

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.0:53

**РАЗВИТИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ МАГНИТООПТИКИ
ПАРАМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ***В. С. Запасский, П. П. Феофилов*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	41
2. Экспериментальные методы исследования магнитной циркулярной анизотропии	43
3. Развитие традиционных магнитооптических исследований	48
а) Вводные замечания (48). б) МЦД и МОВ кристаллов с локальными центрами (49). 1) Центры окраски (49). 2) Примесные центры (51).— в) Магнитная циркулярная поляризация люминесценции (52). г) Анизотропия магнитооптической активности (54).	
4. Магнитооптические исследования взаимодействия спин-системы с кристаллической решеткой	56
а) Исследование спин-решеточной релаксации (57). б) Спиновый фононный спектрометр (60). в) Эффект спиновой памяти (62).	
5. Двойной радиооптический резонанс	63
6. Оптическая спиновая ориентация в кристаллах	67
7. Нелинейные магнитооптические эффекты	73
8. Заключение	74
Цитированная литература	75

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная поляризационная магнитооптика кристаллов охватывает широкий круг вопросов, касающихся анизотропии оптических свойств кристалла, помещенного во внешнее магнитное поле, а также включает в себя физические явления, возникающие при взаимодействии циркулярно-поляризованного излучения с кристаллом, всегда внешнее магнитное поле не играет принципиальной роли. В более общей формулировке к поляризационной магнитооптике кристаллов можно отнести все явления, возникающие при воздействии на кристалл возмущения с симметрией аксиального вектора (псевдовектора), не инвариантного по отношению к обращению знака времени, при условии, что одним из физических агентов эксперимента является электромагнитное излучение, свет. При этом циркулярно-поляризованное (или в общем случае эллиптически-поляризованное) излучение, обладающее указанной симметрией, является естественным зондом воздействия такого возмущения на кристалл, а кроме того, при достаточной интенсивности может само служить источником возмущения, индуцируя в кристалле возникновение псевдовекторов различной физической природы — намагниченности (оптическая ориентация, обратный эффект Фарадея), момента импульса кристаллической решетки (эффект Садовского), циркулярной анизотропии оптических свойств и пр. По-видимому, гипотетический эксперимент по обнаружению, например, оптической циркулярной анизотропии в кристалле, вращающемся вокруг

оси, параллельной направлению светового пучка, также естественно было бы отнести к области поляризационной магнитооптики. Формальным оправданием этому является эффект Барнетта (возникновение намагниченности у вращающегося тела), а фактическим — упомянутая выше физическая общность явлений. Магнитооптические методы исследования характера «псевдовекторного» отклика кристалла на «псевдовекторное» возмущение позволяют получать важные сведения о специфике статических и динамических взаимодействий спин-системы (в основном и возбужденном электронном состоянии) с кристаллической решеткой, об эволюции намагниченности ансамбля парамагнитных центров в процессе цикла оптического возбуждения, о структуре центров и пр.

Из приведенных комментариев ни в коем случае не следует делать вывода о смещении современной магнитооптики в область экзотических эффектов, об ослаблении интереса к традиционным магнитооптическим явлениям. Речь идет лишь о расширении круга вопросов магнитооптики кристаллов, о возможности более общего подхода к магнитооптическим эффектам, определяемого интенсивным развитием этой области физики и более глубоким пониманием физической сути явлений.

В последнее десятилетие магнитооптические методы исследования кристаллов получили исключительно широкое и плодотворное применение в самых различных сферах физических задач и объектов и продолжают развиваться как в методическом отношении, так и в чисто научном плане. Объектами магнитооптических исследований служат магниторазбавленные и магнитоконцентрированные кристаллы, магнитоупорядоченные системы (диэлектрики, полупроводники, металлы, сплавы), полупроводниковые кристаллы, полуметаллы, а физические задачи, решаемые с помощью поляризационной магнитооптики, включают в себя, наряду с изучением характера поведения энергетических уровней состояний в магнитном поле (поляризационная зеемановская спектроскопия), также исследования тонкой энергетической структуры электронных состояний, межзонных взаимодействий, электронно-колебательных взаимодействий, релаксации электронных и ядерных спин-систем, структуры кристаллов и симметрии парамагнитных центров, доменной структуры магнитных металлов и сплавов, зонной и примесной энергетической структуры полупроводниковых кристаллов и пр. С точки зрения экспериментального подхода характер анизотропии оптических свойств кристалла выявляется при прохождении света через кристалл, при его отражении от поверхности кристалла, а также при возбуждении вторичного свечения.

