Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 4, с. 231 – 236 © 2025 г. 25 августа

ЯМР спиновой кинетики ядер ^{169}Tm в монокристалле $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$

А. С. Парфишина[+1)], *К. Р. Сафиуллин*[+], *Д. С. Нужина*[+], *Е. М. Алакшин*[+], *А. Г. Киямов*[+], *С. Л. Кораблева*[+], *А. А. Родионов*[+], *М. С. Тагиров*[*], *И. В. Романова*[+]

[+]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, 420008 Казань, Россия*

[*]*Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований, 420111 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 22 апреля 2025 г.
После переработки 11 июля 2025 г.
Принята к публикации 11 июля 2025 г.

В работе впервые наблюдался сигнал спинового эха ядер ^{169}Tm в разбавленном ван-флековском парамагнетике $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$. Обнаружена анизотропия скоростей продольной и поперечной релаксации и ширины линии ядерного магнитного резонанса ядер ^{169}Tm относительно кристаллографических осей [001] и [100]. Показано, что основной причиной анизотропного поведения скоростей релаксации является разброс локальных магнитных полей редкоземельных ядер ^{169}Tm за счет диполь-дипольного взаимодействия с окружающими магнитными ионами. Получена оценка времени корреляции сверхтонкого магнитного поля на ядре ^{169}Tm, которая подтверждает его прямую связь со временем продольной релаксации электронных моментов в возбужденном дублетном состоянии. Время жизни иона тулия в возбужденном состоянии оказалось примерно в 10 раз больше, чем в монокристалле $LiTmF_4$.

DOI: 10.31857/S0370274X25080193, EDN: UOQITP

Введение. Ван-флековскими парамагнетиками являются вещества, в которых кристаллическое поле расщепляет основной мультиплет парамагнитного иона таким образом, что основным энергетическим состоянием оказывается синглет или немагнитный дублет, а вышележащие возбужденные уровни отделены от основного интервалами порядка 10–100 см$^{-1}$ [1]. Другим определением ван-флековского парамагнетизма является неизменность магнитной восприимчивости при достижении некоторой температуры: из-за удаленности первого возбужденного уровня магнитная восприимчивость перестает подчиняться закону Кюри и становится постоянной величиной [2]. Часто ван-флековскими парамагнетиками являются соединения, содержащие редкоземельные некрамерсовы ионы, т.е. ионы с четным числом электронов на незаполненной 4*f*-оболочке [1]. Ван-флековский парамагнетизм встречается как в диэлектрических [1], так и в интерметаллических соединениях [3]. Вследствие ненулевого ядерного спина в таких соединениях может наблюдаться сигнал ядерного магнитного резонанса редкоземельных ядер. Ван-флековский парамагнетизм считается поляризационным: под воздействием внешнего магнитного поля электронная 4*f*-оболочка редкоземельного иона поляризуется так, что локальное магнитное поле на редкоземельном ядре оказывается в сотни раз больше приложенного [4]. Поэтому ядерный магнитный резонанс (далее по тексту – ЯМР) в ван-флековских парамагнетиках еще называют "усиленным" [5]. Ранее изучались магнитные свойства как монокристаллических образцов ван-флековских парамагнетиков на примере $LiTmF_4$, TmES [1, 6], так и микроразмерных порошков $LiTmF_4$ [7, 8]. Исследовано влияние спиновой диффузии на время поперечной релаксации в микроразмерных порошках $LiTmF_4$ в контакте с ^{3}He [9]. Интерпретация результатов ЯМР-спектроскопии редкоземельных ядер ван-флековских парамагнетиков позволяет получить как релаксационные характеристики редкоземельных ионов в данной конфигурации, так и оценить время корреляции электронных возбуждений [1].

Одним из модельных объектов для изучения таких явлений в веществах является монокристалл тетрафторида $LiTmF_4$. Исследования этого соединения методом стационарного ЯМР проводились в конце прошлого века и результаты обобщены в обзоре [1]. В настоящее время практический интерес вызывают соединения тетрафторидов с частичным замещением немагнитных ионов на магнитные из ряда редкоземельных металлов: такие монокристаллы используются в медицинской лазерной технике [10], а также

[1)]e-mail: arina.parfishina@gmail.com

рассматриваются в оптических квантовых вычислениях из-за длинного времени расфазировки квантового бита, которое пропорционально времени поперечной релаксации намагниченности, по сравнению со временем сэмплирования [11]. Несмотря на казалось бы, всесторонее исследование этих соединений, до сих пор остается открытым вопрос о параметрах кристаллического поля в $LiTmF_4$ [12], и магнитных свойствах с точки зрения первопринципных расчетов [13].

