УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.113

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

А. Б. Ройцин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общая характеристика явления									677
2. Оператор энергии взаимодсйствия ПЦ с внешним электриче	ески	им	по	лем	ſ				680
3. Расщепление линии ЭПР внешним электрическим полем									684
4. Электрические дипольные переходы и другие электрически	te a	нал	nor	и	ма	ΓН	и	ľ -	
ных явлений		•							688
5. Влияние электрического поля на спектр двойного электро	онн	-я д	tep	ноі	го	p	езе)-	
нанса (ДЭЯР)									691
6. Электрический механизм уширения линий									693
7. Микротеория	• •	•							696
8. Смежные резонансы									698
Цитированная литература									700

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЯВЛЕНИЯ

Рассматриваемые ниже явления были обнаружены в 1961 г. в оптике ¹, квадрупольном ^{2,3}, ядерном магнитном ⁴ и электронном парамагнитном ⁵ резонансах. Эффекты проявлялись в виде линейного по внешнему электрическому полю È расщепления линий в спектре и свидетельствовали о влиянии электрического поля на энергетические уровни системы.

Остановимся несколько подробней на эксперименте, описанном в работе 5. В качестве объекта исследования был выбран кремний, легированный элементами группы железа. Последние располагаются в междоузлии, так что точечная симметрия парамагнитных центров (ПЦ) соответствует группе T_d (изотропный g-фактор). Рассмотрим атом железа Fe⁰. Его эффективный момент количества движения J =- 1. В отсутствие электрического поля наблюдалась одна линия, соответствующая переходу между двумя эквидистантными уровнями (рис. 1, а и б). Приложение к образцу поля Е приводило к расщеплению этой линии на две, возникающему вследствие различного сдвига энергетических уровней под действием электрического поля (рис. 1, в, г). Расстояние между компонентами менялось в зависимости от напряженности поля Е линейно. Интенсивность расшепленных компонент оказалась одинаковой, что, на первый взгляд, противоречит различной заселенности энергетических уровней в соответствии с фактором Больцмана. Объясняется это тем, что в кристалле существуют два неэквивалентных (междоузельных) положения, отличающихся операцией инверсии. Энергетическая структура для второго неэквивалентного положения (рис. 1, ∂) обратна той, которая имеет место для первого положения. Поэтому, если нет преимущественного заполнения атомами примеси какого-либо одного неэквивалентного положения, интенсивности расшепленных компонент должны быть одинаковы.

Новое явление отличается от своего аналога и предшественника — эффекта Штарка в атомах, где, как известно, имеет место квадратичная

по полю Е зависимость расщепления линий. Различие связано с существованием инверсионной симметрии в свободных атомах и отсутствием таковой для некоторых положений в кристалле. Оператор энергии взаимодействия ПЦ с внешним электрическим полем, как будет показапо ниже, можно представить в виде $W_E = -dE$, где d - эффективный дипольный момент ПЦ *). Произвольный матричный элемент этого оператора имеет вид

$$(\hat{W}_E)_{jk} = -\mathbf{E} \int \psi_j^* \, \mathrm{d}\psi_k \, d\tau.$$
 (1,1)

Волновые функции ф описывают не возмущенные внешними полями состояния. Для свободного атома и ПЦ в кристалле, обладающего центром инверсии. возможны два типа волновых функций: четные и нечетные. В первом



Рис. 1. Электрический эффект в постоянном электрическом поле.

а) Система эквидистантных уровней; б) соответствующий ей спектр ЭПР (E=0); в) расщепление линии в спектре $(E \neq 0)$; г—д) нарушение эквидистантности при наложении внешнего электрического поля (для случая неэквивалентных положений ионов в кристалле). Стрелками указаны возможные переходы под действием магнитной компоненты СВЧ. I — интенсивность в относительных единицах; H — величина внешнего магнитного поля; M — квантовое число оператора \hat{J}_z .

порядке теории возмущений функции ψ_j и ψ_k из (1) будут одной четности. Если под знаком интеграла осуществить замену переменных, соответствующую преобразованию инверсии, произведение $\psi_j^*\psi_k$ не изменится, а оператор d поменяет знак. В результате $(\hat{W}_E)_{jk} = 0$, и линейные по полю Е эффекты будут отсутствовать. Таким образом, линейные по электрическому полю эффекты возможны у ПЦ, локальная симметрия которых не содержит центр инверсии. На это обстоятельство особое внимание обратил Бломберген⁶, хотя аналогичные высказывания можно пайти и раньше^{7,8}.

Симметрия по отношению к инверсии времени также налагает ограничения. Они касаются систем с нечетным числом электронов и связаны с известной теоремой Крамерса (см., например, ⁹). Проиллюстрируем сказанное на примере системы с J = 1/2. Соответствующий терм в отсутствие внешних полей двукратно вырожден. Попытка найти расщепление

^{*)} Для свободного атома $\mathbf{d} = e \sum_{i} \mathbf{r}_{i}; \mathbf{r}_{i}$ – координата *i*-го электрона.

терма электрическим полем приводит к секулярному уравнению

$$\begin{vmatrix} (\hat{W}_E)_{-1/2, 1/2} - \varepsilon & (\hat{W}_E)_{-1/2, 1/2} \\ (\hat{W}_E)_{1/2, -1/2} & (\hat{W}_E)_{1/2, 1/2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$
(1,2)

Индексы $\pm 1/2$ суть квантовые числа оператора \hat{J}_z , ε — энергия. Согласно ¹⁰ имеем

$$(\hat{W}_{E})_{-1/2, 1/2} = \left[\int (\hat{\Theta}\psi_{1/2})^{*} \hat{\Theta} \, \hat{\mathbf{d}} \Theta^{-1} \Theta \psi_{1/2} \, d\tau \right]^{*} \mathbf{E}, \tag{1,3}$$

$$\hat{\Theta}\psi_{\pm 1/2} = \pm \psi_{\pm 1/2}, \qquad (1,4)$$

где Θ-оператор инверсии времени.

На основании (1,3), (1,4) и учитывая, что $\hat{\Theta} d\hat{\Theta}^{-1} = \hat{d}$, получим

$$(\hat{W}_E)_{-1/2, 1/2} = -(W_E)^*_{1/2, -1/2}.$$
 (1,5)

С другой стороны, в силу эрмитовости оператора \hat{W}_E имеем

$$(\hat{W}_E)_{-1/2, 1/2} = (\hat{W}_E)_{1/2, -1/2}^*.$$
 (1,6)

Из сопоставления (1,5) и (1,6) заключаем, что $(\hat{W}_E)_{-1/2, 1/2} = (\hat{W}_E)_{1/2, -1/2} = 0$. Аналогично можно показать, что $(\hat{W}_E)_{1/2, 1/2} = (\hat{W}_E)_{-1/2, -1/2}$, причем $(\hat{W}_E)_{1/2, 1/2}$ веществен. В результате на основании (1,2) получим

$$\varepsilon_{1,2} = (W_E)_{1/2, 1/2}, \tag{1.7}$$

и вырождение остается независимо от того, обладает или нет ПЦ центром инверсии *). Формула (1,7) указывает также на то, что при наличии магнитного поля электрическое поле может лишь привести к одинаковому смещению уровней, в силу чего в спектре парамагнитного резонанса (ПР) не произойдет изменений **).

Для выяснения вопроса о величине эффекта предположим, что состояния основного терма являются чисто спиновыми. В этом случае отличными от нуля матричными элементами оператора \hat{W}_E , не содержащего спиновых переменных, будут диагональные, равные между собой матричные элементы, и никаких изменений в спектре ПР не будет. Для проявления электрических эффектов необходимо, чтобы вырождение основного терма (в отсутствие внешних полей) было орбитальным или чтобы в состояниях основного терма содержалась достаточная примесь орбитальных состояний. Удобно в связи с этим различать два случая:

1. Основное состояние свободного иона не является S-состоянием. Здесь в свою очередь возможны два случая:

1.1) Расщепление кристаллическим полем основного терма свободного иона приводит к орбитально вырожденному терму иона в кристалле.

1.2) Основной терм иона в кристалле — орбитальный синглет.

2. Основное состояние свободного иона — S-состояние.

Можно ожидать, что в случае 2 эффект минимален, а в случае 1.1) — максимален. Количественной характеристикой степени примеси орбитальных состояний может служить фактор спектроскопического расщепления.

679

^{*)} Если J — полуцелое, но больше 1/2, электрическое поле может частично снять вырождение. Остается по крайней мере двукратное вырождение: термам будут принадлежать функции, которые с точностью до знака переходят друг в друга под действием оператора $\hat{\Theta}$.

^{**)} См., однако, ниже эффекты более высокого порядка теории возмущений (~EH).

В приводимой табл. I даются значения g-фактора и константы a, характеризующей величину Е-эффекта для ионов группы железа в кремнии по данным работ ^{5,11}.

Таблица І

	Свобо ион	Свободный ион *)		Наша		α · 107.		
Пон	конфи- гура- ция	основ- ной терм	f	классифи- кация	g	$c_{M}-1/6 \cdot c_{M}-1$		
Mn+ Cr ⁰ Fe ⁰ Cr+	3d ⁶ 3d ⁶ 3d ⁸ 3d ⁵	⁵ D 5D 3F 6S	3 3 1 1	$ \begin{array}{c} 1.1) \\ 1.1) \\ 1.2) \\ 2 \end{array} $	$3,01 \\ 2,97 \\ 2,07 \\ 1,9978$	$25 \\ 5,4 \\ 0,5 \\ 0,019$		
 f — кратность вырождения основного терма. *) При внедрении ионов в кристалл электроны 4s-оболочки переходят в d-оболочку 12, 13. 								

Из табл. І видно, что чем больше отклонение g от g-фактора свободного электрона, тем больше величина α, тем больше эффект.

Можно заключить, что в формировании электрического эффекта существенны два обстоятельства: спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие атома с кристаллом, приводящие к возникновению примеси орбитальных состояний и состояний с различной четностью. Типичное выражение, учитывающее эти механизмы, и оценка величины эффекта приведены в гл. 7.

В связи с открытием несохранения фундаментальных законов в слабых взаимодействиях ¹⁴, ¹⁵ были предприняты попытки найти аналогичные отклонения для других видов взаимодействия. В частности, учет несохранения четности и отсутствие симметрии по отношению к инверсии времени для электромагнитных взаимодействий приводят к появлению собственного электрического дипольного момента (ЭДМ) элекприводит к понялению соственного электрического дипольного можения (одм) элект трона ¹⁶. Были предприняты попытки измерить эту величину. по пока лишь удалось оценить ее верхний предел ¹⁷, ¹⁸. Попытки обнаружить проявление собственного ЭДМ электрона в ПР ^{19, 20} в связи с предложением ²¹ также не увенчались успехом. В ра-боте ²⁰, в частности, было показано, что расщепление линий ПР в электрическом поле не связано с существованием собственного ЭДМ электрона de. Отсутствие эффекта обусловлено слишком малой величиной последнего. Так, согласно ¹⁸ $d_c^{\rm c} \leqslant 10^{-32}$ ССВЕ. Полагая $E = 10^{6} e/c_{M}$. получаем $d_{\rho}^{c} E \sim 10^{-2} e_{U}$, что в 10¹⁰ раз меньше наблюдаемых в эксперименте расщеплений. По этой же причине в случае ядерного резо-нанса электрические эффекты нельзя объяснить существованием собственного ЭДМ ядра $d_{\rm H}^{\rm c}$. В самом деле, согласно ²², ²³ $d_{\rm H}^{\rm c} \leqslant 10^{-30}$ CGSE. Полагая $E = 10^5$ в/см, получим $d_{\rm H}^{\,\rm C} E < 10^{-1}$ гу. Наблюдаемые в эксперименте расщепления $\sim 10^4 - 10^5$ гу.

2. ОПЕРАТОР ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЦ С ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

а) Исходный оператор

Обозначим потенциальную энергию кристалла с ПЦ во внешнем электрическом поле через

$$\hat{W}$$
 (**r**, **R** (**E**), **E**),

где г и R означают набор электронных и ядерных координат соответственно. Двойная зависимость от поля Е отражает тот факт, что, кроме прямого взаимодействия типа —erE (e — заряд электрона), имеет место смещение ядер в новые равновесные положения, зависящие от величины и направления поля Е. Тогда оператор энергии взаимодействия системы с внешним электрическим полем определяется выражением

$$\hat{W}_{E} = \hat{W}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(\mathbf{E}), \mathbf{E}) - \hat{W}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(0), 0),$$
 (2,1)

и задача заключается в нахождении явного вида \hat{W}_E . Существенным здесь является определение новых равновесных положений ядер **R** (**E**).

Так как для рассматриваемых нами сложных систем эта задача в общем виде практически неразрешима, следует использовать приближения. Обычно электрические эффекты относительно малы, соответственно малыми будут и смещения равновесных положений ядер:

$$\boldsymbol{\rho}\left(\mathbf{E}\right) = \mathbf{R}\left(\mathbf{E}\right) - \mathbf{R}\left(0\right).$$

Это дает возможность:

1) Первое слагаемое в (2,1) разложить в ряд по степеням ρ и ограничиться конечным числом членов.

2) При нахождении энергии воспользоваться теорией возмущений.

3) Получить из условия минимума энергии систему уравнений для определения новых равновесных положений ρ (E).

