце и держателе образца; сигнал с обратной фазой принадлежит иону $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, помещенному в резонатор для калибровки. При $\mathbf{B}_0 \parallel z$ сателлит f_{high} совпадает с линией Fe^{3+} , поэтому верхняя запись приведена для $\Theta = 10^\circ$, нижняя — для $\Theta = 0^\circ$.

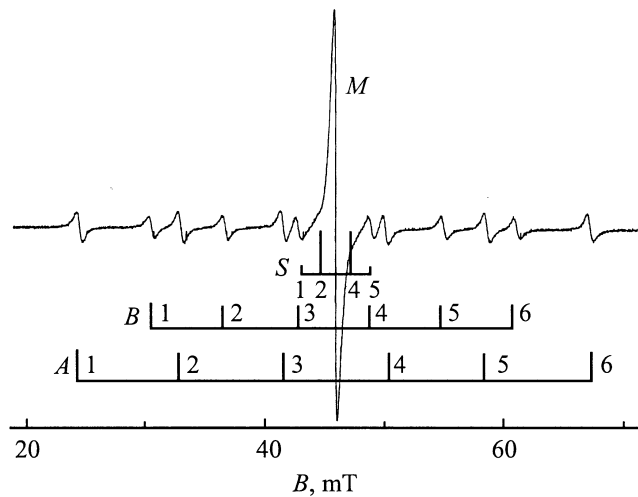


Рис. 2. Спектр ЭПР 0.02% $Dy^{3+} : KY(WO_4)_2$. $\Theta = 0^\circ$. Чтобы не загромождать рисунок, сателлиты S у сверхтонких компонент и сателлиты m не показаны.

распространенности изотопов Dy . Центры секстетов совпадают с линией M . При большем усилении в спектре обнаруживаются не показанные на рис. 2 сателлиты m и S существенно меньшей интенсивности. Низкополевой m_{low} и высокополевой m_{high} сателлиты равноудалены от M . Сателлиты S расположены на одинаковых расстояниях слева (S_1, S_2) и справа (S_3, S_4) от каждой из линий A, M и B .

С ростом концентрации примеси спектр претерпевает следующие изменения.

1) Концентрация 0.1% $Dy^{3+} : KY(WO_4)_2$. Как в низких (рис. 3, *a*), так и в высоких (рис. 3, *b*) полях появляются сателлиты $a_1 - a_4, b_1 - b_4, s_2$ и s_3 , а в еще более высоких полях — сателлит f_{high} (рис. 1). Расположение сателлитов $a_{2low} - a_{4low}, b_{1low} - b_{4low}$ относительно m_{low} и $a_{1high} - a_{4high}, b_{1high} - b_{4high}$ относительно m_{high} , а также их относительная интенсивность, за исключением интенсивности b_2 и b_3 , соответствуют аналогичным параметрам спектра, представленного на рис. 2. Сателлиты s_2 и s_3 расположены на таком же расстоянии от m , как S_2 и S_3 относительно линий A, M и B . Дисгармонию в симметрию вносит сателлит a_1 : для a_{1low} нет аналога в высокополевом спектре, а аналог a_{1high} должен находиться в „отрицательных“ полях. Кроме того, интенсивность низкополевых сателлитов a_{low}, b_{low} и m_{low} превышает интенсивность соответствующих высокополевых: $I_{low}/I_{high} = 1.14 \pm 0.03$. Из общей картины выделяется также сателлит f_{high} . Он представлен одиночной, существенно более широкой линией ($\Delta B = 2.1$ мТ), чем остальные ($\Delta B = 0.81$ мТ).

2) Концентрация 2%. Линии спектра уширились до величины $\Delta B = 2.6$ мТ, в результате чего структура спектра существенно стерлась.

3) Концентрация 10%. Линии спектра настолько уширились, что основной спектр вместе с сателлитами представляет собой одиночную линию шириной $\Delta B = 33$ мТ. Такую же ширину имеет сателлит f_{high} (рис. 1).

Из анализа концентрационной зависимости интенсивности спектра следует, что если интенсивность линий A, M и B , а также сателлитов S растет пропорционально концентрации примеси, то интенсивность сателлитов a, m, b и s пропорциональна квадрату концентрации. Интенсивность сателлита f_{high} растет еще быстрее: при концентрации 0.1% Dy^{3+} $I_f/I_m = 0.2$, при 2% Dy^{3+} $I_f/I_m = 8.5$. При концентрации 10% интенсивность сателлита f_{high} становится сравнимой с интенсивностью I_{sum} линии, включающей в себя весь основной спектр вместе с остальными сателлитами: $I_{sum}/I_f = 7.8$.

