

548.0:53

МАГНИТНАЯ ЦИРКУЛЯРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В КРИСТАЛЛАХ*Н. В. Старостин, П. П. Феофилов***I. ВВЕДЕНИЕ**

Современная спектроскопия все чаще привлекает для исследования энергетической и кристаллохимической структуры твердого тела методы исследования во внешних полях — электрическом, магнитном — и в условиях направленных деформаций. Среди них особое место занимают методы исследования в магнитном поле. Специфика этих методов состоит в том, что влияние магнитного поля на систему не может быть описано заданием обычного (полярного) вектора напряженности поля, как это имеет место в случае электрического поля. Оно может быть охарактеризовано заданием контура с током, что эквивалентно заданию аксиального вектора. В результате, помимо обычной оптической анизотропии, которая всегда возникает в среде под влиянием внешних полей и деформаций (эффекты двойного преломления), в магнитном поле возникает дополнительная, циркулярная анизотропия, связанная с неэквивалентностью двух направлений вращения в плоскости, перпендикулярной полю.

В анизотропных кристаллах при произвольном направлении волнового вектора магнитное поле влияет на распространение света сравнительно мало, вызывая лишь появление слабой (дополнительной) эллиптичности колебаний. Относительные изменения компонент тензора диэлектрической проницаемости в обычных условиях опыта составляют приблизительно 10^{-4} , и на фоне естественного двойного преломления явления двойного магнитного преломления обычно не наблюдаются.

Исключение в этом отношении представляют направления оптических осей, вдоль которых в отсутствие внешних полей имеет место своеобразное вырождение — двум состояниям поляризации соответствуют здесь одни и те же показатель преломления n и коэффициент поглощения k . В связи с этим особый интерес представляет исследование магнитооптических явлений в оптически изотропных кристаллах кубической системы, где отсутствуют осложнения, связанные с собственной анизотропией и явления могут наблюдаться в чистом виде. Внешнее магнитное поле снимает в этих случаях вырождение двух состояний циркулярной поляризации для каждого направления распространения, и величины n и k становятся различными для право- и левополяризованного света. Это приводит к ряду магнитооптических явлений, тесно связанных между собой и в конечном итоге с основным явлением магнитооптики — расщеплением энергетических состояний, наиболее непосредственно проявляющимся в расщеплении спектральных линий — явлении Зеемана.

Магнитооптические явления наблюдаются, как правило, в двух схемах эксперимента: когда вектор световой волны \mathbf{K} параллелен магнитному полю \mathbf{H} (схема Фарадея) и когда $\mathbf{K} \perp \mathbf{H}$ (схема Фойхта).

В первом случае (продольное наблюдение) могут наблюдаться либо различие в показателях преломления n_+ и n_- двух циркулярно-поляризованных компонент, проявляющееся в повороте плоскости поляризации линейно-поляризованного света, — *магнитооптическое вращение* (МОВ), или *эффект Фарадея*, либо различие в коэффициентах поглощения k_+ и k_- для этих компонент — *магнитный циркулярный дихроизм* (МЦД). Последний может измеряться либо непосредственно (при инверсии циркулярности света или направления магнитного поля), либо по слабой эллиптичности, которую приобретает линейно-поляризованный свет, проходя через среду, помещенную в магнитном поле.

Во втором случае (поперечное наблюдение) может наблюдаться двойное лучепреломление, связанное с различием показателей преломления для света, линейно-поляризованного параллельно (π) и перпендикулярно (σ) магнитному полю **H** (эффект Фойхта и квадратичный по полю эффект Коттона-Мутона).

Явление Зеемана может наблюдаться, как известно, в обеих схемах (продольный и поперечный эффекты).

В последние годы исследование МОВ и МЦД завоевывает все большую популярность как метод изучения структуры твердых тел. Это возрождение интереса к давно известным явлениям связано как с развитием спектроскопии твердого тела, позволяющей сознательно подходить к интерпретации наблюдавших явлений и их закономерностей, так и с совершенствованием техники эксперимента, дающей возможность ставить прецизионные опыты в экстремальных условиях сверхнизких температур и сильных магнитных полей.

В отличие от явления Зеемана, исследование которого требует наличия узких спектральных линий, необходимых для разрешения компонент магнитного расщепления в применяемых полях, МОВ и МЦД могут наблюдаваться в области широких полос поглощения, характерных для многих систем. Изучение МОВ и МЦД в области полос поглощения позволяет получать качественную и количественную информацию как об основном, так и о возбужденных состояниях системы — величинах магнитного расщепления уровней (g -факторы) и симметрии состояний, участвующих в оптических переходах. Кроме того, оно позволяет определять локальную симметрию отдельных поглощающих центров системы и тем самым получать жесткий экспериментальный критерий правильности той или иной модели центра. Наложение магнитного поля снимает все остаточные вырождения энергетических уровней, что придает магнитооптическим исследованиям дополнительную информативность по сравнению с другими методами исследования во внешних полях.

Наибольшие успехи в исследовании и интерпретации МОВ и МЦД достигнуты в последние годы применительно к собственным и активаторным дефектам в кубических ионных кристаллах (центры окраски и активаторные центры) и комплексам переходных металлов.

Цель настоящего обзора — на основе последних достижений дать представление о природе и методах анализа дисперсии МОВ и МЦД и о возможностях, которые открывает исследование этих явлений при изучении структуры кристаллов. В обзоре не будут рассматриваться многочисленные исследования в области магнитооптики полупроводников, дающей богатую информацию о структуре энергетических зон и интенсивно развивающейся в последнее десятилетие. В этой области, где, в отличие от классической магнитооптики, квантуются не локальные уровни отдельных центров, а состояния электронов в зонах, достигнуты значительные успехи, рассмотрение которых выходит за рамки настоящего обзора (см., например, обзор ¹¹⁶).

II. ТЕОРИЯ И АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННЫХ КРИВЫХ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ И МАГНИТНОГО ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОИЗМА

Феноменологическая теория магнитооптических явлений, основанная на представлениях о различии макроскопических характеристик среды для двух различных циркулярно-поляризованных компонент, была развита еще в прошлом веке Риги и Бекерелем¹, которые показали, что объяснение, данное Френелем для естественной оптической активности, применимо и к эффекту Фарадея. Обзор работ по циркулярной анизотропии, выполненных до начала 30-х годов, содержится в обстоятельной статье Шютца². Квантовомеханическая теория МОВ и МЦД была развита в 30-х годах, в частности, Розенфельдом³, Кронигом⁴, Крамерсом⁵ и Сербером⁶. За небольшими исключениями⁷, она удовлетворительно описывала эксперименты в области прозрачности различных сред (вдали от полос поглощения). Дисперсия МОВ в области полос поглощения (явление Макалузо — Корбино) была качественно описана, в частности, Кэрроллом⁸. И лишь сравнительно недавно были предложены теоретические выражения для дисперсии МОВ и МЦД в области полос поглощения. Подробная библиография как теоретических, так и экспериментальных работ, примыкающих к данному кругу вопросов, имеется в обстоятельном обзоре Бэкингема и Стеффенса⁹ и в библиографическом обзоре Палика и Хенвиса¹⁰.

1. Макроскопическое рассмотрение

Рассмотрим плоско-поляризованную электромагнитную волну с угловой частотой ω . Предположим, что волна распространяется в положительном направлении оси z через изотропную среду — например, кубический кристалл с комплексным показателем преломления $n = n - ik$, где n и k — обычные (вещественные) показатель преломления и коэффициент поглощения соответственно. Такая волна может быть представлена в виде суперпозиции двух циркулярно-поляризованных волн одинаковой амплитуды

$$\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_+(\omega) + \mathbf{E}_-(\omega), \quad (1)$$

где в комплексных обозначениях

$$\mathbf{E}_{\pm}(\omega) = (i \pm ij) E_0(\omega) e^{i\omega \left[t - \frac{i_{\pm} z}{c} \right]}, \quad (2)$$

Знаки плюс и минус здесь соответствуют правой и левой круговым поляризациям (рис. 1). В присутствии статического магнитного поля две циркулярные противоположно поляризованные компоненты распространяются с различными скоростями ($n_+ \neq n_-$) и, кроме того, они по-разному поглощаются ($k_+ \neq k_-$). В результате после прохождения через среду вдоль направления магнитного поля падающий линейно-поляризованный свет превращается в эллиптически поляризованный (рис. 1). В поляриметрических экспериментах измеряют либо угол поворота Φ большой оси эллипса относительно плоскости поляризации падающего света

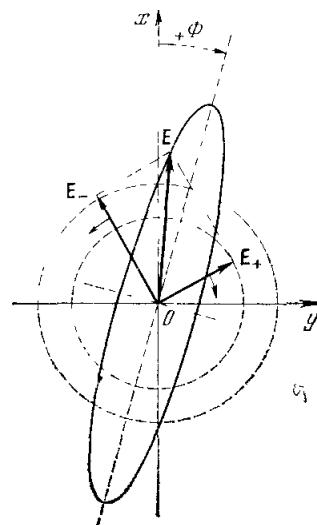


Рис. 1. Прохождение поляризованного света через оптически активную среду. Линейно поляризованный свет превращается в эллиптически поляризованный. Угол поворота большой оси эллипса Φ определяется разностью фаз компонент E_+ и E_- ; эллиптичность Θ — различием в интенсивности этих компонент.

(эффект Фарадея), либо степень эллиптичности Θ — угол, тангенс которого равен отношению малой и большой осей эллипса (магнитный циркулярный дихроизм). В принятых обозначениях угол поворота Φ и эллиптичность Θ , измеренные в радианах на единицу длины, выражаются через разности величин n_{\pm} и k_{\pm} посредством

$$\Phi = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-), \quad (3a)$$

$$\Theta = \frac{\omega}{2c} (k_+ - k_-) = \frac{1}{4} (\alpha_+ - \alpha_-), \quad (3b)$$

где $\alpha = \frac{2\omega}{c} k$.

Оптические постоянные n и k для каждой данной частоты могут принимать любые значения. Если, однако, рассматривать $n(\omega)$ и $k(\omega)$ как функции частоты, то одна из них, например $k(\omega)$ или $\alpha(\omega)$, будучи известной в интервале частот от 0 до ∞ , полностью определяет другую, $n(\omega)$. Впервые характер этой весьма общей зависимости установили Крониг ¹¹ и Крамерс ¹²:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega' k(\omega') [\omega^2 - \omega'^2]^{-1} d\omega', \quad (4)$$

где интеграл следует понимать в смысле главного значения ¹³. Следует ожидать, что аналогичные соотношения связывают частотные зависимости Φ и Θ , так как они являются по существу количественной мерой эффектов, связанных с воздействием кристалла на две циркулярно-поляризованные компоненты, для каждой из которых имеют место дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига типа (4).

Для получения дисперсионных соотношений, связывающих Φ и Θ , запишем уравнения Максвелла для немагнитной среды:

$$[\nabla E] = -\frac{1}{c} \dot{H}', \quad (5)$$

$$[\nabla H'] = \frac{1}{c} \dot{D}. \quad (6)$$

Исключая отсюда H' , получим одно уравнение, связывающее векторы напряженности электрического поля E и электромагнитной индукции D :

$$\nabla (\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) ищется в виде плоской монохроматической волны (1) и (2). Реакция системы на воздействие электрического поля световой волны E характеризуется вектором электромагнитной индукции $D = E + 4\pi P$ (P — вектор поляризации среды), который связан с E посредством комплексного тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega)$:

$$D_i(\omega) = \sum_j \epsilon_{ij}(\omega) E_j(\omega). \quad (8)$$

В случае изотропных сред тензор $\epsilon_{ij}(\omega)$ сводится к одной постоянной $\epsilon(\omega)$. Внешнее статическое магнитное поле понижает симметрию системы, и мы возвращаемся к необходимости характеризовать реакцию среды посредством тензора $\epsilon(\omega)$. Из соображений симметрии можно показать, что в кубических кристаллах, независимо от ориентации внешнего статического магнитного поля (если ограничиваться эффектами первого

порядка по полю), тензор $\bar{\epsilon}(\omega)$ имеет вид^{14, 15}

$$\bar{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Уравнения (7) и (8) должны быть решены совместно с учетом (1), (2) и (9). При рассмотрении немагнитных сред, допускающих исследования на пропускание, целесообразно упростить задачу, заметив¹⁵, что в этом случае показатели преломления для двух циркулярно-поляризованных компонент n_{\pm} близки друг к другу: $n_+ \approx n_- \approx n_0$, где n_0 — показатель преломления среды в отсутствие магнитного поля и, кроме того, $n_+^2 - n_-^2 \gg k_+^2 - k_-^2$; тогда

$$n_+^2 - n_-^2 = 2\epsilon_{xy}^{(2)}, \quad (10)$$

$$n_0(k_+ - k_-) = -\epsilon_{xy}^{(1)}, \quad (11)$$

где $\epsilon_{xy}^{(1)}$ и $\epsilon_{xy}^{(2)}$ — вещественная и мнимая части компоненты тензора ϵ_{xy} ($\epsilon_{xy} = \epsilon_{xy}^{(1)} + i\epsilon_{xy}^{(2)}$). В этом приближении фарадеевский угол поворота Φ и эллиптичность Θ записутся в виде

$$\Phi = \frac{\omega}{2cn_0} \epsilon_{xy}^{(2)}, \quad \Theta = -\frac{\omega}{2cn_0} \epsilon_{xy}^{(1)}. \quad (12)$$

Для установления дисперсионных соотношений, связывающих Φ и Θ , можно воспользоваться теперь хорошо известными соотношениями между вещественной и мнимой частями тензора диэлектрической проницаемости¹⁶. В результате получится

$$\Phi(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega^2 \Theta(\omega') [(\omega^2 - \omega'^2) \omega']^{-1} d\omega', \quad (13)$$

$$\Theta(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega \Phi(\omega') [\omega^2 - \omega'^2]^{-1} d\omega'. \quad (14)$$

Соотношение типа (14) было использовано для нахождения характера дисперсии магнитного циркулярного дихроизма по измеренной дисперсии фарадеевского вращения¹⁵.

Удовлетворительное соответствие результатов расчета и прямых измерений МЦД свидетельствует о целесообразности использования дисперсионных соотношений (13) и (14) для анализа дисперсии МОВ и МЦД в немагнитных средах, допускающих исследования на пропускание.