В 1969 г. в УФН был опубликован обзор Старостина и Феофилова¹, в котором была проанализирована природа магнитооптической активности (магнитного циркулярного дихроизма и магнитооптического вращения плоскости поляризации) в магниторазбавленных кристаллах и на результатах опубликованных к тому времени работ рассмотрена информативность изучения спектров магнитной циркулярной анизотропии кристаллов. При этом основное внимание было уделено «традиционным» магнитооптическим экспериментам, в которых возмущением (и притом единственным) является магнитное поле, а поляризованный свет служит зондом возмущения. В последнее время, однако, значительное развитие получили магнитооптические исследования при комбинированных воздействиях (например, магнитное поле и СВЧ излучение) — тенденция, наблюдаемая во многих областях экспериментальной физики, а также эксперименты по изучению накопления и релаксации спиновых моментов в кристаллах при различных условиях оптического возбуждения. В подавляющем большинстве случаев подобные эксперименты в идейном отношении отнюдь не могут считаться принципиально новыми, но их широкое использование

при магнитооптических исследованиях в настоящее время, а также продолжающийся быстрый рост числа соответствующих публикаций указывают на то, что из области чистых «эффектов» они перешли в область рабочих методик физики твердого тела. По этой причине мы считали целесообразным сделать обзор опубликованных к настоящему времени работ по поляризационной магнитооптике парамагнитных кристаллов, кратко рассмотрев работы в традиционных направлениях, появившиеся после опубликования обзора¹, и основное внимание уделив новым, «нетрадиционным» исследованиям, которые за время, прошедшее после опубликования предыдущего обзора, превратились в важную составную часть современной магнитооптики кристаллов. Как и в предыдущем обзоре, мы ограничимся рассмотрением циркулярной анизотропии оптически изотропных (кубических) неорганических кристаллов и практически не будем касаться обширной области магнитооптики магнитоупорядоченных кристаллов и полупроводников.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ЦИРКУЛЯРНОЙ АНИЗОТРОПИИ

Вносимое в кристалл внешним магнитным полем возмущение, которое может быть описано как появление антисимметричной части тензора диэлектрической проницаемости (псевдовектора)², проявляется, в частности, в различии оптических характеристик кристалла для право- и левоциркулярно-поляризованного излучения. Различие соответствующих коэффициентов преломления ответственно за магнитооптическое вращение (МОВ) плоскости поляризации (эффект Фарадея), а различие коэффициентов поглощения — за магнитный циркулярный дихроизм (МЦД).

Еще до недавнего времени исследования спектров МЦД не были популярны, что отчасти было связано с несколько более сложной методикой измерения МЦД, чем эффекта Фарадея, а отчасти — с исторической традицией. В настоящее время ситуация изменилась и причины этого нетрудно понять. Формально спектр МЦД связан со спектром МОВ через дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига³⁻⁵ и тем самым несет ту же информацию о магнитооптической активности кристалла, что и МОВ. Однако, во-первых, спектр МЦД может быть непосредственно сопоставлен со спектром поглощения. Измеряя же МОВ, мы практически не имеем возможности воспользоваться для сопоставления со спектром поглощения строгими соотношениями Крамерса — Кронига, поскольку для этого необходимо измерить МОВ во всей спектральной области. Во-вторых, МЦД, в отличие от МОВ, локализован лишь в полосах поглощения (имеет более характерный спектральный ход), в связи с чем позволяет получить большее эффективное спектральное разрешение (при учете погрешностей измерения). Практически это означает, что метод МЦД позволяет более надежно определить парциальные вклады различных полос поглощения в магнитооптические эффекты и избежать мешающего при исследовании МОВ влияния фундаментального поглощения кристаллической матрицы. Все это во многих случаях (особенно при количественных измерениях) заставляет отдавать предпочтение методике МЦД.

