

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭПР ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЫ

$\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

С. Н. Лукин

УДК 539.292

© 1991

Исследовано влияние одноосного сжатия образца по главной магнитной оси одного из трех геометрически неэквивалентных ян-теллеровских центров ионов Cu^{2+} в монокристаллах фторосиликата цинка на спектр ЭПР. Изучена частотная зависимость температуры перехода от низкотемпературного к высокотемпературному спектру в коротковолновой части миллиметрового диапазона СВЧ. Совокупность результатов экспериментов позволили вычислить величины деформационного коэффициента $V_{ES} = -2.180 \text{ см}^{-1}$, энергии Яна—Теллера $E_{JT} = 925 \text{ см}^{-1}$; постоянной линейного вибронного взаимодействия $V = -1.88 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см}$, барьера между абсолютными минимумами адиабатического потенциала $V_{\varphi} = 110 \text{ см}^{-1}$.

Основное состояние иона Cu^{2+} в октаэдрическом кристаллическом окружении расщепляется на орбитальный дублет 2E и триплет 2T_2 , причем дублет оказывается нижним. Поскольку основное состояние парамагнитного центра орбитально вырождено, то в силу теоремы Яна—Теллера геометрия центра будет неустойчивой по отношению к искажениям тетрагональной симметрии и в спектрах ЭПР при низких температурах следует ожидать наблюдения трех спектров равной интенсивности со взаимно перпендикулярными главными магнитными осями.

В связи с тем что проявление эффекта Яна—Теллера связано с деформациями парамагнитного центра, эксперименты по внешней деформации изучаемого образца позволяют получить важную информацию. Согласно развитой теории о взаимодействии парамагнитного центра с деформацией [1], при приложении осевого сжимающего усилия к образцу должна изменяться глубина абсолютных минимумов адиабатического потенциала и за счет перераспределения количества парамагнитных центров в этих минимумах изменяться и интенсивность линий поглощения при ЭПР, причем населенность центра, по главной оси которого прилагается усилие, будет падать до нуля, а населенности двух других — увеличиваться в 1.5 раза. По аналитическому виду таких зависимостей могут быть определены величины деформационного коэффициента и постоянной линейной вибронной связи.

Комплексные исследования ян-теллеровских центров включают в себя как изучение высокотемпературного и низкотемпературного спектров, так и области перехода от одного типа спектра к другому.

Целью настоящей работы является изучение влияния осевого сжатия образца и изменения его температуры на спектр ЭПР модельной ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Изучение спектра ЭПР проводилось на супергетеродинном радиоспектрометре 4-мм диапазона и радиоспектрометре прямого усиления 2-мм диапазона. Постоянное магнитное поле создавалось сверхпроводящими

магнитными системами. Разрешающая способность радиоспектрометров превосходит $2 \cdot 10^4$ и 10^5 для приборов 4- и 2-мм диапазонов соответственно.

Измерение температуры осуществляется полупроводниковым датчиком, размещенным в непосредственной близости от образца. Для уменьшения погрешности определения температуры в двух различных радиоспектрометрах использовался один и тот же датчик. Рабочие интервалы температур для радиоспектрометра 4-мм диапазона 4.2—160 К, 2-мм диапазона 4.2—90 К.

Осевое сжатие исследуемого образца создавалось в радиоспектрометре 4-мм диапазона низкотемпературным сильфонным прессом, использующим в качестве рабочего тела жидкий гелий [2].

Исследуемый образец представляет собой круговой цилиндр с плоскопараллельными основаниями. Диаметр образца ≈ 2.5 мм обеспечивает достижение в эксперименте осевого сжатия до 400 кГ/см^2 , что близко к пределу прочности на сжатие монокристаллов фторосиликата цинка. Образцы после проведения эксперимента остаются оптически однородными, а все изменения в спектрах ЭПР полностью обратимы.