2. Полуколичественное рассмотрение

Проведенное в п. 1 макроскопическое рассмотрение, пригодное для областей, далеких от полос поглощения ($n^2 \gg k^2$), основывалось на предположении о различии n и k для двух циркулярно-поляризованных компонент. Причины этого различия, однако, не рассматривались. Дальнейшее развитие теории, в частности, ее распространение на область полос поглощения, должно опираться на первичное явление — расщепление уровней энергии в магнитном поле (эффект Зеемана). Нетрудно убедиться, что характер кривых дисперсии МОВ и МЦД в области полос поглощения может быть установлен, если известен характер этого расщепления и относительные интенсивности оптических переходов в левой (σ_-) и правой (σ_+) циркулярных поляризациях. Чтобы провести до конца формальный анализ, рассмотрим наиболее простой случай — систему

с нечетным числом электронов, у которой основное и ближайшее возбужденное состояния — крамерсовы дублеты, между которыми разрешен электрический дипольный переход (рис. 2, I). В данном разделе при анализе дисперсии МОВ и МЦД мы предположим, что контур соответствующей полосы поглощения близок по форме к гауссовой кривой

$$\alpha(E) = \alpha^{(0)} e^{-(E-W)^2/\delta^2}, \quad (15)$$

где E — энергия, $\alpha^{(0)}$ — максимальное значение коэффициента поглощения ($\alpha^{(0)} = \frac{2W}{c\hbar} k^{(0)}$) при $E = W$, δ — ширина контура. При наложении внешнего статического магнитного поля крамерсовы дублеты расщепляются. При этом в соответствии с правилами отбора в системе

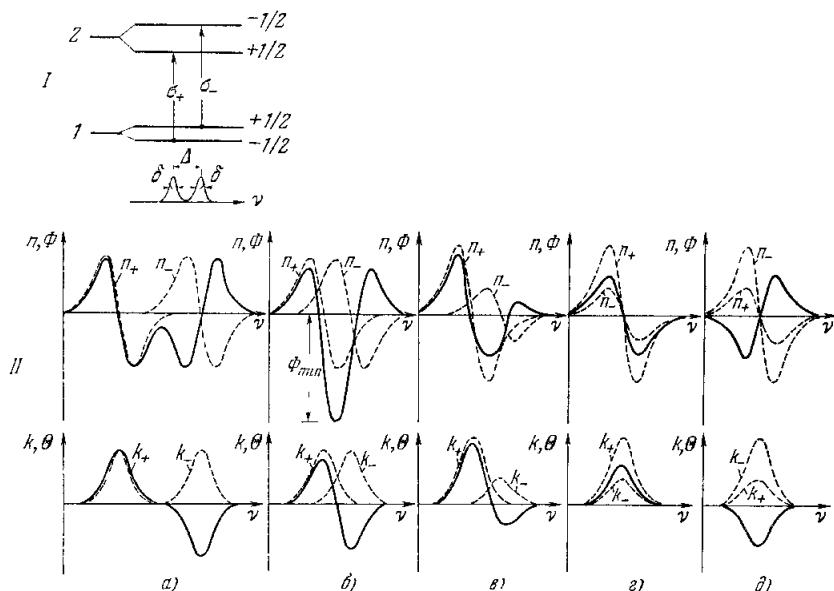


Рис. 2. Дисперсия МОВ и МЦД в системах, описываемых схемой уровней I.

На рисунках II пунктирные кривые — дисперсия n и k для отдельных компонент, сплошные кривые — суммарная дисперсия Φ и Θ . а) $\Delta > \delta$, $n_+ = n_-$, $k_+ = k_-$; б) $\Delta \approx \delta$, $n_+ = n_-$, $k_+ = k_-$; в) $\Delta \approx \delta$, $n_+ \neq n_-$, $k_+ \neq k_-$; г) $\Delta < \delta$, $n_+ > n_-$, $k_+ > k_-$; д) $\Delta < \delta$, $n_+ < n_-$, $k_+ < k_-$.

реализуются два оптических перехода: один в поляризации σ_+ , другой в поляризации σ_- (π -переходы в схеме $K \parallel H$ можно не рассматривать). Таким образом, контур полосы поглощения в магнитном поле в общем случае может быть представлен в виде суммы двух контуров типа (15), вообще говоря, сдвинутых по частоте ($W_+ \neq W_-$) и отличающихся по интенсивности ($\alpha_+^{(0)} \neq \alpha_-^{(0)}$).*

Последнее обстоятельство может быть обусловлено как перераспределением заселенностей магнитных подуровней основного уровня в условиях теплового равновесия, так и различием амплитуд оптических σ_+ - и σ_- -переходов в магнитном поле. В реальных системах эти факторы действуют, вообще говоря, одновременно, и основная задача при интерпретации МОВ и МЦД — выделение из суммарных дисперсионных кривых отдельных вкладов, обусловленных различными факторами. Рас-

*) Изменения формы контуров при наложении магнитного поля здесь не рассматриваются (см. ниже).

смотрим характер дисперсии разностных эффектов (3а) и (3б) в различных частных случаях. Если величина частотного сдвига σ_+ - и σ_- -компонент $\Delta = W_+ - W_-$ значительно превосходит ширину δ полосы поглощения $\Delta \gg \delta$, то кривые дисперсии МОВ и МЦД состоят по существу из двух отдельных кривых $\Phi_+(E)$, $\Phi_-(E)$ и $\alpha_+(E)$, $\alpha_-(E)$, слабо перекрывающихся друг с другом (рис. 2, II, а), где для простоты принят $\alpha_+^{(0)} = \alpha_-^{(0)}$. Чтобы преобразовать контур МЦД в контур МОВ, можно воспользоваться дисперсионным соотношением (13) в виде

$$\Phi(E) = \frac{E^2}{2\pi} \int_0^\infty \alpha(E') [E'(E^2 - E'^2)]^{-1} dE'. \quad (16)$$

Для контуров типа (15) несобственный интеграл (16) может быть вычислен при условии $\delta \ll W$ ^{17, 18}, что имеет место для всех интересующих нас оптических явлений, и в результате

$$\Phi(E) = -\frac{\alpha^{(0)}}{2\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\delta}{W} + F\left(\frac{E-W}{\delta}\right) - \frac{\delta}{2(E+W)} \right\}, \quad (17)$$

где

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{y^2} dy, \quad x = \frac{E-W}{\delta}. \quad (18)$$

График функции $F(x)$ представлен на рис. 3^{19, 20}. В областях, где $F(x)$ достигает максимума, членами порядка δ/W можно пренебречь; при этом

$$\Phi(E) = -\frac{\alpha^{(0)}}{2\sqrt{\pi}} F\left(\frac{E-W}{\delta}\right). \quad (19)$$

В областях, далеких от центра полосы, $E-W \gg \delta$, асимптотически имеем

$$\Phi(E) = \frac{2\alpha^{(0)}}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta}{W} \frac{E^2}{E^2 - W^2}. \quad (20)$$

Рассмотренный случай встречается в кристаллах сравнительно редко, главным образом для переходов внутри экранированных оболочек редкоземельных ионов и ионов переходных металлов группы железа. При этом соответствующая информация может быть получена и без привлечения МОВ и МЦД, например с помощью метода зеемановской спектроскопии. В связи с этим наиболее интересен случай широких полос поглощения, когда частотный сдвиг компонент σ_+ и σ_- $\Delta \ll \delta$. В этом случае исследование МОВ и МЦД — по существу единственный источник информации о структуре энергетических состояний и их расщеплений в магнитном поле. Характерные дисперсионные кривые МОВ и МЦД, которые могут при этом наблюдаться, показаны на рис. 2, II, б — д. На рис. 2, II, б изображен случай, когда $\Delta \approx \delta$, а интенсивности компонент k_+ и k_- одинаковы. В этом случае кривая дисперсии МОВ имеет характерную U-образную форму, кривая МЦД — характерную S-образную форму. На рис. 2, II, в показана форма кривых дисперсии МОВ и МЦД в случае, когда $\Delta \approx \delta$, но

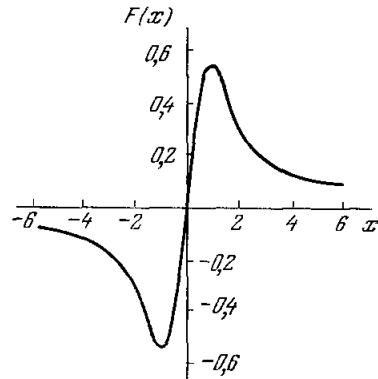


Рис. 3. График функции

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{y^2} dy.$$

интенсивности компонент различны, и, наконец, на рис. 2, II, $\varepsilon - \delta$ приведены кривые дисперсии МОВ и МЦД для предельного случая, когда смещение полос мало ($\Delta \ll \delta$), но $k_+ > k_-$ или $k_- > k_+$. По значениям экстремальных точек этих кривых можно оценивать параметры квантовомеханической системы.

Опираясь на выражение (19), можно найти соотношение, связывающее максимальное (отрицательное) значение угла поворота плоскости поляризации (Φ_{\min}) для дисперсионных кривых МОВ типа изображенной на рис. 2, II, б с величиной частотного сдвига σ_+ - и σ_- -компонент¹⁸

$$\Phi_{\min} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\alpha_+^{(0)}}{\delta_{1/2}} \Delta. \quad (21)$$

Это можно сделать также, увязав величину Δ с экстремальными точками кривой дисперсии МЦД.

Для дисперсионных кривых типа 2, II, $\varepsilon - \delta$ непосредственно из формулы (3б) имеем

$$\Theta_{\text{экстр}} = \frac{1}{4} |\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)}|. \quad (22)$$

Исходя из соотношения (19), находим также²¹

$$\Phi_{\text{экстр}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} F_{\text{экстр}} |\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)}|. \quad (23)$$

В соответствии с вышесказанным разность $\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)}$ может быть обусловлена различием амплитуд оптических σ_+ - и σ_- -переходов. Тогда $\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)} \sim \sim |\langle \dots | \hat{P}_+ | \dots \rangle|^2 - |\langle \dots | \hat{P}_- | \dots \rangle|^2$, где $\hat{P}_{\pm} = \hat{P}_x \pm i\hat{P}_y$, и соотношения (22) и (23) позволяют оценивать параметры взаимного влияния состояний в магнитном поле («смешивание» состояний), которые приводят к различию амплитуд оптических σ_+ - и σ_- -переходов. С другой стороны, если g -фактор основного состояния не мал, то разность $\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)}$ будет определяться в основном разностью заселенностей магнитных подуровней этого состояния. Тогда $\alpha_+^{(0)} - \alpha_-^{(0)} \sim \alpha^{(0)} \text{th}(g_1 \beta H / 2kT)$. Фарадеевское вращение имеет при этом температурную зависимость, характерную для парамагнитной восприимчивости веществ. Имея в виду подчеркнуть этот факт, рассматриваемый случай фарадеевского вращения называют иногда «парамагнитным». Оно существенно главным образом при низких температурах. Отметим, что по температурной зависимости МОВ или МЦД в данном случае можно определить g -фактор основного состояния. Не зависящее от температуры фарадеевское вращение, обусловленное самим фактом расцепления состояний в магнитном поле (рис. 2, II, б), называют иногда «диамагнитным»⁹. В дальнейшем термины «диамагнитное» и «парамагнитное» вращение используются лишь как удобные сокращения.

Проведенный выше анализ дисперсии МОВ и МЦД существенным образом опирался на определенную форму полосы поглощения (в данном разделе была рассмотрена изолированная полоса гауссовой формы) и был проведен в приближении так называемого «жесткого сдвига» — все изменения формы полосы в присутствии внешнего магнитного поля ограничивались сдвигом полосы как целого (без изменения ее формы), что справедливо лишь для электронно-колебательных полос, обусловленных взаимодействием электронного перехода с полносимметричными колебаниями (в отсутствие эффекта Яна — Теллера и т. п.). В работах^{22–24} был развит метод анализа магнитооптических экспериментов применительно к F -центрам в щелочно-галоидных кристаллах, позволяющий снять эти

ограничения и учесть изменения в контурах полос поглощения, возникающие при наложении внешнего магнитного поля. Он основан на использовании метода моментов, развитого Лэксом²⁵ применительно к оптическому поглощению кристаллов. В п. 2 гл. III этот метод будет рассмотрен более детально на конкретных примерах центров окраски и примесных центров в кристаллах.

3. Микроскопическое рассмотрение

Наиболее последовательное рассмотрение дисперсии МОВ и МЦД в области полос поглощения может быть сделано в рамках микроскопического подхода путем вычисления Φ и Θ «из первых принципов», что сводится к квантовомеханическим вычислениям поляризумостей (вспримчивостей) отдельных оптических активных центров в присутствии внешнего статического магнитного поля. Такая программа отчасти была реализована в работах^{9, 26}, где были предложены теоретические выражения для дисперсии МОВ и МЦД в области полос поглощения, позволяющие охватить широкий круг магнитооптических экспериментов в конфигурации $K \parallel H$. Следуя Бэкингему и Стеффенсу, в дополнение к системе уравнений Максвелла (5) запишем материальное уравнение, связывающее векторы E и D , в виде

$$D = E + 4\pi \sum_a N_a m^a, \quad (24)$$

где m — электрический момент, индуцированный электромагнитным полем, N_a — число оптически активных центров в состоянии a . Для сред, не обладающих естественной оптической активностью,

$$m_v = \sum_{\mu} \alpha_{v\mu} E_{\mu}, \quad v, \mu = x, y, z, \quad (25)$$

где $\alpha_{v\mu}$ — тензор электрической поляризуемости, являющийся функцией статического магнитного поля H . Уравнения (6), (24) и (25) должны быть решены совместно с учетом (1) и (2), и в результате

$$\varphi = -\frac{i\omega(n^2+2)^2}{9nc} \sum_a N_a (\alpha_{xy}^a - \alpha_{yx}^a), \quad (26)$$

где φ — комплексный угол поворота:

$$\varphi = \Phi - i\Theta. \quad (27)$$

Здесь учтено различие между внешним электрическим полем и полем, действующим на отдельный центр в конденсированной среде. В предположении лоренцева эффективного поля это приводит к появлению множителя $(n^2+2)^2/9n$, где n — среднее значение показателя преломления. Тензор электрической поляризуемости $\alpha_{v\mu}$ может быть вычислен квантовомеханически^{26, 27}, и в результате для комплексного угла поворота в области группы переходов $a \rightarrow b$ в рассматриваемом приближении получим

$$\varphi = -\frac{4\pi(n^2+2)^2}{9\hbar nc} \sum_a N_a \hat{X}(\omega, \omega_{ba}) \omega^2 Q_{\alpha}(a \rightarrow b), \quad (28)$$

где $\hat{X}(\omega, \omega_{ba})$ — комплексная функция, описывающая форму дисперсии и поглощения в окрестности отдельного резонанса ω_{ba} ,

$$\hat{X}(\omega, \omega_{ba}) = g(\omega, \omega_{ba}) - if(\omega, \omega_{ba}), \quad (29)$$

а $Q_\alpha(a \rightarrow b)$ — мнимая часть произведения матричных элементов дипольного момента $\mathbf{m} = \sum_i e \mathbf{r}_i$ подсистемы (отдельного оптически активного центра) по состояниям a и b :

$$Q_\alpha(a \rightarrow b) = \text{Im} \{ \langle a | \hat{m}_x | b \rangle \langle b | \hat{m}_y | a \rangle \}. \quad (30)$$

Вводя силы осцилляторов для двух циркулярно-поляризованных компонент, пропорциональные относительным заселеностям состояний a ,

$$f_{ba}^\pm = \frac{2m\omega_{ba}}{\hbar e^2} |\langle a | \hat{m}_\pm | b \rangle|^2 N_a, \quad (31)$$

где $\hat{m}_\pm = \hat{m}_x \pm i \hat{m}_y$, выражение для комплексного угла поворота можно представить в виде

$$\varphi = -\frac{\pi e^2 (n^2 + 2)^2}{2mc \cdot 9n} \sum_{b, a} \hat{X}(\omega, \omega_{ba}) \frac{\omega^2}{\omega_{ba}^2} (f_{ba}^+ - f_{ba}^-). \quad (32)$$

Отсюда видно, что фарадеевское вращение (вещественная часть φ) пропорционально суммарному циркулярному дихроизму для всех переходов с учетом соответствующих дисперсионных факторов²⁶. Входящие в выражение (28) множители N_a , \hat{X} и Q_α являются функциями статического магнитного поля H : N_a — через Больцмановский фактор, определяющий относительные заселенности состояний a ; \hat{X} — посредством ω_{ba} , а Q_α — через волновые функции состояний a и b , возмущенные полем H . Соответствующие величины разлагаются в ряд по степеням H и ограничиваются, как правило, лишь величинами первого порядка. Конкретный вид выражений зависит от вида функции \hat{X} и соотношения величин ω , ω_{ba} , Γ_{ba} , kT и зеемановских расщеплений $\omega_{ba}^{(1)} H$ ($\omega_{ba} = \omega_{ba}^{(0)} + \omega_{ba}^{(1)} H$). Для случая изолированной широкой полосы поглощения, описываемой функцией $\hat{X}(\omega, \omega_{ba})$, и при не слишком низких температурах ($\hbar\omega_{ba}^{(1)} H \ll kT$) получаются выражения типа

$$\Phi(a \rightarrow b) = -\frac{4\pi (n^2 + 2)^2}{9\hbar nc} N_a^{(0)} \left[\omega^2 g'(\omega, \omega_{ba}) A + \omega^2 f(\omega, \omega_{ba}) \left(B + \frac{C}{kT} \right) \right] H,$$

$$\Theta(a \rightarrow b) = -\frac{4\pi (n^2 + 2)^2}{9\hbar nc} N_a^{(0)} \left[\omega^2 f'(\omega, \omega_{ba}) A + \omega^2 g(\omega, \omega_{ba}) \left(B + \frac{C}{kT} \right) \right] H, \quad (33)$$

где $g'(\omega, \omega_{ba})$ и $f'(\omega, \omega_{ba})$ — некоторые функции частоты, зависящие от формы функций g и f соответственно, A , B , C — постоянные, не зависящие от ω , но зависящие от параметров квантовомеханической системы.