Тем не менее спектры МОВ также широко используются при магнитооптических исследованиях. При качественном анализе сложной картины расщепления налагающихся полос спектры МОВ (особенно в совокупности со спектрами МЦД) могут быть достаточно информативны, так как в области аномальной дисперсии они обнаруживают характерный крутой спектральный ход, способствующий выявлению отдельных полос поглощения. Важное методическое преимущество изучения спектров фарадеевского

вращения состоит, в частности, в возможности использования только одного поляризационного устройства — линейного поляризатора — единственного практически идеального поляризатора-ахромата. Это избавляет экспериментатора от дополнительных трудностей учета или коррекции изменения степени поляризации с длиной волны, почти всегда возникающих при количественных исследованиях спектра МЦД. Полное использование этого преимущества подразумевает, что в установке для измерения МОВ не применяются элементы (например, модуляторы) с дисперсией оптических поляризационных характеристик.

Возмущение, вносимое в кристалл магнитным полем, проявляется также в циркулярной анизотропии спектров вторичного свечения (люминесценции, комбинационного рассеяния и пр.) при наблюдении вдоль поля и в циркулярной анизотропии эффективности возбуждения вторичного свечения. Эти эффекты, различающиеся и по своеобразию извлекаемой информации, и по экспериментальному подходу, привлекли внимание исследователей лишь в последние годы, причем наибольшее развитие к настоящему времени получили исследования магнитной циркулярной анизотропии люминесценции.

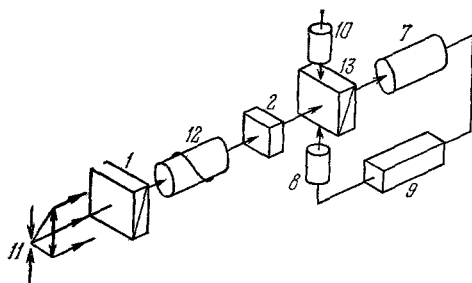


Рис. 1. Оптическая схема установки Кудрявцева для измерения дисперсии оптического вращения плоскости поляризации.

Обозначения см. в подписи к рис. 3.

Методически исследования спектров магнитооптической активности не отличаются от измерений естественной оптической активности (ОВ и ЦД), если исключить нечасто используемую возможность модуляции приложенного магнитного поля⁶.

Мы не будем анализировать все существующие оптические схемы измерения магнитной циркулярной анизотропии (для ознакомления с ними можно порекомендовать обзоры^{1, 3, 7, 8} и статьи⁹⁻¹³) и лишь кратко остановимся на одном наиболее рациональном принципе построения установки, нашедшем широкое применение при конструировании промышленных спектрополяриметров и дихрографов и позволившем реализовать высокую чувствительность при измерениях в постоянном магнитном поле.

В 1941 г. Кудрявцевым была предложена схема автоматического спектрополяриметра, функционирующего по принципу следящей системы. Один из вариантов установки¹⁴⁻¹⁷ изображен на рис. 1. Поляризационная модуляция света осуществляется качанием в небольшом угле плоскости поляризации с частотой ω при помощи ячейки Фарадея или механического модулятора¹⁸ (преимущество механического модулятора — в отсутствии зависимости угловой амплитуды колебания от длины волны). В исходном положении анализатор 13 располагается в скрещенном относительно поляризатора 7 положении, и симметричные колебания плоскости поляризации приводят к появлению на выходе анализатора модулированного с частотой 2ω светового потока. При наличии в образце 2 оптической активности плоскость поляризации падающего на анализатор 13 света начинает совершать несимметричные относительно скрещенного положения колебания, и на выходе анализатора возникает модуляция света на частоте ω . Сигнал фотоприемника селективно усиливается на этой частоте и управляет положением анализатора 13, поворачивая его до полного исчезновения сигнала и компенсируя таким образом вращение, вносимое

образцом. Датчик угла поворота 10 анализатора 13 при сканировании длины волны непосредственно регистрирует дисперсию оптического вращения.