При реализации описанной выше процедуры ²⁴ существенные упрощения возникают, если использовать свойства симметрии системы. В результате оператор \hat{W}_E можно представить в виде

$$\hat{W}_E = -\sum_{\alpha, \ k} E_k^{\alpha} d_k^{\alpha}, \qquad (2,2)$$

где суммирование по α и k означает суммирование по неприводимым представлениям (НП) и в пределах НП соответственно. В частном случае кубической симметрии $\hat{W}_E = -\mathbf{Ed}$. Оператор \hat{d}_k^{α} представляет собой k-ю компоненту эффективного дипольного момента системы. Он состоит из двух слагаемых:

$$d_h^{\alpha} = d_{he}^{\alpha} + d_{ha}^{\alpha}, \qquad (2,3)$$

где индексы *е* и я обозначают электрониую и ядерную части соответственно*). Первое слагаемое имеет обычный вид $e \sum r_{ki}^{\alpha}$, где r_{ki}^{α} символически

обозначает комбинацию координат *i*-го электрона, преобразующуюся, как *k*-я компонента α -го НП. Второе слагаемое является сложной функцией производных от потенциальной эпергии по координатам ядер (ионов) и их средних значений ²⁴. Оно соответствует линейпому по $\rho(E) \sim E$ члену разложения потенциальной энергии в ряд по степеням $\rho(E)$.

Существенным для дальнейшего является то, что оператор эффективного дипольного момента ПЦ обладает теми же трансформационными свойствами, что и обычный оператор дипольного момента электронов. Это позволит нам ниже, пе конкретизируя его вид, использовать лишь закон преобразования компонент под действием операций группы и инверсии времени, подобно тому, как это было сделано в гл. 1.

Заметим еще раз, что поле E, содержащееся в (2,1), является впешним по отношению к кристаллу. Для обычных экспериментов (плоскопараллельная пластина, помещенная между электродами, которые связаны с источником тока) оно не совпадает с полем E₀, измеряемым прибором как

^{*)} В модели кристалла, рассматривающей недеформируемые ионные остовы, в новые равновесные положения будут смещаться поны и второе слагаемое в (2,3) характеризует нопную часть (d_{ku}^{α}) .

разность потенциалов, приходящаяся на единицу длины образца. Поле Е вызвано зарядами, находящимися на обкладках конденсатора, в том числе и зарядами, компенсирующими поляризацию образца. В силу этого можно положить $\mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0$, где ε_0 — диэлектрическая постоянная кристалла.

б) О приближении внутреннего поля

Проведенное выше рассмотрение показывает, что эффективный дипольный момент состоит из двух частей: электронной (d_e) и части, связанной со смещением ядер (d_n) . Внешнее электрическое поле, входящее в (2,2), однородно. Для численных расчетов необходимо знание явного вида оператора d_n , получение которого, как видно из предыдущего, связано с достаточно сложными вычислениями.

Процедуру расчета можно изменить, если поляризацию образца учесть в виде вклада в локальное электрическое поле E_{π} , действующее на ПЦ. В этом случае в качестве оператора дипольного момента с достаточной точностью можно выбрать оператор d_e , и задача заключается в нахождении E_{π} .

Приближенно (точечные диполи, случай кубической симметрии) для нахождения Е_л можно использовать поле Лоренца²⁵. Так как в реальных кристаллах локальное поле может существенно отличаться от поля, определяемого формулой Лоренца²⁶⁻²⁸, были развиты методы расчета²⁹⁻³² для произвольной симметрии кристалла и моделей, лучше имитирующих реальные системы.

В работе ²⁷ показано, что вблизи дефекта поляризация (и вместе с ней Е_л) отличается от поляризации, присущей идеальному кристаллу. Локальное поле, как следует из работ ³³⁻³⁷, является функцией расстояния, и это обстоятельство следует учитывать при конкретных расчетах, так как формирующий сигнал ПР электрон может находиться в достаточно большой области кристалла, примыкающей к ПЦ (обычно интересуются значением Е_л в узле решетки).

Из изложенного видно, что расчеты внутреннего электрического поля также связаны со значительными трудностями, и заранее трудно отдать предпочтение тому или иному подходу.

в) Спин-гамильтониан

Спин-гамильтониан ПЦ при наличии внешнего электрического поля можно представить в виде

$$\hat{\overline{W}} = \hat{\overline{W}}_0 + \hat{\overline{W}}_E, \qquad (2,4)$$

где \hat{W}_0 — оператор, характеризующий ПЦ в отсутствие поля Е (зеемановское, сверхтонкое, внутрикристаллическое взаимодействие и т. д. ^{38, 39}), $\hat{W_E}$ — усредненный по пространственным координатам оператор \hat{W}_E .

К настоящему времени методы получения оператора \overline{W}_E достаточно хорошо разработаны. Используются: метод эквивалентных операторов ⁴⁰, обычный тензорный формализм ^{20,41,42}, метод матрицы возмущения ⁴³⁻⁴⁶, метод инвариантов ^{47,48}.

В методе эквивалентных операторов ⁴⁹⁻⁵¹ зависящая от координат часть оператора энергии возмущения заменяется комбинацией операторов проекций момента количества движения **J**, обладающей теми же трансформационными свойствами группы симметрии. Так, в работе ⁴⁰ координата z, входящая в выражение для дипольного момента электрона, представляется в виде $\{\hat{J}_x\hat{J}_y\} = \hat{J}_x\hat{J}_y + \hat{J}_y\hat{J}_x$. В тензорном формализме оператор \hat{W}_E представляется в виде линейпой комбинации произведений операторов \hat{I}_i , \hat{J}_j и компонент полей H_k , E_l , где \hat{I}_i — спин ядра. Конкретный вид зависит от механизма взаимодействия с электрическим полем. Часто используется, например, выражение

$$\hat{\bar{W}}_E = \sum_{ijk} R_{ijk} E_i \hat{J}_j \hat{J}_k,$$

которое можно рассматривать как следствие изменения (возникновения) констант внутрикристаллического электрического поля при наличии поля Е. Коэффициенты линейной комбинации суть компоненты тензора третьего (пятого, седьмого) ранга. Из условия инвариантности тензора при преобразованиях точечной симметрии ПЦ находятся ⁵² связи между отличными от нуля компонентами.

В методе матрицы возмущения ⁵³⁻⁵⁵ спин-гамильтониан получается непосредственно в матричной форме. Предполагается, что в отсутствие внешних полей задача о нахождении собственных функций и энергий решена. Воздействие внешних полей рассматривается в виде возмущения. Известны, таким образом, закон преобразования исходных волновых функций нулевого приближения и операторов возмущения, и задача заключается в определении максимального числа линейно независимых матричпых элементов, подлежащих вычислению, используя пространственную симметрию и симметрию по отношению к инверсии времени. Для рассматриваемых электрических полей оператор возмущения имеет вид (2,2).

В методе инвариантов ⁵⁶⁻⁶³ спин-гамильтониан строится непосредственно для определенного вида взаимодействия, исходя из требования инвариантности гамильтониана относительно операций рассматриваемой труппы и инверсии времени. Метод инвариантов можно рассматривать в качестве операторного аналога метода матрицы возмущения: результаты последнего представляются в операторной форме — через комбинацию операторов момента количества движения.

Таким образом, если задаться определенным механизмом взаимодействия ПЦ с внешним электрическим полем, знание величины эффективного момента количества движения J и локальной симметрии ПЦ является достаточным для получения спин-гамильтониана. Для наиболее часто встречающихся механизмов можно написать ($J \ll 3/2$, I = 1/2)

$$\hat{W}_E = \sum_{ijk} R_{ijk} E_i \hat{J}_i \hat{J}_k + \sum_{ijk} T_{ijk} E_i H_j J_k + \sum_{ijk} V_{ijk} E_i I_j \hat{J}_k.$$
(2,5)

Первое слагаемое описывает изменение под действием поля Е констант внутрикристаллического поля, второе — g-тензора, третье — констант сверхтонкого взаимодействия. При значениях J > 3/2 и I > 1/2 правую часть (2,5) следует дополнить слагаемыми, содержащими более высокие степени J и I и тензоры более высокого ранга. Так, при J = 5/2 изменение констант внутрикристаллического поля будет определяться и слагаемыми $\sum_{ikjlm} R_{ikjlm} E_i \hat{J}_j \hat{J}_k \hat{J}_l \hat{J}_m$. Для рассматриваемого ПЦ не все механизмы взаимодействия с полем Е равноценны. Доминирующим, как правило, является механизм изменения той константы спин-гамильтониана \hat{W}_0 , которая определяет разницу в спектрах ПР свободного атома (электрона) и ПЦ в кристалле. В силу этого для описания электрического эффекта бывает достаточно ограничиться одним из слагаемых (2,5) *).

^{*)} Слагаемые с более высокими степенями J обычно вносят меньший вклад, чем слагаемые с низкими степенями J. Это связано с тем, что более высокие степени J соответствуют более высоким порядкам теории возмущений (аналогичная ситуация имеет место и для констант спин-гамильтониана \overline{W}_0).

З РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИНИИ ЭПР ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

а) Линейное приближение. Монокристаллы

Наиболее типичным проявлением электрических эффектов является расщепление (смещение) линии внешним статическим электрическим полем. Задача «феноменологического» описания спектра заключается в выборе спин-гамильтониана и определении его констант из эксперимента. Процедура предполагает расчет энергетических уровней, частот, резонансных значений магнитного поля и исследования угловой зависимости положения линий в спектре. Обычно электрические эффекты достаточно малы, так что оператор \hat{W}_E можно рассматривать в качестве возмущения к оператору \hat{W}_0 из (2,4). Так как в \hat{W}_0 входит оператор зеемановской энергии, уровни нулевого приближения оказываются невырожденными и поправки к энергии в первом порядке теории возмущений определяются диагональным матричным элементом оператора \hat{W}_E , вычисленным при помощи правильных волновых функций нулевого приближения.





Рис. 2. Угловая зависимость полуширины (1) и расщепления (2) линии ЭПР (переход $3/2 \rightarrow 1/2$) при изменении поля Hв плоскости x, z. Кривые I (E = 0) и $z (E || y, E = 220 \ \text{кв/см})$

Кривые 1 (E = 0) и 2 ($E \parallel y$, E = 220 кв/см) проведены по экспериментальным точкам.

Если оператор \overline{W}_E зависит от поля Е линейно, линейную по Е зависимость будут иметь уровни энергии, частоты переходов и резонансные значения магнитного поля (H). Имеется, таким образом, наиболее характерный для экспериментов случай линейной зависимости положения линии в спектре от поля E.

Пусть в отсутствие внешнего электрического поля связь между частотой клистрона v и H_0 определяется выражением

$$\mathbf{v}=\mathbf{v}_{pq}^{\mathfrak{d}}\left(\boldsymbol{H}_{0}
ight) ,$$

где $v_{pq}^{0}(H_{0})$ — теоретическое выражение частоты перехода между уровнями *р* и *q*, полученное в результате диагонализации операто ра $\hat{W_{0}}$. При наличии поля **E** имеем $v = v_{pq}^{0}(H_{0} + \Delta H) + v_{pq}^{E}(H_{0} + \Delta H),$

где ΔH — смещение резонансного значения магнитного поля под действием электрического поля. Для малых значений $\Delta H (H_0 \gg \Delta H)$ получаем

$$\Delta H = -\nu_{pq}^{E} \left(H_{0}\right) \left[\frac{\partial \nu_{pq}^{0} \left(H_{0}\right)}{\partial H_{0}}\right]^{-1}.$$
 (3,1)

Обычно в исследуемых кристаллах (рубин, кремний, вольфраматы) су-

ществуют два неэквивалентных положения (в которых находятся парамагнитные ионы), отличающиеся инверсией по отношению к местоположению, занимаемому ионом. Иначе говоря, кристаллическое окружение иона № 1 будет точно таким же, как и у его неэквивалентного партнера № 2, если кристалл инвертировать в системе координат с центром в ионе № 1.