На основании сказанного в п. 2, от температуры не зависящий A -член, обусловленный самим фактом зеемановского расщепления уровней энергии a и b в магнитном поле, можно классифицировать как диамагнитный; температурно зависящий C -член, обусловленный разностью заселеностей магнитных подуровней основного состояния a , — как парамагнитный; B -член обусловлен возмущениями волновых функций состояний a и b в магнитном поле посредством «примешивания» к ним волновых функций близких уровней. Максимальные значения вкладов A -, B - и C -членов в магнито-оптическое вращение и циркулярный дихроизм для полос формы $\hat{X} = (\omega_{ab}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{ba})^{-1}$, отвечающей затухающему осциллятору, приведены в табл. I. Выражения, подобные (33), впервые были установлены Сербером⁶ для случая $\omega_{ba} = \omega \gg \Gamma_{ba}$ (вдали от полос поглощения)

как обобщение исходной формулы Крамерса⁵. Они справедливы лишь для полос, обусловленных электродипольными переходами. Обобщение исходной формулы Крамерса с учетом переходов другого типа — электроквадрупольных и магнитодипольных, было дано Шеном²⁶ для полос торенцевой формы. При этом в выражении для сил осцилляторов (31), помимо электродипольного, присутствуют также электроквадрупольный и магнитодипольный члены.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ СИСТЕМ

Как уже отмечалось, очевидной областью использования методов МОВ и МЦД при изучении кристаллов следует считать исследование изотропных систем, обладающих широкими полосами поглощения и, следовательно, недоступных методу явления Зеемана. Действительно, большая часть исследований была проведена с подобными системами, в частности, с кубическими кристаллами щелочно-галоидных и щелочно-земельно-галоидных солей, содержащими центры окраски и активаторные центры, среди которых особое место занимают центры, создаваемые редкоземельными активаторами. Ряд работ был проведен с комплексами переходных металлов, обладающими недостроенными d -оболочками. Ниже мы приводим основные результаты этих работ, предваряя их кратким описанием применявшихся экспериментальных методик.

1. Экспериментальные методы исследования МОВ и МЦД в кристаллах

Измерение МОВ и МЦД сводится к определению угла поворота плоскости поляризации плоско-поляризованного света при прохождении через образец, помещенный в продольное магнитное поле (МОВ), и различия в коэффициентах поглощения образца для двух противоположных направлений циркулярной поляризации проходящего света (МЦД). Схемы, используемые для наблюдения МОВ и МЦД, в принципе не отличаются от применяемых при изучении естественной оптической активности и естественного кругового дихроизма^{17, 18}. Основное отличие состоит в присутствии магнитного поля, созданного в большинстве современных установок сверхпроводящими соленоидами. Обычно используются поля 5—50 кэ. Поскольку основная информация извлекается из кривых дисперсии, непременным элементом устройств служит монохроматор, сканирующий длины волн проходящего света. Для исследования парамагнитных эффектов используется глубокое охлаждение образцов, зачастую до субгелиевых температур.

При измерении МОВ обычно используются фазовые методы, при которых образец помещается между неподвижным и вращающимся поляризаторами и определяется изменение разности фаз модуляции измеряющего и референтного пучков света при включении магнитного поля (рис. 4, а).

Таблица I
Максимальные значения
вкладов членов A , B и C в МОВ
и МЦД

	$\Phi(a \rightarrow b) \frac{\hbar c}{4\pi Na^{(0)}}$	$\Theta(a \rightarrow b) \frac{\hbar c}{4\pi Na^{(0)}}$
A	$\frac{9\omega_{ba}^{(0)}}{4\Gamma_{ba}^2} A$	$\frac{3\sqrt{3}\omega_{ba}^{(0)}}{2\Gamma_{ba}^2} A$
B	$\frac{\omega_{ba}^{(0)}}{\Gamma_{ba}} B$	$\frac{\omega_{ba}^{(0)}}{\Gamma_{ba}} B$
C	$\frac{\omega_{ba}^{(0)}}{\Gamma_{ba}} \frac{C}{kT}$	$\frac{\omega_{ba}^{(0)}}{\Gamma_{ba}} \frac{C}{kT}$

Возможны также схемы, основанные на сравнении интенсивностей световых пучков, проходящих через образец, помещенный между поляриза-

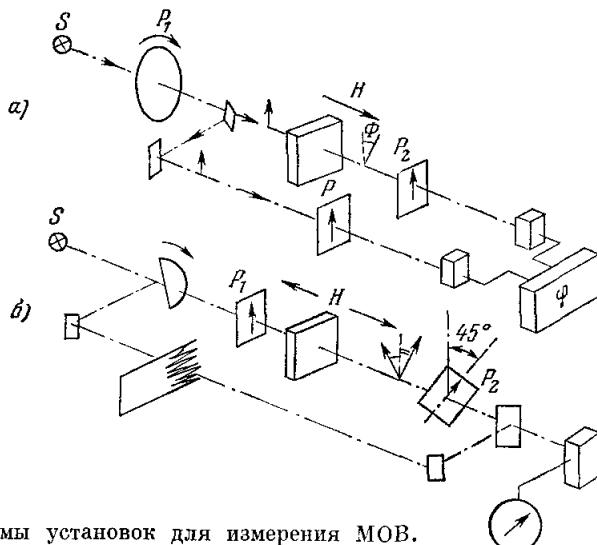


Рис. 4. Схемы установок для измерения МОВ.
а) Фазометрическая схема; б) схема с инверсией магнитного поля.

торами; при двух направлениях магнитного поля (рис. 4, б). Для достижения максимальной чувствительности в этом случае целесообразно

ориентировать поляризаторы таким образом, чтобы их оси составляли угол 45° ²⁹.

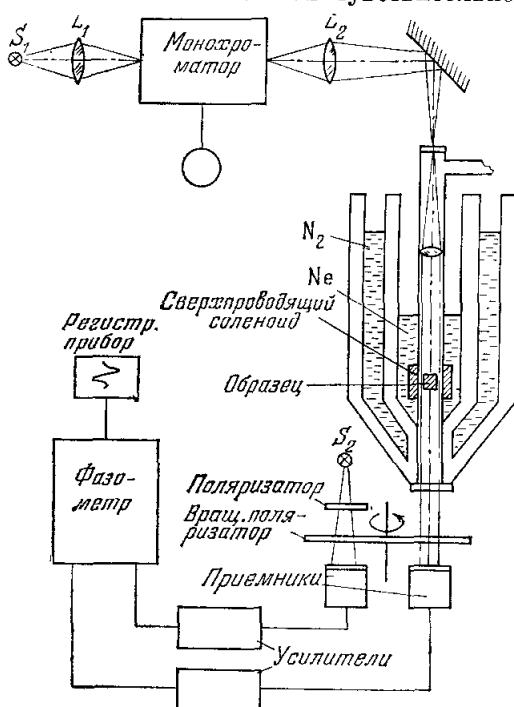


Рис. 5. Схема фазометрической установки для измерения МОВ (по¹⁸).

нитного поля (рис. 6, а)³⁰. Удобнее, цом и поляризатором вращающуюся

Типичная схема установки, построенной на фазометрическом принципе, приведена на рис. 5¹⁸. Точность определения угла поворота плоскости поляризации в хороших современных спектрополяриметрических установках достигает $0,001^\circ$. Для исключения вращения, обусловленного основным материалом изучаемой системы (кристаллом-матрицей) в ряде установок используются схемы, применяющиеся во многих работах с растворами, когда это вращение компенсируется путем пропускания света дополнитель но через аналогичный кристалл, не содержащий изучаемых центров и помещенный в магнитное поле противоположного направления.

Измерение МЦД может осуществляться, например, по простейшей схеме с инверсией магнитного поля (рис. 6, а)³⁰. Удобнее, поместить между образцом и поляризатором вращающуюся

(рис. 6, б). При этом состояние поляризации света, падающего на образец, периодически меняется, переходя от одного направления циркулярной поляризации к другому через состояние линейной поляризации. При наличии МЦД приемник регистрирует сигнал, модулированный с удвоенной частотой вращения пластинки $\lambda/4$. Вращающаяся пластинка $\lambda/4$ может быть заменена управляемой ячейкой Поккельса (см. ³¹).

Достаточно подробное описание установок для измерения МОВ и МЦД имеется во многих оригинальных работах ^{15, 18, 23, 24, 31-33}. Ряд работ посвящен специально описанию спектрополяриметров ³⁶.

2. Центры окраски и примесные центры в кристаллах

На целесообразность использования магнитооптического вращения при изучении центров окраски и примесных центров в кристаллах указывал еще в 1958 г. Декстер ³⁷. Экспериментальные исследования начались пятью годами позже и к настоящему времени приобрели значительный размах. Основные цели, которые преследовали магнитооптические исследования в этих работах, связаны с: 1) исследованием тонкой структуры электронных уровней, определяющих широкие полосы поглощения собственных и примесных дефектов; 2) исследованием электронно-колебательных взаимодействий в кристаллах; 3) получением критериев для проверки адекватности моделей, предлагаемых для центров, и 4) идентификацией полос поглощения центров окраски и примесных центров в менее изученных материалах (щелочноземельные фториды, окислы и др.).

Полосы поглощения, обусловленные элементарными собственными дефектами кристаллической решетки — F-центрами, имеют в щелочно-галоидных кристаллах значительную ширину ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$) и определяются оптическими переходами между электронными состояниями типа 2S и 2P , сильно взаимодействующими с колебаниями решетки.

Впервые наличие тонкой структуры возбужденного состояния F-центра (спин-орбитальное расщепление терма 2P) было установлено посредством исследования МЦД в окрашенных кристаллах KBr ³⁰. Спектральный ход разности коэффициентов поглощения $k_{1/2}^{\sigma+, v} - k_{-1/2}^{\sigma+, v}$ для переходов с двух магнитных подуровней основного состояния $^2S(|+\frac{1}{2}\rangle$ и $|-\frac{1}{2}\rangle)$ был измерен при температуре $1,85^\circ \text{ К}$ в циркулярно-поляризованном свете при двух взаимно противоположных направлениях магнитного поля (рис. 7). Зная спектральную зависимость $k^v = \frac{1}{2}(k_{1/2}^{\sigma+, v} + k_{-1/2}^{\sigma+, v})$ в отсутствие поля можно найти раздельные коэффициенты поглощения $k_{1/2}^{\sigma+, v}$ и $k_{-1/2}^{\sigma+, v}$. Они представляют собой две подобные кривые, сдвинутые друг относительно друга на 130 см^{-1} (рис. 7).

Эти результаты могут быть интерпретированы с помощью системы энергетических уровней F-центра в «модели щелочного атома» (рис. 8).

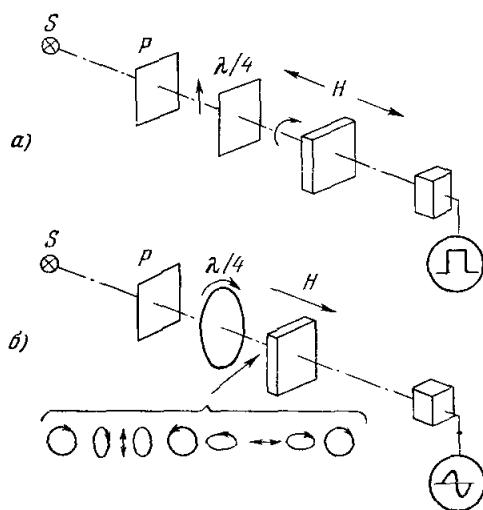


Рис. 6. Схемы установок для измерения МЦД.
а) Схема с инверсией магнитного поля; б) схема с модуляцией эллиптичности.

Параметр тонкой структуры Δ — величина спин-орбитального расщепления состояния 2P — имеет отрицательное значение, т. е. уровень $^2P_{1/2}$ расположен выше уровня $^2P_{3/2}$. Если принять во внимание относительные интенсивности переходов в поляризации σ_+ , то можно найти, что $^{2/3}\Delta = 130 \text{ см}^{-1}$, т. е. что $\Delta \approx 200 \text{ см}^{-1}$. Используя интенсивный

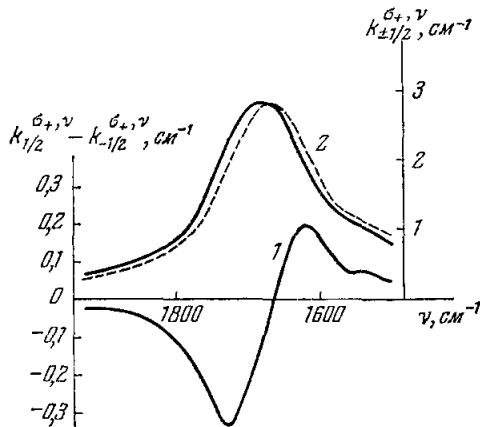


Рис. 7. 1 — дисперсия МЦД для F -центров в кристаллах KBr , $T=1,85^\circ\text{K}$; 2 — раздельные частотные зависимости коэффициентов поглощения $k_{\pm 1/2}^{\sigma+, \nu}$, сдвинутые друг относительно друга как целое на 130 см^{-1} (по ³⁰).

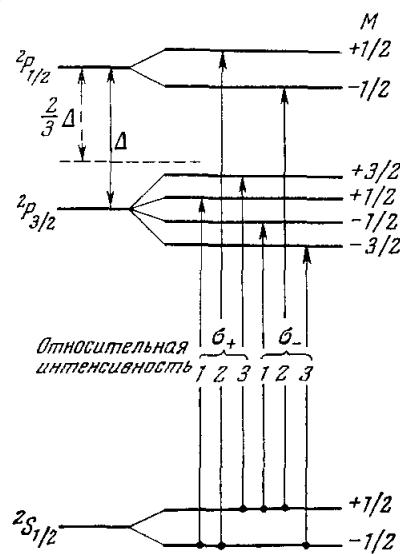


Рис. 8. Схема энергетических состояний F -центра («модель щелочного атома»).

источник возбуждения циркулярно-поляризованным светом, смогли осуществить заметную инверсию заселенности состояний $|+\frac{1}{2}\rangle$ и $|-\frac{1}{2}\rangle$.