Высококачественные монокристаллы фторосиликата цинка с примесью двухвалентной меди выращивались из водного раствора методом понижения температуры при $t \approx 37^\circ \text{C}$ [3]. Концентрация примеси в образцах, определенная фотоколориметрическим методом, изменялась в пределах 0.03—0.4 %.

2. С п е к т р Э П Р

Эксперименты, проведенные на частотах СВЧ поля ≈ 74 [4] и ≈ 140 ГГц, обнаруживают спектр ЭПР, проявляющий свойства, присущие спектрам ионов с электронным спином $S=1/2$, ядерным спином $I=3/2$ в кристаллическом поле не выше ромбической симметрии при наличии трех геометрически неэквивалентных магнитных центров, оси которых заменяются циклической перестановкой $z \rightarrow x \rightarrow y$. g -Тензор каждого из трех центров имеет следующие главные значения [4]: $g_z = 2.467 \pm 0.005$, $g_x = 2.10 \pm 0.01$; $g_y = -2.11 \pm 0.01$, $g_y - g_x = 0.0097 \pm 0.0005$.

При направлении магнитного поля параллельно оси z любого из на-

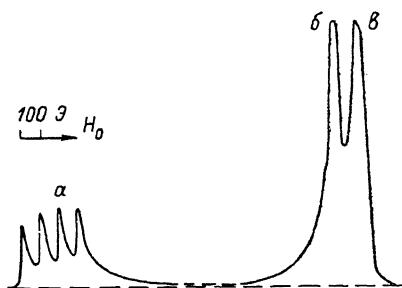


Рис. 1. Вид спектра ЭПР и системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. $\nu = 74$ ГГц, $T = 4.2$ К, $H_0 \parallel z$ (а), $H_0 \parallel y$ (б), $H_0 \parallel x$ (в).

блюдающихся центров спектр ЭПР представляет собой поглощение от каждого из трех центров в виде отдельно стоящих линий (рис. 1). Характерной особенностью спектра является относительно большая ширина индивидуальных линий поглощения при небольших концентрациях примеси. Так, при концентрации ионов Cu^{2+} в образце 0.03—0.1 % ширина одиночной сверхтонкой компоненты спектра при $H_0 \parallel z$ составляла $\Delta H_{pp} = 24$ Э, что не позволяет разрешить изотопическую сверхтонкую структуру изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu . Кроме того, все линии поглощения в экспериментах на частотах 74 и 140 ГГц не имеют правильной формы. Наблюдается «затягивание» крыльев линий внутрь спектра, т. е. на низкополевой группе у всех индивидуальных линий высокополевое крыло простирается значительно дальше от пика поглощения, чем низкополевое, а на высокополевых группах, соответствующих центрам с $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$, наоборот, низкополевые крылья значительно протяженнее, чем высокополевые. Описанная аномалия наиболее четко регистрируется на записи первообразной поглощения (рис. 1).

Наблюдаемая характерная форма линий поглощения может быть объяснена, например, на основании результатов работы [5] при $\bar{\Delta}/3\Gamma \approx 1$,

где $\bar{\Delta}$ — среднее значение расщепления уровня 2E случайными деформациями кристалла, 3Γ — величина туннельного расщепления. Для большинства изучавшихся ранее систем характерно $\bar{\Delta}/3\Gamma \geq 5$, при котором форма линий поглощения близка к гауссовой [5].

Как показано ранее [4], обнаруженная «ромбичность» спектра ЭПР системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не может быть объяснена теорией [6], учитывающей совместное действие тригональной компоненты кристаллического поля матричного кристалла и тетрагонального искажения комплекса вследствие эффекта Яна—Теллера. Недавно появилась работа [7], учитывающая смешивание состояний ионов с d^9 -конфигурацией нормальными колебаниями октаэдра ближайшего окружения в случае тригональных кристаллов. Для проверки применимости такой теории к рассматриваемому