В силу псевдовекторной природы магнитного поля, нечувствительного к операции инверсии, положения № 1 и № 2 в обычном ЭПР (без поля Е) будут эквивалентными. При наличии электрического поля ситуация меняется, так как при операции инверсии Е переходит в — Е. Поэтому на основании (3,1) и из-за линейности $v_{pq}^E(H_0)$ по Е добавки ΔH_1 и ΔH_2 , соответствующие двум неэквивалентным положениям, будут отличаться знаком. Последнее означает, что сдвиг линии ЭПР под действием поля Е будет проявляться в эксперименте в виде расщепления линии (бН). Так как это расщепление не связано с расщеплением уровней, его иногда называют псевдоштарковским. Правая часть равенства (3,1) зависит от углов, характеризующих направления векторов Е и Н по отношению к кристаллографическим осям, так что имеет место угловая зависимость расщепления линии (наблюдаемая в эксперименте) (рис. 2, 2). Для исследования угловой зависимости и определения параметров спин-гамильтониана на основании (3,1) приходится иметь дело с численным расчетом, так как при произвольной ориентации магнитного поля в общем виде диагонализовать оператор \overline{W}_0 , как правило, не удается *). При вычислениях $\frac{\partial \mathbf{v}_{pq}}{\partial H_0}$ удобно пользоваться соотношением⁹ $\frac{\partial \mathbf{v}_{pq}}{\partial H_0} = \left(\frac{\partial \widehat{W}_0}{\partial H^0}\right)_{pp} - \left(\frac{\partial \widehat{W}_0}{\partial H_0}\right)_{qq}$. В табл. II дан перечень работ, в которых исследовалось расщепление

линий ПР под действием внешнего электрического поля и определялись

Таблица II

Кристалл	Примесь и литература	Кристалл	Примесь и литература
Si	Fe ⁰ , Fe ^{+ 5} , 11, 64 Cr ⁰ , Mn ⁺ , Cr ⁺ 11, 64 Mn ^{- 64}	CdS ZnS CdTe	Eu ²⁺ , Cd ³⁺⁶⁴ Mn ²⁺⁹³⁻⁹⁶ , Fe ³⁺⁹⁷ Co ²⁺⁹⁸ *
Al ₂ O ₃	$\begin{array}{c} Cr^{3+} 20, \ 65-67, \ 68 \ast \\ 2Cr^{3+} (\operatorname{Itap\acute{H}}) \ 69, \ 70 \\ Mn^{2+} 71, \ 72 \\ V^{2+}, \ Mn^{4+}, \ Ni^{2+}, \ Cu^{3+} \ 72 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} Y_{3}Al_{5}O_{12} \\ SrTiO_{3} \\ NaKC_{4}H_{4}O_{6} \\ \cdot 4H_{2}O \end{array}$	Fe ³⁺⁹⁹ Cd ³⁺¹⁰⁰ Cu ²⁺¹⁰¹
Ma	$\begin{bmatrix} Fe^{3+71-75}, & Ti^{3+76} \\ Cr^{3+20}, & 77 & * \end{bmatrix}$	NaKC ₄ H ₄ O ₆ . .4H ₂ NH ₂ O	Cu ²⁺ 102
mgo	Mn^{2+} , Fe ³⁺ , Co ²⁺ 77 *	KTaO3	Fe ³⁺ 103
ZnWO ₄	Cr ^{3+ 47} , 78, 79, Mn ^{2+ 80}	La(Zn) ₃ (NO ₃) ₆ . •24H ₂ O	P _T 3+ 104 *
$MgWO_4$	Cr ^{3+ 81}		
CdWO ₄	Cr ^{3+ 82-84} , Cu ^{2+ 85,86} Mn ^{2+ 87} , 88, Fe ^{3+ 87}	${}^{\mathrm{Y}(\mathrm{C_2H_5SO_4})_3}_{\mathrm{\cdot 9H_2O}}$	Pr3+ 105 *
$MgMoO_4$	Cr ³⁺⁸⁹	LiNbO ₃	Cr3+ 106 *
CaWO ₄	$\left \begin{array}{c} Mn^{2+90}, \ Gd^{3+91}\\ Ce^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, \ Yb^{3+92}* \end{array}\right.$	YGaG	C03+107 *
SrMoO ₄	Gd ^{3+ 91}		

Кристаллы и примеси в них, исследовавшиеся при помощи электрических эффектов

^{*)} Если энергия внутрикристаллического поля ($\overline{W}_{\rm R}$) и зеемановская энергия $W_{II} = -\mu {\bf H}$ связаны соотношением $W_{\rm R} \ll W_{II}$ пли $W_{\rm R} \gg W_{H}$. возможны упрощения, в результате которых можно получить выражение для ΔH и δH в аналитичения, ском виде.

константы спин-гамильтониана. Для общности, включены работы, в которых для определения констант использовались другие методики (например, спиновое эхо). Они отмечены звездочкой.

б) Определение точечной симметрии ПЦ

Использование электрического поля в ПР позволяет получить принципиально новую качественную информацию о природе ПЦ. Речь идет о нахождении точечной симметрии ПЦ ¹⁰⁸. Применение обычного ПР для исследования локальной симметрии ПЦ ограничено из-за псевдовекторной природы магнитного поля. Последнее нечувствительно к операции пространственной инверсии и в силу этого в принципе не различает некоторые точечные группы (например, изоморфные). При использовании электрических полей можно однозначно указать локальную симметрию ПЦ. Так, в работе ²⁰ удалось уточнить, а в работах ^{41, 47, 91} подтвердить известные ранее данные о точечной группе ПЦ.

Возможность различать точечные группы при помощи электрических полей основана на том, что оператор энергии взаимодействия ПЦ с полем Е в силу векторной природы последнего должен быть различным для разных точечных групп. Поэтому задача сводится к построению спингамильтониана \hat{W}_E . Проведенные нами расчеты ^{45, 109} матрицы оператора возмущения $\hat{W}_H + \hat{W}_E$ для всех пар НП всех точечных групп, не обладающих центром инверсии, показали, что матрицы оператора \hat{W}_E различны для разных изоморфных групп, в то время как матрицы оператора \hat{W}_H для изоморфных групп совпадают. Как следствие различия в операторах энергии появляются отличия в собственных значениях, частотах переходов и резонансных значениях полей, наблюдаемых в эксперименте.

Впервые использование электрических полей специально для определения ранее не известной точечной симметрии ПЦ было осуществлено в работе ⁸⁹. Исследовался монокристалл MgMoO₄ с примесью Cr³⁺. Ранее ¹¹⁰ был исследован обычный спектр ЭПР этих образцов, и авторы установили наличие пяти неодинаковых систем ПЦ, а для двух систем, дающих наиболее интенсивные линии переходов, определили и константы спин-гамильтониана. Они показали также, что локальное окружение ионов Cr³⁺ имеет симметрию одной из точечных групп C_2 , C_{2h} , C_s , но однозначно указать группу, как и следовало ожидать, им не удалось. Полученные в работе ¹¹⁰ константы спин-гамильтониана по порядку величины и взаимным соотношениям примерно такие же, как и в некоторых вольфраматах, где эффекта обнаружен. Это было косвенным указанием на возможность наблюдения эффекта и в MgMoO₄. Отсутствие эффекта свидетельствовало бы о наличии инверсии среди операции симметрии группы C_{2h} .

Проведенные в работе ⁸⁹ исследования позволили установить, что электрическое поле уширяет линии ЭПР всех пяти систем, что указывает на то, что ни одна система ионов Cr^{3+} не обладает локальной симметрией C_{2h} . Изучение угловых зависимостей расщепления авторы провели для двух систем ПЦ, для которых в работе ¹¹⁰ удалось определить констапты спин-гамильтониана. Одна система ионов, как оказалось, хорошо описывается выражениями, полученными для симметрии C_2 . другая — для симметрии C_s ; поэтому авторы заключили, что первая система ионов $(D = 13, 2 \Gamma cu)$ обладает локальной симметрией C_2 , вторая $(D = 20, 82 \Gamma cu)$ — симметрией C_s . Полученные в этой работе результаты указывают на большие возможности использования электрических полей в структурном анализе.

в) Хаотически ориентированные ПЦ

Исследование электрических эффектов проводилось на монокристаллах, где ПЦ имеют одинаковые направления магнитных осей (если не считать существования в кристалле нескольких неэквивалентных положений). Вместе с тем существует большое количество веществ, содержащих ПЦ с хаотически ориентированными направлениями магнитных осей. К ним относятся, например, стеклообразные системы, порошки, твердые и переохлажденные растворы, свободные радикалы. ПР этих веществ изучался экспериментально и теоретически (см., например, ^{111–120}). В работах ^{121, 122} обсуждается вопрос о проявлении электрических эффектов в таких веществах. Для получения формы линии было найдено резонансное значение магнитного поля для ПЦ, произвольно ориентированного относительно единой системы координат, связанной с внешними полями Е и Н. Затем определялось число ПЦ, чьи резонансные значения поля Н лежат в интервале $H, H + \Delta H,$ и, таким образом, была найдена интенсивность линии поглощения в точке Н. В отличие от монокристаллов, линия ЭПР под действием поля Е уширяется. Форма линии зависит от взаимной ориентации полей Е и Н и от характера «нулевого» уширения, связанного с анизотропией д-фактора. Как и в случае монокристаллов, имеет место эффект разрешения изоморфных точечных групп. Экспериментально на порошках электрические эффекты изучались в квадрупольном резонансе ¹²³, а в работе 124 лишь отмечалось изменение интенсивности липии ЭПР в кварце под действием внешнего электрического поля.

г) Нелинейные эффекты

Электрические эффекты исследуются обычно в области линейной зависимости сдвига линий от напряженности внешнего электрического поля. Возможность получения больших напряженностей поля Е ¹²⁵ делает актуальным исследование спектра ПР в случае, когда оператор \hat{W}_E сравним с \hat{W}_H или $\hat{W}_{\rm R}$. В частности, если оператор \hat{W}_E рассматривать в качестве возмущения к гамильтониану типа $\hat{W}_H + \hat{W}_{\rm R}$, наряду со слагаемы ми первого порядка теории возмущений необходимо учитывать члены более высокого порядка малости *). Величину слагаемы х *n*-го порядка теории возмущений (n > 1) можно оценить по формуле $h_n = h_1^n / \Delta \varepsilon^{n-1}$, где $\Delta \varepsilon$ — расстояние между энергетическими уровнями (в нулевом приближении). h_1 поправка к энергии в первом порядке теории (линейная по Е). Полагая $\Delta \varepsilon = 3000$ *э*, $h_1 = 30$ *э* при E = 100 кв/см, получим для E = 1000 кв/см $h_2 = 30$ *э*, $h_3 = 3$ *э*, $h_4 = 0,3$ *э* и т. д. Оценки показывают, что нелинейные эффекты наблюдаемы.

Отклопения от линейности паблюдались в работах ^{126,127}. Для объяснения этих данных представим частоту перехода между двумя произвольпыми уровнями с точностью до членов, кубических по электрическому полю, в виде ¹²⁸

$$v = v'(H) + \sum_{i} E_{i}P_{i}(H) + \sum_{ij} E_{i}E_{j}Q_{ij}(H) + \sum_{ijk} E_{i}E_{j}E_{k}L_{ijk}(H). \quad (3,2)$$

Каждый из индексов принимает значения 1, 2, 3. нумеруя координатные оси x, y, z. Представим H в виде $H_0 + h$, где H_0 — значение поля H при E = 0, а h — малая добавка, вызванная полем E. Раскладывая правую часть (3,2) в ряд по h и пренебрегая слагаемыми более высокого порядка

^{*)} Мы не предполагаем, вообще говоря, линейности оператора WE по полю Е.

малости. чем h^3 , $h^2 E_i$, $h E_i E_j$, $E_i E_j E_k$, получим уравнение третьей степени относительно h. Решая его методом последовательных приближений, получим

$$h = \sum_{i=1}^{3} h_i, \tag{3,3}$$

где h_1 , h_2 , h_3 — члены, линейные, квадратичные и кубические по E соответственно:

$$h_{1} = \sum_{i} \alpha_{i} E_{i}, \quad h_{2} = \sum_{i, j} E_{i} E_{j} \beta_{ij}, \quad h_{3} = \sum_{i, j, k} \gamma_{ijk} E_{i} E_{j} E_{k}, \quad (3,4)$$
$$\alpha_{i} = -\frac{1}{c} P_{i}^{0}, \quad c = \left(\frac{\partial \nu'}{\partial h}\right)_{0},$$
$$\beta_{ij} = -\frac{1}{c} \left[Q_{ij}^{0} + \alpha_{i} \left(\frac{\partial P_{i}}{\partial h}\right)_{0} + \frac{1}{2} \alpha_{i} \alpha_{j} \left(\frac{\partial^{2} \nu'}{\partial h^{2}}\right)_{0} \right].$$

Выражение для γ_{ijk} мы не выписываем из-за его громоздкости. Индекс 0 означает, что в соответствующих выражениях следует положить h = 0. Из формул (3,4) видна природа возникновения нелинейности. Так, квадратичная зависимость h обусловлена тремя факторами: квадратичной зависимостью от поля E частоты, любой зависимостью коэффициента P от магнитного поля и нелинейной зависимостью частоты v' от поля H. Относительный вклад каждого слагаемого в величину β и γ меняется при изменении ориентации поля H в кристалле.

Анализ экспериментальных данных показывает, что расщепление линии ПР достаточно хорошо описывается формулой (3,3), т. е. проявляются линейные, квадратичные и кубические по Е слагаемые. Для количественного сопоставления были рассчитаны параметры α , β и γ для разных ориентаций поля H, исходя из спин-гамильтониана, приведенного в работе²⁰. Результаты теории хорошо согласуются с экспериментальными данными ¹²⁹.

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИПОЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДРУГИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

а) Электрические дипольные переходы

Другим проявлением электрических эффектов являются переходы между «магнитными» подуровнями под действием электрической компоненты электромагнитной волны. Иначе говоря, в отличие от обычной методики, ПР можно наблюдать, помещая образец в резонаторе в пучность электрического поля. Принципиальной разницы между электрическими эффектами в постоянном и переменном полях не существует, так как с точки зрения теории ⁴³ вопрос заключается в том, чтобы отличные от нуля матричные элементы оператора \hat{W}_E были достаточно велики. Наличие или отсутствие времени в операторе возмущения не играет роли.

Спин-гамильтониан для описания электрических дипольных переходов в соответствии с (2,4) можно представить в виде

$$\hat{\overline{W}} = \hat{\overline{W}}_0 + \hat{\overline{W}}_E(t). \tag{4.1}$$

На первом этапе находятся энергетические уровни и правильные волновые функции нулевого приближения (оператор \hat{W}_0). На втором — рассчитываются педиагональные матричные элементы оператора $\hat{W}_E(t)$ для рассматриваемого перехода. Наиболее интересным фактом следует считать появление дополнительных (по сравнению с магнитными дипольными) переходов с правилами отбора $\Delta M = \pm 2$. Рассмотрим ПЦ с J = 1 и локальной симметрией T_d . Матрицу оператора возмущения — μH — dE можно представить в виде ⁴³

$$M = \begin{vmatrix} -\beta H_z & \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta T + \alpha P) & i\alpha E_z \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta T^* + \alpha P^*) & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} (-\beta T + \alpha P) \\ -i\alpha E_z & \frac{1}{2} (-\beta T^* + \alpha P^*) & \beta H_z \end{vmatrix} .$$
(4,2)

 $T = H_x + iH_y$, $P = E_y + iE_x$, β и α — параметры теории (матричные элементы операторов μ и **d** соответственно). Координатные оси выбраны вдоль осей типа (100).