4. Обсуждение результатов

4.1. Спектр одиночного иона. Спектр AMB (основной спектр) обязан своим происхождением одиночному иону Dy^{3+} . Исследование угловых зависимостей показало, что он описывается спиновым гамильтонианом (1) с параметрами $g_x = 0, g_y = 1.54, g_z = 14.6, {}^{163}A_z = 582.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, {}^{161}A_z = 416.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, {}^{163}A_y = 146 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, {}^{161}A_y = 104 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Направление осей совпадает с направлением осей ЛСК.

Для определения величины ССВ важно правильно идентифицировать линии экспериментального спектра. В связи с этим следует обратить внимание на сателлиты S . Их малая интенсивность (рис. 3, *a, b*) может свидетельствовать о принадлежности этих сателлитов спектру пар, однако линейная зависимость интенсивности от концентрации является достаточно веским аргументом для предположения, что они относятся к спектру одиночного иона. В качестве причины, вызвавшей их появление, можно назвать суперсверхтонкое взаимодействие, обнаруженное в [12].

В кристалле $KY(WO_4)_2$ ядра ${}^{16}O$ не имеют магнитного момента, поэтому претендентами на лигандную структуру спектра могут быть ядра ${}^{39}K$ (${}^{39}c = 93.08\%$) и ${}^{41}K$ (${}^{41}c = 6.91\%$), оба с ядерным спином $I = 3/2$, и ядро ${}^{183}W$ ($c = 14.28\%$) со спином $I = 1/2$. Оставшиеся четные изотопы вольфрама eW ядерного спина не имеют. Поскольку редкоземельный ион расположен на двойной поворотной оси, должно быть два одинаковых лиганда, вызывающих суперсверхтонкую структуру. Пренебрегая взаимодействием между лигандами, для анализа используем гамильтониан (1), добавив к нему член, описывающий взаимодействие каждого из лигандов с ионом Dy^{3+}

$$\hat{S}A_S \hat{I}^I + \hat{S}A_S \hat{I}^{II}, \quad (7)$$

где \hat{I}^I и \hat{I}^{II} — ядерные спиновые операторы первого и второго лигандов, A_S — тензор суперсверхтонкого взаимодействия. Будем считать, что это взаимодействие имеет „осевой“ вид и не зависит от массы изотопа лиганда. Расчеты проведем для четных изотопов Dy^{3+} , так как при сделанных ранее допущениях а) — е) сверхтонкие компоненты спектра будут вести себя аналогичным образом.

Вначале допустим, что ионами, вызывающими появление лигандной структуры, является калий. В этом случае