В данной работе представлены результаты первого наблюдения сигнала спинового эха и исследования ядер ^{169}Tm (ядерный спин $I = \frac{1}{2}$) в системе $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ методом импульсного ЯМР. Для создания внешнего магнитного поля использовался поворотный электромагнит с рабочим диапазоном 0–8000 Э, а частоты для наблюдения сигнала ЯМР ядер ^{169}Tm составляли 8.43 МГц для измерения ориентационных зависимостей и 14.13 МГц для измерения температурных зависимостей скоростей продольной и поперечной релаксаций. Из анализа обзора [1] были предсказаны короткие времена ядерной спин-спиновой релаксации (порядка десяти микросекунд) и широкая линия ЯМР ядер ^{169}Tm. Измерения проводились на импульсном ЯМР-спектрометре лабораторного изготовления [14].

Монокристалл $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера в Казанском федеральном университете и обладает тетрагональной структурой шеелита $CaWO_4$, пространственная группа симметрии – $C_{4h}{}^6$ ($I4_1$/a). Монокристаллу была придана цилиндрическая форма, его высота составила 10 мм, направление оси цилиндра совпадало с направлением кристаллографической оси [100]. Методом рентгеновской дифрактометрии определены кристаллографические оси с точносью до 1°.

Для оценки возможного влияния парамагнитных примесей на релаксационные характеристики ядер ^{169}Tm был снят ЭПР-спектр в X-диапазоне. На основе полученного спектра рассчитаны концентрации парамагнитных примесей, результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1. Установлено, что суммарное число парамагнитных примесей не превышает 0.01 атомного процента (ат. %).

Основной мультиплет иона Tm^{3+} ($^3H_6$) расщеплен кристаллическим полем на 10 подуровней (в см$^{-1}$): $\Gamma_2(0)$, $\Gamma_{3,4}(31)$, $\Gamma_1(62)$, $\Gamma_2(282)$, $\Gamma_2(313)$, $\Gamma_1(362)$, $\Gamma_{3,4}(381)$, $\Gamma_{3,4}(402)$, $\Gamma_1(415)$, $\Gamma_2(430)$, где Γ_j – символы неприводимых представлений точечной группы симметрии S_4 [16].

Экспериментальные результаты. Влияние локальных магнитных полей от окружающих ионов,

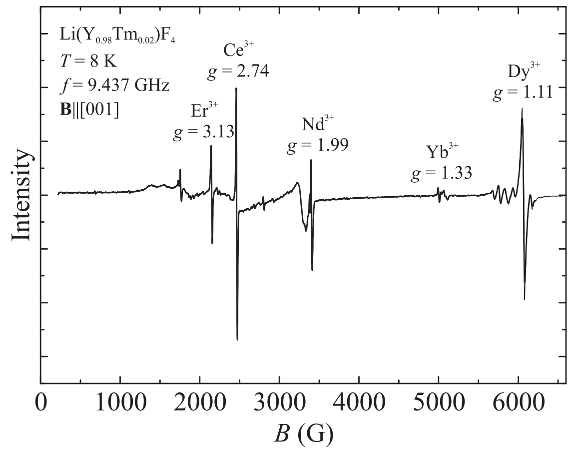

Рис. 1. Спектр ЭПР $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$

Таблица 1. Содержание примесных парамагнитных ионов в $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ ($g \parallel c$). Значения g-факторов парамагнитных ионов взяты из статьи [15]

$g = 3.14$	Er^{3+}	$2.4 \cdot 10^{-5}$ ат. %
$g = 2.74$	Ce^{3+}	$5.6 \cdot 10^{-5}$ ат. %
$g = 1.99$	Nd^{3+}	$6.8 \cdot 10^{-5}$ ат. %
$g = 1.33$	Yb^{3+}	$1.1 \cdot 10^{-5}$ ат. %
$g = 1.11$	Dy^{3+}	$1.1 \cdot 10^{-3}$ ат. %

обладающих ненулевым магнитным моментом, отражено в тензоре парамагнитного сдвига ядер ^{169}Tm в монокристалле тетрафторида $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$. Его анизотропия наглядно проявляется в различии ширины линии спектров ЯМР ядер ^{169}Tm, полученных через фурье-преобразование сигнала спинового эха в двух различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси [001] и представленных на рис. 2.