Рассмотрим случай, когда статическое магнитное поле **H**, создающее систему уравнений, направлено вдоль оси (001) (T = 0). Тогда из (4,2) следует, что правильные волновые функции нулевого приближения совпадают с исходными функциями нулевого приближения, и при рассмотрении квантовых переходов можно пользоваться матрицей (4,2) непосредственно. Видно, что переменное электрическое поле вызывает переходы с правилами отбора $\Delta M = \pm 1$ ($E_x(t) \approx E_y(t)$) и $\Delta M = \pm 2$ (E_z (t)). Для количественных оценок эффекта можно использовать константы спин-гамильтониана, найденные из экспериментов по смещению линии ПР в постоянном электрическом поле. Поле E (t), фигурирующее в операторе — **d** E (t), является внешним и совпадает с электрическим полем в резонаторе. Электрические дипольные переходы наблюдались в работах ^{11,76,98,104-107}.

б) Парамагнитно-электрический и параэлектрический резонансы

Переходы под действием электрической и магнитной компонент возможны не только в системе с постоянным магнитным полем, но и в случае, когда энергетические уровни созданы внешним статическим электрическим полем⁴⁴. Такой электрический аналог парамагнитного резонанса (парамагнитно-электрический резонанс) в кристаллах, содержащих парамагнитные ионы, пока не наблюдался. Представляют интерес в связи с с этим экспериментальные и теоретические исследования так называемого параэлектрического резонанса ^{130–138} в кристаллах типа NaCl, содержащих молекулярные ионы (например, OH⁻), обладающие постоянным электрическим дипольным момептом. Аналогичный эффект обнаружен на центрах окраски в дымчатом кварце ¹³⁹, в примесном ионе Li в KCl ^{140–144}.

в) Прохождение через резонанс электрическим полем

Возможность приложения к образцам больших напряженностей электрического поля позволила осуществить резонанс нового типа ⁶⁸. В обычном способе наблюдения парамагнитно-резонансного поглощения прохождение через резонанс $hv = f_1(H)$ осуществляется внешним магнитным полем. Так как электрическое поле тоже меняет положение уровней, его можно использовать для прохождения через резонанс $hv = f_2(H, E)$. Особый интерес в этом варианте представляет случай H = 0. Для реализации подобного эксперимента подходящими являются образцы, в которых электрический эффект проявляется достаточно сильно, например, кремний, легированный элементами группы железа ⁴⁴. Если влияние электрического

5 УФН, т. 105, вып. 4

поля выражено не так сильно, можно использовать вещества, содержащие парамагнитные примеси, у которых величина расщепления внутрикристаллическим полем близка к используемой в эксперименте частоте v. Подходящим в этом отношении оказался рубин, у которого энергетический зазор (2D) между крамерсовыми дублетами в нулевых внешних полях равен 11,5 Ггц. Кроме самого факта регистрации поглощения оказалось возможным определить параметры D и R_{333} (поле Е прикладывалось вдоль оси C). Значения последних в пределах точности эксперимента совпали с известными в литературе²⁰.

г) Магнитоэлектрический эффект

Существование отличных от нуля матричных элементов электрического дипольного момента в парамагнетиках приводит к созданию электрической поляризации магнитным полем и намагниченности электрическим полем ¹⁴⁵. Имеется, таким образом, аналог магнитоэлектрического эффекта, предсказанного в работах ^{146,147} и наблюдавшегося в ферромагнетиках ^{148,149} и антиферромагнетиках ¹⁵⁰⁻¹⁵². В парамагнетиках этот эффект наблюдался на ионах Ni²⁺ в кристалле NiSO₄·6H₂O ¹⁵³: измерялась электродвижущая сила, создаваемая электрической поляризацией, которая возникала под действием переменного магнитного поля.

д) Индукция и эхо

При наличии электрических эффектов можно возбудить прецессию ЭДМ внешними переменным электрическим и магнитным полями. Прецессия является источником электрического поля, которое согласно расчетам, проведенным в работе ¹⁵⁴, можно измерить (эффект электрической дипольной индукции).

Была также рассмотрена ¹⁵⁵ возможность наблюдения электрического дипольного эха в системах с постоянным магнитным и электрическим полями. Показано, в частности, что в постоянном магнитном поле (J = 1, группа T_d) после подачи двух импульсов (через интервал т) переменного магнитного поля возникает создаваемый ЭДМ сигнал эха в моменты времени 3/2 т. 2т и 3т. Интересная методика для наблюдения электрических эффектов в схеме спинового эха была предложена и реализована Мимзом ¹⁵⁶. Как и в обычном методе, на образец подавались два следующих один за другим с интервалом т СВЧ импульса, а через время т после подачи второго импульса наблюдался сигнал спинового эха. Оказалось, что интенсивность сигнала можно менять, если дополнительно к образцу прикладывать внешнее электрическое поле Е в интервале времени между окончанием полачи второго импульса и появлением сигнала эха. В частности, при определенном выборе параметров (т, Е) сигнал спинового эха исчезал полностью. Обращение в нуль сигнала эха является наиболее характерным в этих экспериментах, в силу чего оказалось удобным наблюдать сигнал одновременно для разных значений т в виде огибающей сигналов эха. Определение т для характерных точек этой кривой (нули, максимумы) позволило найти константы спин-гамильтониана \overline{W}_{E} . Этим

максимумы) позволило наши константы спин-тамильтониана V_E . Этим методом были исследованы ^{92,156} ионы редкоземельных элементов в CaWO₄.

Квантовомеханический расчет результирующей намагниченности, соответствующий опытам Мимза, был проведен в работе ¹⁵⁷. Из-за наличия двух инверсионно-неэквивалентных положений ионов в кристалле появляется характерный множитель, зависящий от τ , E и констант спин-гамильтониана \hat{W}_{E} . Этот множитель модулирует огибающую сигналов эха и определяет, в частности, ее нули и максимумы.

е) Эффекты Фарадея, Коттона — Мутона и Керра

В работе ¹⁴⁵ теоретически изучены микроволновые аналоги эффектов Фарадея и Коттона — Мутона ¹⁵⁸⁻¹⁶² с учетом электрических эффектов. Показано, в частности, что существование отличного от нуля ЭДМ сказывается на величине и знаке угла поворота плоскости поляризации. Предсказан микроволновой аналог эффекта Керра.

В работах ¹⁶³⁻¹⁶⁵ методами квантового кинетического уравнения ¹⁶⁶ исследована форма линии ПР при наличии внешних электрических полей (спин-фононный механизм уширения). Показано, что при наличии возмущающего статического электрического поля форма линии носит лоренцовый характер, а полуширина ее линейно зависит от поля Е. Лоренцова форма возникает и в случае, когда система уровней создана внешним электрическим полем или внутрикристаллическим полем.

5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПЕКТР ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА (ДЭЯР)

а) Механизм

Если в системе существуют сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия, создается возможность воздействовать внешним электрическим полем на ядерные спиновые уровни и влиять, таким образом, на спектры ядерного магнитного ¹²³ и двойного электронно-ядерного ^{43,167} резонансов. Рассмотрим один из механизмов.

Пусть ПЦ обладает локальной симметрией T_d , суммарным моментом количества движения J = 3/2 и произвольным ядерным спином I. Спингамильтониан, зависящий от ядерных переменных, можно представить в виде

$$W_{\mathfrak{R}} = a\left(\mathbf{JI}\right) - g_{I}\mu_{\mathfrak{R}}\left(\mathbf{HI}\right). \tag{5.1}$$

Первое слагаемое в (5,1) — оператор сверхтонкого взаимодействия, второе — оператор ядерной зеемановской энергии. Будем рассматривать оператор \hat{W}_{n} в качестве возмущения к оператору энергии взаимодействия электрона с внешним магнитным полем, приводящим к системе (2J + 1)уровней. Удобно на первом этапе учесть второе слагаемое из (5,1). Оно снимает (2I + 1)-кратное вырождение каждого спин-электронного уровня. Соответствующие функции имеют вид

$$\Psi_{M, m}^{0} = \Psi_{M}^{0} (J_{z}) \chi_{m}^{0} (I_{z}), \qquad (5,2)$$

где Ψ_M и χ_m — электронные и ядерные спиновые функции, M и m — собственные значения операторов \hat{J}_z и \hat{I}_z . На следующем этапе учитывается слагаемое a (JI). В результате для функций можно написать

$$\Psi_{\mp 3/2, m} = \Psi_{\mp 3/2, m}^{0} \mp \frac{a \sqrt{3}}{2g\mu H} \sqrt{(I \pm m) (I \mp m + 1)} \Psi_{\mp 1/2, m \mp 1}^{0}$$
(5,3)

и аналогично — для $\Psi_{\mp 1/2}$, _m; μ — магнетон Бора электрона.

Рассмотрим квантовые переходы в слин-ядерной системе под действием внешнего переменного электрического поля. Оператор возмущения имеет вид

$$\hat{W}_E(t) = -\operatorname{d} \mathbf{E}(t). \tag{5,4}$$

$$5 *$$

На основании (5,3) и (5,4) для матричных элементов переходов имеем

$$W_{-3/2, m+1}^{-3/2, m} = \frac{-\alpha a \sqrt{3} \sqrt{(I+m+1)(I-m)}}{2g\mu H} (E_y(t) - iE_x(t)],$$

где $i\alpha = -(d_z)_{_{2/2}, 1/2}$. Отличными от нуля будут и матричные элементы переходов $\Delta M = \pm 2$.

Аналогично можно показать, что наличие сверхтонкого взаимодействия приводит к сдвигу ядерных уровней, зависящему от электрического поля. Последнее будет приводить к сдвигу частот ДЭЯР.

б) ДЭЯР F-центров в щелочно-галоидных кристаллах

Одной из особенностей метода ДЭЯР ¹⁶⁸ является возможность исследования большого количества ядер, расположенных в области ПЦ ¹⁶⁹. Практически все ядра находятся в местах, лишенных центра инверсии, независимо от того, обладает или нет ПЦ в целом инверсионной симметрией *). В этом случае спин-гамильтониан, описывающий спектр ДЭЯР, содержит члены, линейные по электрическому полю ¹⁷⁰⁻¹⁷². Они приводят к зависимости от электрического поля частот ДЭЯР и, в частности, к линейному по полю Е расщеплению линий, принадлежащих двум инверсионно-неэквивалентным ядрам. Существование электрических эффектов в ДЭЯР существенно расширяет класс исследуемых ПЦ, так как ограничение, связанное с инверсионной симметрией ПЦ, снимается. Например, в случае *F*-центров в щелочно-галоидных кристаллах эффект существует, несмотря на общую симметрию O_h .

Первые и пока единственные эксперименты были проведены Рейхертом и др. $^{173-176}$. Исследовались *F*-центры в кристаллах NaCl, KCl, KBr и LiF. Эффект расщепления линий ДЭЯР, как оказалось, связан с изменением изотропной константы сверхтонкого взаимодействия под влиянием внешнего электрического поля $\frac{\partial a}{\partial E}$.

Для объяснения величины эффекта исходный оператор возмущения представим в виде ^{177,178}

$$\hat{W} = \sum_{l} \tau_l \delta_l \mathbf{I}_l \mathbf{S} - \mathbf{d} \mathbf{E},$$

где $\tau_l = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_l \mu}{I_l}$, $\delta_l = \delta | \mathbf{r} - \mathbf{R}_l |$, $r, \mu, S \, u \, R_l, \mu_l, I_l$ — радиус-вектор, магнитный момент и спин электрона и *l*-го ядра. Так как *F*-центр обладает центром инверсии, линейные по электрическому полю слагаемые появляются во втором порядке теории возмущений. Принципиально несложные вычисления приводят к выражению

$$\left(\frac{\partial a}{\partial E}\right)_l = 2\tau_l \Psi_1(l) \,\varepsilon_0 \sum_n \frac{(dz)_{1, nz} P^n(l)}{\Delta_{n_1}} \,, \tag{5.5}$$

где $\Psi_1(l)$, $P^n(l)$ — значения модулей волновых функций основного и *n*-го возбужденного состояний в узле решетки. Δ_{n_1} — соответствующая разность энергий, $(dz)_{1,nz}$ — матричный элемент эффективного дипольного момента *F*-центра, индексы 1 и *nz* соответствуют функциям основного и и *n*-го возбужденного (*z*-компонента) состояний, ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла. Ее появление связано с тем. что измеряемые в эксперименте напряженности поля \mathbf{E}_0 и **E** связаны соотношением $\mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0$. Вынося в (5,5) за знак суммы Δ_{n_1} , при некотором среднем

^{*)} Исключение составляет ядро примесного иона, если оно расположено в центре инверсии ПЦ.