Исследование тонкой структуры путем измерения дисперсии МОВ впервые было выполнено для F -полосы поглощения в KCl ³⁸. На рис. 9 в качестве характерного примера изображена (по данным работы ¹⁸) спектральная зависимость МОВ аддитивно окрашенных кристаллов KCl при температурах $4,2$ и 65°K . По своему характеру дисперсионная кривая МОВ совпадает с изображенной на рис. 2, II, б. Если предположить, что форма F -полосы близка к гауссовой¹⁵, то для максимального (отрицательного) угла поворота плоскости поляризации Φ_{\min} можно воспользоваться формулой (21). Эффективный энергетический сдвиг ΔE можно

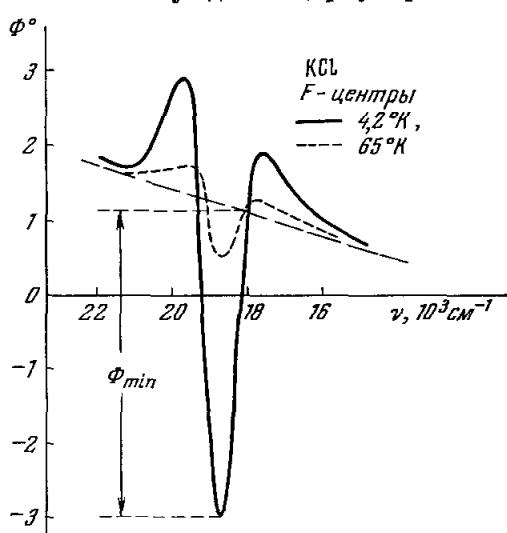


Рис. 9. Дисперсия МОВ в области F -полосы поглощения аддитивно окрашенных кристаллов KCl при $4,2$ и 65°K (по ¹⁸).

оценить с помощью схемы уровней (рис. 8), и в результате¹⁸

$$\Delta E = \frac{(g_3 + 5g_2\nu)\beta H}{3} - \frac{2}{3} \operatorname{th}\left(\frac{g_1\beta H}{2kT}\right) \Delta_s \quad (34)$$

где g_2 и g_3 — факторы спектроскопического расщепления состояний $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ соответственно. Комбинируя выражения (21) и (34), можно получить формулу для Φ_{\min} при не слишком низких температурах:

$$\Phi_{\min} = - \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\alpha^{(0)} \beta H}{\delta_{1/2}} \left(\frac{g_3 + 5g_2}{3} - \frac{g_1 \Delta}{3kT} \right), \quad (35)$$

где $\delta_{1/2}$ — полуширина полосы поглощения. Первый член в (35) описывает диамагнитное фарадеевское вращение $\Phi_{\text{диа}}$, а второй — парамагнитное $\Phi_{\text{пара}}$, зависящее от величины спин-орбитального расщепления состояния 2P . Таким образом, параметр Δ может быть определен по температурной зависимости отношения $\frac{\Phi_{\text{пара}}}{\Phi_{\text{диа}}} = - \frac{9}{11} \frac{\Delta}{3kT}$.

В модели «щелочного атома» совершенно не учитывается влияние колебаний решетки на вырожденное возбужденное состояние F -центра. Так как ширина полосы на порядок превосходит измеряемое значение спин-орбитального расщепления Δ , то можно ожидать, что взаимодействие F -центра с некубическими колебаниями решетки снимает вырождение орбитального P -состояния и делает невозможным описание его в терминах орбитального углового момента (эффект Яна — Теллера). В «модели щелочного атома», кроме того, невозможно предсказать изменения формы F -полосы при наложении магнитного поля, так как последняя определяется влиянием колебаний решетки (для интерпретации экспериментальных данных при этом приходится использовать приближение «жесткого сдвига» (гл. III, п. 2). Гораздо более строгий анализ магнитооптических экспериментов на F -центратах был проведен в работе Генри и др.²², где не использовалась весьма приближенная система энергетических уровней F -центра в «модели щелочного атома», а предполагалось: 1) что F -центр имеет кубическую симметрию и 2) что F -полоса обусловлена переходом из состояния симметрии Γ_1 — орбитальный синглет — в состояние симметрии Γ_4 — орбитальный триплет.

Рассмотрение проводилось в рамках метода моментов. Изменения в полосах оптического поглощения описывались в терминах изменений функции формы полосы поглощения $f(E)$, которая связана с коэффициентом поглощения $\alpha(E)$ посредством

$$f(E) = \frac{C \alpha(E)}{E}, \quad (36)$$

где C — постоянная, характерная для рассматриваемой системы. Моменты функции $f(E)$ определялись следующим образом. Площадь или нулевой момент

$$A = \int f(E) dE. \quad (37)$$

Первый момент, или центр тяжести полосы,

$$\bar{E} = A^{-1} \int E f(E) dE. \quad (38)$$

Моменты высших порядков

$$\langle E^n \rangle = A^{-1} \int (E - \bar{E})^n f(E) dE, \quad n \geq 2. \quad (39)$$

При наложении продольного магнитного поля контур полосы поглощения, наблюдавшейся в правой или левой циркулярных поляризациях,

вообще говоря, изменяется так, что вместо $f_{\pm}(E)$ имеем $f_{\pm}(E) + \Delta f_{\pm}(E)$. Изменения в моментах имеют вид

$$\langle \Delta E_{\pm}^n \rangle = A_{\pm}^{-1} \int (E - \bar{E}_{\pm})^n \Delta f_{\pm}(E) dE. \quad (40)$$

Они могут быть вычислены на основании данных МЦД, поскольку $\Theta(E) \sim \sim \Delta f_+(E)$. Действительно, согласно (36) $\Theta(E) \sim \Delta f_+(E) - \Delta f_-(E)$, однако $\Delta f_+(E) = -\Delta f_-(E)$, так что $\Delta f_+(E) - \Delta f_-(E) = 2\Delta f_+(E)$. С другой стороны, изменения моментов могут быть увязаны с квантовыми характеристиками системы.

При ряде упрощающих предположений (отсутствие ангармонизма, отсутствие смешивания состояний и ограничение определенным видом электрон-фононного взаимодействия) было вычислено изменение первого момента (изменение центра тяжести — сдвиг) F -полосы, наблюдаемой в правой или левой циркулярных поляризациях:

$$\langle \Delta E_{\pm} \rangle = \pm g_{\text{орб}} (\beta H + \lambda \langle S_z \rangle), \quad (41)$$

где $g_{\text{орб}} = |\langle x | L_z | y \rangle|$, λ — константа спин-орбитальной связи, а

$$\langle S_z \rangle = -\frac{1}{2} \operatorname{th} \left(\frac{\beta H}{kT} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\beta H}{kT} \right). \quad (42)$$

С помощью соотношения (41) можно найти более строгое выражение для эффективного энергетического сдвига $\Delta E = \Delta E_+ - \Delta E_-$ в формуле (21):

$$\Delta E = 2\beta H g_{\text{орб}} + \frac{4}{3} \Delta \langle S_z \rangle, \quad (43)$$

где $\Delta = \frac{3}{2} \lambda g_{\text{орб}}$ — спин-орбитальное расщепление терма 2P . Тогда отношение $\Phi_{\text{пара}}/\Phi_{\text{диаг}}$ принимает вид

$$\frac{\Phi_{\text{пара}}}{\Phi_{\text{диаг}}} = -\frac{9}{11} \frac{\Delta}{3g_{\text{орб}} kT}. \quad (44)$$

Для чисто атомных P -состояний $g_{\text{орб}} = 1$ и получается тот же результат, что и в «модели щелочного атома». В кубическом кристаллическом поле $g_{\text{орб}}$ может отличаться от единицы.

При тех же предположениях было, кроме того, показано, что площадь или нулевой момент полосы не изменяется полем H , т. е.

$$\langle \Delta E^0 \rangle = 0. \quad (45)$$

При вычислениях изменений более высоких моментов полосы зеемановские расщепления не учитывались (при этом в выражении (41) следует просто опустить диамагнитный член), и в результате

$$\langle \Delta E_{\pm} \rangle = \pm 2 \left(\frac{\Delta}{3} \right) \langle S_z \rangle, \quad (46)$$

$$\langle \Delta E_{\pm}^2 \rangle = \mp 2 \left(\frac{\Delta}{3} \right)^2 \langle S_z \rangle, \quad (47)$$

$$\langle \Delta E_{\pm}^3 \rangle = 3 \langle \Delta E_{\pm} \rangle \left[\langle E^2 \rangle_{\text{куб}} + \frac{1}{2} \left(\langle E^2 \rangle_{\text{некуб}} + \frac{2}{3} \left(\frac{\Delta}{3} \right)^2 \right) \right]. \quad (48)$$

Здесь $\langle E^2 \rangle_{\text{куб}}$ и $\langle E^2 \rangle_{\text{некуб}}$ — вклады во второй момент полосы взаимодействий с кубическими и некубическими решеточными колебаниями:

$$\langle E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle_{\text{куб}} + \langle E^2 \rangle_{\text{некуб}} + 2 \left(\frac{\Delta}{3} \right)^2. \quad (49)$$

Параметр Δ в этом приближении может быть найден путем измерения величины $\langle \Delta E_+ \rangle$ с помощью соотношения (46). Отношение $x = \langle E^2 \rangle_{\text{некуб}} / \langle E^2 \rangle_{\text{куб}}$ можно найти путем измерения величин $\langle \Delta E_+ \rangle$, $\langle E^2 \rangle$ и $\langle \Delta E_+^3 \rangle$ с помощью соотношения (48) при условии (49). Параметр χ характеризует по существу долю ян-теллеровских искажений кубического центра.

Полная система уравнений метода моментов (45)–(49) впервые была использована для интерпретации данных по МЦД, полученных при исследовании F -центров в кристаллах CsBr и CsCl^{39, 40}, где F -полосы поглощения обладают частично разрешенной структурой. Для CsBr измерение $\langle \Delta E_\pm \rangle$ дает $\Delta = 332 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ (измерение $\langle \Delta E_\pm^2 \rangle$ дает близкое значение $\Delta = 333 \pm 50 \text{ см}^{-1}$). Измерения величин $\langle E^2 \rangle$ (в отсутствие поля) и $\langle \Delta E_\pm^3 \rangle$ приводят к значениям $\langle E^2 \rangle_{\text{куб}} = (218 \pm 40 \text{ см}^{-1})^2$ и $\langle E^2 \rangle_{\text{некуб}} = (289 \pm 50 \text{ см}^{-1})^2$. Найденная таким путем величина Δ не согласуется с энергетическим интервалом между двумя частично разрешенными пиками в спектре F -центров в CsBr (630 см^{-1}). Если связать эти два пика с переходами в состояния ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$, то расхождение можно объяснить тем, что некубические типы колебаний «смешивают» состояния ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$, вызывая их взаимное отталкивание. Оценка величины расщепления с учетом отталкивания дает значение $\Delta \approx 600 \text{ см}^{-1}$. Аналогичное рассмотрение было проведено и для F -центров в CsCl и в KCl²³. Для F -центров в KCl, в частности, было найдено $x = \langle E^2 \rangle_{\text{некуб}} / \langle E^2 \rangle_{\text{куб}} = 1,10 \pm 0,11$. Полученные с помощью исследования МЦД данные свидетельствуют о том, что доля ян-теллеровских искажений кубического F -центра в рассматриваемых кристаллах весьма существенна.

Сводка данных, полученных при исследовании МОВ и МЦД для F -центров в щелочно-галоидных кристаллах, приведена в табл. II, заимствованной из доклада Маржери на конференции по центрам окраски (Сакле, 1967 г.)⁴².

В ряде работ^{23, 43–45} исследовалась природа центров, ответственных за так называемую K -полосу, наблюдаемую с коротковолновой стороны от F -полосы у ряда щелочно-галоидных кристаллов. Относительно природы этой полосы высказывался ряд гипотез. Исследование МЦД^{23, 43, 45} и МОВ⁴⁴ в кристаллах RbCl и др. показало, что K -полоса обусловлена теми же F -центрами и связана с переходами этих центров в более высокие возбужденные состояния (переходы типа $1s \rightarrow 3p, 4p, \dots$ и т. п.). Как и для F -полосы, спин-орбитальное расщепление отрицательно.

В цитированной работе²³ наряду с обычными F -центраторами исследовался также МЦД так называемых F_A -центраторов, образующихся в щелочно-галоидных кристаллах с примесью постороннего щелочного металла и представляющих собой F -центры, находящиеся в некубическом кристаллическом поле. Тетрагональное искажение, обусловленное наличием вблизи F -центра чужеродных ионов приводит к снятию трехкратного орбитального вырождения возбужденного состояния и расщеплению F -полосы. Экспериментально наблюдавшееся поведение кристаллов KCl–Na в магнитном поле полностью соответствует ожидавшемуся на основании предварительного теоретического рассмотрения²².

F_A -центраторам родственны Z -центраторы, наблюдавшиеся в щелочно-галоидных кристаллах с примесью щелочно-земельных ионов. МЦД Z_1 -центраторов, образованных в кристаллах RbCl–Sr посредством рентгенитации и последующего облучения при -30° С , был исследован в работе⁴⁶ при $1,9^\circ \text{ К}$. Как и для F -центраторов, знак Δ оказался отрицательным, а абсолютная величина Δ составляла около 120 см^{-1} . Анализируя результаты, авторы пришли к выводу об ошибочности моделей Зейтца и Пика и о пригодности для описания Z_1 -центраторов модели, предложенной в работе Хертеля

Таблица II

Спин-орбитальные расщепления (Δ - и g -факторы
для F -центров в щелочно-галоидных кристаллах)

Кристалл	Δ , см ⁻¹	g	Метод
NaCl	-57 ± 9 -41 ± 8	2,6	МЦД *) МОВ
NaBr	-228 ± 50		МЦД
KF	-40 ± 7		МЦД *)
KCl	-61 ± 12 $-9,2 \pm 19$	$0,95 \pm 0,1$ $1,3 \pm 0,1$ $1,6$	МЦД *) МЦД МОВ
KBr	-186 ± 15 -188 ± 15 -155 ± 31	$1,4 \pm 0,1$ $2,4$	МЦД *) МЦД МОВ
KJ	-320 ± 50 -242 ± 26	1,2	МЦД *) МОВ
RbCl	-140 ± 15 -204 ± 10		МЦД *) МОВ
RbBr	-205 ± 20 -261 ± 52		МЦД *) МОВ
CsCl	-300		МЦД *)
CsBr	-330 -340 ± 68	2,8	МЦД *) МОВ
CsJ	-300 ± 20		МЦД *)

*) При обработке данных использован метод моментов

и Лютти ⁴⁷ (электрон, локализованный в катион-анионной вакансии вблизи примесного иона).

К такому же выводу пришли авторы работы ¹⁰⁶, анализируя в приближении «жесткого сдвига» дисперсию МОВ в области Z_1 -полосы в кристалле KCl — Ca, Sr при $T = 4,2^\circ\text{K}$.

Помимо простейших F -центров в неактивированных ионных кристаллах возможно образование сложных агрегатных центров, включающих несколько F -центров, или центров, представляющих собой ассоциации F -центров с вакансиями того или иного знака. Двойные F_2 -центры (M -центры) имеют в качестве основного состояния типа 1S_0 и не могут обнаруживать парамагнитное вращение. Тройные R -центры, моделируемые агрегатом из трех F -центров, образующих треугольник в плоскости (111), исследовались в кристаллах KCl при $3,1^\circ\text{K}$ методом МЦД ⁴⁸. В полном согласии с предположением Силсби ⁴⁹ было установлено, что

основное состояние R -центра может трактоваться как орбитальный дублет 2E -симметрии (по C_{3h} — группе симметрии R -центра) со спин-орбитальным взаимодействием, уменьшенным за счет динамического эффекта Яна — Теллера. Эффект Яна — Теллера в данном случае уменьшает орбитальный момент системы $b\Lambda$ (здесь Λ — орбитальный момент недеформируемого центра, b — ян-теллеровский редуцирующий фактор), а вместе с ним и величину спин-орбитального взаимодействия Λb . Соответствующие уменьшения $b\Lambda$ и Λb , однако, заметно различны, что может быть обусловлено внутренними напряжениями (деформациями) в кристалле, существенно влияющими на величину эффекта МЦД.