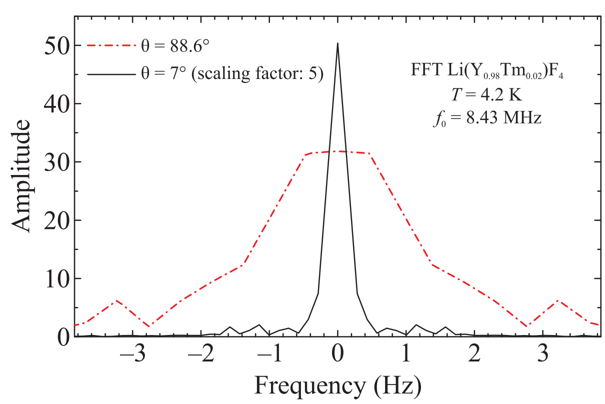

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектр ЯМР $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$, полученный из Фурье-преобразования сигнала спинового эха вдоль $\theta = 88.6°$ и вдоль $\theta = 7°$ (увеличенный в 5 раз для масштаба)

Амплитудные значения в угле $\theta = 7^\circ$ на рис. 2 увеличены в 5 раз для наглядного подтверждения различия ширины линии ЯМР практически на порядок в экспериментально полученных спектрах. Подробнее уширение линии ЯМР будет рассмотрено ниже.

В работе экспериментально получена ориентационная зависимость парамагнитного сдвига ядер ^{169}Tm в монокристалле $\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$ через связь с эффективным гиромагнитным отношением, произведено сравнение полученных величин со случаем концентрированного монокристалла $\mathrm{LiTmF_4}$ (расчет проведен по формулам (3)–(4), данные взяты из статьи [1]). Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2.

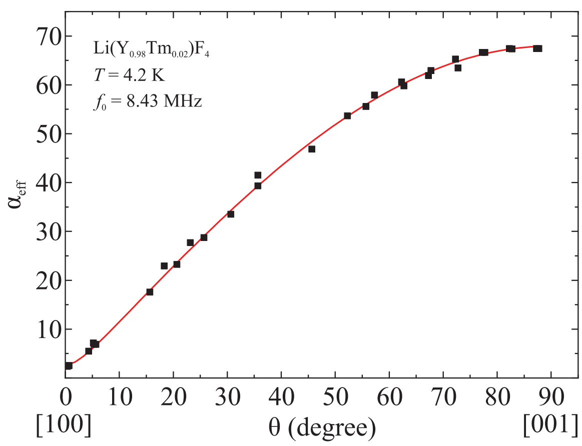

Рис. 3. (Цветной онлайн) Ориентационная зависимость эффективного парамагнитного сдвига в $\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$. Красная кривая соответствует расчету для $\mathrm{LiTmF_4}$ по формулам (3)–(4) [1]

Таблица 2. Сравнение эффективного гиромагнитного отношения ядер ^{169}Tm в $\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$ и в $\mathrm{LiTmF_4}$

	$\left\lvert\frac{\gamma_\parallel}{2\pi}\right\rvert$	$\left\lvert\frac{\gamma_\perp}{2\pi}\right\rvert$
$\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$	1.3 (2) кГц/Э	24.4 (1) кГц/Э
$\mathrm{LiTmF_4}$	0.977 кГц/Э	24.50 кГц/Э
$\mathrm{LiTmF_4}$ [1]	0.965 кГц/Э	24.11 кГц/Э

Эффективный ядерный спиновый гамильтониан имеет вид [17]:

$$\mathcal{H}_I = -\hbar\gamma_I \sum_{j=x,y,z} (1+\alpha_j) H_j I_j + D\left[I_z^2 + \frac{1}{3}I(I+1)\right] + \\ + E\left(I_x^2 + I_y^2\right), \quad (1)$$

где α_j – компоненты тензора парамагнитного сдвига ядер ^{169}Tm.