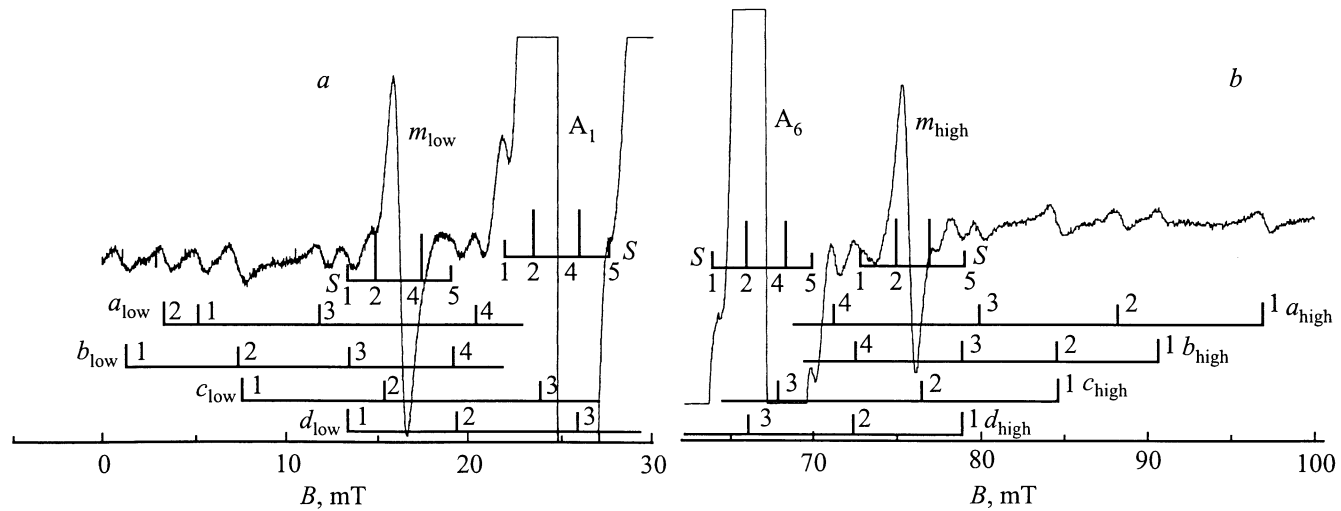


Рис. 3. Низкополевая (а) и высокополевая (б) части спектра ЭПР 0.1% $Dy^{3+} : KY(WO_4)_2$. $\Theta = 0^\circ$.

линия спектра ЭПР расщепится на октет с относительной интенсивностью 1:2:3:4:3:2:1 и расстоянием между ближайшими компонентами $\delta B = A_z s$.

Теперь рассмотрим ядра вольфрама. Возможны три варианта размещения изотопов: 1) $^{183}W-Dy^{3+}-^{183}W$; 2) $^{183}W-Dy^{3+-e}W$; 3) $eW-Dy^{3+-e}W$.

Из решения (7) следует, что для первой комбинации исходная линия расщепляется на триплет с относительной интенсивностью компонент 1:2:1 и расстоянием между ближайшими компонентами $\delta B = A_z s$; для второй имеем две компоненты одинаковой интенсивности с таким же расстоянием между ними; третья комбинация оставляет линию поглощения без изменений.

В [16] было показано, что при наличии достаточно большого количества объектов двух сортов \mathcal{A} и \mathcal{B} с концентрацией x сорта \mathcal{A} вероятность V наличия m объектов \mathcal{A} в выборке объемом n равна

$$V = C_m^n x^m (1-x)^{n-m}, \quad (8)$$

откуда вероятность образования каждой из комбинаций $V_1 = C_2^2$, $^{183}c^2 = ^{183}c^2$, $V_2 = 2^{183}c(1-^{183}c)$, $V_3 = (1-^{183}c)^2$. Относительная интенсивность спектров $I_1 : I_2 : I_3 = V_1 : V_2 : V_3$. Поскольку центры спектров совпадают, то, наложившись друг на друга, они в результате дают эквидистантный пентет с относительной интенсивностью $[^{183}c^2/4] : [^{183}c(1-^{183}c)] : [^{183}c^2/2 + (1-^{183}c)^2] : [^{183}c(1-^{183}c)] : [^{183}c^2/4] = 1:24:146:24:1$ и расстоянием между ближайшими компонентами $\delta B = A_z s/2$.

Экспериментально наблюдаемый спектр $AMBS$ по расположению линий, по их относительной интенсивности и концентрационной зависимости свидетельствует о том, что спутники S_1-S_4 , являясь лигандной структурой с $A_z s = \pm(177 \pm 14) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, относятся к спектру одиночного иона и вызваны ядрами вольфрама.

4.2. Пары ионов Dy^{3+} . Основной вклад в тензор ССВ \mathbf{K} (3) вносят магнитное диполь-дипольное (МДД)

и изотропное обменное (Ex) взаимодействия

$$K_{ij} = K_{ij \text{ MDD}} + K_{ij \text{ Ex}}, \quad i, j = x, y, z. \quad (9)$$

С достаточной степенью точности можно вычислить только вклад МДД взаимодействия [17]

$$K_{ij \text{ MDD}} = \mu^2 / r^3 (\delta_{ij} - 3n_i^2) g_i g_j, \quad (10)$$

r — межионное расстояние, n_i — направляющие косинусы линии связи на соответствующую ось, $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $j \neq i$.