значении получим

$$\left(\frac{\partial a}{\partial E}\right)_{l} = \frac{2\tau_{l}\Psi_{1}^{2}(l)\,\varepsilon_{0}}{\overline{\Delta}}\,d_{l}.$$
(5,6)

Формула (5,6) позволяет по данным $\left(\frac{\partial a}{\partial E}\right)_l$ определять значения модуля **d**

в узле решетки, Ψ_1^2 (*l*) известны по данным ДЭЯР, $\overline{\Delta}$ приближенно можно заменить расстоянием между основным и первым возбужденным термами. В приближении локального поля оператор энергии взаимодействия с электрическим полем запишется в виде

$$\hat{W}_E = -e\mathbf{r}\mathbf{E}_0. \tag{5,7}$$

Здесь в качестве E_{π} выбрано макроскопическое среднее поле E_0 . По аналогии с (5,6) имеем

$$\left(\frac{\partial a}{\partial E}\right)_l = \frac{2\tau_l \Psi_1^2(l) e R_l}{\overline{\Delta}}, \qquad (5,6a)$$

где R₁ — координата *l*-го узла.

Проведенные в этом приближении расчеты $\left(\frac{\partial a}{\partial E}\right)_l^{177,178}$ указывают на хорошее согласие теории и эксперимента для 2-й и 4-й координационных сфер и на наличие некоторого расхождения (~30%) для 1-й сферы. Последнее связано с деформацией решетки вблизи дефекта (ионы смещаются от вакансии) и искажением в этой области макрополя. Таким образом, электрические эффекты в ДЭЯР позволяют исследовать локальные электрические поля и деформации.

В случае *F*-центров с большой точностью в формуле (5,5) можно ограничиться одним слагаемым — первым возбужденным состоянием. Тогда по данным электрических эффектов в ДЭЯР можно оценить значение волновой функции возбужденного состояния в узле решетки ¹⁷⁸.

6. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ

а) Эффект корреляции ширины и расщепления линии

Кристаллы практически не бывают идеальны. Условия выращивания, хранения, специальная обработка и другие факторы влияют на структуру кристалла, приближая или отклоняя ее от идеальной. В реальном кристалле всегда имеются различного рода дефекты: вакантные узлы решетки, примесные атомы, дислокации, мозаичность и т. д. Эти несовершества во многом определяют физические свойства, и их усиленно изучают. Распределяются дефекты по кристаллу неравномерно, и поэтому они могут приводить к неоднородному уширению линий ПР. Такое уширение наблюдалось и было интерпретировано при помощи различных моделей искажения решетки (см., например, ¹⁷⁹⁻¹⁸⁶). В параэлектрическом резонансе уширение линий носит также дефектный характер ¹⁸⁷.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что упомянутые дефекты по своей природе носят электрический характер. Их существование по отношению к ПЦ приводит к появлению некоторого внутрикристаллического электрического поля, определяемого соотношением

$$\mathbf{e} = -\operatorname{grad}\left(V_p - V_{\mathrm{Mg}}\right),\tag{6.1}$$

где V_p и V_{ug} — потенциальная энергия ПЦ в кристалле с дефектами и без них соответственно. Так как радиусы состояний ПЦ обычно малы, можно с большой точностью поле е считать постоянным в пределах ПЦ.

693

А. Б. РОЙЦИН

Имеется, таким образом, аналогия между внешним статическим электрическим полем Е и полем, создаваемым дефектами. Поэтому представляет интерес параллельное изучение и сопоставление эффектов, связанных с полем Е (сдвиг линии, расщепление ее), с уширением линии, которое, как можно ожидать, обязано полю дефектов. Такие исследования были проведены ^{47,192} и привели к наблюдению эффекта корреляции между угловой зависимостью расщепления линии ПР внешним электрическим полем и уширением этой же линии. На рис. 2 приведены соответствующие кривые для иона Cr³⁺ в кристалле ZnWO₄, заимствованные из работы ⁴⁷.

Для описания эффекта корреляции заметим, что для группы ПЦ с одним и тем же значением напряженности поля е на основании (3,4) можно написать ^{128,193}

$$h_1 = \sum_i \alpha_i e_i. \tag{6.2}$$

Пусть функция распределения полей в кристалле чегна относительно каждой из компонент e_i . Тогда для второго момента кривой, характеризующего уширение линии, имеем

$$\Delta h^{(2)} = \sqrt{\overline{h_1^2}} = \sqrt{\sum_i \alpha_i^2 \overline{e_i^2}} \,. \tag{6,3}$$

Черта сверху означает усреднение. Подчеркнем, что в формуле (6,3) коэффициенты α_i совпадают с угловыми коэффициентами, определяющими расщепление линии ПР под действием внешнего статического электрического поля. Коэффициенты α_i являются функциями углов, характеризующих направление внешнего магнитного поля Н. При определенных его ориентациях некоторые α_i могут обращаться в нуль. Так, для иона Cr^{3+} в ZnWO₄ при ориентации Н \perp оси симметрии второго порядка (оси у) $\alpha_x = \alpha_z = 0$, и мы имеем

$$\Delta h^{(2)} = \sqrt{\overline{e_y^2}} \alpha_y . \tag{6.3a}$$

С другой стороны, при ориентации Е || у на основании (3,4) имеем

$$h_1 = E_y \alpha_y. \tag{3.4a}$$

Из сопоставления (6,3а) и (3,4а) следует, что полуширина и расщепление имеют одну и ту же угловую зависимость, что и представляет собой эффект корреляции в его чистом виде (рис. 2).

Если эффективным являются несколько компонент вектора е, для интерпретации угловой зависимости полуширины линии следует пользоваться общей формулой (6,3). Полагая в ней $\overline{e_x^2} = \overline{e_y^2} = \overline{e_z^2} = \overline{e^2}$, т. е. предполагая изотропный закон распределения полей дефектов, получим

$$\Delta h^{(2)} = \sqrt{\overline{e^2}} \sqrt{\sum_i \alpha_i^2}.$$
 (6.36)

При помощи формулы (6,36) с большой точностью были объяснены угловые зависимости полуширины линии иона Cr³⁺ в ZnWO₄ для различных плоскостей изменения ориентации поля H.

Изучение природы ширины линии при помощи электрических эффектов привело к предложению нового механизма уширения — уширения, вызванного полями точечных дефектов. Для ПЦ в ZnWO₄⁴⁷ и CaWO₄¹⁹² ими, в частности, являются примесные ионы или вакансии, компенсирующие избыточный заряд парамагнитного иона. В дальнейшем эти выводы были подтверждены ^{81,81,89,194-196}. Отметим в связи с этим и работы ^{197, 198}, в которых дефекты, уширяющие линию ПР, вводились искусственно путем замещения второй компоненты (кристалла типа A_{II}B_{IV}) другим ионом. Если поле е достаточно велико, так что ПЦ теряет свою индивидуальность, возникает новый ПЦ, а в спектре ПР — новая линия. Обычно это бывает в случае, когда дефектный ион занимает один из улов в ближайшей координационной сфере ¹⁹⁹.

В работах ²⁰⁰⁻²⁰² объяснение эффекта корреляции проведено на основе спинфононного механизма (однородное уширение) *). В работе ²⁰⁴ показано, что в области высоких температур, где, как можно думать, доминирующим является спин-фононный механизм, отсутствует угловая зависимость ширины линии ПР, наблюдавшаяся в ⁴⁷. В работе ²⁰⁵ подтверждается вывод о доминирующей роли дефектного механизма в эффекте корреляции.

б) Зависимость ширины линии ЭПР от внешнего электрического поля

Исследование электрических эффектов при больших напряженностях поля привело к обнаружению зависимости ширины линии ЭПР от поля E^{206} . Эффект можно объяснить в рамках представлений о существовании внутрикристаллических полей дефектов ¹²⁸. Сам факт уширения линии можно рассматривать как эффект, линейный по полю е. Если на ПЦ действует и внешнее поле Е, то, имея в виду нелинейные по электрическому полю эффекты (рассмотренные в гл. 3), следует ожидать появления эффектов, связанных со слагаемыми типа $e_i E_h$. Этот квадратичный эффект будет проявляться в виде линейной зависимости ширины линии от поля Е. Аналогично возможны и нелинейные зависимости ширины от поля E **). В этом случае, сохраняя члены более высокого порядка по E, можно написать

$$\Delta h^{(2)} = \bigvee \overline{\sum_{i} \alpha_{i}^{2} e_{i}^{2}} + \langle E \rangle + \langle E^{2} \rangle + \langle E^{3} \rangle + \dots; \qquad (6,4)$$

 $\langle E^h \rangle$ — члены, содержащие компоненты E в k-й степени.

в) О влиянии дефектности кристалла на положение линии в спектре

По аналогии с (6,3) и (6,4) для первого момента можно написать

$$\Delta h^{(1)} = \sum_{i} \beta_{ii} \overline{e_i^2} + 3 \sum_{i, k} \gamma_{iik} \overline{e_i^2} E_k.$$
(6,5)

Первое слагаемое определяет смещение линии ЭПР в зависимости от степени дефектности кристалла в отсутствие поля Е, второе — при наличии его. Эффект, связанный с первым слагаемым, наблюдался в рубине, облученном нейтронами ¹⁹⁴. Второе слагаемое проявилось в корунде ²⁰⁸, содержащем ионы Fe³⁺ и Mn²⁺. Оказалось, что расщепление линии ЭПР, линейное по полю E, различно для разных образцов, отличающихся степенью совершенства кристаллической решетки.

В заключение отметим, что изучение формы кривой поглощения параллельно с исследованием расщепления линии во внешних электрических полях может служить эффективным методом для исследования дефектов кристалла. К настоящему времени методы расчета формы линии и, в частлости, ее ширины развиты достаточно хорошо. Большое применение получила статистическая теория ^{192,198,209-212}, основанная на знании закова распределения дефектов в кристалле ***).

^{*)} О роли спин-фононного механизма см. также ²⁰³.

^{**)} В работе ²⁰⁷ предложен механизм, основалный на комбинации деформации и внешнего электрического поля.

^{***)} Обзор по расчету формы неоднородно уширенной линии ПР содержится в ²¹³.

7. МИКРОТЕОРИЯ

Для расчета констант спин-гамильтониана, характеризующих электрические эффекты, необходимо знание энергетического спектра и волновых функций ПЦ в отсутствие внешних полей и исходного оператора взаимодействия ПЦ с внешним электрическим полем. Если эти данные есть, дело сводится к вычислению некоторого минимального числа матричных элементов, определяемого свойствами симметрии ^{43,44}.

Трудности при нахождении энергетического спектра и волновых функций связаны главным образом с многочастичностью задачи: ПЦ представляет собой сложное образование, состоящее из большого числа ядер и электронов кристалла в области дефекта. В целях упрощения ограничиваются небольшим числом координационных сфер, но и в этом, квазимолекулярном, случае задача далеко не легкая. Возникающие здесь проблемы аналогичны проблемам в теории молекул, которые согласно ²¹⁴ еще далеки от полного решения. Наиболее перспективным является метод молекулярных орбит. Специфику возникающих здесь трудностей и уровень достигнутых результатов достаточно хорошо иллюстрирует серия работ, посвященная расчету комплексов кристалла KNiF₃ ^{215–217}. Учет атомов всего кристалла приводит к еще более сложной проблеме «глубоких уровней». которая, как видно из ^{218–220}, находится лишь в стадии решения.

Трудность в выборе оператора \hat{W}_E заключается в существовании так называемого «ионного» механизма взаимодействия. Как видно из гл. 2. для получения соответствующей части оператора энергии необходимо знание положений ионов при наличии внешнего электрического поля, что в свою очередь предполагает знание потенциальной энергии взаимодействия атомов в неидеальном кристалле.

Электрический эффект является достаточно «тонким» эффектом (~ $10^6 - 10^7$ гу в ЭПР и ~ 10^4 гу в ДЭЯР), он наиболее чувствителен к структуре ПЦ и точности расчета. Поэтому представляется логичным надеяться на успех количественного расчета этого эффекта, если волновые функции и энергетическая структура ПЦ достаточно хорошо объясняют «более грубые» эффекты, такие, как расщепление внутрикристаллическим полем $10D_q$, константы спин-гамильтониана D, \mathscr{E} и т. д. В связи с этим можно заметить, что для получения достаточно хорошего согласия с экспериментом для параметра $10D_q$ (~ 10^{13} гу) требуются большие вычисления 2^{17} .

Расчеты электрических эффектов основывались на теории кристаллического поля ^{72,90,105,221-232} и методе молекулярных орбит ^{20,233}. Основная цель этих расчетов — получение общих выражений и численных значений для компонент тензора, характеризующих электрический эффект. Из-за приближенности модели и сложности расчетов дело обычно сводится к оценке эффекта, получению некоторых соотношений между параметрами, определяющими различные механизмы, использованию экспериментальных данных для расчета «промежуточных» параметров (например, нечетных компонент внутрикристаллического электрического поля).