Параметры эффективного ядерного гамильтониана оцениваются по формулам [17]:

$$\alpha_j = \frac{2g_J\mu_B\Lambda_\alpha}{\hbar\gamma_I}, \Lambda_\alpha = A_J \sum_n \frac{|\langle g|\mathbf{J}_\alpha|n\rangle|^2}{E_n - E_g},$$

$$D = A_J\left(\frac{\Lambda_x+\Lambda_y}{2} - \Lambda_x\right), E = A_J\left(\frac{\Lambda_y - \Lambda_x}{2}\right), \quad (2)$$

где E_n – энергия n-го возбужденного состояния, E_g – энергия основного состояния, g_J – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, A_J – константа сверхтонкого взаимодействия, $\mathbf{J}_\alpha$ – оператор полного электронного момента, γ_I – ядерное гиромагнитное отношение, $\hbar$ – постоянная Планка.

Величина эффективного парамагнитного сдвига экспериментально определяется через связь с эффективной величиной гиромагнитного отношения [17]:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\gamma_{\text{eff}}}{\gamma_I} - 1. \quad (3)$$

Определение эффективного значения гиромагнитного отношения относительно выделенного направления сводится к следующему виду:

$$\frac{\gamma_{\text{eff}}}{2\pi} = \sqrt{\left(\frac{\gamma_\parallel}{2\pi}\right)^2 \cos^2\theta + \left(\frac{\gamma_\perp}{2\pi}\right)^2 \sin^2\theta}, \quad (4)$$

где $\gamma_\parallel = \gamma_z$, $\gamma_\perp = \gamma_x, \gamma_y$, θ – угол между направлением внешнего магнитного поля и кристаллографической осью [001].

Численные расчеты эффективного парамагнитного сдвига, проведенные по формулам (2)-(4) для ядер ^{169}Tm в монокристалле $\mathrm{LiTmF_4}$ для основного мультиплета $^3\mathrm{H}_6$, подтверждают экспериментальные наблюдения (рис. 4).

Анализ скоростей продольной и поперечной релаксаций ядер ^{169}Tm в $\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$. Сильная магнитная анизотропия монокристалла соединения $\mathrm{Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4}$ приводит к тому, что возникает ориентационная зависимость релаксационных характеристик ван-флековского иона. На рисунках 4a и 4b приведены результаты измерений ориентационных зависимостей скоростей продольной и поперечной релаксаций в плоскости (ac). Направление внешнего магнитного поля задавалось поворотом электромагнита относительно кристаллографической оси [001].

Анизотропия скорости продольной релаксации в диапазоне углов 2–20° напрямую связана с ростом величины расщепления первого возбужденного дублета $\Gamma_{3,4}$ основного мультиплета $^3\mathrm{H}_6$ иона ^{169}Tm (расчет по формуле (5) на рисунке 4a'), которое силь-