Величину изотропного обмена \mathcal{J} можно определить только из эксперимента, причем этот механизм может проявляться анизотропным способом. Если пренебречь примесью возбужденных состояний, вклад \mathcal{J} в тензор \mathbf{K} , записанный в эффективных спинах, имеет следующий вид [17]:

$$K_{ij \text{ Ex}} = (g_{ij}/g_J)^2 (g_J - 1)^2 \mathcal{J}. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует, что вклады рассматриваемых механизмов квадратичны по g_{ij} , а так как $g_z \gg g_x, g_y$, ССВ близко к „осевому“ виду с описанным ранее характерным спектром. Таким образом, если учесть квадратичную зависимость интенсивности спутников a, m и b от концентрации и пренебречь аномально большой интенсивностью спутников b_2 и b_3 , можно сделать вывод, что они принадлежат спектру пар ионов Dy^{3+} . Спектр amb описывается гамильтонианом (2) с такими же параметрами тензоров \mathbf{A} и \mathbf{g} , как у одиночного иона Dy^{3+} . $K_{z \text{ amb}} = -(4074 \pm 27) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, причем выполняется условие f). Знак определен с использованием (6): при $T = 4.2 \text{ K}$ расчетное отношение $I_{\text{low}}/I_{\text{high}}$ должно составлять 0.906, если $K_z > 0$, и 1.12 при $K_z < 0$. Последняя величина практически совпадает с наблюдаемой в эксперименте.

На рис. 3 в виде диаграммы представлен расчетный спектр пар amb , а асимметричное положение спутников

a_1 объясняется тем, что для a_{1low} не выполняется условие сильного поля и его положение подчиняется соотношениям (5b).

Интенсивность сателлита b_2 с точностью до погрешности эксперимента равна сумме интенсивностей сателлитов a_1 и b_1 , а интенсивность b_3 вдвое превышает интенсивность b_1 . Это может свидетельствовать о наложении на спектр amb такого же по интенсивности и взаимному расположению компонент спектра, но сдвинутого к центру спектра одиночного иона, как это видно из диаграммы cd на рис. 3. Это может указывать на присутствие в спектре сателлитов еще от одной пары с $K_{zcd} = \pm(2373 \pm 39) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Сделать однозначные выводы о знаке невозможно из-за маскировки спектра cd сателлитами amb и спектром одиночного иона. Далее приведены дополнительные обоснования существования спектра cd .

Остановимся на сателлитах s . В спектре одиночного иона имеются дополнительные линии, вызванные взаимодействием иона Dy^{3+} с ядрами вольфрама. Не исключено, что это же взаимодействие проявляется в спектре пар, являясь источником сателлитов s . Для анализа к гамильтониану (2) добавим слагаемое

$$\hat{S}_1 A_s \hat{I}^I + \hat{S}_1 A_s \hat{I}^{II} + \hat{S}_2 A_s \hat{I}^{III} + \hat{S}_2 A_s \hat{I}^{IV}, \quad (12)$$

описывающее взаимодействие первого и второго ионов пары с соответствующими четырьмя ядрами вольфрама, и рассмотрим его в качестве возмущения первоначального спектра. Как и ранее, будем считать, что тензор суперсверхтонкого взаимодействия A_s имеет „осевой“ вид; лиганды между собой не взаимодействуют; внешнее постоянное магнитное поле направлено вдоль оси z .

Возможны следующие варианты размещения изотопов вольфрама относительно пары ионов Dy^{3+} , отличающиеся по спектру поглощения.

1. Все четыре лиганда представлены нечетными изотопами. Используя (8), получим, что вероятность образования такой комбинации $V_1 = {}^{183}c^4$. С учетом сделанных упрощений несложный расчет гамильтониана (2) с добавкой (12) показывает, что каждая из линий спектра пар расщепляется на триплет с относительной интенсивностью компонент 1:2:1. Расстояние между ближайшими компонентами $\delta B = A_{z,s}$.

2. Один излигандов — четный изотоп. $V_2 = 4(1 - {}^{183}c) \times {}^{183}c^3$. Каждый сателлит расщепляется на пентет 1:2:2:2:1, $\delta B = A_{z,s}/2$.

3. Два лиганда четные, два — ${}^{183}W$. Эта ситуация может быть реализована двумя способами.

3а. По одному четному изотопу eW у каждого иона Dy^{3+} . $V_{3a} = 4[(1 - {}^{183}c)^2]$. Спектр — дуплет 1:1, $\delta B = A_{z,s}$.

3б. Оба изотопа ${}^{183}W$ находятся у одного из ионов Dy^{3+} . $V_{3b} = V_{3a}/2$. Триплет 1:6:1, $\delta B = A_{z,s}$.