Влияние деформаций на величину эффекта МЦД было показано в работе ⁵⁰, где был исследован МЦД в условиях направленных деформаций как в узкой бесфононной линии поглощения, так и в области широкой электронно-колебательной структуры для R_2 -полосы в кристаллах KCl и KF, обусловленной электронным переходом в R -центре из основного состояния 2E в возбужденное состояние 2A_2 . Анализ экспериментальных данных был проведен с помощью метода моментов в предположении, что магнитные взаимодействия в R -центре, по сравнению с деформационными, можно рассматривать как возмущение и можно приближенно оценить среднюю величину внутренних напряжений в кристалле. Исследовались изменения нулевого и первого моментов для бесфононной линии в присутствии магнитного поля. Изменения нулевого момента (площади под бесфононной линией) обнаруживают зависимость от напряжений в образце. В области электронно-колебательной структуры R_2 -полосы вычислялись, согласно (37), изменения нулевого момента A при наложении магнитного поля $dA(H)$ для переходов, включающих четное число E -фононов (неполносимметричные колебания решетки E -типа),

$$dA(H) = \frac{n_y - n_x}{n_y + n_x} \varepsilon \sqrt{3}, \quad (50)$$

и нечетное число E -фононов,

$$dA(H) = -\frac{n_y - n_x}{n_y + n_x} \varepsilon \sqrt{3}. \quad (51)$$

Здесь n_x , n_y — заселенности подуровней основного состояния (расщепление носит в основном деформационный характер и практически не зависит от поля H), ε — малый параметр, пропорциональный H , характеризующий степень «смешивания» волновых функций этих подуровней в магнитном поле. (Именно это «смешивание» состояний и приводит в данном случае к наблюдаемому эффекту МЦД.) Различие знаков в выражениях (50) и (51) позволяет использовать данные МЦД в области электронно-колебательной структуры для решения вопроса о том, существует ли в образовании данного пика поглощения четное или нечетное число E -фононов, так как во втором случае сигнал МЦД имел бы противоположный знак по сравнению с сигналом МЦД на чисто электронной бесфононной линии, совпадающим также с сигналом МЦД на переходах с участием четного числа E -фононов. В данном случае R_2 -полосы в KCl и KF сигнал МЦД не имел «отрицательных» пиков, но некоторые пики в поглощении коррелировали с минимумами в сигнале МЦД.

Обстоятельное исследование R -центров в кристалле KCl посредством МЦД было предпринято в работе ¹⁰⁷. МЦД измерялся как в области R_2 -полосы, так и в области R_1 -полосы, обусловленной электронным переходом в двукратно вырожденное возбужденное состояние (переход $E \rightarrow E$). Кривые дисперсии проанализированы с помощью метода моментов, примененного к случаю вырожденного основного состояния (как

и в работе⁵⁰, исследовались изменения лишь нулевого и первого моментов). В отношении R_2 -полосы данные этих работ находятся в хорошем соответствии. Результаты исследований МЦД для R_1 -полосы подтверждают вывод о том, что возбужденное состояние для R_1 -перехода принадлежит к E -типу со слабым ян-теллеровским искажением.

Посредством МЦД исследовались также R' -центры (четырехэлектронная система, получающаяся добавлением к R -центру еще одного электрона) в кристалле LiF¹⁰⁸. МЦД изменился на бесфононной линии R' 8328 Å с целью определить мультиплетности состояний A и E , участвующих в оптическом переходе. Наблюдаемая кривая МЦД имеет форму, подобную изображенной на рис. 2, II, б, т. е. пропорциональна производной от формы линии с коэффициентом пропорциональности — γ , где γ — эффективный энергетический сдвиг σ_+ - и σ_- -компонент вида (43). Измеренная температурная зависимость МЦД предполагает, что $\langle S_z \rangle \neq 0$. Это позволяет сопоставить R' -линии переход между тройчатыми состояниями 3A и 3E . Установлено также, что параметр спин-орбитальной связи в случае R' -центра положителен (в случае R -центра он отрицателен).

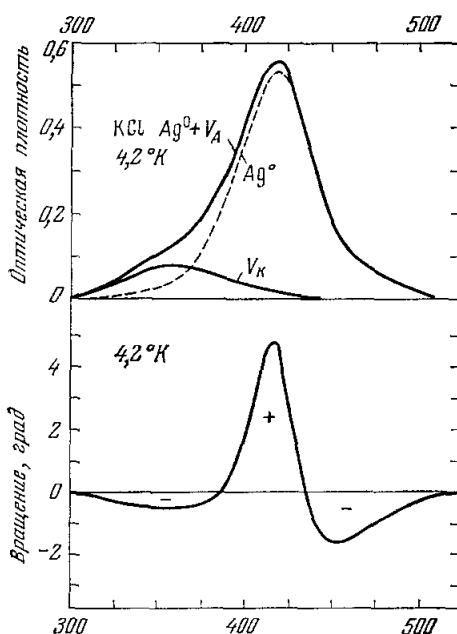


Рис. 10. Дисперсия МОВ в области атомарных полос (Ag^0) в облученных кристаллах $KCl - Ag$ ($T = 4,2^\circ K$) (по²⁴).

с наличием в кристаллической решетке дефектов: F_A - и Z -центров, за поглощение ответственные оптические переходы между уровнями этих ионов. Исследование МОВ и МЦД таких («активаторных») центров также может давать информацию об их энергетической и геометрической структуре.

Как было установлено исследованиями ЭПР⁵¹, при облучении рентгеновскими лучами ($T = 77^\circ K$) кристаллов KCl , активированных серебром, образуются два типа дефектов: V_k -центры (Cl^-) и нейтральные атомы серебра Ag^0 , имеющие в качестве основного состояния $^2S_{1/2}$ (конфигурация $4d^{10}5s$). Полоса поглощения около $23\ 600\ cm^{-1}$ обусловлена, по-видимому, переходами типа $^2S \rightarrow ^2P$ в атомах Ag^0 . Пересякающаяся с ней полоса, связываемая с переходом типа $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ в V_k -центре, не дает вклада во вращение. Дисперсия МОВ в области этих полос была изучена в работе²⁴ (рис. 10). Асимметрия в картине МОВ обусловлена отчасти асимметрией невозмущенного контура полосы поглощения, а отчасти изменениями в более высоких моментах функции формы полосы при наложении поля.

Наблюдаемый контур кривой МОВ обращался с помощью дисперсионного соотношения (14) в контур МЦД, а затем вычислялся первый момент. Найденный таким путем параметр $\lambda' = {2/3}\Delta$, определяющий

тонкую структуру возбужденного состояния 2P атома Ag^0 , составил в KCl величину 370 см^{-1} , что почти в два раза меньше соответствующей величины для свободного атома (613 см^{-1}). Это расхождение может быть приписано влиянию эффектов ковалентности^{24, 52}.

С помощью метода МЦД исследовались также A -полосы примесного поглощения в кристаллах $\text{KJ} - \text{Tl}$, $\text{KBr} - \text{Pb}$, $\text{KBr} - \text{Tl}$ и $\text{KCl} - \text{Pb}$ ³¹. Эти полосы связаны с запрещенными по спину переходами $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, $(6s)^2 \rightarrow (6s) (6p)$, в ионах Tl^+ и Pb^{2+} (переходы осуществляются за счет примеси синглетных состояний 1P в результате спин-орбитального взаимодействия). g -факторы возбужденного состояния определялись с помощью соотношения (43), где $\langle S_z \rangle = 0$. Ожидаемое значение g -фактора для состояния 3P_1 в приближении свободного иона равно 1,4. Причины, вследствие которых экспериментальные величины оказались значительно меньше (0,6–0,8), не совсем ясны, однако и здесь могут играть существенную роль эффекты ковалентности.

В работе¹⁰⁹ методом МЦД исследовались A -полосы примесного поглощения в кристаллах $\text{KCl} - \text{In}$, $\text{KBr} - \text{In}$ и $\text{KJ} - \text{In}$, связанные с переходом ионов индия (In^+) в трехкратно вырожденное возбужденное состояние $(5s)^2 ^1S_0 \rightarrow (5s) (5p) ^3P_1$. Путем анализа формы дисперсионных кривых МЦД был подтвержден вывод теории¹¹⁰ о наличии дублетной структуры A -полос поглощения в этих кристаллах, обусловленной динамическим эффектом Яна — Теллера.

Все исследования, о которых шла речь до сих пор, были проведены с «чистыми» и активированными щелочно-галоидными кристаллами. Разумеется, этот круг объектов не исчерпывает области применения методов МОВ и МЦД. На основании исследования ЭПР в работе⁵³ было указано на существование F -центров в кристаллах щелочноземельных фторидов. Оптические спектры поглощения аддитивно окрашенных образцов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 весьма сложны, так как наряду с F -полосами в этих кристаллах наблюдаются многочисленные другие полосы сравнимой интенсивности, обусловленные, по-видимому, агрегатами F -центров⁵⁴. Положение максимумов F -полос поглощения в такой ситуации может быть установлено путем исследования дисперсии МОВ⁵⁵ (или МЦД), поскольку агрегатные состояния, в отличие от F -центров, непарамагнитны. Положения максимумов, наблюдавшиеся при $4,2^\circ\text{K}$ экспериментально⁵⁵, соответствуют результатам расчетов^{56, 57} (см. табл. III).

Таблица III

Положение максимумов F -полосы и значения констант спин-орбитального взаимодействия λ в щелочноземельных фторидах (по⁵⁵)

Кристалл	Положение максимумов			λ , см^{-1}
	наблюдения, $4,2^\circ\text{K}$	теория ⁵⁶	теория ⁵⁷	
CaF_2	376	388	380	~—14
SrF_2	435	426	—	—66
LaF_2	611	475	640	—90

В работе^{32,4} исследовалась дисперсия МОВ в кристаллах щелочноzemельных окислов (MgO и CaO), облученных нейтронами. Спектры поглощения облученных кристаллов состоят из широких интенсивных полос в ультрафиолетовой области и узких пиков и связанных с ними полос в видимой области. Ультрафиолетовые полосы могут быть приписаны

переходам в F -центрах⁵⁸⁻⁶⁰. Дисперсия МОВ была изучена наиболее детально для кристаллов CaO (рис. 11), где эти полосы расположены в относительно более длинноволновой части спектра, что снимает ряд экспериментальных трудностей (недостаточное пропускание и т. п.). Характерный пик кривой МОВ около 3,7 эв, приписываемый F -центраторам, искажается с коротковолновой стороны нарастающим фоном, инструментальными ограничениями и влиянием полос, связанных с другими дефектами. Для уточнения характера дисперсии МОВ в этой области исследовался эффект двойного резонанса⁶¹. Осуществлялась инверсия

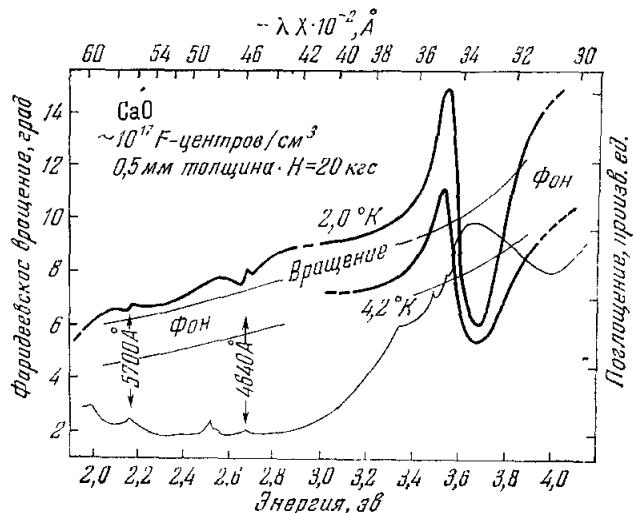


Рис. 11. Дисперсия МОВ в кристаллах CaO, облученных нейтронами (по ^{32a}).

спиновой системы (до 80%) путем воздействия микроволнового излучения и быстрого адиабатического прохождения магнитного поля через резонансное значение ($g = 2,0001$). При этом изменение угла поворота $\Delta\Phi$ равно удвоенной величине парамагнитного эффекта Фарадея $\Phi_{\text{пара}}$. Кривая дисперсии эффекта двойного резонанса $\Delta\Phi(\omega)$, показанная на рис. 12, позволяет сразу определить положение максимума F -полосы поглощения в CaO: $3,73 \pm 0,06$ эв. Соотношение (21) дает возможность оценить величину параметра спин-орбитального расщепления Δ . Если записать соотношение в другой форме, заметив (см. гл. I, п. 3), что $\alpha^{(0)} \sim Nf \frac{(n^2+2)^2}{9n}$, где N — число F -центров в 1 см^3 , а f — сила осциллятора перехода, то при достаточно низких температурах

$$\Phi_{\min} \approx \frac{2\pi^3}{3n} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \left(\frac{l}{\lambda} \right) \left(\frac{Ne^2f}{m\omega_0} \right) \left(\frac{W}{\delta_{1/2}} \right) \left(\frac{\Delta}{W} \right) \operatorname{th} \left(\frac{\beta H}{kT} \right), \quad (52)$$

где $W = \hbar\omega_0$ — центр тяжести полосы, $\lambda = 2\pi c/\omega_0$, l — толщина образца. Для образцов, исследованных в ^{32a}, $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 3300 \text{ \AA}$, $l = 0,5 \text{ мм}$, $n = 2,2$, $H = 11 \text{ кгс}$. Наблюдаемое значение $\Phi_{\min} = 2^\circ$, что дает для величины $f\Delta$ значение 55 см^{-1} . Полагая $f \approx 0,8$, получаем $\Delta \approx 70 \text{ см}^{-1}$, что составляет лишь одну треть от величины $\Delta = 225 \text{ см}^{-1}$ для свободного иона Ca^+ . Для MgO величина $\Delta \approx 30 \text{ см}^{-1}$.

В работе ^{32б} путем исследования МОВ было показано, что узкая линия 3557 \AA на длинноволновом краю F -полосы в CaO является бесфо-

ионной линией, обусловленной чисто электронным переходом в F -центре. Были установлены, кроме того, некоторые тонкие детали кривой дисперсии магнитооптического вращения в области F -полосы. При этом параметр спин-орбитального расщепления Δ здесь определен с помощью метода моментов (формула (41)): $\Delta = -(80 \pm 10) \text{ см}^{-1}$, что в пределах точности вычислений согласуется с приведенным выше значением $\Delta = -70 \text{ см}^{-1}$.

Путем исследования МОВ¹¹¹ были идентифицированы оптические полосы поглощения, принадлежащие F -центраторам, в окислах стронция и бария (SrO и BaO) и измерены значения констант спин-орбитального взаимодействия $\lambda' = \frac{2}{3} \Delta$ в CaO , SrO , BaO . Измерения проводились на образцах, облученных нейтронами и протонами (максимальная оптическая плотность ~ 2). F -полосы поглощения в SrO и BaO располагаются соответственно около 3 и 2 эв. Константы спин-орбитального взаимодействия λ' были определены на основании данных МОВ с помощью метода моментов и оказались равными -24 см^{-1} , -185 см^{-1} и -265 см^{-1} для CaO , SrO и BaO соответственно. Отметим значительное расхождение найденного для CaO значения $\lambda' = -24 \text{ см}^{-1}$ с данными работ³², согласно которым $\lambda' = -50 \text{ см}^{-1}$. Причины этого расхождения в настоящее время недостаточно ясны.