В этой установке, по-видимому впервые, были одновременно реализованы две идеи, которые в настоящее время лежат в основе практически всех существующих коммерческих приборов для измерения оптической активности. Первая — довольно простая идея *дифференциального* метода, позволяющего подавить уровень шумов за счет селективности в канале обратной связи на частоте ω , и вторая, наиболее существенная, — идея следящей системы или *нулевого* метода, когда значение регистрируемой величины (в данном случае угла поворота анализатора) определяется лишь оптической активностью образца на данной длине волны (соответствует отсутствию сигнала модуляции на частоте ω на выходе фотоприемника) и в достаточно широких пределах не зависит от интенсивности света, напряжений питания, изменения чувствительности фотоприемника с длиной волны и пр. Очевидно, это проявляется и в слабой чувствительности установки к нестабильностям питающих напряжений. Методика Кудрявцева нашла исключительное широкое применение при конструировании спектрополяриметров^{19–21}, а идея нулевого дифференциального метода была признана наиболее эффективной для измерения слабой оптической анизотропии.

Применительно к измерениям спектров циркулярного дихроизма (ЦД) нулевой дифференциальный метод может быть реализован следующим образом. Модулированный по поляризации ($\sigma_+ \leftrightarrow \sigma_-$) монохроматический световой поток, проходя через дихроичный образец, приобретает модуляцию по интенсивности. Возникающий в результате переменный сигнал фотоприемника должен управлять неким устройством («имитатором»), создающим в оптическом канале градуированную модуляцию противоположной фазы, сводя к нулю суммарную модуляцию падающего на фотоприемник светового потока. Состояние имитатора (степень создаваемой им модуляции) на каждой длине волны проходящего света однозначно определяется различием оптических плотностей образца в двух циркулярных поляризациях. Эта идея была впервые рассмотрена и реализована в работах^{22, 23}.

В работе²³ был проведен подробный анализ эффективности нулевого метода измерения ЦД и предложена общая схема имитатора сигнала модуляции — совокупность двух поляризаторов, между которыми располагается поляризационное модулирующее устройство (электрооптическое или магнитооптическое). В созданной установке (рис. 2) авторы применили наиболее удобный, по их мнению, имитатор с фарадеевским модулятором. После анализатора 13 устанавливается электрооптический модулятор 14, обеспечивающий поляризационную модуляцию светового потока. Возникающая вследствие дихроичности образца переменная составляющая светового потока детектируется фотоприемником 7 и после селективного усиления и фазового согласования с электрооптическим модулятором управляет током фарадеевской ячейки 12, сводя к нулю модуляцию светового потока, падающего на фотоприемник 7. Амплитуда тока

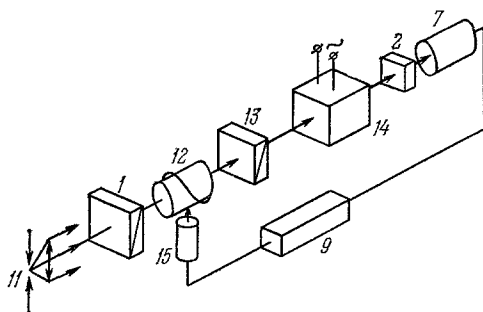


Рис. 2. Оптическая схема Биллардона и др.²³ для измерения дисперсии циркулярного дихроизма.

Обозначения см. в подписи к рис. 3.

Фарадеевской ячейки пропорциональна величине ЦД и поэтому может использоваться для записи спектра ЦД.

В работах ^{13, 24} были проанализированы возможности измерения циркулярной анизотропии с помощью хроматических фазовых пластинок

и было обнаружено, что сильнохроматические фазовые пластинки (СХП) являются в некоторых отношениях *ахроматичными* и могут быть эффективно использованы для измерения слабой оптической анизотропии.

В основу методики измерения оптической анизотропии было положено следующее свойство СХП. Если на СХП падает линейно-поляризованный свет, то состояние поляризации выходящего из пластинки света будет определяться только углом между плоскостью поляризации падающего света и осями пластинки ¹³. В частности, если этот угол α равен 45° , то выходящий свет будет неполяризован, а если $\alpha = 45^\circ \pm \Delta\alpha$, то возникает частичная поляризация, степень которой при малых $\Delta\alpha$ пропорциональна $\Delta\alpha$.

Таким образом, с точки зрения «анизотропии» поляризации, возникающей у линейно-поляризованного света после прохождения через пластинку, СХП эквивалентна ахроматической пластинке $\lambda/4$.