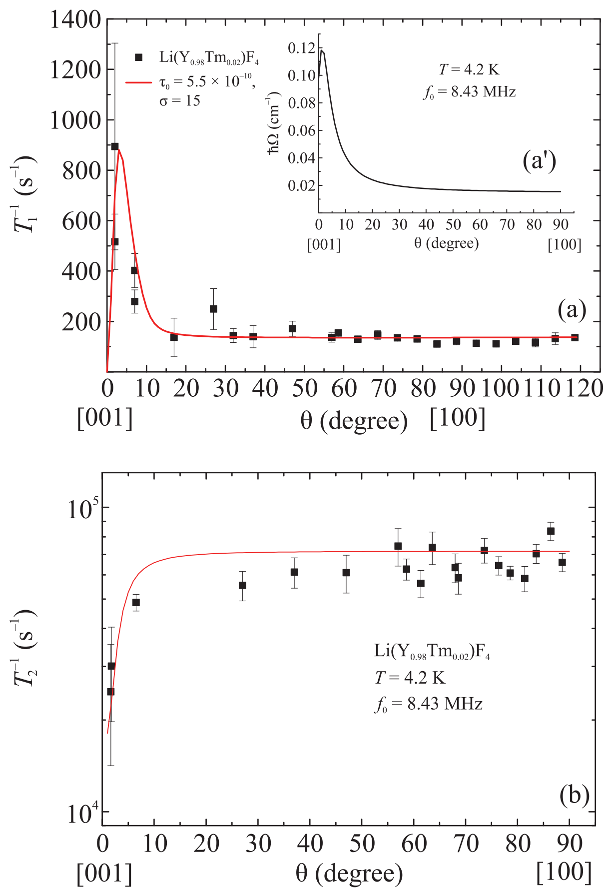

Рис. 4. (Цветной онлайн) Ориентационная зависимость скоростей спин-решеточной (a) и спин-спиновой (b) релаксации ядер ^{169}Tm в Li(Y$_{0.98}$Tm$_{0.02}$)F$_4$. Красные кривые соответствуют расчету, проведенному по формулам (5)–(10) для рис. (a) и по формулам (11)–(15) для рис. (b). Черная кривая на вставке рис. (a) соответствует расчету угловой зависимости величины расщепления первого возбужденного дублета по формулам (5)–(6)

но зависит от направления внешнего магнитного поля [18]:

$$\hbar\Omega(\theta) = 4\pi g_J\mu_B\nu\left[\left(\frac{a\cos\theta'}{\gamma_{\|}}\right)^2 + \left(\frac{b\nu\sin^2\theta'}{\gamma_{\perp}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{5}$$

$$a = \langle d_1|J_z|d_1\rangle, b = \frac{2g_J\mu_B\langle d_1|J_x|0\rangle^2}{\gamma_\perp\Delta}, \tag{6}$$

где Δ – энергетический интервал между синглетом и первым возбужденным состоянием, $\sin^2\theta'$ определяется из выражения $\sin\theta' = (\gamma_\perp/\gamma_{\text{eff}})\sin\theta$.

В свою очередь, это приводит к увеличению времени корреляции τ_c вблизи $\mathbf{H}_0\|[001]$. Учет ориентационной зависимости τ_c проводился в приближении диполь-дипольного взаимодействия ван-флековского иона с окружением [16]:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_{i,\beta}\left|(\mathcal{H}_{1i})_{\alpha,\beta}\right|^2 g(\omega_{\alpha,\beta}), \tag{7}$$

где форм-фактор $g(\omega_{\alpha,\beta})$ в приближении лоренцевой кривой:

$$g(\omega) = \frac{\tau_c}{\pi(1+\omega^2\tau_c^2)}. \tag{8}$$

Выражение для τ_c примет вид [18]:

$$\frac{1}{\tau_c^2} = \frac{1}{\tau_0^2}\left[1 + \frac{\sigma}{1+\tau_c^2\Omega^2}\right], \tag{9}$$

где Ω – величина расщепления первого возбужденного дублета, $\omega_{\alpha,\beta}$ – расстройка по частоте между возбужденными состояниями α и β самого иона и соседнего с ним соответственно, принимающая значения 0 или Ω.

На рисунке 4a показан расчет скорости продольной релаксации с учетом зависимости времени корреляции от величины расщепления дублета $\Gamma_{3,4}$ (красная кривая). Расчет проведен по формулам (5)–(10), параметр $\sigma = 15$ задан для лучшего согласования с экспериментальными данными, что допустимо в рамках такой упрощенной модели [18]:

$$\frac{1}{T_1}(\theta) = \frac{2A_J^2\tau_c}{\hbar^2}\sin^2\theta'\left\{a^2 + b^2\omega_0^2\left(9\cos^2\theta' + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1+\cos^2\theta'}{1+\Omega^2\tau_c^2}\right)\right\}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_BT}\right), \tag{10}$$

где Ω – величина расщепления первого возбужденного дублета $\Gamma_{3,4}$, τ_c – время корреляции, определяемое по формуле (9).