3. Редкоземельные активаторные центры

Как известно, наиболее характерная особенность редкоземельных активаторных центров — наличие недостроенной $4f$ -оболочки, в достаточной степени экранированной от влияния ближайшего окружения. Запрещенным по четности оптическим переходам между уровнями конфигураций $4f^k$ отвечают узкие полосы поглощения и излучения, поддающиеся исследованию методом зеемановской спектроскопии или с помощью пьезоспектроскопического эффекта⁶². Исследованию явления Фарадея в области этих узких полос поглощения был посвящен ряд работ А. Беккереля и др. *), однако эти работы не получили развития, поскольку получаемая в подобных случаях информация не отличается в сущности от извлекаемой из исследования зеемановского расщепления. Известно, однако, что, помимо запрещенных $f-f$ -переходов, в оптических спектрах ионов редкоземельного ряда могут наблюдаться разрешенные по четности переходы в смешанные конфигурации, например $4f^{k-1}5d$, проявляющиеся в виде широких интенсивных полос в спектрах поглощения и люминесценции⁶³.

В случае трехвалентных редкоземельных ионов большая часть термов смешанных конфигураций располагается в далекой УФ области спектра, где число прозрачных основ ограничено, вследствие чего эти термы

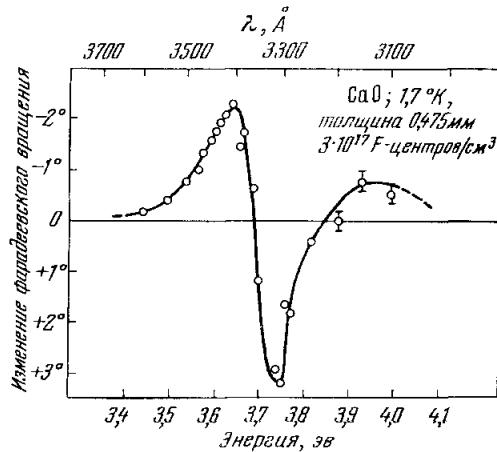


Рис. 12. Дисперсия двойного резонанса в кристаллах CaO с центрами окраски ($T = 1,7^\circ\text{K}$) (по ^{32a}).

*) Изложение этих работ см. в ².

исследованы слабо⁶⁴. Некоторые исключения составляют ионы Ce^{3+} и Yb^{3+} , у которых уровни смешанных конфигураций расположены относительно низко.

Разрешенные $f - d$ -переходы широко представлены в спектрах двухвалентных редкоземельных ионов, для которых характерно относительно низкое расположение энергетических уровней смешанных конфигураций^{63, 65}. Широкие интенсивные полосы поглощения наблюдаются в этом случае не только в УФ области, но и в видимой и ИК областях. Большая ширина полос исключает возможность получения соответствующей информации с помощью спектроскопических методов исследования во внешних полях, за исключением методов МОВ и МЦД.

В последние годы исследования МОВ и МЦД в области дипольных межконфигурационных переходов были выполнены для ряда двух- и трехзарядных ионов в кубических кристаллах щелочноземельных фторидов (MeF_2), обладающих структурой флюорита⁶⁶⁻⁷⁵. Мы отметим здесь лишь наиболее характерные примеры исследований такого рода, как-то интерпретированные в настоящее время.

а) Системы с четным числом электронов. Основное состояние в кубическом кристаллическом поле, как правило, орбитальный синглет, вследствие чего парамагнитное вращение отсутствует. Эффекты МОВ и МЦД обусловлены в данном случае либо магнитным расщеплением энергетических уровней возбужденных состояний (диамагнитные МОВ и МЦД), либо перераспределением интенсивностей σ_+ - и σ_- -переходов под влиянием магнитного поля.

В качестве примера рассмотрим ион самария в кристалле флюорита ($\text{CaF}_2 - \text{Sm}^{2+}$, конфигурация $4f^6$, нижний уровень основного состояния 7F_0 — орбитальный синглет 1G_1). Для этой системы исследовалась дисперсия МЦД в области узких линий на длинноволновом краю полосы поглощения I (650—600 нм)⁶⁸ и дисперсия МОВ в области полосы поглощения II ($\lambda_{\max} = 426$ нм)⁶⁹. Исследование дисперсии МЦД преследовало две цели: 1) опробовать методику, переопределив g -факторы уровней 263 и 14 497 см⁻¹, ранее найденные другим методом⁷⁶ и равные соответственно 1,3 и 0,39, и 2) измерить g -факторы других уровней, которые не могут быть найдены с помощью стандартной техники в силу значительной ширины соответствующих линий поглощения. Эмпирически было установлено, что наблюдаемая кривая дисперсия МЦД в области каждой линии описывается соотношением

$$k_H^{\sigma+, \nu} - k_H^{\sigma-, \nu} = Ak_0^{\sigma\nu} - 2\beta gH \frac{dk_0^{\sigma\nu}}{d\nu}, \quad (53)$$

где $k_0^{\sigma\nu}$ — коэффициент поглощения в отсутствие поля. Коэффициент A характеризует отличие наблюдаемой кривой МЦД от кривой $dk^{\sigma\nu}/d\nu$. Таким путем были найдены g -факторы и коэффициенты A для ряда уровней⁶⁸. Кривая дисперсия МОВ в области полосы II (рис. 13)⁶⁹, по-видимому, является наложением двух S-образных кривых, имеющих в максимумах противоположные знаки вращения. Путем вычисления относительных интенсивностей σ_{\pm} -компонент можно показать, что изолированная пара состояний, эффективно влияющих друг на друга в присутствии магнитного поля, обусловливает в соответствующих парах переходов противоположные знаки фарадеевского вращения⁷⁰.

Аналогичное исследование дисперсии МОВ было проведено для иона Yb^{2+} во флюорите (конфигурация $4f^{14}$, основное состояние 1S_0 (1G_1)) в области полосы поглощения 365 нм ($T = 300^\circ \text{K}$, $H = 10$ кэ), где вращение является преимущественно диамагнитным (рис. 14), и для иона Dy^{2+} (конфигурация $4f^{10}$, основное состояние 5I_8 (2G_3)) в области 400—

700 нм, где вращение определяется в основном перераспределением интенсивностей σ_+ - и σ_- -компонент в области $f - d$ -переходов^{69, 70}.

б) Системы с нечетным числом электронов. В этом случае основное состояние в кубическом кристаллическом поле представляет собой, как правило, крамерсов дублет, вследствие чего МОВ и МЦД проявляют температурную зависимость, характерную для парамагнетизма. По форме дисперсионной кривой парамагнитных МОВ и МЦД можно непосредственно судить о преобладании интенсивности одной из σ -компонент в переходе. Если, кроме того, известна симметрия нижнего уровня (по данным ЭПР), то, определив теоретически (или взяв из результатов исследования явления Зеемана на $f - f$ -переходах) расположение его магнитных подуровней и пользуясь правилами отбора с учетом относительных интенсивностей σ_+ - и σ_- -переходов (найденных теоретически), можно установить симметрию второго уровня, участвующего в оптическом переходе. Аналогичное исследование, проведенное по всему спектральному интервалу, позволяет построить схему энергетических уровней смешанной конфигурации, а при наличии теоретических предсказаний, сопоставив уровни одинаковой симметрии, расположить их в шкале энергий.

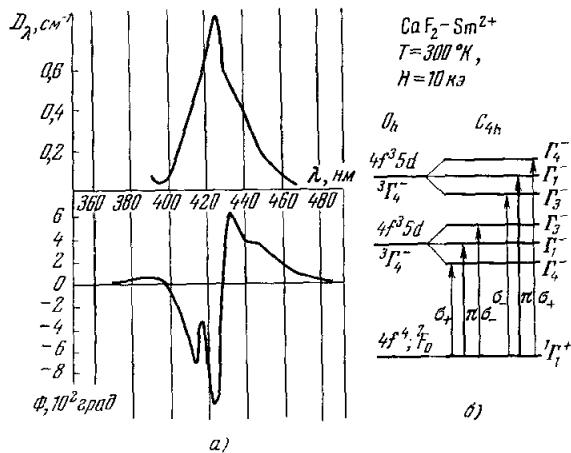


Рис. 13. а) Спектр поглощения (вверху) и дисперсия МОВ (внизу) в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Sm}^{2+}$ ($T = 300^\circ \text{K}$, $H = 10 \text{k}\omega$). б) Схема энергетических состояний иона Sm^{2+} в кубическом поле кристалла (симметрия O_h) и в магнитном поле (симметрия C_{4h}) (по⁶⁹).

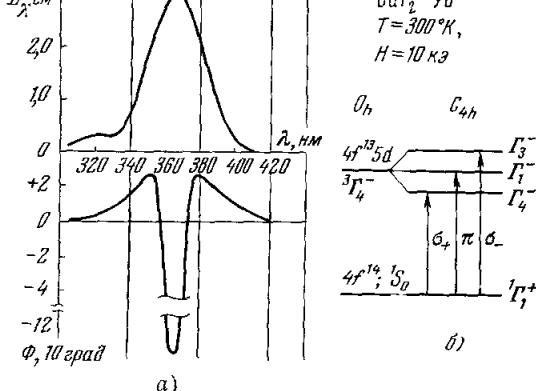


Рис. 14. а) Спектр поглощения (вверху) и дисперсия МОВ (внизу) в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Yb}^{2+}$ ($T = 300^\circ \text{K}$, $H = 10 \text{k}\omega$). б) Схема энергетических состояний иона Yb^{2+} в кубическом поле кристалла (симметрия O_h) и в магнитном поле (симметрия C_{4h}) (по⁶⁹).

на основе анализа данных о МОВ⁷¹ и МЦД⁷². На рис. 16 приведены аналогичные данные для тригональных и тетрагональных активаторных центров в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Ce}^{3+}$, на рис. 17 — для ионов U^{3+} в кристаллах CaF_2 ⁷⁴.

Такие схемы уровней были построены для ионов Ho^{2+} ⁷¹, Ti^{2+} ^{71, 72}, Ce^{3+} ⁷³, а также иона U^{3+} ⁷⁴ в кристаллах типа флюорита (MeF_2). В качестве примера на рис. 15 приведены спектры поглощения, кривые дисперсии МОВ и схема энергетических уровней смешанных конфигураций иона Ti^{2+} , установленная описанным выше способом на

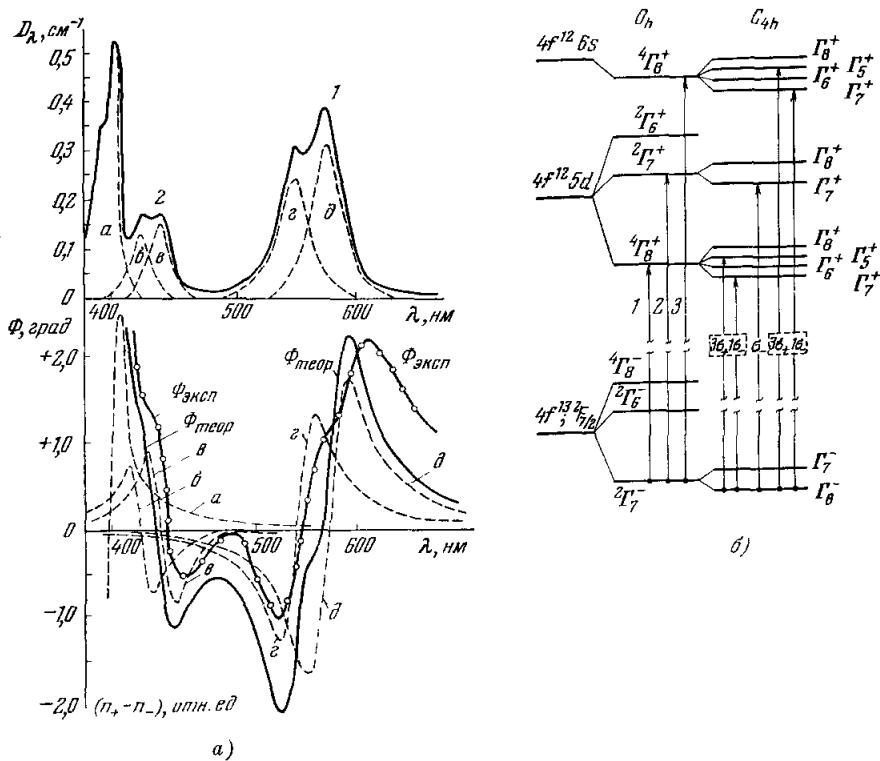


Рис. 15. а) Спектр поглощения (вверху) и дисперсия МОВ (внизу) в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Ti}^{2+}$ ($T = 4,2^\circ\text{K}$, $H = 13$ кэ). Пунктиром указано разложение на элементарные полосы поглощения и их вклад в МОВ. $\Phi_{\text{теор}}$ — суммарная дисперсионная кривая, $\Phi_{\text{эксп}}$ — экспериментальная кривая. б) Схема энергетических состояний иона Ti^{2+} в кубическом поле кристалла (O_h) и их расщепления при наложении магнитного поля (C_{4h}) (по ⁷¹).

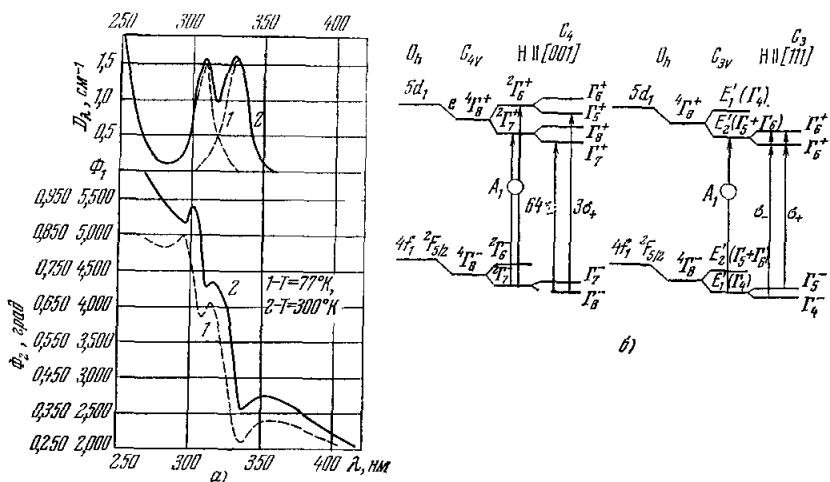


Рис. 16. а) Спектр поглощения (вверху) и дисперсия МОВ (внизу) в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{Ce}^{3+}$ ($T = 77^\circ$ и 300°K). б) Схемы энергетических состояний иона (тетрагональные и тригональные центры) в магнитном поле (по [7]).

Другой метод анализа данных по фарадеевскому вращению в кристаллах флюорита, активированных двухвалентным европием ($\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$), был предложен в работах^{26, 75}. Для свободных ионов, находящихся в основном S -состоянии, электрические дипольные переходы разрешены в состояния типа P : $S \rightarrow P_{J-1}, P_J, P_{J+1}$. Если частота падающего света достаточно удалена от всех уровней P_J -мультиплета (находится далеко за его пределами), то вращение с хорошей точностью пропорционально среднему значению проекции орбитального момента $\langle L_z \rangle$ и, следовательно, исчезающее мало для ионов в основном S -состоянии³. Это было экспериментально проверено для ионов Gd^{3+} ⁷⁷ и Mn^{2+} ⁷⁸. Малое остаточное

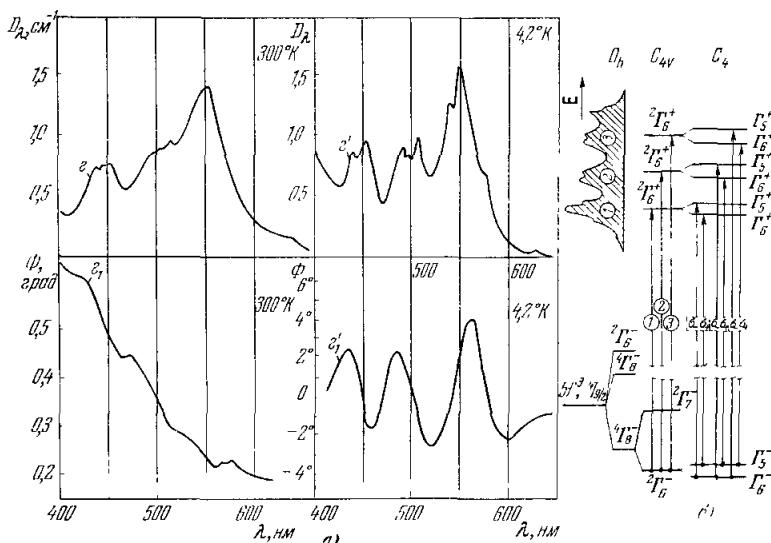


Рис. 17. а) Спектры поглощения (вверху) и дисперсия МОВ (внизу) в кристаллах $\text{CaF}_2 - \text{U}^{3+}$ ($T = 4,2$ и 300°K). б) Схема энергетических состояний иона U^{3+} в тетрагональном кристаллическом поле (симметрия C_{4v}) и их расщеплений при положении магнитного поля вдоль тетрагональной оси (симметрия C_4) (по⁷⁴).