4. Один из лигандов — ${}^{183}W$, остальные три четные. $V_4 = 4{}^{183}c(1 - {}^{183}c)^3$. Триплет 1:2:1, $\delta B = A_{z,s}/2$.

5. Все четыре лиганда — четные изотопы. $V_5 = (1 - {}^{183}c)^4$. Исходный спектр пар остается без изменений.

Результирующий спектр представляет собой пентет эквидистантно расположенных линий с интервалом $\delta B = A_{z,s}/2$ и относительной интенсивностью $[{}^{183}c^2/4]:[{}^{183}c(1 - {}^{183}c)]:[1 + {}^{183}c(3{}^{183}c/2 - 2)]:[{}^{183}c \times (1 - {}^{183}c)]:[{}^{183}c^2/4] = 1:24:146:24:1$. Представленная на рис. 3 диаграмма, вычисленная для $A_{z,s} = A_{z,S} = \pm 177 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, не оставляет сомнений в том, что сателлиты s и S являются лигандной структурой спектра ЭПР.

Осталось выяснить происхождение сателлита f_{high} . При малых концентрациях примеси количество взаимодействующих троек ионов пропорционально кубу концентрации. Учитывая быстрый рост интенсивности сателлита f_{high} , можно было бы предположить, что этот сателлит относится к спектру троек ионов Dy^{3+} . Однако это не нашло экспериментального подтверждения. Действительно, если пренебречь взаимодействием первого иона с третьим, гамильтониан тройки по аналогии с (2) можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{23}, \quad (13)$$

где \hat{H}_1, \hat{H}_2 и \hat{H}_3 — гамильтонианы одиночных ионов Dy^{3+} (1), а \hat{H}_{12} и \hat{H}_{23} описывают взаимодействие первого иона со вторым и второго и третьим (3). Решая (13) для четных изотопов Dy^{3+} со сделанными ранее упрощениями а)–ф), получим, что в случае большого кванта спектр должен представлять собой пентет 1:4:2:4:1 с расстоянием между ближайшими компонентами $\delta B = K_z/2$ и центром, совпадающим с центром спектра одиночного иона. Поскольку существенного различия в величине K_z пары (например, amb) и тройки не ожидается, вторая и четвертая линии тройки должны совпадать с сателлитами m_{low} и m_{high} , а первая и пятая должны находиться в полях 14.5 и 105 мТ. Этого в эксперименте не наблюдается: сателлит f_{high} расположен в поле $154.3 \pm 0.5 \text{ мТ}$. Если же сателлит f_{high} принадлежит тройке с иной величиной K_z , неясно, как объяснить отсутствие остальных линий пентета.

Таким образом, сателлит f_{high} не может принадлежать тройке. Остается предположить, что он принадлежит паре с $K_{z,f} = \pm(14900 \pm 110) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В этом случае низкополевой сателлит f_{low} должен находиться в поле 63.8 мТ и быть замаскирован основным спектром, как это видно из рис. 1. Это обстоятельство не противоречит нашему предположению, однако не дает возможности определить знак $K_{z,f}$.

Проведенный анализ не затрагивал вопроса о принадлежности экспериментально обнаруженных спектров определенному типу пар. Для идентификации обратимся к табл. 3, в которой приведен расчетный вклад МДД-взаимодействия в ССВ для различных типов пар. Вначале предположим, что ионы Dy^{3+} взаимодействуют

только посредством этого механизма. В этом случае в спектре в порядке убывания расщепления могут наблюдаться сателлиты от пар nm , $5n$, $9n$, $4n$ и почти полностью скрытые спектром одиночного иона сателлиты от пар $10n$. Для остальных типов пар вклад МДД-взаимодействия слишком мал, чтобы вывести сателлиты из зоны, закрытой основным спектром.