Для иллюстрации методов расчета, выяснения роли различных механизмов и установления связи с известными уже результатами расчета констант спин-гамильтониана ³⁸ удобно исходить из схемы теории кристаллического поля. Представим оператор энергии ПЦ в виде

$$\hat{W} = \hat{W}_{a} + \hat{W}_{B}^{\mathbf{q}} + \hat{W}_{B}^{\mathbf{n}} + \hat{W}_{CO} + \hat{W}_{H} + \hat{W}_{E}.$$
(7,1)

Первое слагаемое — энертия свободного атома, второе и третье — энергия его взаимодействия с кристаллом. Имея в виду, что для электрических

эффектов существенно отсутствие центра инверсии, мы разделили четные (ч) и нечетные (н) компоненты кристаллического поля. Остальные слагаемые — соответственно спин-орбитальное, зеемановское и взаимодействие с внешним электрическим полем. Ограничимся случаем элементов группы железа. В качестве нулевого приближения можно выбрать первые три слагаемые в (7,1), объявив остальные возмущением. Пусть основной терм исходного оператора нулевого приближения ($\hat{W}_0 + \hat{W}_{\rm K}^{\rm q} + \hat{W}_{\rm K}^{\rm h}$) — орбитальный синглет. Не нарушая общей схемы теории возмущений, включим временно оператор \hat{W}_E в гамильтониан нулевого приближения. Оператором возмущения, зависящим от спинов электрона, будет ($\hat{W}_{\rm CO} + \hat{W}_{\rm H}$), и расчет констант спин-гамильтониана ничем в принципе не отличается от известного в литературе ³⁸. В частности, компоненты тензора кристаллического поля D определяются выражением

$$D_{ij} = \lambda^2 \sum_{n \neq 0} \frac{(L_i)_{0n} (L_j)_{n0}}{\Delta_{n0}} , \qquad (7,2)$$

где $\Delta_{n0} = \varepsilon_n - \varepsilon_0$, $L_i - i$ -я компонента оператора момента количества движения, индекс 0 обозначает состояния (Ψ_0) основного терма, n — возбужденного (Ψ_n). Из-за отсутствия центра инверсии функции Ψ_0 и Ψ_n определенной четностью не обладают, что можно представить в виде

$$\Psi_{q} = \Psi_{q}^{0} + \sum_{q \neq q'} \frac{(W^{H})_{q'q}}{\Delta_{qq'}^{0}} \Psi_{q'}^{0}.$$
(7,3)

 Ψ^0_q — волновая функция, соответствующая оператору $\hat{W_0} + \hat{W}^{\mathbf{q}}_{\kappa}$; $\hat{W}^{\mathbf{h}} = = \hat{W}^{\hat{\mathbf{n}}}_{\kappa} + W_E$. Аналогично

$$\varepsilon_q = \varepsilon_q^0 + \sum_{q' \neq q} \frac{(\hat{W}^{\mathrm{H}})_{qq'}(W)_{q'q}^{\mathrm{H}}}{\Delta_{qq'}^0} .$$

$$(7,4)$$

Подставляя (7,3) и (7,4) в (7,2), получим добавку к D_{ij} :

$$\Delta D_{ij} = \lambda^2 \left[\sum_{npq} \frac{(L_i)_{0n} \ (W^{\rm H})_{nq} \ (L_j)_{qp} \ (W^{\rm H})_{p0}}{\Delta^0_{n0} \Delta^0_{nq} \Delta^0_{0p}} + \dots \right].$$
(7,5)

В (7,5) явно выписано типичное слагаемое, содержащее наинизшую степень $(W^{\rm H})_{q'q''}$. Из (7,5) видно, что поправка ΔD_{ij} определяется четвертым порядком теории возмущений, если в качестве оператора нулевого приближения выбрать $\hat{W}_0 + \hat{W}_{\rm K}^{\rm q}$, а остальные члены (7,1) объявить возмущением. Выделяя явно линейную по E часть, формулу (7,5) представим в виде

$$\Delta D_{ij} = \sum_{s} E_{s} R_{sij},$$

где

$$R_{sij} = \lambda^{2} \sum_{npq} \frac{(L_{i})_{0n} (L_{j})_{qp}}{\Delta_{n0}^{0} \Delta_{nq}^{0} \Delta_{0p}^{0}} \left[(W_{\kappa}^{H})_{nq} (d_{s})_{p0} + (d_{s})_{nq} (W_{\kappa}^{H})_{p0} \right]$$

Для оценки величины эффекта положим $\lambda = 10^2 \ cm^{-1}$, $(W_{\rm k}^{\rm H})_{n\,q} = (W_{\rm k}^{\rm H})_{p\,0} = = 10^4 \ cm^{-1}$, $(L_i)_{0n} = (\hat{L}_j)_{qp} = 1$, $(d_s)_{p0} = (d_s)_{n\,q} = 10^{-17} \ {\rm CGSE}$, $\Delta_{n0}^0 = = 10^4 \ cm^{-1}$, $\Delta_{nq}^0 = \Delta_{0p}^0 = 10^5 \ cm^{-1}$; $E = 10^5 \ e/cm$. В результате получим $\Delta D_{ij} = 1 \ zc$; наблюдаемое в эксперименте расщепление порядка нескольких гаусс *).

^{*)} В выражении (7,5) встречаются слагаемые, которые содержат две энергетические разности ($\sim 10^4 \ cm^{-1}$), соответствующие уровням одной и той же четности. Это увеличивает значение ΔD_{ij} на порядок.

Для простоты мы не учли вклад от спин-спинового взаимодействия. Но так как $\frac{\lambda^2}{\Delta_{n0}} \sim$ константе спин-спинового взаимодействия, можно думать, что вклад последнего существен ²³⁴. Известно, что спин-орбитальное взаимодействие в свободном атоме отличается от такового в кристалле. В принципе оно может меняться и под действием внешнего электрического поля. Этот механизм электрического эффекта был рассмотрен в работе ²³⁵, и оказалось, что его величина на несколько порядков меньше механизма, определяемого формулой (7,5).

В методе молекулярных орбит схема расчета существенно не меняется. Можно исходить из формулы типа (7,2), в которой функции Ψ_0 и Ψ_n являются молекулярными орбиталями, «поляризованными» внешним электрическим полем. В работе ²⁰ «электронный» и «ионный» механизмы рассмотрены отдельно. В первом случае кристаллическая решетка считалась недеформируемой. Во втором — были оценены величины смещения ионов под действием поля Е и расчеты были проведены для новых равновесных положений с «неполяризованными» орбиталями. Волновые функции заимствовались из работы ²³⁶.

В заключение отметим, что в силу сложности учета ионного механизма пока не существует последовательных количественных расчетов смещений ионов и, следовательно, поправки, связанной с ионным механизмом. Оценки обычно основываются на предположении о справедливости формулы Лоренца для эффективного поля в области расположения ионов. При этом зависимость поляризации от внешнего электрического поля определяется макроскопическим соотношением $P = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} E$. В этих расчетах игнорируется специфика локального центра и, в частности, возможная зависимость є от *r*. Учитывая, что электрический эффект чувствителен к взаимному расположению ионов (особенно при учете ковалентности ²⁰), представляется целесообразным оценивать чувствительность компонент тензора к небольшим изменениям рассчитываемых смещений ионов из положений равновесия.

8. СМЕЖНЫЕ РЕЗОНАНСЫ

а) Комбинированный резонанс

В 1960 г. Э. И. Рашба указал на возможность реализации электрических дипольных переходов между спиновыми подуровнями уровней Ландау ²³⁷. Этот эффект, названный автором комбинированным резонансом (КР), был обнаружен и экспериментально. Как и в явлениях, рассмотренных выше, существенную роль здесь играет спин-орбитальное взаимодействие. О работах по КР имеется обзор ²³⁸. А из работ, не вошедших в него, укажем на ^{239–246}. В них можно найти ссылки и на другие работы.

б) Оптика

Попытка обнаружить электрический эффект в оптике была предпринята еще в работе⁷. Авторы не обнаружили эффекта и сделали вывод, что исследованные ими локальные центры обладают центром инверсии. Впервые эффект появился в рубине¹. Дальнейшие исследования ^{247–250} подтвердили выводы¹ о том, что эффект расщепления линий связан, как и в ЭПР, с существованием двух неэквивалентных положений ионов Cr³⁺ в решетке корунда. Работы ^{251–253} посвящены экспериментальному и теоретическому исследованию пар ионов Cr³⁺ в корунде. На примесных атомах с незаполиенной *f*-оболочкой эффект исследовался в работах ²⁵⁴⁻²⁵⁶, а в работах ^{257,258} изучались сложные центры окраски γ-облученных щелочногалоидных кристаллов.

Как и в ЭПР, механизм эффекта связан со смещением энергетических уровней, между которыми происходит переход, под действием внешнего электрического поля. Так как эти уровни по своей природе (в отличие от ЭПР) носят «орбитальный» зарактер, эффект обусловлен вторым порядком теории возмущений (см. (7,4)) и пропорционален матричным элементам операторов \hat{W}_E и $\hat{W}_{\kappa}^{\text{H}}$. Микротеория основывается на приблимении кристаллического поля ^{224–226, 228, 248, 249}. Как и в ЭПР, возможен «феноменологический» подход, основанный на методе матрицы возмущений Подобное рассмотрение было проведено в работе ²⁵⁶.

в) Ядерный магнитный и квадрупольный резонансы

Впервые эффект в ядерном квадрупольном резонансе наблюдался в работах ^{2, 3}, хотя попытки обнаружить его предпринимались и ранее ^{259, 260}. Наблюдалось изменение константы квадрупольного взаимочействия ядер галогенов в кристаллах NaBrO₃, KClO₃, NaClO₃. Последующее изучение этих соединений было проведено в работах ^{261, 262}. Исследовались также корунд ^{263, 264}, арсенид галия ^{265–267} и другие более сложные соединения ^{268–272}. Как и в ЭПР, наблюдались электрические дипольные переходы с правилами отбора $\Delta M = \pm 2$ ^{262, 263, 265, 266}.

С точки зрения фепоменологического описания ЯМР аналогичен ЭПР (ядерная зеемановская энергия соответствует электронной зеемановской энергии, энергия квадрупольного взаимодействия — энергии взаимодействия с внутрикристаллическим полем). В эксперименте измерялись компоненты тензора, характеризующие изменение (возникновение) констант квадрупольного взаимодействия ²⁷³, хотя в работах ^{8, 274} указывается на возможность линейного по Е сдвига ядерного фактора экранирования, есчи ядро не находится в центре инверсии.

Количественная теория ^{3, 267, 275–278} *) исходит из двух возможных механизмов: поляризации эчектронных оболочек и изменения взаимных положений ядер. Первый учитывается расчетом поправки к волновой функции, возникающей за счет оператора возмущения \hat{W}_E , и последующим усреднением оператора энергии квадрупольного взаимодействия \hat{W}_Q ²⁷⁹ на возмущенных функциях (подход эквивалентен учету в энергии смешанных членов типа $\langle \hat{W}_Q \rangle < \langle \hat{W}_E \rangle$ во втором порядке теории возмущений). Эффект смещения иопов (ρ) из положения равновесия пропорционален $\frac{\rho}{a^4}$, ге a — равновесное межъядерное расстояние (ог рассматриваемого ядра). Величина ρ оценивается исходя из макроскопической поляризации образца

r) Ядерный магнитный резонанс и сверхтонкая струкгура

В работах ^{4, 280} исследоватась зависимость положения линий в спектре ЯМР F¹⁹ в кристалле MnF₂ от внешнего электрического поля. Линейный по полю Е эффект связан с изменением константы сверхтонкого взаимодействия ²⁸¹.

^{*)} В работе 277 рассмотрен квадратичным по Е эффект.

А. Б. РОЙЦИН

В заключении отметим работу ²⁸², в которой обсуждается вопрос о возможностях электрических эффектов в определении эффективного поля, действующего на электрон.

Выражаю благодарность М. Ф. Дейгену за ознакомление с рукописью и полезные советы.

Институт полупроводников АН УССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- W. Kaiser, S. Sugano, D. L. Wood, Phys. Rev. Lett. 6, 605 (1961).
 T. Kushida, K. Saiki, Phys. Rev. Lett. 7, 9 (1961).
 J. Armstrong, N. Bloembergen, D. Gill, Phys. Rev. Lett. 7, 14
- T. Kushida, K. Saiki, Phys. Rev. Lett. 7, 9 (1961).
 J. Armstrong, N. Bloembergen, D. Gill, Phys. Rev. Lett. 7, 14 (1961).
 P. S. Pershan, N. Bloembergen, Phys. Lett. 7, 165 (1961).
 G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Phys. Rev. Lett. 7, 240 (1961).
 N. Bloembergen, Science 133, 1363 (1961).
 A. M. Overhauser, H. Ruchardt, Phys. Rev. 112, 722 (1958).
 A. D. Buckingham, Canad. J. Phys. 38, 300 (1960).
 J. J. Jaangay E. M. Ju d mu u, Keantosaa mexannka, M., Φusmatrus, 1963.
 E. Burnep, Teopus rpynn, M. JJ, 1961.
 G. W. Ludwig, F. S. Ham, Phys. Rev. Lett. 8, 210 (1962).
 H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, Phys. Rev. Lett. 5, 96 (1960).
 G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Phys. Rev. Lett. 5, 98 (1960).
 T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev. 104, 254 (1956).
 S. C. S. Wu, E. Amber, R. W. Hay ward, D. D. Hoppes, R. P. Hudsson, Phys. Rev. 105, 1413 (1957).
 M. Sachs, Ann. Phys. (N.Y.) 6, 244 (1959).
 P. G. H. Sandars, E. Lipworth, Phys. Rev. Lett. 13, 718 (1964).
 T. S. Stein, J. P. Carrico, E. Lipworth, M. G. Weisskopf, Phys. Rev. Lett. 19, 741 (1967).
 E. B. Browne, Phys. Rev. 121, 1699 (1961).
 E. B. Royce, N. Bloembergen, Phys. Rev. 131, 1912 (1963).
 M. Sachs, S. Schwebel, Ann. Phys. (N.Y.) 8, 475 (1959).
 J. H. Smith, E. M. Purcell, N. F. Ramsey, Phys. Rev. 108, 120 (1957).
 L. I. Schiff, Phys. Rev. 132, 2194 (1963).
 A. E. Poйnan, Yorki 13, 609 (1968).
 H. Karta, Begenne béusnky repport rena, M., Φusmatrus, 1963.
 H. Kurta, Begenne béusnky repport rena, M., Φusmatrus, 1963.
 H. Kurta, S. Schwebel, Ann. Phys. Rev. 137, 78, 92 (1965).
 J. H. Smith, E. M. Purcell, N. F. Ramsey, Phys. Rev. 108, 120 (1957).
 L. I. Schiff, Phys. Rev. 149, 694 (1966).
 K. A. Nijboer, F. W. de Wette, Physica 24 (1961).