парамагнитное вращение при этом пропорционально намагниченности. Когда частота света близка к одному из P_J -уровней, но не попадает в область его зеемановской структуры, вращение для ионов в основном S -состоянии может быть весьма большим, но все еще пропорциональным намагниченности. Эти рассуждения в некоторых случаях могут быть применены и для ионов в S -состоянии, внедренных в кристаллы. Действительно, в кубическом кристаллическом поле штарковские расщепления P_J -уровней очень малы ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), так как кубическое кристаллическое поле расщепляет P -терм только в высших порядках теории возмущений в сочетании со спин-орбитальным взаимодействием⁷⁹. Квантовое число J поэтому является достаточно хорошим. Подобная ситуация, по-видимому, реализуется для ионов Eu^{2+} во флюорите (имеющих, как изоэлектронный Gd^{3+} , основное $^8S_{1/2}$ -состояние), где экспериментально обнаружено⁷⁵ значительное фарадеевское вращение в видимой области, пропорциональное намагниченности. Вращение в видимой области для двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах типа флюорита обусловлено дипольными межконфигурационными переходами $(4f)^7 \rightarrow (4f)^6 (5d)$ для Eu^{2+} . Проведенные выше рассуждения показывают, что в данном случае

электродипольный переход осуществляется в состоянии P_J -типа ($P_{5/2}$, $P_{7/2}$, $P_{9/2}$). В работе ⁷⁵ исследовалась также дисперсия МОВ в области узких линий поглощения: линии 4130 Å Eu^{2+} в CaF_2 (при малых концентрациях европия), расположенной на длинноволновом краю области $f - d$ -переходов, и четырех узких линий Nd^{3+} в CaF_2 , отвечающих внутриконфигурационным ($4f$)³ — ($4f$)³-переходам. Дисперсия МОВ в этих случаях имеет характерную S-образную форму (прямую или обращенную типа изображенных на рис. 2, II, г и д). Экспериментально найденные значения Φ_{\max} в области четырех линий Nd^{3+} в CaF_2 были использованы для проверки соотношений типа (32), дающих связь между вращением, циркулярным диахроизмом и шириной линий (для линий лоренцевой формы). Соответствие вычисленных и экспериментально найденных значений Φ_{\max} оказывается удовлетворительным.

В работе ⁸⁰ на примере анизотропных активаторных центров в CaF_2 — Ce^{3+} и BaF_2 — U^{3+} было показано, что измерение МОВ и МЦД может использоваться наряду с другими методами ⁸¹ для определения ориентации анизотропных активаторных центров в кубической кристаллической решетке (выявление «скрытой оптической анизотропии»). При этом методы, основанные на исследовании циркулярной анизотропии, универсальнее других в отношении выбора объектов, так как могут быть успешно использованы для изучения нелюминесцирующих центров с широкими полосами. Данные, полученные для кристаллов CaF_2 — Ce^{3+} , свидетельствовали, в согласии с данными других методов, о тетрагональной симметрии центров, ответственных за полосу поглощения с максимумом около 305 нм.

Исследование МОВ вдали от полос поглощения, обусловленных дипольными межконфигурационными переходами, было исследовано на примере кристаллов итриево-алюминиевых гранатов, активированных эрбием ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Er^{3+}) ⁸². Зависимость Φ от длины волны света описывается соотношением (20) или $W = (62 \pm 4) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Таким путем установлена энергия низшего терма возбужденной смешанной конфигурации иона Er^{3+} , что в пределах заданной точности согласуется с энергией наименее $4f \rightarrow 5d$ -перехода ($64,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ по данным работы ⁶⁴) в ионе Er^{3+} (конфигурация $4f$)¹¹, основной терм $^4I_{15/2}$.

Влияние микроволнового электромагнитного поля на фарадеевское вращение в постоянном магнитном поле исследовалось в работе ⁸³, причем было показано, что сочетание воздействия этих полей расширяет методические возможности метода ЭПР, позволяя изучать насыщение спиновых систем посредством оптических наблюдений. Авторы наблюдали в кристаллах CaF_2 — Eu^{2+} насыщение подуровней основного состояния иона Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) и определили их g -факторы.

4. Комплексы переходных металлов с недостроенными d -оболочками

Полосы поглощения комплексов переходных металлов, расположенные в видимой и близкой УФ областях, обусловлены, как правило, переходами внутри недостроенной d -оболочки. Интенсивности этих переходов зависят от природы и геометрической конфигурации лигантов, окружающих центральный ион, и обычно малы, так как соответствующие переходы в первом приближении запрещены по четности. Для октаэдрических комплексов поглощение в видимой области, по-видимому, связано с нечетными колебательными модами лигантов, нарушающими центр симметрии; при этом силы осцилляторов переходов $f \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ ⁸⁴. Для тетраэдрических комплексов $f \approx 10^{-3}$. Такое относительно сильное погло-

щение, согласно ⁸⁴, может быть обусловлено: 1) смешиванием $3d$ - и $4p$ -орбит в тетраэдрическом кристаллическом поле и 2) смешиванием $3d$ -орбит и волновых функций лигандов (эффекты ковалентности). Это показывает, что теория кристаллического поля недостаточна при объяснении интенсивностей в поглощении таких комплексов и нуждается в дополнениях. Для решения вопроса о границе применимости теории кристаллического поля в комплексах переходных металлов в последнее время стало использоваться исследование МОВ ⁸⁵⁻⁸⁸. В частности, фарадеевское вращение тетраэдрического комплекса CoCl_4^{2-} было исследовано теоретически в работе ⁸⁷ на основе теории кристаллического поля. При этом было достигнуто удовлетворительное согласие вычисленных и измеренных ⁸⁹ значений постоянных Верде на отдельных частотах (вблизи максимума полосы поглощения $\sim 14\ 500\ \text{см}^{-1}$). Отсюда был сделан вывод, что МОВ может быть удовлетворительно описано в рамках теории кристаллического поля, несмотря на то, что она встречает упоминавшиеся трудности при объяснении интенсивностей в поглощении таких комплексов и при попытке объяснить естественную оптическую активность ⁹⁰.

Критический разбор исследований такого рода был дан в работе ⁸⁷ на основе представлений, изложенных в п. 3 гл. I. Рассматривается переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, ответственный за полосу поглощения $145\ 000\ \text{см}^{-1}$ комплекса CoCl_4^{2-} . Волновые функции соответствующих состояний записываются в приближении слабого кристаллического поля ⁸⁷, причем никаких ограничений на природу e - и t_2 -орбит не накладывается, что позволяет рассматривать одновременно два варианта теории: 1) теорию кристаллического поля, когда t_2 -орбиты представляют собой смесь d - и p -орбит центрального иона, и 2) вариант метода молекулярных орбит ⁹¹, когда e - и t_2 -орбиты представляют собой смесь d -орбит центрального иона и волновых функций лигандов. В пределе, когда спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, параметр C в формуле (33), определяющий долю парамагнитного вращения, равен нулю. Параметры A и B , определяющие долю диамагнитного вращения и вращения, обусловленного «смешиванием» состояний, вычисляются: 1) в рамках теории кристаллического поля:

$$\frac{A}{D} = 0,33, \quad \frac{B}{D} = -\frac{1,67}{\Delta E}, \quad \frac{A}{B} = -0,2\Delta E, \quad (54)$$

где $\Delta E = 3500\ \text{см}^{-1}$, D — сила осциллятора перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$;

2) в рамках простейшего варианта метода МО:

$$\frac{A}{D} = 0,18, \quad -\frac{0,97}{\Delta E} < \frac{B}{D} < \frac{0,14}{\Delta E}, \quad -0,18\Delta E < \frac{A}{B} < 1,31\Delta E. \quad (55)$$

Таким образом,

$$\frac{A_{\text{МО}}}{I_{\text{кр. п}}} = 0,53, \quad -0,08 < \frac{B_{\text{МО}}}{P_{\text{кр. п}}} < 0,58. \quad (56)$$

В принципе соотношения (54) — (56) дают достаточно четкий критерий применимости той или другой трактовки. Однако в настоящее время можно лишь оценить вклады членов A и B , используя соотношение максимумов соответствующих дисперсионных кривых $9A/4\Gamma B$ (см. табл. I), а также $\Gamma \sim 2000\ \text{см}^{-1}$ и соотношение (54). В результате $9A/4\Gamma B \approx 0,79$, т. е. в максимуме полосы вклады членов A и B сравнимы. Недопустимо поэтому при определении постоянной Верде на частоте $14\ 390\ \text{см}^{-1}$ полностью пренебречь вкладом члена A , как это было сделано в ⁸⁷. В связи с этим вывод о применимости теории кристаллического поля для описания МОВ комплексов CoCl_4^{2-} нельзя, по-видимому, считать достаточно обоснованным.

Следует отметить цикл работ по исследованию фарадеевского вращения в магнитоконцентрированных кристаллах — ферримагнитных гранатах со структурой $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, где иттрий может быть заменен различными ионами редкоземельного ряда, например Gd , Dy , Tb , Ho . Наблюдаемый в данном случае эффект вращения плоскости поляризации не является, вообще говоря, эффектом Фарадея в обычном понимании. В магнитоконцентрированных кристаллах магнитное поле создается скорее обменными силами внутри вещества, чем внешним воздействием. Внешнее магнитное поле в данном случае лишь упорядочивает обменные поля, действующие на отдельные электроны, или, другими словами, разрушает стеки доменов ⁹⁹.

Ферримагнитные гранаты обладают интенсивным оптическим поглощением, длинноволновый конец которого расположен при $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$. В ряде работ ^{94–101} исследовался эффект Фарадея в близкой ИК области спектра в достаточном удалении от края полосы поглощения $\lambda > 4 \text{ мкм}$. Было показано, что в этой области МОВ обусловлено прецессией магнитных моментов подрешеток феррита под действием магнитного поля световой волны, т. е. является следствием магнитного резонанса ^{94, 95, 98}. Исследование МОВ может быть при этом использовано для определения g -факторов Ланде ионов, участвующих в ферримагнетизме.

Эффект Фарадея в области края полосы поглощения ферримагнитных гранатов также исследовался экспериментально ⁹² и теоретически ⁹³. Он связывался с оптическим переходом $^6S \rightarrow ^4T_1(^4G)$ в ионе Fe^{3+} (конфигурация $3d^5$), находящемся в электрическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии и в сильном обменном поле. Переход в первом приближении запрещен по четности ($f \sim 10^{-9}$), но значительно усиливается за счет примешивания состояний противоположной четности $^6P(3d^44p)$ в результате электрон-фононного взаимодействия ($f \sim 10^{-4}–10^{-5}$). Если предположить, что соответствующая полоса поглощения имеет гауссову форму (15), то, составляя отношение максимального значения угла поворота плоскости поляризации (21) и коэффициента поглощения в центре полосы, найдем $\Phi_{\max}/\alpha^{(0)} = 0,013$. Эксперимент дает 0,008. Соответствие по порядку величины свидетельствует о непротиворечивости развитой теории.

В работах ^{112, 113} исследовался эффект Фарадея в ферритах-гранатах иттрия и голмия в сильных импульсных магнитных полях (до 160 кэ) в видимой области спектра (в окрестности 6000 Å). В редкоземельных ферритах-гранатах МОВ можно рассматривать как сумму независимых вкладов всех подрешеток феррита. МОВ ионов Fe^{3+} , находящихся в основном S -состоянии, при фиксированных температуре и напряженности магнитного поля будет пропорционально проекции их намагниченности на направление распространения света *). МОВ редкоземельной подрешетки имеет другой знак и величину по отношению к результирующему МОВ подрешеток ионов железа при одинаковом направлении их намагниченностей. Это приводит к отсутствию компенсации МОВ при компенсации магнитных моментов в точке T_K (температура магнитной компенсации). При переходе через T_K наблюдается резкая перемена знака МОВ, связанная с опрокидыванием (изменением направления векторов) магнитных моментов в достаточно сильных магнитных полях. При исследовании этих процессов посредством МОВ можно получить дополнительную информа-

*) Следует иметь в виду, что зависимость МОВ от температуры в данном случае носит достаточно сложный характер ввиду того, что исследуемая спектральная область со стороны коротких волн примыкает к краю собственного поглощения при $20\ 000 \text{ см}^{-1}$, а со стороны длинных волн — к широким интенсивным полосам поглощения при $11\ 000$ и $16\ 400 \text{ см}^{-1}$ ⁹².

мацию о движении подрешеток, обычно получаемую путем измерения общего магнитного момента⁹⁴.

Таким же методом исследовалось МОВ в антиферромагнитных кристаллах MnF_2 и $RbMnF_3$ ¹¹⁴. Дисперсия МОВ в видимой области может быть приближенно представлена в виде суммы двух членов: квадратично зависящего от частоты (формула (20) при $W \gg E$), обусловленного поглощением света в области вакуумного ультрафиолета, и изменяющегося с температурой частотно-независимого члена (формула (20) при $E \gg W$), обусловленного магнитодипольными переходами в микроволновой области спектра (антиферромагнитный резонанс). Значительное изменение коэффициента пропорциональности между вращением, квадратично зависящим от частоты, и намагниченностью (почти в пять раз в кристалле MnF_2) в процессе антиферромагнитного упорядочения (при охлаждении ниже точки Нееля) указывает на значительные изменения при антиферромагнитном упорядочении возбужденного состояния, участвующего в высокоэнергетическом оптическом переходе. Это обстоятельство, в частности, не позволяет связать этот переход с переходом $^6S(3d^5) \rightarrow ^6P(3d^44p)$ внутри отдельного иона марганца.

Посредством МОВ исследовался также длинноволновый край поглощения в ферромагнитных кристаллах — галогенидах хрома ($CrCl_3$, $CrBr_3$ и CrJ_3)¹¹⁵, обусловленный переносом заряда с иона галоида на ион Cr^{3+} . Данные МОВ интерпретированы в рамках представлений о переходах внутри комплекса, включающего ион $Cr^{3+}(3d^3)$ и шесть окружающих его ионов галоида. На основании данных МОВ удалось определить электронную конфигурацию возбужденного состояния (в терминах молекулярных орбиталей) и объяснить громадное вращение (50 000 град/см), характерное для этих соединений.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше были описаны некоторые способы изучения энергетической структуры кристаллов на основе дисперсионных исследований характеристик света (линейно- или циркулярно-поляризованного), прошедшего через материальную среду вдоль внешнего *статического* магнитного поля. Как можно было видеть, эти исследования, получившие за последние годы значительное развитие, позволяют извлекать существенную информацию, недоступную при использовании других методов. В настоящее время можно попытаться указать некоторые возможные направления дальнейшего развития исследований такого рода.