Теперь добавим изотропный обмен. Для близких пар этот быстро спадающий с расстоянием механизм может вызвать значительное отклонение спектра от МДД-значения, но вряд ли следует ожидать существенного влияния для дальних пар, поскольку уже для $3n$ -пары межионное расстояние r_{3n} более чем в 1.5 раза превышает r_m . В связи с этим сателлиты amb и cd не могут принадлежать спектру nm -, $2n$ - или $3n$ -пар, так как в этом случае невозможно объяснить отсутствие в спектре линий от удаленных пар $5n$, $4n$, $9n$ и $10n$, разве что выдвинув фантастическое предположение, что для всех них обменное взаимодействие не только достаточно велико, но и имеет знак, способный компенсировать МДД-взаимодействие. Учитывая, что интенсивности спектров amb и cd одинаковы, из списка претендентов следует исключить также $4n$ -пару, вероятность образования которой вдвое превышает вероятность образования остальных (табл. 3). Если продолжать действовать методом исключения, то следует отбросить также $10n$ -пару, так как и по знаку, и по величине вклад МДД-взаимодействия в $K_{z,10n}$ существенно отличается от $K_{z,MDD5n}$ и $K_{z,MDD9n}$, тогда как различие между $|K_{z,amb}|$ и $|K_{z,cd}|$ составляет чуть больше 50%. Из оставшихся двух претендентов источником спектра amb следует считать пару $5n$, а cd — пару $9n$. В пользу такого выбора свидетельствуют следующие обстоятельства: $K_{z,amb}$ совпадает по знаку с $K_{z,MDD5n}$, отличаясь по абсолютному значению всего на 13%; различие между $K_{z,MDD5n}$ и $K_{z,MDD9n}$ составляет 30%, что близко к различию между $|K_{z,amb}|$ и $|K_{z,cd}|$; $K_{z,MDD9n} < K_{z,MDD5n}$, поэтому спектр cd , имеющий меньшее расщепление, должен принадлежать $9n$ -паре. Из этого следует, что $K_{z,cd}$ имеет такой же знак, как $K_{z,amb}$. Используя экспериментальные результаты, данные табл. 3, выражения (9) и (11), получим $\mathcal{J}_{5n} = (-38 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{J}_{9n} = (18 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Аналогичное изменение знака \mathcal{J} для дальнейших соседей наблюдалось для пар Ni^{2+} в $\text{ZnS}:\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [18].

Осталась неидентифицированной nm -пара, а также источник сателлитов f . Учитывая, что r_m вдвое меньше r_{5n} или r_{9n} , для спектра ближайшей пары следует ожидать существенного отличия от МДД-значения. Отсюда можно сделать вывод, что сателлит f_{high} принадлежит nm -паре, при этом \mathcal{J}_{nm} может принимать значения $(601 \pm 17) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, если $K_{z,f} > 0$, или $(-1636 \pm 17) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ при $K_{z,f} < 0$, что в любом случае существенно превышает \mathcal{J} остальных типов пар. Однозначный ответ о знаке $K_{z,f}$ можно дать после исследований спектра ЭПР на более высокой частоте, при которой сателлит f_{low} выйдет из зоны, закрытой основным спектром. Однако, если учесть, что магнитные свой-

ства рассмотренного соединения определяются ССВ ближайшей пары, знак $K_{z,f}$ можно предсказать, исходя из косвенных данных. Исследования магнитных свойств $\text{KDu}(\text{WO}_4)_2$ [8] указывают на антиферромагнитное упорядочение данного вещества, поэтому знак \mathcal{J}_{nm} должен быть положительным, т.е. $\mathcal{J}_{nm} = (601 \pm 17) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, а $K_{z,f} > 0$.

Как было показано выше, экспериментально наблюдаемый спектр пар ионов Dy^{3+} является результатом наложения спектров пар различного изотопного состава и только в случае независимости величины ССВ от номера изотопа спектр пар имеет достаточно четкую структуру, аналогичную спектру одиночного иона. Преобладающий вклад в ССВ $5n$ - и $9n$ -пар вносит МДД-взаимодействие, величина которого не зависит от массы изотопа, поэтому спектры amb и cd имеют достаточно высокое разрешение. Наоборот, у nm -пары более половины энергии взаимодействия приходится на изотропный обмен, и, если его величина зависит от изотопного состава пары, это должно привести к размытию структуры спектра, что наблюдается для сателлита f .

Основную роль в изотропном обменном взаимодействии играют два фактора: межионное расстояние и направление линии связи. Для $5n$ -и $9n$ -пар линии взаимодействия составляют с осью z углы $\Theta_{5n} = 20^\circ$ и $\Theta_{9n} = 7.8^\circ$. Для остальных типов пар Θ имеет большую величину: от $\Theta_{4n} = 45.8^\circ$ до $\Theta_{10n} = 88.7^\circ$. В связи с этим отсутствие ошутимого вклада от обменного взаимодействия для этих пар можно объяснить вытянутостью электронного облака вдоль оси z . С другой стороны, даже „плохое“ направление при малом межионном расстоянии не мешает обмену проявиться достаточно эффективно, как это наблюдается в случае nm -пары, для которой $\Theta_{nm} = 66^\circ$. Отметим, что из всех типов пар только nn , $5n$ и $9n$ находятся внутри эллипсоида с полуосями $a_x = a_y = 4 \text{ \AA}$, $a_z = 10 \text{ \AA}$.