На рис. 3, а изображена схема установки для измерения оптического вращения (ОВ) на основе СХП. Квазиэллиптичность, возникающая в результате поворота плоскости поляризации в образце, приводит к появлению модуляции светового потока на выходе вращающегося анализатора 4. Возникающий в результате сигнал модуляции фототока приемника 7 усиливается и управляет поляризатором 1, вращая его до полного уничтожения переменного сигнала. Угол поворота поляризатора $\Delta\alpha$ соответствует углу ОВ.

Совокупность поляризатора, СХП и вращающегося анализатора может быть использована для создания малой градуированной по относительной величине модуляции светового потока, т. е. в соответствии со сказанным выше для создания

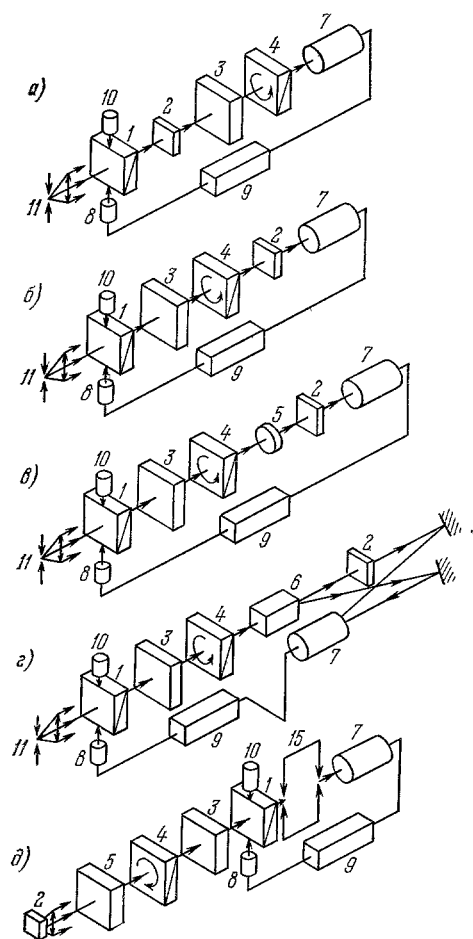


Рис. 3. Оптические схемы установок, построенных по принципу сильнохроматической пластинки, для спектральных измерений оптического вращения плоскости поляризации (а), линейного дихроизма (б), циркулярного дихроизма (в), слабого поглощения (г) и циркулярной поляризации люминесценции (д).

Обозначения к рис. 1—3: 1 — входной поляризатор, 2 — образец, 3 — сильнохроматическая пластинка, 4 — вращающийся анализатор, 5 — четверть волновая фазовая пластинка, 6 — призма Ротона, 7 — фотоприемник, 8 — механический привод, 9 — канал обратной связи, 10 — датчик угла, 11 — выходная щель монохроматора, 12 — ячейка Фарадея, 13 — анализатор, 14 — электрооптический модулятор, 15 — датчик тока ячейки Фарадея (на рис. 3, б 15 — монохроматор).

имитатора и реализации нулевого метода измерения ЦД. Схема установки изображена на рис. 3, в. Угол поворота поляризатора α связан

с разностью оптических плотностей ΔD в двух циркулярных поляризациях соотношением

$$\sin 2\Delta\alpha = \operatorname{th} \frac{\Delta D}{2}$$

(ΔD — в натуральной логарифмической шкале), т. е. для наиболее интересного случая малого дихроизма

$$\Delta D \approx 4\Delta\alpha.$$

Таким образом, датчик угла 10 , установленный на входном поляризаторе I , при сканировании длины волны непосредственно регистрирует спектр ЦД. Для того чтобы избежать погрешностей, обусловленных хроматизмом пластинки $\lambda/4$, можно использовать, например, электрооптическую ячейку, питающее напряжение которой меняется с длиной волны, обеспечивая постоянство сдвига фаз по всему спектральному интервалу. Однако с точки зрения методической простоты в некоммерческих установках удобнее использовать пьезооптическую фазовую четвертьволновую пластинку, в которой требуемый сдвиг фаз достигается одноосным сжатием прозрачной пластинки из оптически изотропного материала в направлении, перпендикулярном оси светового пучка. Пьезооптические четвертьволновые пластинки, изготовленные из материалов с широкой областью прозрачности, отличаются незначительным хроматизмом, большой рабочей апертурой, простотой изготовления и, кроме того, учитывая возможность замены оптического элемента, практически полным отсутствием ограничений по спектральному диапазону. Например, пьезооптическая пластинка из плавленого кварца, являющаяся четвертьволновой для $\lambda = 500$ нм, в диапазоне длин волн 400—650 нм дает погрешность измерения за счет хроматизма всего лишь $\approx 10\%$.