Прежде всего, представляется возможным использовать для исследования энергетической структуры твердых тел измерения степени циркулярной поляризации люминесценции^{42, 69}. В качестве примера можно рассмотреть простейшую схему энергетических уровней, изображенную на рис. 2, I. При наличии внешнего статического магнитного поля в условиях теплового равновесия представляется возможным наблюдать определенную степень циркулярной поляризации люминесценции, связанной с переходами с верхних магнитных подуровней (в силу различия заселенностей верхних подуровней при достаточно низких температурах). Такой «обратный парамагнитный эффект МЦД» мог бы рассматриваться как оптическое дополнение исследований ЭПР в условиях перенаселения верхних состояний. Надежные экспериментальные данные о наблюдении подобных явлений отсутствуют.

Можно указать и другое возможное направление магнитооптических методов, связанное с отказом от использования внешнего статического магнитного поля, а именно поиски *магнитооптических эффектов в полях*

оптической частоты. В настоящее время известен соответствующий электрооптический аналог¹⁰², где для регистрации малых штарковских расщеплений уровней в электрических полях оптической частоты использовался эффект двулучепреломления. Аналогично можно ожидать малых зеемановских расщеплений вырожденных уровней под влиянием *магнитной компоненты* мощного высокочастотного электромагнитного поля, соответствующего области магнитодипольных переходов, включающих рассматриваемый вырожденный уровень. Для регистрации этих расщеплений могут быть использованы, по-видимому, эффекты деполяризации референтного света. Следует, однако, заметить, что ожидаемые в данном случае эффекты не имеют прямого отношения к описанным выше традиционным явлениям МОВ и МЦД.

Можно упомянуть также о так называемом «обратном эффекте Фарадея», наблюдавшемся в последнее время в ряде работ. Сущность явления состоит в том, что под действием мощного циркулярно-поляризованного светового потока в среде осуществляются переходы, связанные с изменением магнитного момента системы. Эти изменения регистрируются по импульсу тока в контуре, в который помещена среда.

Обратный эффект Фарадея наблюдался в кристалле рубина при действии циркулярно-поляризованного излучения рубинового лазера с модулированной добротностью¹⁰³. В катушке, окружающей кристалл-мишень, возникал импульс тока, величина которого свидетельствовала о том, что до 20% ионов хрома в рубине изменяло свое спиновое состояние. Анализ импульса позволил оценить время спин-решеточной релаксации, оказавшееся при комнатной температуре равным 10^{-7} сек.

В отличие от этого случая, где инверсия спинов осуществлялась в результате перехода ионов в реальные состояния, в работе¹⁰⁴ обратный эффект Фарадея наблюдался в области прозрачности изучаемых сред, т. е. при возбуждении виртуальных состояний. Явление изучалось в оптических стеклах, в некоторых органических и неорганических жидкостях и в кристаллах флюорита, активированных двухвалентным европием ($\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$), прозрачных для излучения использованного рубинового лазера. Теория обратного эффекта Фарадея дана в работе¹⁰⁵.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Righi, Nuovo Cimento (3), 3, 312 (1878); Н. Вескуэл, Compt. Rend. 88, 334 (1879).
2. W. Schütz, Magnetooptik, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. 16, Akad. Verlag, Leipzig, 1936.
3. L. Rosenfeld, Zs. Phys. 57, 835 (1930).
4. R. de L. Kronig, Zs. Phys. 45, 458, 508 (1927).
5. H. A. Kramers, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 33, 959 (1930).
6. R. Serber, Phys. Rev. 41, 489 (1932).
7. J. T. Hougen, J. Chem. Phys. 32, 1122 (1960).
8. T. Carroll, Phys. Rev. 52, 822 (1937).
9. A. D. Buckingham, P. J. Stephens, Annual Rev. Phys. Chem. 17, 399 (1966).
10. E. D. Palik, B. W. Henvis, Appl. Opt. 6, 603 (1967).
11. R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, 547 (1926).
12. H. A. Kramers, Atti del Congresso Intern. dei Fisici 2, 545 (1928).
13. E. Stern, Solid State Phys. 15, 299 (1963).
14. I. M. Boswarva, R. E. Howard, A. B. Lidiard, Proc. Roy. Soc. A269, 125 (1962).
15. F. C. Bown, G. Laramore, Appl. Opt. 6, 669 (1967).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред., М., Гостехиздат, 1959.
17. C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, chapt. 12, McGraw-Hill N.Y., 1960; К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, М., ИЛ, 1962.

18. J. Mort, F. Lüty, F. Brown, Phys. Rev. **137**, A566 (1965); Ю. Е. Пеплин, Л. С. Харченко, Уч. зап. Кишиневского ун-та, сер. физ. **90**, 3 (1967).
19. W. L. Miller, A. R. Gordon, J. phys. Chem. **35**, 2785 (1931).
20. I. B. Rosser, Theory and Application of $\int_0^z e^{-x^2} dx$ and $\int_0^z e^{-p^2y^2} dy \int_0^y e^{-x^2} dx$, 1948.
21. A. M. Cllogston, J. phys. et radium **20**, 151 (1959).
22. C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter, Phys. Rev. **137**, 583 (1965).
23. C. H. Henry, Phys. Rev. **140**, 256 (1965).
24. F. Brown, B. C. Cavenett, W. Hayes, Proc. Roy. Soc. **A300**, 78 (1967).
25. М. Лах, J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957, стр. 407).
26. Y. R. Shen, Phys. Rev. **133**, A511 (1964).
27. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, М., ИЛ, 1948.
28. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, Оптический круговой дихроизм, М., «Мир», 1967; F. Woldby в сб. «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Org. Chemistry», Ed. by G. Snatzke, Heyden & Son, 1967, стр. 85.
29. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ДАН СССР **60**, 219 (1948).
30. N. V. Karlov, J. Margerie, Y. Merle d'Aubigné, J. de phys. et Radium **24**, 717 (1963).
31. R. Onaka, T. Mabushi, A. Yoshikawa, J. Phys. Soc. Japan **23**, 1036 (1967).
- 32.a) J. C. Kemper, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, Proc. Brit. Ceram. Soc., **9**, 109, (1967); б) J. C. Kemper, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, J. C. Cheng, Phys. Rev. **171**, 1024 (1968).
33. М. В. Болькенштейн, Ю. А. Шаронов и др., Молекулярная биология **1** (6), 467, 476 (1967); Nature **209**, 709 (1966).
34. J. Badouz, B. Briat, M. Billardon, Japan. J. of Appl. Phys. **4**, Suppl. 1, 600 (1965); M. Billardon, J. Badouz, Compt. Rend. **263**, 139 (1966), A.-C. Bouccara, O. Roubeau, J. Badouz, Compt. Rend. **265**, 513 (1967).
35. J. G. Forsythe, R. Kieselbach, V. E. Shashoua, Appl. Opt. **6**, 699 (1967).
36. Ю. А. Шаронов, Оптика и спектроскопия **25**, 930 (1968).
37. D. L. Dexter, Phys. Rev. **111**, 119 (1958).
38. F. Lüty, J. Mort, Phys. Rev. Lett. **12**, 45 (1964).
39. R. Romestain, J. Margerie, Compt. Rend. **158**, 2525 (1964).
40. J. Margerie, R. Romestain, Compt. Rend. **258**, 4190 (1964).
41. J. H. Rabin, J. H. Schulman, Phys. Rev. **125**, 1584 (1962); D. W. Lynch, Phys. Rev. **127**, 1537 (1962); M. Suffczinski, J. Chem. Phys. **38**, 1558 (1963); R. S. Knox, Phys. Rev. **133**, A 498 (1964); D. B. Fitchen, Phys. Rev. **134**, A 1599 (1964).
42. J. Margerie, Les centres colorés dans les cristaux ioniques, J. de phys., Coll. C4, suppl. au № 8—9 (1967), p. 103.
43. Y. Merle d'Aubigné, J. Gareyte, Compt. Rend. **261**, 689 (1965).
44. F. C. Brown, B. C. Cavenett, W. Hayes, Phys. Lett. **19**, 167 (1965).
45. E. Krätzig, W. Staudte, Phys. Lett. **26A**, 133 (1968).
46. G. Gehrer, H. Langer, Phys. Lett. **26A**, 232 (1968).
47. H. Härtel, F. Lüty, Zs. Phys. **182**, 111 (1964).
48. P. Duval, J. Gareyte, Y. Merle d'Aubigné, Phys. Lett. **22**, 67 (1966); Y. Merle d'Aubigné, P. Duval, Les centres colorés dans les cristaux ioniques, J. de phys., Suppl. au № 8—9 (1967), стр. 112.
49. R. H. Silsbee, Phys. Rev. **138**, 181 (1965).
50. I. W. Shepherd, Phys. Rev. **165**, 985 (1968).
51. C. J. Delbecq, W. Hayes, M. C. O'Brien, P. H. Yuster, Proc. Roy. Soc. **A271**, 243 (1963).
52. J. Owen, Proc. Roy. Soc. **A227**, 183 (1965).
53. J. Arends, Phys. stat. sol. **7**, 805 (1964).
54. П. П. Феофилов, ИЭТФ **26**, 609 (1954); Г. А. Тищенко, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 482 (1956); Р. Görlisch, Н. Каггас, R. Lehmann, Phys. Stat. Sol. **1**, 389, 525 (1961).
55. B. C. Cavenett, W. Hayes, I. C. Painter, Solid State Comm. **5**, 635 (1967).
56. M. S. Bennett, A. B. Lidiard, Phys. Lett. **18**, 253 (1965).
57. P. Feltham, Phys. stat. sol. **20**, 675 (1967).
58. J. E. Wertz, G. S. Saville, L. Hall, P. Auzins, Proc. Brit. Ceram. Soc. (1), 59 (1961).

59. J. W. Culvathouse, L. V. Holroyd, J. L. Kolopous, Phys. Rev. **140**, A1181 (1965); W. P. Unruh, J. W. Culvathouse, Phys. Rev. **154**, 861 (1967).
60. J. C. Kemper, V. I. Neely, Phys. Rev. **132**, 245 (1963).
61. J. C. Kemper, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, Phys. Lett. **22**, 37 (1966).
62. Б. П. Захарчина, А. А. Каплянский, Спектроскопия кристаллов (Труды симпозиума), М., «Наука», 1966, стр. 99.
63. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 435 (1962); Acta phys. polon. **26**, 331 (1964); Спектроскопия кристаллов (Труды симпозиума), М., «Наука», 1966, стр. 87.
64. E. Loh, Phys. Rev. **147**, 332 (1966); **154**, 270 (1967); **158**, 273 (1967).
65. Z. J. Kiss, Phys. Rev. **127**, 718 (1962); D. McClure, Z. J. Kiss, J. Chem. Phys. **39**, 3251 (1963).
66. Y. R. Shen, N. Bloembergen, Phys. Rev. **133**, 515 (1964).
67. Л. А. Алексеева, П. П. Феофилов, Оптика и спектроскопия **22**, 996 (1967).
68. J. Margerie, Physica **33**, 238 (1967).
69. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, Спектроскопия кристаллов (Труды 2-го симпозиума), М., «Наука», 1969.
70. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, Оптика и спектроскопия **25**, 960 (1966).
71. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, Оптика и спектроскопия **23**, 259 (1967).
72. C. H. Anderson, H. A. Weakliem, E. S. Sabisky, Phys. Rev. **143**, 223 (1966).
73. Л. А. Алексеева, Н. В. Старостин, Оптика и спектроскопия **24**, 145 (1968).
74. Л. А. Алексеева, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн., **1**, 45 (1968).
75. Y. R. Shen, Phys. Rev. **134**, A661 (1964).
76. Б. П. Захарчина, А. Я. Рыскин, Оптика и спектроскопия **13**, 501 (1962).
77. J. Bescquerel, J. van den Handel, Physica **7**, 711 (1940).
78. J. Bescquerel, W. J. de Haas, J. van den Handel, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **34**, 1231 (1931).
79. J. H. Van Vleck, W. C. Renne, Phil. Mag. **17**, 961 (1934).
80. Л. А. Алексеева, П. П. Феофилов, ФТТ **10**, 1773 (1968).
81. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, УФН **76**, 201 (1962).
82. W. Y. Lung, J. R. Chamberlain, Phys. Lett. **27A**, 365 (1968).
83. Y. Hayashi, M. Fukui, H. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan **23**, 312 (1967).
84. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Phys. Rev. **106**, 1161 (1957); C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, J. Mol. Spectry **2**, 342 (1958).
85. M. J. Stephen, Mol. Phys. **1**, 301 (1958).
86. A. J. Stone, Mol. Phys. **4**, 225 (1961).
87. Sheng-Hsien Lin, H. Eyring, J. Chem. Phys. **42**, 1780 (1965).
88. P. J. Stephens, J. Chem. Phys. **43**, 4444 (1965).
89. S. S. Bhotanagar, A. N. Kapur, P. L. Kapur, J. Indian Chem. Soc. **13**, 489 (1936).
90. W. Moffit, J. Chem. Phys. **25**, 1189 (1956); S. Sugano, J. Chem. Phys. **33**, 1883 (1960); T. S. Piper, A. Kagirides, Mol. Phys. **5**, 475 (1962).
91. К. Бальхазен, Введение в теорию поля лигандов, М., «Мир», 1964.
92. J. F. Dillon, Bull. Phys. Soc. **2**, 238 (1957).
93. A. M. Clogston, J. phys. et Rad. **20**, 151 (1959).
94. Г. С. Кринчик, М. В. Четкин, ЖЭТФ **40**, 729 (1961); **38**, 1643 (1960); **41**, 673 (1961).
95. М. В. Четкин, ФТТ **6**, 3753 (1964).
96. Г. С. Кринчик, Г. К. Тютнева, Изв. АН СССР, сер. физ. **38**, 489 (1964).
97. М. В. Четкин, А. Н. Шалыгин, ЖЭТФ **52**, 882 (1967).
98. B. Johnson, R. Teble, Proc. Phys. Soc. (London) **87**, 935 (1966).
99. B. Johnson, Brit. J. Appl. Phys. **17**, 1441 (1966).
100. M. V. Chetkin, A. N. Shalygin, J. Appl. Phys. **39**, 561 (1968).
101. R. W. Cooper, W. A. Crossley, J. L. Page, R. F. Pearson, J. Appl. Phys. **39**, 565 (1968).
102. А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой, УФН **93** (1), 71 (1967).
103. G. F. Hull, J. T. Smith, A. F. Quesada, Appl. Opt. **4**, 1117 (1965).
104. J. P. van der Ziel, P. S. Pershan, L. D. Malmstrom, Phys. Rev. Lett. **15**, 190 (1965).
105. P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, L. D. Malmstrom, Phys. Rev. **143**, 574 (1966).
106. H. Paus, F. Lüty, Phys. Rev. Lett. **20**, 57 (1968).

107. W. Burke, Phys. Rev. **172**, 886 (1968); W. Burke, S. E. Schnatterly, W. D. Compton, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 245 (1966).
 108. J. A. Davis, D. B. Flitche, Solid State Commun. **6**, 505 (1968).
 109. A. Yoshikawa, T. Mabushi, J. Phys. Soc. Japan **24**, 1405 (1968).
 110. Y. Toyosawa, M. Inoue, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1289 (1965).
 111. R. G. Bessent, B. C. Cavenett, I. C. Hunter, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1523 (1968).
 112. Н. Ф. Харченко, В. В. Еременко, Л. И. Белый, ЖЭТФ **53**, 1505 (1967); **55**, 419 (1968).
 113. Н. Ф. Харченко, Л. И. Белый, О. Н. Тутакина, ФТТ **10**, 2819 (1968).
 114. Н. Ф. Харченко, В. В. Еременко, ФТТ **9**, 1655 (1967); **10**, 1403 (1968).
 115. J. F. Dillon, J. H. Kamimura, J. P. Remeika, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1531 (1966).
 116. B. Lax, J. G. Mavroides, Appl. Opt. **6**, 647 (1967).
-