Экспериментальные и расчетные значения g -факторов высоко- и низкотемпературного спектров ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_z	g_y	g_x
Эксперимент	2.221	2.230	2.467	2.11	2.10
Расчет	2.232	2.229	2.460	2.116	2.114

случаю проведена минимизация на ЭВМ уравнений для компонент g -тензоров высокотемпературного [8] и низкотемпературного [4] спектров. Минимизация при $\langle c^2 \rangle = 1$ и $\lambda = -710 \text{ см}^{-1}$ [9] приводит к значениям параметров

$$\sigma = 1/10Dq = 8.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}, \quad \delta = 3B_2^0/(10Dq)^2 = -5.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где $10Dq$ — расщепление в кубическом кристаллическом поле термина 2D на дублет и триплет; B_2^0 — тригональная компонента кристаллического поля. Экспериментальные и расчетные величины g -факторов сведены в таблицу.

Как следует из таблицы, минимизация достигается при существенном отличии расчетных значений элементов g -тензоров от экспериментальных, причем у низкотемпературного спектра анизотропия g -тензора существенно уменьшается, а для высокотемпературного спектра изменилось соотношение $g_{\parallel} < g_{\perp}$ (эксперимент) на $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (расчет). Знак такого соотношения по существующим представлениям определяется знаком тригональной компоненты кристаллического поля. Отмеченные противоречия свидетельствуют о неприменимости теории [7] к конкретно рассматриваемому случаю.

Как показано в теоретических работах [10–12], учет динамики ядерного остова лигандов в окрестности минимумов адиабатического потенциала даже без учета тригональной компоненты кристаллического поля приводит к спектру ЭПР ян-теллеровской системы, описываемому тремя различными g -факторами. Так, из работы [12] следует

$$\begin{aligned} g_1 &= 2 - 8\lambda/10Dq, & g_2 &= 2 - \lambda(2 + 3S)/10Dq, \\ g_3 &= 2 - \lambda(2 - 3S)/10Dq, \end{aligned} \quad (2)$$

где интеграл перекрытия

$$S = \exp\left(-\frac{9}{4} \frac{E_{JT}}{\omega} \sqrt{\frac{V_{\varphi}}{E_{JT}}}\right). \quad (3)$$

В большинстве случаев известных ян-теллеровских систем ионов с 2E состоянием параметр S пренебрежимо мал и наблюдающиеся в эксперименте спектры ЭПР описываются аксиальным g -тензором с $g_{\parallel} = g_1 \approx 2.4$ и $g_{\perp} = g_2 = g_3 \approx 2.1$. В рассматриваемом случае системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

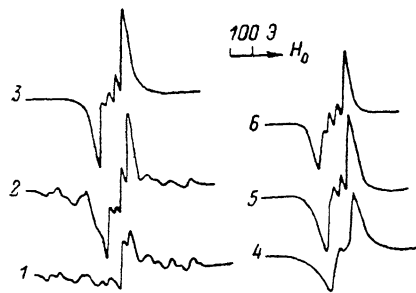
$g_2 \neq g_3$ и по экспериментально наблюдаемой разнице $g_y - g_x$ можно вычислить как величину S , так и высоту барьера V_ϕ из соотношения

$$g_y - g_x = \frac{6\lambda}{10Dq} \exp \left\{ -\frac{9}{4} \frac{\sqrt{E_{JT}V_\phi}}{\omega} \right\}. \quad (4)$$

3. Температурная зависимость спектра ЭПР

Описанный выше низкотемпературный спектр ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры образца трансформируется в другой — высокотемпературный спектр. Ранее эта трансформация подробно изучалась с использованием более длинноволнового радиоспектрометра с рабочей частотой ≈ 9.5 ГГц [8]. Применение значительно больших частот СВЧ позволяет обнаружить изменения в процессе трансформации спектра.