- В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, М., ИЛ, 1962.
 F. S. Нат, Phys. Rev. Lett. 7, 242 (1961).
 W. B. Mims, Phys. Rev. 140, 531 (1965).
 A. E. Никифоров, ФТТ 7, 1248 (1965).
 A. E. Ройцин, ФТТ 4, 2948 (1962).
 A. E. Ройцин, ФТТ 5, 154 (1963).
 M. F. Deigen, V. Ja. Zevin, V. M. Majevsky, A. B. Roitzin, Proc. Intern. Conf. on Semicond., Dunod, Paris, 1965, p. 759.
 Z. Ozgo, Prace komis mat przyrodn (Poznan) 11, 235 (1966).
 A. A. Б. угай, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, М. В. Пашковский, А. Б. Ройцин, ЖЭТФ 50, 1510 (1966).
 H. И. Дерюгина, А. Б. Ройцин, УФЖ 11, 594 (1966).
 K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A65, 209 (1952).

- 50. R. J. Elliott, K. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. A218, 553 (1953). 51. B. R. Judd, Proc. Roy. Soc. A227, 552 (1955).
- 52. C. S. S m i t h, Solid State Physics (ed. by F. Seitz, D. Turnbull), vol. 6, Acad. 5.2. C. S. S. M. Ith, Solid State Physics (ed. by F. Seitz, D. Tulli, Press., New York, 1958, p. 175.
 5.3. G. F. Koster, Phys. Rev. 109, 227 (1958).
 5.4. G. F. Koster, H. Statz, Phys. Rev. 113, 445 (1959).
 5.5. H. Statz, G. F. Koster, Phys. Rev. 115, 1568 (1959).
 5.6. J. M. Luttinger, Phys. Rev. 102, 1030 (1956).
 57. B. Bleany, Proc. Phys. Soc. A73, 939 (1959).
 58. F. H. W. K. (2007) 41, 4258 (1961).

- 58. Г. Е. Пикус, ЖЭТФ 41, 1258 (1961). 59. Н. Wu-Han, Z. Fu-Cheng, Z. Ji-Kang, Proc. Phys. Soc. 84, 661 (1964).
- 60. W. J. C. Grant, M. W. P. Strandberg, J. Phys. Chem. Sol. 25, 635 (1964).

- 60. W. J. C. Grant, M. W. P. Strand Derg, J. Phys. Chem. Sol. 25, 655 (1964).
 61. Т. Ray, Proc. Roy. Soc. A277, 76 (1964).
 62. И. И. Жеру, УФЖ 10, 726 (1965).
 63. Г. Е. Пикус, ЖЭТФ 41, 1507 (1961).
 64. G. W. Ludwig, F. S. Ham, Paramagnetic Resonance (ed. W. Low), vol. 2, Acad. Press, N.Y.—Lnd., 1963, p. 620.
 65. J. O. Artman, J. C. Murphy, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 14 (1962).
 66. A. H. Burraca, A. A. Marawaya, p. 07T 5, 3590 (1963).

- 66. А. Н. Ритус, А. А. Маненков, ФТТ 5, 3590 (1963). 67. В. И. Непша, Ю. А. Шерстков, А. Д. Горлов, А. А. Щетков, ФТТ 9, 2433 (1967).
- 68. А. А. Бугай, А. Б. Ройцин, Письма ЖЭТФ 5, 82 (1967); Информационный листок ИП АН УССР, Киев, «Реклама», 1968. 69. Ю. А. Шерстков, В. И. Непша, А. Е. Никифоров, В. И. Чере-
- папов, Письма ЖЭТФ 3, 401 (1966).

- 11 а нов, письма лют Ф 3, 401 (1900).
 70. R. Parrot, G. G. Roger, Compt. Rend. 266, 1628 (1968).
 71. J. Krebs, Phys. Rev. 135, 396 (1964).
 72. J. J. Krebs, Phys. Rev. 155, 246 (1967).
 73. J. A. Sherstkov, V. I. Nepsha, V. A. Vagenin, A. E. Nikiforov, A. I. Krotkii, Phys. Stat. Sol. 28, 269 (1968).
 74. Фам за Нгы, И. Н. Гейфман, В. И. Коновалов, Тезисы докла-иор Украинской россиблично токимоской конференция. Посвящен-иор Украинской россиблично токимоской конференция. Посвящен-иор Украинской посималистой составляют в сосвящен-иор Украинской посима. дов Украинской республиканской паучпо-техлической конференции, посвященпой Дню радио и Дню связиста, 11-13 июня, Киев, «Сов. радио», 1968, стр. 161.
- 75. Фам за Нгы, И. Н. Гейфман, В. И. Коновалов, А. Б. Ройцин. УФЖ 14, 1219 (1960).
 76. В. F. Jones, W. S. Moore, J. Phys. C2, 1964 (1969).
 77. М. Weger, E. Feher, см. ⁶⁴, р. 628.

- 78. А. А. Бугай, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, М. В. Пашковский, А. Б. Ройцин, Письма ЖЭТФ 2, 344 (1965). 79. В. F. Jones, W. S. Moore, S. Neal, J. Phys. D1, 41 (1968).

- В. Г. Јонез, W. S. Мооге, S. Меан, J. Phys. D1, 41 (1968).
 И. Н. Гейфман, М. Д. Глинчук, В. О. Оганесян, Г. А. Цин-цадзе, ФТТ 11, 1702 (1969).
 А. А. Бугай, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, Л. И. Пот-кин, А. Б. Ройцин, ФТТ 8, 3685 (1966).
 М. И. Бичурин, Е. С. Коваленко, В. Г. Козлов, ФТТ 9, 1518 (1967).
- (1967).
- 83. М. И. Бичурип, Е. С. Коваленко, В. Г. Козлов, В. А. Сень-кив, А. И. Солдатов, Изв. вузов (Физика), вып. 4, 157 (1968).
 84. П. Т. Левковский, М. В. Пашковский, Теор. и эксп. хим. (АН
- УССР) 4, 135 (1968).

- УССР) 4, 135 (1968).
 85. А. А. Бугай, М. Ф. Дейген идр., ФТТ 9, 2450 (1967).
 86. А. А. Бугай, М. Ф. Дейген, В. О. Оганесян, Информационный листок ИП АН УССР, Киев, «Реклама», 1968.
 87. М. И. Бичурин, П. Я. Волков, Е. С. Коваленко, В. А. Сень-кив, Письма ЖЭТФ 7, 9 (1968).
 88. М. И. Бичурин, Е. С. Коваленко, Письма ЖЭТФ 8, 229 (1968).
 89. В. Г. Козлов, М. А. Мейльман, ФТТ 10, 3679 (1968).
 90. А. Кіеl, W. В. Мітя, Phys. Rev. 153, 378 (1967).
 91. В. И. Непша, Ю. А. Шерстков, Н. В. Легких, М. Л. Мепльман, Phys. Stat. Sol. 35, 627 (1969).
 92. W. B. Мітя, Phys. Rev. 140, 531 (1965).

- 92. W. B. Mims, Phys. Rev. 140, 531 (1965). 93. В. Г. Козлов, Е. С. Коваленко, ФТТ 11, 2651 (1969). 94. С. Marti, R. Parrot, G. Roger, J. Herve, Compt. Rend. 267, 931 (1968).
- 95. C. Marti. R. Parrot, G. Roger, J. Phys. Chem. Sol. 31, 275 (1970).
- 96. М. Ф. Дейген, И. Н. Гейфман, В. М. Маевский, Ф. Ф. Коджес-пиров, М. Ф. Буланый, Л. А. Можаровский. ФТТ **12**. 3336 (1970).

- 97. R. Parrot, G. Troncue, C. Marti, Compt. Rend. B269, 321 (1969).
 98. S. H. Christensen, Phys. Rev. 180, 498 (1969).
 99. М. И. Бичурин, В. Г. Козлов, Е. С. Коваленко, Д. В. Цин-чик, Г. И. Шварцман, ФТТ 10, 259 (1968).
 100. Т. Sakudo, H. Unoki, Y. Fujii, J. Phys. Soc. Japan 21, 2739 (1966).
 101. R. Blinc, M. Sentjurc, Phys. Rev. Lett. 19, 1231 (1967).
 102. G. Volkel, Phys. Stat. Sol. 25, K35 (1968).
 103. S. H. Wempel, B. U. Amer Phys. Soc. 8 62 (1963).

- 103. S. H. Wempel, Bull. Amer. Phys. Soc. 8, 62 (1963).
- 104. J. W. Culvahouse, D. P. Schinke, D. L. Foster, Phys. Rev. Lett. 18, 117 (1967). 105. F. I. B. Williams, Proc. Phys. Soc. A91, 111 (1967). 106. Б. П. Смоляков, У. Х. Копвиллем, ФТТ 10, 292 (1968). 107. M. D. Sturge, F. R. Merritt, J. C. Hensel, J. P. Remeika, Phys.

- Rev. 180, 402 (1969). 108. А. Б. Ройцин, в сборнике «Радиоспектроскопические и квантовохимические
- методы в структурных исследованиях», М., «Наука», 1967, стр. 89.

- 100. И. В. Г. О. И. И. И. В. Собраниях», М., «Наука», 1967, стр. 89.
 109. А. Б. Ройцин, Докторская диссертация (приложение 1) (Казань, 1971).
 110. Л. П. Литовкина, М. Л. Мейльман, В. Г. Андрианов, Н. И. Сергеева, Ж. структ. хим. 6, 643 (1965).
 111. В. В Ieany, Proc. Phys. Soc. A63, 407 (1950).
 112. R. H. Sands, Phys. Rev. 99, 1222 (1955).
 113. J. W. Searl, R. C. Smith, S. Y. Wyard, Proc. Phys. Soc. A74, 491 (1959).
 114. B. B Ieany, Proc. Phys. Soc. A75, 621 (1960).
 115. A. K. Чирков, А. А. Кокин, ЖЭТФ 39, 1381 (1960).
 116. F. K. Knebühl, J. Chem. Phys. 33, 1074 (1960).
 117. R. Neiman, D. Kivelson, J. Chem. Phys. 35, 156 (1961).
 118. J. D. Swallen, Phys. Rev. 127, 1914 (1962).
 119. T. С. Альтшулер, ДАН СССР 174, 549 (1967).
 120. P. С. Абдрахманов, Автореферат канд. диссертации (Казань, 1969 г.).
 121. М. Г. Блажа, А. Б. Ройцин, ФТТ 11, 2031 (1969).
 122. М. Г. Блажа, А. Б. Ройцин, ФТТ 11, 2031 (1969).
 123. N. B Ioem bergen, Proc. XI Colloque Ampere, Eindhoven (1962), North-Holland, Amsterdam, 1963, p. 39.
- Holland, Amsterdam, 1963, р. 39. 124. А. L. Тауlor, G. W. Farnel, Canad. J. Phys. 42, 595 (1964). 125. А. А. Бугай, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, ПТЭ, № 3 131 (1968).
- 126. А. А. Бугай, М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, П. Т. Левковский, Письма ЖЭТФ 6, 790 (1967).
 127. J. С. Мигрhy, J. Bohandy, J. Chem. Phys. 49, 3733 (1968).
 128. А. Б. Ройцин, ФТТ 10, 948 (1968).
 129. А. Б. Гойцин, ФТТ 10, 948 (1968).

- 129. А. А. Бугай, М. Ф. Дейген, П. Т. Левковский, В. М. Макси-менко, Е. И. Неймарк, А. Б. Ройцин, Труды Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, ч. 1, Казань, КГУ КФТИ АШ CCCP, 1969.
- 130. I. Shepherd, G. Feher, Phys. Rev. Lett. 15, 194 (1965).
 131. W. E. Bron, R. W. Dreyfus, Phys. Rev. Lett. 16, 165; 17, 689 (1966): Phys. Rev. 163, 304 (1967).
 132. G. Feher, I. W. Shepherd, H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. 16, 500, 1677 (1967).
- 1187 (1966).
- 133. H. B. Shore, Phys. Rev. 151, 570 (1966).
 134. H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. 17, 1142 (1966).
 135. G. Pfister, Helv. Phys. Acta 39, 602 (1967).
- 136. G. Hocherl, D. Blumenstock, H. C. Wolf, Phys. Lett. A24, 511 (1967).
- 137. L. D. Schearer, T. L. Estle, Solid State Comm. 4, 639 (1966). 138. P. Sauer, O. Schirmer, S. Schneider, Phys. Stat. Sol. 16, 79 (1966).

- 139. J. Kerssen, J. Volger, Phys. Lett. 24, 647 (1967).
 140. R. A. Herendeen, Bull. Amer. Phys. Soc. 11, 13, 660 (1968).
 141. G. Hocherl, H. C. Wolf, Phys. Lett. A27, 133 (1968).
 142. M. Gomez, S. P. Bowen, J. A. Krumhansl, Phys. Rev. 153, 1009 (1967).
- 143. D. Blumenstock, R. Osswald, H. C. Wolf, Zs. Phys. 231, 333 (1970). 144. А. В. Францессон, О. Ф. Дудник, В. Б. Кравченко, ФТТ 12,
- 160_(1970[•]).
- 145. А. Б. Ройцин, ФТТ 5, 2395 (1963). 146. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.