Для измерений спектра циркулярной анизотропии вторичного свечения может быть использована как методика ²³, так и методика СХП, причем оптическая часть соответствующей установки, по сути дела, инвертируется по отношению к установке для измерения ЦД.

На рис. 3, б в качестве примера приведена возможная схема установки для измерения циркулярной анизотропии люминесценции по методике СХП ²⁴. В этом случае степень поляризации люминесценции P связана с углом поворота поляризатора $\Delta\alpha$ соотношением

$$P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = 2\Delta\alpha,$$

где I_+ и I_- — интенсивности право- и левциркулярно-поляризованных компонент в люминесценции.

Преимуществами методики СХП являются ее универсальность (возможность измерения ОВ, ЦД, линейного дихроизма, поляризационной анизотропии люминесценции), техническая простота, возможность непосредственного получения абсолютных значений оптической анизотропии и отсутствие жестких требований к частотной селективности в канале обратной связи, так как сигнал рассогласования содержит лишь одну гармонику. Проведенный в работе ²⁴ анализ возможностей СХП с точки зрения спектрального разрешения показал, что методика СХП пригодна практически для решения всех задач, возникающих в поляризационной магнитооптической спектроскопии твердого тела. Отметим, что в тех случаях, когда требуется определить спектральный ход оптической анизотропии с очень высоким разрешением в небольшом спектральном интервале, СХП можно заменить пьезооптической фазовой пластинкой $\lambda/4$ и в таком случае ликвидируются все ограничения методики СХП по спектральному разрешению ²⁵.

Все описанные методы измерения циркулярной анизотропии представляют собой, по сути дела, модификации двухлучевого метода, используемого в спектрофотометрах, с той разницей, что разделение пучков производится по поляризационному признаку.

В последнее время широкое применение в установках для поляризационных магнитооптических исследований получили поляризационные пьезооптические модуляторы^{26, 27}. Достигнутая в современных установках чувствительность составляет $(2-5) \cdot 10^{-40}$ по углу ОВ и $10^{-5} - 10^{-6}$ по разности оптических плотностей, но, очевидно, зависит от спектральной ширины щели монохроматора и яркости источника света.

Не исключена возможность, что в магнитооптике кристаллов найдут применение «сверхчувствительные» лазерные методы измерения углов поворота плоскости поляризации, позволяющие реализовать чувствительность $10^{-6} - 10^{-7}$ угл. сек (см., например,²⁸).

Высокая чувствительность существующих методов магнитооптических поляризационных измерений в сочетании с легкодоступными в настоящее время низкими температурами и сильными магнитными полями позволяет, с одной стороны, регистрировать очень слабые магнитооптические явления, а с другой стороны, исследовать магнитооптические эффекты с высокой точностью, необходимой для получения количественной информации. Следует, однако, отметить, что необходимость в реализации предельной чувствительности возникает не часто и во многих случаях даже качественных данных оказывается достаточно для получения существенных сведений об исследуемых явлениях.