$H_0 \parallel z$, $\nu = 74$ ГГц. При внешнем магнитном поле, направленном параллельно оси z одного из центров, повышение температуры образца от 4.2 К



приводит к монотонному уширению линий соответствующих центрам с $H_0 \parallel z$ при сохранении интегральной интенсивности поглощения (с учетом изменения бoльцмановской населенности уровней) и положения

Рис. 2. Спектр ЭПР системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T=7$ (1), 9.5 (2), 14 (3), 19—30 (4), 37 (5), 48 К (6).

в магнитном поле. Выше 40 К сверхтонкая структура не разрешается. Поглощение регистрируется до 45 К.

Компоненты спектра, соответствующие центрам с $H_0 \perp z$, уширяясь при повышении температуры образца от 4.2 К, сливаются при 20 К в одну линию и в дальнейшем, не изменяя своего положения, уменьшают свою пиковую интенсивность за счет увеличения ширины. Выше 52 К поглощения от низкотемпературного спектра не наблюдается. Высокотемпературный спектр с параметрами, аналогичными [8], регистрируется начиная с 110 К. Повышение температуры приводит сначала к сужению линии с $\Delta H_{1/2} = 420$ Э (115 К) до 250 Э (150 К), а затем опять к медленному уширению. Сверхтонкая структура спектра не разрешается.

$H_0 \parallel z$, $\nu = 140$ ГГц. Увеличение рабочей частоты до 140 ГГц и, как следствие, внешнего магнитного поля до 45 кЭ приводит к смещению переходной области. Так, при повышении температуры компоненты спектра от центров с $H_0 \parallel z$ наблюдаются до 32 К, а от центров с $H_0 \perp z$ до 42 К. Отдельные линии, соответствующие g_x и g_y , регистрируются до 19.2 К. Повышение температуры до 90 К, максимальной для используемого спектрометра 2-мм диапазона, не приводит к обнаружению высокотемпературного спектра.

$H_0 \parallel C_3$, $\nu = 74$ ГГц. При внешнем магнитном поле, направленном по оси симметрии матричного кристалла, спектры от трех геометрически неэквивалентных центров сливаются в одну группу линий. Повышение температуры от 4.2 до 6 К не влияет на вид спектра. Затем линии начинают уширяться и выше 8 К на фоне низкотемпературного спектра наблюдаются слабые линии высокотемпературного спектра. Низкотемпературный спектр наблюдается до 14 К. Квартет эквидистантных линий сверхтонкой структуры высокотемпературного спектра выше 16 К искажается, и в интервале 22—30 К сверхтонкая структура не разрешается. При дальнейшем повышении температуры вначале выделяются лишь три

линии разной ширины (35—42 К), а выше 44 К структура опять полностью разрешается (рис. 2).

$H_0 \parallel C_3$, $\nu=140$ ГГц. Высокотемпературный спектр наблюдается при температурах выше 8.5 К и регистрируется совместно с низкотемпературным до 15 К.

Обобщая полученные результаты и данные работы [8], можно сделать следующие выводы.

1. Температура перехода от высоко- к низкотемпературному спектру ЭПР зависит от ориентации магнитного поля [8].

2. При $H_0 \parallel z$ повышение частоты эксперимента приводит к росту температуры переходной области. Так, при 9.5 ГГц центру переходной области соответствует температура 40 К [8], при 74 ГГц — 80 К, при 140 ГГц переход начинается выше 42 К и не завершается до 90 К. Повышение частоты сопровождается увеличением интервала температур, в котором спектр ЭПР не регистрируется.

3. При $H_0 \parallel C_3$ повышение частоты не приводит к существенному сдвигу области перехода, но интервал сосуществования высоко- и низкотемпературного спектров уменьшается с 19 К при 9.5 ГГц до ~6 К на высоких частотах.

Обнаруженная зависимость области перехода от частоты СВЧ согласуется с представлениями о динамическом сужении спектра за счет увеличения частоты реориентации направлений ян-теллеровских искажений элементарных комплексов. Полное усреднение спектра, т. е. один высокотемпературный спектр, должно наблюдаться при условии превышения частоты реориентации частоты СВЧ поля. Таким образом, предсказывалось, что на более высоких частотах наблюдения ЭПР усреднение произойдет при более высоких температурах.