Для анализа поведения ориентационной зависимости скорости поперечной релаксации проведен расчет, обозначенный на рис. 4b красной сплошной линией. В приближении гауссовой формы линии из второго момента M_2 линии ЯМР ^{169}Tm [1, 19] получим:

$$T_2(\theta) = \sqrt{\frac{2}{0.02\left(M_2^{(\text{Tm-Tm})} + M_2^{(\text{Tm-F})}\right)}}, \tag{11}$$

где

$$M_2^{(\text{Tm-Tm})} = \frac{\hbar^2}{4\gamma^4}\left[\frac{1}{16}(2\gamma_{||}^2 + \gamma_\perp^2)^2(2\gamma_{||}^2\cos^2\theta - \right.$$
$$- \gamma_\perp^2\sin^2\theta)^2\sum{}_6 + \frac{81}{8}\gamma_{||}^4\gamma_\perp^4\sin^2 2\theta\sum{}_7 +$$
$$\left. + \frac{81}{32}\gamma_\perp^8\sin^4\theta\left\{\sum{}_8 + \cos 4\phi\sum{}_9\right\}\right], \tag{12}$$

$$M_2^{(\text{Tm-F})} = (x^2\cos^2\theta + \sin^2\theta)^{-1}[18.8x^2\cos^4\theta + \\ + 8324\sin^2\theta\cos^2\theta \\ (12217 - 4348\cos 4\phi - 4147\phi)\sin^4\theta], \qquad (13)$$

$$x = \frac{1+\alpha_{\parallel}}{1+\alpha_{\perp}}, \qquad (14)$$

$$\sum{}_6 = \sum_j \frac{(r_j^2 - 3z_j^2)^2}{r_j^{10}}, \sum{}_7 = \sum_j \frac{z_j^2(x_j^2+y_j^2)^2}{r_j^{10}},$$

$$\sum{}_8 = \sum_j \frac{(x_j^2+y_j^2)^2}{r_j^{10}},$$

$$\sum{}_9 = \sum_j \frac{x_j^4 - 6x_j^2y_j^2 + y_j^4}{r_j^{10}} \qquad (15)$$

– решеточные суммы, $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ – величины парамагнитного сдвига, угол ϕ соответствует углу поворота в плоскости (ab), x_j, y_j, z_j – координаты ионов тулия в кристалле $LiTmF_4$, $r_j = \sqrt{x_j^2+y_j^2+z_j^2}$ [1, 19].

При приближении к оси [001] начинает проявляться сильная магнитная анизотропия соединения, связанная с большим разбросом локальных полей. В этом случае населяются уровни, лежащие выше первого возбужденного дублета. Скорость продольной релаксации T_1^{-1} ядер ^{169}Tm начинает резко возрастать, скорость поперечной релаксации T_2^{-1} – уменьшаться.

Анализ неоднородного уширения линии ЯМР. Ранее в работе [19] в монокристалле $LiTmF_4$ обнаружено уширение линии ЯМР ван-флековского иона ^{169}Tm вблизи оси [001]. Предположено, что такое же поведение ширины линии ЯМР ^{169}Tm будет наблюдаться и в монокристалле $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$. На рисунке 5 приведены результаты измерения ориентационной зависимости ширины линии ЯМР ^{169}Tm, их аппроксимация по формулам (15)–(16) и данные для $LiTmF_4$ из работы [19] для сравнения с полученными в $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$.

После обработки экспериментальных результатов было обнаружено значительное неоднородное уширение линии ЯМР вблизи параллельной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси [001].

Для качественного описания полученных результатов использовалась ориентационная зависимость эффективного гиромагнитного отношения ядер ^{169}Tm, ее вид приведен в формуле (4). Так как величина резонансного магнитного поля связана с резонансной частотой через эффективное гиромагнитное отношение исследуемых редкоземельных ядер, то можно оценить влияние разброса локальных магнитных полей, связанных с анизотропией

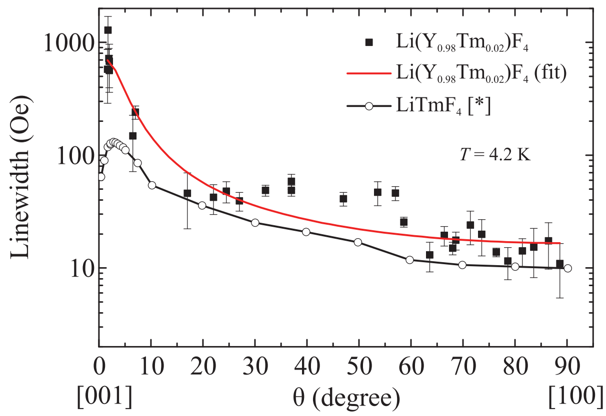

Рис. 5. (Цветной онлайн) Ориентационная зависимость ширины линии ЯМР ядер ^{169}Tm в $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ и $LiTmF_4$ [19]. Красная кривая соответствует аппроксимации для $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$, проведенной по формулам (16)–(17)