Таким образом, установлено, что в кристалле $\text{KDu}(\text{WO}_4)_2$ наибольшее взаимодействие осуществляется между ближайшими ионами Dy^{3+} , расположенными вдоль кристаллографической оси a . Изотропное обменное взаимодействие ($\mathcal{J} = +601 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) сравнимо с величиной МДД-взаимодействия. Для более удаленных пар ионов преобладающим является МДД-взаимодействие. Определен вклад изотропного обмена в ССВ пар $5n$ ($-38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) и $9n$ ($+18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Необходимо отметить, что g -фактор иона Dy^{3+} вплоть до концентрации 10% остается неизменным и только дальнейшее плавное увеличение концентрации позволит выяснить, почему в концентрированном кристалле наблюдалась другая величина g . Мы предполагаем, что в работе [7] наблюдалась только часть спектра из-за малого кванта, примененного в эксперименте, и полная картина может быть выявлена при использовании более высоких частот.

Впервые экспериментально наблюдалась лигандная структура в спектре пар, обусловленная ядрами вольфрама. Выдвинута гипотеза о влиянии изотопного состава

ионов Dy^{3+} на величину обменного взаимодействия, проявляющегося в уширении линий спектра m -пары, однако нельзя считать этот вопрос решенным окончательно. Более определенный ответ могут дать исследования кристаллов с моноизотопной примесью диспрозия. Осталась невыясненной причина, вызывающая преобладающий рост интенсивности линий спектра ближайшей пары.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.Я. Самсоновой и Л.Ф. Черныш за выращивание высококачественных кристаллов двойных вольфраматов и В.И. Каменеву за их рентгенографическое ориентирование.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, Г.П. Вердун, В. Коешнер, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк. Квантовая электрон. **19**, 941 (1992).
- [2] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguilo, F. Diaz. Appl. Phys. **B68**, 187 (1999).
- [3] A.A. Kaminskii, L. Li, A.V. Butahsin, V.S. Mironov, A.V. Pavlyuk, S.N. Bagaev, Kenichi Ueda. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L107 (1997).
- [4] C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M.C. Pujol, J. Massons, M. Aguilo, F. Diaz, P. Porcher. J. Phys.: Cond. Matter. **12**, 8531 (2000).
- [5] И.В. Скорбогатова, А.И. Звягин. ФНТ **4**, 6, 800 (1978).
- [6] Ю.А. Попков, В.И. Фомин, Л.Н. Пелих. ФНТ **8**, 11, 1210 (1982).
- [7] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Nabialek, A. Pavlyuk, S. Piechota, A. Prokhorov, H. Szymczak. Physica **B240**, 21 (1997).
- [8] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, V. Kamenev, A. Nabialek, A. Prokhorov, H. Szymczak, M. Zaleski. Acta Phys. Pol. **A94**, 71 (1998).
- [9] В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак. ФТТ **40**, 4, 750 (1998).
- [10] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, E. Zubov, E. Khatsko, H. Szymczak. J. de Phys. **7**, 1639 (1997).
- [11] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V. Markovich, A. Pavlyuk, H. Szymczak, E. Zubov, M. Zaleski. Phys. Lett. **A243**, 85 (1998).
- [12] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Prokhorov, H. Szymczak. Phys. Rev. **B62**, 5834 (2000).
- [13] С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. Кристаллография **13**, 3, 517 (1968).
- [14] П.В. Клевцов, Л.П. Козеева. ДАН СССР **185**, 3, 571 (1969).
- [15] Ю.К. Вишакас, И.В. Молчанов, А.В. Михайлов, Р.Ф. Клевцов, А.В. Любимов. Литов. физ. сб. **28**, 2, 224 (1988).
- [16] В. Феллер. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Мир, М. (1967). Т. 1.
- [17] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1.
- [18] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров. ФТТ **41**, 1602 (1999).