4. Влияние одноосного сжатия на спектр ЭПР

Приложение осевого сжимающего усилия к образцу параллельно главной оси одного из центров при направлении магнитного поля параллельно оси давления приводит к монотонному изменению интенсивности линий спектра ЭПР, соответствующих центрам, для которых $H_0 \parallel z$. Линии не изменяют заметным образом своей ширины и с точностью $3 \cdot 10^{-4}$ не изменяют своего положения.

Наблюдающиеся линии поглощения от центров с $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$, для которых давление направлено перпендикулярно главной оси искажения центров, не изменяя своего положения по полю, ведут себя по-разному. Поглощение от центров с $H_0 \parallel y$ стремительно растет более чем в 10 раз по пиковой интенсивности [13], причем линия поглощения сужается и подрасщепляется на четыре компоненты разной интенсивности (рис. 3). Поглощение от центров с $H_0 \parallel x$ слабо уменьшается.

Поскольку линии поглощения не имеют правильной спектральной формы и изменяют свою ширину в процессе эксперимента, обработка велась по интегральной интенсивности, т. е. по площади под кривой первообразной поглощения. Учитывались крылья линий на расстоянии шести ширин линии. Небольшое изменение чувствительности радиоспектрометра при изменении осевого сжатия корректировалось по калибровочному образцу, расположенному в том же резонаторе в непосредственной близости от рабочего образца. Результаты обработки эксперимента приведены на рис. 4.

Как видно из этого рисунка, относительная интегральная интенсивность поглощения от центров с $H_0 \parallel z$ при осевом сжатии образца уменьшается нелинейным образом, асимптотически стремясь к нулю в полном согласии с предсказанием теории [1]. Полученный количественный результат позволяет определить деформационный коэффициент V_{ES} , являющийся важной характеристикой ян-теллеровского центра. Согласно вкладкам для случая тригонального кристалла [14], относительная интег-

ральная интенсивность поглощения при ЭПР центров с $H_0 \parallel z$ зависит от величины осевого сжатия следующим образом:

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{3 \exp\{-\alpha V_{ES} P / 2kT\}}{2 + \exp\{-\alpha V_{ES} P / 2kT\}}, \quad (5)$$

где P — величина осевого сжатия образца; T — абсолютная температура; α — константа, учитывающая упругие свойства кристалла.

Используя упругие свойства фторосиликата цинка при низких температурах [15] и результаты настоящей работы, получаем $V_{ES} = -2180 \text{ см}^{-1}$, что по знаку согласуется с теоретическими оценками [9], а по абсолютной величине меньше таковых на порядок.

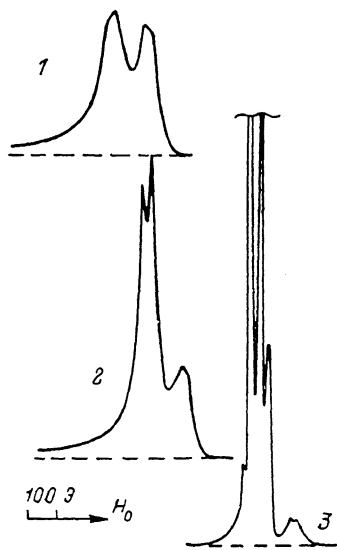


Рис. 3. Вид компонент спектра ЭПР системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ от центров с $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$. $\nu = 74 \text{ ГГц}$, $T = 4.2 \text{ К}$.

Величина одноосного сжатия, кГ/см^2 :
1 — 0, 2 — 92, 3 — 382.