монокристалла. В данном случае выражение, определяющее резонансное магнитное поле, представляет собой функционал, поэтому его вариацию можно получить по формулам (16)–(17).

$$H = \frac{\nu}{\gamma_{\text{eff}}},$$

$$\frac{dH}{d\gamma_{\text{eff}}} = -\frac{\nu}{\gamma_{\text{eff}}^2}d\gamma_{\text{eff}} = -\frac{\nu}{\gamma_{\text{eff}}^3}\Big[(\gamma_{\perp}^2 - \gamma_{\parallel}^2)\sin\theta\cos\theta d\theta + \\ + \gamma_{\parallel}\cos^2\theta d\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}\sin^2\theta d\gamma_{\perp}\Big]; \qquad (16)$$

$$\delta H = \frac{\nu}{\gamma_{\text{eff}}^3}\Big[(\gamma_{\perp}^2 - \gamma_{\parallel}^2)^2\sin^2\theta\cos^2\theta\langle\delta\theta^2\rangle + \\ + \gamma_{\parallel}^2\cos^4\theta\langle\delta\gamma_{\parallel}^2\rangle + \gamma_{\perp}^2\sin^4\theta\langle\delta\gamma_{\perp}^2\rangle\Big]^{\frac{1}{2}}. \qquad (17)$$

Аппроксимация экспериментально полученной ориентационной зависимости ширины линии ЯМР ^{169}Tm проведена по формуле (17) и представлена на рис. 5. Важно отметить, что уширение линии ЯМР вблизи ориентации [001] в разбавленном монокристалле на порядок больше, чем в $LiTmF_4$ [19].

Заключение. Исследование ЯМР разбавленных ван-флековских систем представляет из себя фундаментальную задачу вследствие их слабой изученности. На примере монокристалла $LiTmF_4$ в обзоре [1] был подробно объяснен механизм ядерной релаксации в концентрированных ван-флековских парамагнетиках. В данной работе представлены результаты первого исследования сигнала спинового эха ядер ^{169}Tm в монокристалле разбавленного ван-флековского парамагнетика $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$. Измерены ориентационные зависимости скорости продольной и поперечной релаксаций. Обнаружено сильное уширение линии ЯМР ядер ^{169}Tm вблизи $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$, на порядок превышающее значения в концентрированном $LiTmF_4$ [1]. Сильная анизотропия монокристалла ван-флековского парамагнетика $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ отчетливо проявляется в релаксационных характеристиках: скорость поперечной релаксации T_2^{-1} ядер ^{169}Tm при приближении к [001] сокращается в несколько раз; соответствующее время T_2 вблизи кристаллографического направления [100] принимает значения примерно 12–16 мкс, а вблизи направления [001] – 35–40 мкс. Скорость продольной релаксации T_1^{-1} ядер ^{169}Tm при приближении к кристаллографической оси [001] резко увеличивается, и время T_1 достигает значений 1–2 мс вблизи кристаллографической оси [001].

Ключевое влияние на такое поведение спин-решеточной релаксации оказывает зависимость величины расщепления первого возбужденного дублета $\Gamma_{3,4}$ от ориентации приложенного магнитного поля. Это приводит к сильной ориентационной зависимости времени жизни иона в возбужденном состоянии. В приближении диполь-дипольного взаимодействия с учетом экспериментальных данных получена оценка $\tau_c = 1.49 \cdot 10^{-10}$ с при $\theta = 90°$ относительно оси [001], а при $\theta = 3°$, соответствующему расчетному максимуму T_1, $\tau_c = 5.13 \cdot 10^{-10}$ с. Важно отметить, что в рамках того же приближения было получено время корреляции $\tau_c = 1.2 \cdot 10^{-11}$ с вдоль оси [001] при температуре 4.2 К для $LiTmF_4$ [1].