- 147. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 37, 881 (1959).
- 148. T. R a d o, Phys. Rev. Lett. 13, 335 (1964).
- 149. М. П. Петров, С. А. Кижаев, Г. А. Смоленский, Письма ЖЭТФ 6, 870 (1967).
- о, ото (1907). 150. Д. Н. Астров, ЖЭТФ 38, 984 (1960); 40, 1035 (1961). 151. V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, Phys. Rev. Lett. 6, 607 (1961). 152. G. T. Rado, V. J. Folen, Phys. Rev. Lett. 7, 310 (1961). 153. S. L. Hou, N. Bloembergen, Phys. Rev. 138, 1218 (1965). 154. А. Р. Кессель, И. В. Овчинников, ФТТ 5, 2364 (1963).

- 155. А. Р. Кессель, И. В. Овчинников, ФТТ 6, 3569 (1964).

- 135. А. Р. Кессель, п. в. Овчинников, ФТТ 6, 3569 (1964).
 156. W. B. Мітв, Phys. Rev. 133, 835 (1964).
 157. А. Б. Ройцин, УФЖ 16, 151 (1971).
 158. М. С. Wilson, G. F. Hull, Phys. Rev. 74, 711 (1948).
 159. Н. Н. Непримеров, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 368 (1954); 20, 1236 (1956).
 160. А. Battaglia, A. Gozzini, F. Polacco, Nuovo Cimento 10, 1205-(1953).
- 161. Л. М. Цирульникова, И. Г. Шапошников, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1251 (1956).
- 162. Л. Я. Шекун, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1262, 1265 (1956). 163. М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, Г. В. Коробко, ФТТ 9, 3198 (1967). 164. М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, УФЖ 13, 642 (1968). 165. М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, УФЖ 14, 314 (1969).

- 166. В. М. Файн, Й. И. Ханин, Квантовая радпофизика, М., «Сов. радпо», 1965.

- 166. В. М. Файн, Й. И. Ханин, Квантовая раднофизика, М., «Сов. радно», 1965.
 167. М. Ф. Дейген, А. Б. Ройцин, ЖЭТФ 47, 294 (1964).
 168. G. Feher, Phys. Rev. 103, 500 (1956).
 169. Н. Seidel, Н. С. Wolf, Phys. Stat. Sol. 11, 3 (1965).
 170. А. Б. Ройцин, УФЖ 10, 147 (1965).
 171. Н. И. Дерюгина, А. Б. Ройцин, УФЖ 11, 594 (1956).
 172. Н. И. Дерюгина, УФЖ 12, 1879 (1967).
 173. S. F. Beichert, P. S. Pershan, Phys. Rev. Lett. 15, 780 (1965).
 174. J. F. Reichert, P. S. Pershan, Phys. Rev. Lett. 15, 780 (1965).
 175. Z. Usmani, J. F. Reichert, Phys. Rev. 180, 482 (1969).
 176. Z. Usmani, J. F. Reichert, Phys. Rev. Lett. 24, 709 (1970).
 177. Z. Usmani, J. F. Reichert, Phys. Rev. 124, 1062 (1967).
 178. М. Ф. Дейген, А. Б. Ройцин, ЖЭТФ 59, 209 (1970).
 179. D. Shaltiel, W. Lou, Phys. Rev. 124, 1062 (1961).
 180. J. W. Orton, P. Auzins, J. H. E. Griffith, J. E. Wertz, Proc. Phys. Soc. A78, 554 (1961).
 181. Н. Г. Колоскова, ФТТ 4, 3129 (1962).
- 181. Н. Г. Колоскова, ФТТ 4, 3129 (1962).
 182. В. А. Ацаркин, Э. А. Герасимова, И. Г. Матвеева, А. В. Францессон, ЖЭТФ 43, 1272 (1962).
- 183. А. А. Маненков, А. А. Попова, В. Я. Хаимов Мальков, ФТТ 1643 (1963). 5,
- 184. J. S. van Wieringen, J. G. Rensen, cm. ⁶⁴, p. 105. 185. D. H. Mc Mahon, Phys. Rev. **134**, A128 (1964).
- 186. E. Feher, Phys. Rev. A136, 145 (1964).
- 187. P. L. Scott, H. L. Stapleton, C. Wainstein, Phys. Rev. A137, 71 1965).
- 188. R. F. Wenzel, Y. W. Kim, Phys. Rev. A140, 1592 (1965).
 189. A. A. Curtis, C. J. Kirkby, J. C. Thorp, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1681 (1965).

- (1965).
 190. С. J. Кігк b у, J. С. Тһогр, J. Phys. C1, 913 (1968).
 191. С. Ү. Fопg, Phys. Rev. 165, 462 (1968).
 192. W. B. Мітs, R. Gillen, Phys. Rev. 148, 438 (1966).
 193. А. А. Бугай, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, А. Б. Ройцин, Информационный листок ИП АН УССР, Киев, «Реклама», 1968.
 194. R. F. Wenzel, Y. W. Кіт. Phys. Rev. 156, 356 (1967).
 195. B. F. Jones, W. S. Moore, J. Neal, J. Phys. D1, 41 (1968).
 196. М. Ф. Дейген, И. Н. Гейфман, М. Д. Глинчук, ФТТ 11, 3514 (1969).
 197. В. М. Маевский, И. Н. Гейфман, Н. И. Витриховский, ФТТ 9, 2437 (1967). 2437 (1967).
- 198. М. Ф. Дейген, В. Я. Зевин, В. М. Маевский, И. Н. Гейфман,

- 198. М. Ф. Денген, В. Н. Зевин, В. М. Маевскии, И. Н. Гейфман, В. И. Коновалов, Н. И. Витриховский, ФТП 2, 1101 (1968).
 199. W. B. Mims, R. Gillen, J. Chem. Phys. 47, 3518 (1967).
 200. М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, ЖӘТФ 53, 1657 (1967).
 201. М. Д. Глинчук, В. О. Оганесян, ФТТ 10, 2209 (1968).
 202. А. А. Бугай, М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, П. Т. Левковский, В. М. Максименко, В. А. Сенькив, ЖӘТФ 56, 111 (1969).
 203. В. П. Сакун, ФТТ 8, 3631 (1966).

- 204. А. А. Бугай, М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, В. М. Максимен-ко, Phys. Stat. Sol. 44 (1), 199 (1971).
 205. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, ФТТ 12, 507 (1970).
 206. А. А. Бугай, М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, П. Т. Левковский, Письма ЖЭТФ 6, 970 (1967).
 207. У. Х. Копвиллем, Б. П. Смоляков, ФТТ 9, 3375 (1967).
 208. И. Н. Гейфман, Автореферат канд. диссертации (Киев, 1971 г.).
 209. А. М. Stopeham. Proc. Phys. Soc. A89, 909 (1966).

- 209. А. М. Stoneham, Proc. Phys. Soc. A89, 909 (1966). 210. А. М. Stoneham, J. Phys. C1, 565 (1968). 211. М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, Г. В. Коробко, УФЖ 13, 507 (1969). 212. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, УФЖ 15, 287 (1970).
- 213. A. M. Stoneham, Rev. Mod. Phys. 41, 82 (1969).
- 213. А. М. Stöffenan, нес. мон. глуз. 41, 62 (1903). 214. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Вестн. АН СССР, № 7, 12 (1966). 215. S. Sugano, R. G. Shulman, Phys. Rev. 130, 517 (1963). 216. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. A134, 526 (1964). 217. D. E. Ellis, A. J. Freeman, P. Ros, Phys. Rev. 176, 688 (1968). 218. W. Kohn, Solid State Phys. 5, 257 (1957).

- 219. А. И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, М., Физматгиз, 1962, 219. А. И. А И ССИ Б И, БИСКИИС Г. ССРИСТИЧИ, Г. С. С. С. Т. В. И. С. К. Б. ТОЛПЫГО, ФТТ 11, 2846 (1969).
 220. К. Б. ТОЛПЫГО, ФТТ 11, 2846 (1969).
 221. G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. 6, 609 (1961).
 222. G. T. Rado, Phys. Rev. 128, 2546 (1962).
 223. G. T. Rado, V. J. Folen, J. Appl. Phys., Suppl. 1, 33, 1126 (1962).
 223. G. T. Rado, V. J. Folen, J. Appl. Phys., Suppl. 1, 33, 1126 (1962).

- 223. G. 1. Rado, V. J. Folen, J. Appl. Phys., Suppl. 1, 33, 1126 (
 224. J. O. Artman, J. C. Murphy, J. Chem. Phys. 38, 1544 (1963).
 225. J. O. Artman, J. C. Murphy, cm. ⁶⁴, p. 634.
 226. J. O. Artman, J. C. Murphy, Phys. Rev. 135, 1622 (1964).
 227. A. Kiel, Proc. Intern. Conf. on Magn., L. 1965, p. 465.
 228. A. Kiel, Phys. Rev. 148, 247 (1966).
 220. E. C. Kongara, K. a. M. H. Frankara, dTT 2, 4074 (4060).

- 228. А. Кісі, Phys. Rev. 148, 247 (1966).
 229. Е. С. Коваленко, М. И. Бичурин, ФТТ 2, 1074 (1969).
 230. С. А. Ваtes, J. Phys. C1, 877 (1968).
 231. С. А. Bates, J. Phys. C2, 476 (1969).
 232. С. А. Bates, J. P. Bentley, J. Phys. C2, 1947 (1969).
 233. C. Völkel, W. Windsch, Phys. Stat. Sol. 28, K163 (1968).
 234. В. В. Дружинин, ФТТ 7, 948 (1965).
 235. F. Ham, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1165 (1963).
 236. L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 38, 1607 (1963).
 237. Э. И. Рашба, ФТТ 2, 1224 (1960).
 238. Э. И. Рашба, VФН 84, 557 (1964).
 239. И. И. Бойко, УФЖ 9, 1286 (1964).
 240. Э. И. Рашба, ФТТ 6, 3099 (1964).
 243. R. L. Bell, K. R. Rogers, Phys. Rev. 152, 746 (1966).
 244. B. D. McCombe, Solid State Comm. 6, 533 (1968).
 245. B. D. McCombe, Phys. Rev. 184, 1206 (1969).
 246. K. Ohta, Phys. Rev. 184, 721 (1969).

- 246. K. Ohta, Phys. Rev. 184, 721 (1969).

- 247. W. Kaiser, H. Lessing, Zs. Phys. 176, 525 (1963). 248. M. D. Sturge, Phys. Rev. A133, 795 (1964). 249. M. C. Cohen, N. Bloembergen, Phys. Rev. 135, 950 (1964).

- 250. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, ФТТ 9, 2704 (1967). 251. А. Е. Никифоров, ФТТ 8, 1677 (1966). 252. А. Е. Никифоров, ФТТ 9, 2446 (1967). 253. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. К. Пржевуский, Письма ЖӘТФ 5, 427 (1967). 254. Z. J. Kiss, H. A. Weakleam, Phys. Rev. Lett. 15, 457 (1965) 255. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, Письма ЖЭ
- жэтф 2. -209(1965).
- А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, Оптика и спектроскопия 23, 256.743 (1967)
- 257. А. А. Канлянский, В. Н. Медведев, Письма ЖЭТФ 6, 893 (1967). 258. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, О. Д. Гаврилов, ФТТ 10. 3742 (1968).
 259. R. V. Pound, Phys. Rev. 79, 685 (1950).
 260. H. S. Gutowsky, G. A. Williams, Phys. Rev. 105, 464 (1957).
 261. F. A. Collins, N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 40, 3479 (1964).
 262. M. Luukkala, Proc. XIII Coll. Ampere (Van Gerven, Ed.), North-Holland,

- Amsterdam, 1965, p. 79. 263. T. Kushida. A. H. Silver, Phys. Rev. 130, 1692 (1963). 264. R. W. Divon, N. Bloembergen, Phys. Rev. 135, 1669 (1964).

- 265. E. Brun, R. Han, W. Pierce, W. H. Tanttila, Phys. Rev. Lett. 8, 365 (1962).
- 266. E. Brum, R. J. Mahler, H. Mahon, W. L. Pierce, Phys. Rev. 129, 1965 (1963).
- 267. D. Gill, N. Bloembergen, Phys. Rev. 129, 2398 (1963).
- 268. J. Armstrong, N. Bloembergen, D. Gill, J. Chem. Phys. 35, 1132 (1961).
 269. М. Read, P. Cornil, J. Duchesne, Compt. Rend. 256, 5331 (1963).
 270. J. Duchesne, M. Read, P. Cornil, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1333 (1963).
 271. R. W. Dixon, N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 41, 1720 (1964).
 272. J. L. Colot, P. Cornil, Compt. Rend. 265, 613 (1967).
 273. R. J. Harrison, P. L. Sagalin, Phys. Rev. 128, 1630 (1962).
 274. J. I. Musher, J. Chem. Phys. 37, 34 (1962).
 275. N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 35, 1131 (1961).
 276. А. М. Васильев, ФТТ 5, 1430 (1963).
 277. Л. Д. Пичахчи, А. М. Иванченко, Ж. структ. хим. 4, 687 (1963).
 278. R. W. Dixon, N. Bloembergen, J. Chem. Phys. 5, 324 (1957).
 280. R. S. Pershan, Phys. Rev. Lett. 7, 280 (1961).
 281. N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. 7, 40 (1961).
 282. B. Szigeti, V. K. Tewary, Phys. Lett. A26, 112 (1968). (1961).