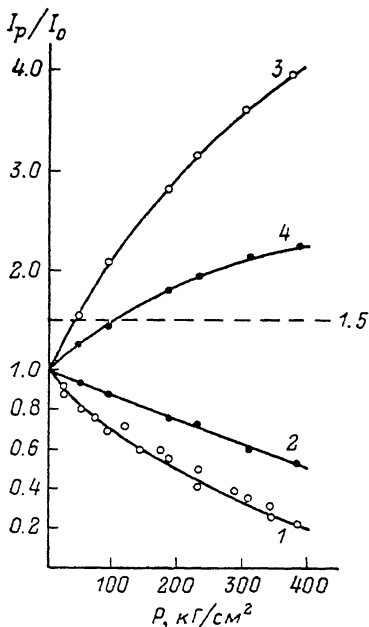


Рис. 4. Зависимость относительной интегральной интенсивности компонент спектра ЭПР системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ от величины одноосного сжатия образца. $\nu = 74 \text{ ГГц}$, $T = 4.2 \text{ К}$, $P \parallel z$.

1 — для компонент спектра от центров с $H_0 \parallel z$, 2 — от центров с $H_0 \parallel x$, 3 — от центров с $H_0 \parallel y$, 4 — от двух типов центров с $H_0 \perp z$.

Возвращаясь к обсуждению экспериментальных результатов, следует обратить внимание еще на некоторые отличия от теории. Так, относительная интегральная интенсивность поглощения от центров с $H_0 \parallel x$ при осевом сжатии образца монотонно уменьшается вдвое, хотя теория предсказывает рост до 50%. Интегральное поглощение от центров с $H_0 \parallel y$ возрастает нелинейным образом в четыре раза при давлении в 400 кГ/см^2 при ожидаемом увеличении до 1.5 раза. Суммарная интенсивность поглощения двух перпендикулярных ориентаций возрастает более чем в два раза при теоретическом пределе 1.5 раза.

Следует выделить два главных пункта расхождения результатов эксперимента с теорией [1]. Первый — два типа центров, для которых $H_0 \perp z$ по-разному реагируют на осевое сжатие $P \perp z$. Второй — наблюдаемые изменения интегральных интенсивностей поглощения не могут быть объяснены количественно одним только изменением населенности абсолютных минимумов адиабатического потенциала, как например в случае лантан-магниевого нитрата [14] и NaCl [16].

Для объяснения отмеченных аномалий необходимо привлечь работу [11], в которой, в частности, рассчитана зависимость g -факторов и интенсивностей компонент спектра ЭПР ян-теллеровского центра от высоты барьера V_{φ} между абсолютными минимумами адиабатического потенциала (рис. 5).

При достаточно больших значениях V_{φ} $g_x = g_y$. Наблюдаемое в рассматриваемом случае различие g_x и g_y указывает на меньшую величину V_{φ} . Дальнейшее уменьшение высоты барьера при осевом сжатии образца приводит к уменьшению интенсивности поглощения с g_z и g_x при сохранении интенсивности поглощения с g_y . Совместное действие двух механизмов — изменение населенности абсолютных минимумов адиабатического потенциала при выделении одного из них внешней осевой деформацией и изменение вероятности переходов — приводит к сильному уменьшению интенсивности поглощения с g_z , неизменности, слабому уменьшению или слабому росту (поскольку нет возможности соотнести

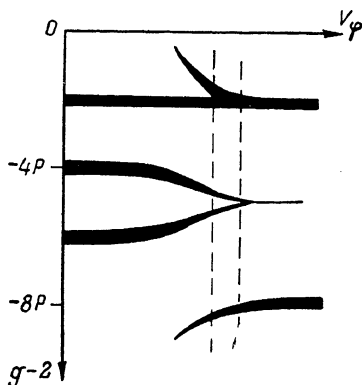


Рис. 5. Зависимость g -факторов спектра ЭПР ян-теллеровской системы в 2E состоянии от величины барьера V_{φ} .

Ширина линии пропорциональна вероятности переход [11].

количественно эффект каждого из механизмов) поглощения с g_x и рост поглощения с g_y .