Таким образом, результаты расчетов даже по такой упрощенной модели показывают различие больше, чем на порядок, во временах жизни электронного возбуждения ван-флековских ионов в разбавленных и концентрированных системах монокристаллических ван-флековских парамагнетиков $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ и $LiTmF_4$ соответственно. Этот факт подтверждает идею из обзора [1], что в случае разбавленной системы $Li(Y_{0.98}Tm_{0.02})F_4$ время корреляции есть время продольной релаксации электронных моментов в возбужденном дублетном состоянии в отличие от $LiTmF_4$, где временем корреляции является время поперечной релаксации электронных моментов ^{169}Tm в первом возбужденном состоянии.

К. Р. Сафиуллин работал в Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте физики до ноября 2022 г.

Финансирование работы. Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект # 23-72-10039).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Л. К. Аминов, М. А. Теплов, Успехи физических наук **147**, 49 (1985).
2. J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London (1932), p. 226.
3. V. Zevin and E. Z. Barboy, Physik B – Condensed Matter **39**, 173 (1980).
4. K. Andres and E. Bucher, Phys. Rev. Lett. **21**, 1221 (1968).
5. A. Abragam and B. Bleaney, Proc. R. Soc. London, Ser. A **387**, 221 (1983).
6. R. Yu. Abdulsabirov, I. S. Konov, S. L. Korableva, S. N. Lukin, M. S. Tagirov, and M. A. Teplov, ZhETF **76**, 1023 (1979).
7. A. V. Klochkov, S. P. Kurzin, I. R. Mukhamedshin, D. R. Nabiullin, V. V. Naletov, H. Suzuki, I. Kh. Salikhov, M. S. Tagirov, D. A. Tayurskii, and R. Sh. Zhdanov, Appl. Magn. Reson. **14**, 525 (1998).
8. A. V. Klochkov, V. V. Naletov, I. R. Mukhamedshin, M. S. Tagirov, and D. A. Tayurskii, JETP Lett. **66**, 266 (1997).
9. A. V. Egorov, O. N. Bakharev, A. G. Volodin, S. L. Korableva, M. S. Tagirov, and M. A. Teplov, Sov. Phys. JETP **70**(4), 658 (1990).
10. S. A. Artemov, A. N. Belyaev, O. S. Bushukina, S. A. Khrushchalina, S. V. Kostin, A. A. Lyapin, P. A. Ryabochkina, and A. D. Taratynova, Lasers in Medical Science **35**(4), 867 (2020).
11. V. Hizhnyakov, V. Boltrushko, H. Kaasik, and Y. Orlovskii, Opt. Commun. **485**, 126693 (2021).
12. L. Mollabashi and S. Jalali-Asadabadi, Phys. Rev. B **102**, 045120 (2020) .
13. L. Mollabashi, S. Jalali-Asadabadi, C. Rudowicz, M. Acikgoz, Z. Ghasemi-Dorcheh, R. Ebrahimi-Jaberi, M. Jalali-Asadabadi, S. Rahimi1, and F. Jalali-Asadabadi, Phys. Rev. B **110**, 054440 (2024).
14. G. A. Dolgorukov, V. V. Kuzmin, A. V. Bogaychuk, E. M. Alakshin, K. R. Safiullin, A. V. Klochkov, and M. S. Tagirov, Magn. Reson. Solids **20**, 18206 (2018).
15. Л. К. Аминов, И. Н. Куркин, И. Х. Салихов, С. И. Сахаева, Физика твердого тела **32**(9), 2705 (1990).
16. I. V. Romanova and M. S. Tagirov, Magn. Reson. Solids **21**, 19412 (2019).
17. L. K. Aminov, B. Z.Malkin, and M. A. Teplov, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths **22**(150), 295 (1996).
18. L. K. Aminov, A. A. Kudryashov, M. S. Tagirov, and M. A. Teplov, ZhETF **86**, 1791 (1984).
19. A. V. Egorov, M. V. Eremin, M. S. Tagirov, and M. A. Teplov, Sov. Phys. JETP **50**(6), 1145 (1979).