Полученный результат качественно объясняет поведение наблюдаемых в эксперименте изменений в интенсивностях поглощения при ЭПР в одноосно сжимаемом образце. Необходимо особо отметить, что получают объяснение оба главных пункта расхождения с теорией [1].

Приведенное качественное объяснение не может быть подтверждено количественно, поскольку теория [11] не развита в необходимой степени.

5. Определение параметров ян-теллеровского центра

Реальный ян-теллеровский комплекс с конкретными значениями массы лиганда M и расстояния до лиганда R характеризуется следующими основными характеристиками: E_{JT} — энергия Яна—Теллера, V — постоянная линейного вибронного взаимодействия, V_{ES} — деформационный коэффициент, ω — частота гармонических колебаний E -типа, V_{φ} — величина барьера между абсолютными минимумами адиабатического потенциала.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют вычислить в рамках общепринятой теоретической модели ян-теллеровского центра иона в 2E состоянии (например, [9]) значения перечисленных фундаментальных характеристик для модельного центра ионов Cu^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, используя исключительно данные эксперимента. Так, постоянная V для октаэдрического комплекса равна

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_{ES}}{R} = -1.88 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см} \quad (6)$$

при расстоянии от иона Cu^{2+} до ближайшего лиганда иона O^{2-} в парамагнитном комплексе $[\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ $R = 2 \text{ \AA}$ [17]. Энергия Яна—Теллера

$$E_{JT} = V^2/2M\omega^2 = 925 \text{ см}^{-1} \quad (7)$$

при массе лиганда $M=16 \text{ у. е.} = 2.66 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ и $\omega=200 \text{ см}^{-1}=6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, определенной для комплекса $[\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ в эксперименте по рамановскому рассеянию света [18]. И наконец, из выражения (4) при $\lambda=-710 \text{ см}^{-1}$ и $10Dq=12\,300 \text{ см}^{-1}$ [9] получаем $V_\varphi=110 \text{ см}^{-1}$.

В заключение следует отметить, что полученные значения параметров, основанные на экспериментальных результатах, несомненно более надежны, чем теоретические оценки. Экстремально малое значение величины барьера V_φ указывает на слабую локализацию состояний в абсолютных минимумах адиабатического потенциала и, следовательно, на существенную роль в формировании свойств рассматриваемого ян-теллеровского комплекса и его спектра ЭПР динамики ядерного остова. Подобные ян-теллеровские системы следует описывать с привлечением теории вибронных взаимодействий.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Nam F. S. // Phys. Rev. 1968. V. 166. N 2. P. 307—321.
- [2] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ПТЭ. 1980. № 1. С. 166—167.
- [3] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [4] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 7. С. 742—747.
- [5] Reynolds R. W., Boatner L. A. // Phys. Rev. 1975. V. B12. N 11. P. 4735—4752.
- [6] Толпаров Ю. Н., Бир Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 895—905.
- [7] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 739—748.
- [8] Dang L. S., Buisson R., Williams F. I. B. // J. de Phys. 1974. V. 34. N 1. P. 49—65.
- [9] Абрагам А., Блани Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. Т. 1. 652 с.
- [10] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 349 с.
- [11] O'Brien M. C. M. // Proc. Roy. Soc. 1964. V. 281. N 1386. P. 323—339.
- [12] Lee K. P., Walsh D. // Canad. J. Phys. 1971. V. 49. N 12. P. 1620—1629.
- [13] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // Тез. докл. Всес. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах. Казань, 1984. С. 189.
- [14] Васюков В. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1056—1061.
- [15] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4. С. 1544—1555.
- [16] Borcherts R. H., Kauzaki H., Abe H. // Phys. Rev. 1970. V. B2. N 1. P. 23—27.
- [17] Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. N 10. P. 2741—2747.
- [18] Lafont R. // Compt. Rend. 1957. V. 244. P. 1481—1483.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
19 апреля 1990 г.