3. РАЗВИТИЕ ТРАДИЦИОННЫХ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

а) В о д н ы е з а м е ч а н и я. По-видимому, с наибольшим основанием к традиционным магнитооптическим исследованиям можно отнести те, в которых спектры магнитооптической активности используются для непосредственного определения скрытой в широких спектральных полосах картины зеемановского расщепления энергетических уровней, включая интенсивности переходов в различных поляризациях. Такой подход в чистом виде применим только для случаев так называемого «жесткого сдвига», когда зеемановские компоненты полосы смещаются как целое, без изменения формы. Расшифровка зеемановской структуры полос поглощения позволяет определить g -факторы участвующих в переходах состояний, симметрию состояний, их природу. В настоящее время такой анализ несколько формализованно проводится в терминах A -, B - и C -членов — терминология, впервые введенная Сербером²⁹ и закрепившаяся в теории магнитооптической активности после появления в 1966 г. фундаментальной статьи Бэкингэма и Стефенса³⁰. Напомним физический смысл каждого из этих членов. A -член («диамагнитный») обусловлен самим фактом зеемановского расщепления уровней в магнитном поле и не зависит от температуры. В чистом виде он проявляется при переходах из невырожденного изолированного состояния в состояния, расщепленные магнитным полем. C -член («парамагнитный») зависит от температуры и определяется различием интенсивностей зеемановских компонент, возникающим из-за разности населенностей магнитных подуровней исходного состояния оптического перехода. Зависимость C -члена магнитооптической активности от температуры (T) и магнитного поля (H) определяется соотношением между величинами магнитного расщепления уровня $\Delta E = g\beta H$ и тепловой энергии kT (в простейшем случае двукратно вырожденного состояния $\sim \text{th}(\Delta E/2kT)$). B -член связан с замешиванием волновых функций близко расположенных уровней магнитным полем, не зависит от температуры

и имеет спектральный ход, совпадающий со спектральным ходом C -члена. В тех нередко встречающихся случаях, когда в спектре магнитооптической активности проявляются одновременно B - и C -члены, по-видимому, наиболее простым экспериментальным критерием наличия вклада B -члена может оказаться различие зависимостей величины магнитооптической активности от H и от $1/T$.

Исследование отклонения характера расщепления полос от ожидаемого для случая «жесткого сдвига» позволяет делать важные заключения о характере электронно-колебательного взаимодействия. Здесь исключительно эффективным оказался метод моментов, позволяющий получить важную информацию без полного анализа изменения формы полосы под действием внешнего возмущения^{1,114}. В некоторых случаях спектр магнитооптической активности может дать информацию не только о зеемановском расщеплении энергетических уровней центра, но и об энергетической структуре центра в нулевом магнитном поле, не разрешающейся в спектре поглощения. Так, магнитооптические исследования F -центров в щелочно-галогенидных кристаллах позволили получить уникальную информацию о величине и знаке спин-орбитального расщепления возбужденного состояния. Поляризационная магнитооптическая методика эффективно применяется для спектроскопического анализа электронных состояний комплексов металлов переходных групп. Мы не будем останавливаться на всех этих вопросах, подробно рассмотренных в статьях^{1, 31-34}. Сделаем лишь следующее замечание по поводу сферы объектов магнитооптической поляризованной спектроскопии. Тот факт, что к области магнитооптической поляризационной спектроскопии кристаллов (когда поляризация компонент служит методической основой детектирования магнитного расщепления линий) обычно относят лишь исследования поведения в магнитном поле *широких* спектральных полос поглощения и люминесценции, связан с уникальностью методики именно в этом отношении, поскольку получение той же информации о возбужденных состояниях другими методами — невозможно. Но очевидно, что поляризационная методика в принципе применима и к объектам традиционной зеемановской спектроскопии. При этом, если для чисто спектроскопических исследований эффекта Зеемана требуются спектральные приборы высокого разрешения, то поляризационная методика позволяет в простых случаях получать ту же информацию, но с помощью приборов, спектральное разрешение которых меньше величины зеемановского расщепления линий. Действительно, исследования зависимости спектра магнитооптической активности от магнитного поля, температуры и ориентации кристалла позволяют определить g -факторы основного и возбужденного состояний, определить симметрию центров и установить корреляцию спектральных линий и различных типов центров.

Ниже приводятся некоторые результаты применения поляризационной магнитооптической методики, опубликованные после выхода в свет обзора¹.

б) МЦД и МОВ кристаллов с локальными центрами. 1) *Центры окраски*. Простейшие парамагнитные центры окраски (F -центры) в щелочно-галогенидных кристаллах были одними из первых объектов магнитооптических исследований и к настоящему времени изучены достаточно подробно^{1, 35}, в связи с чем число работ, посвященных этим центрам, было за последние годы сравнительно невелико.

В работе³⁶ наблюдался МЦД F -центров в кристаллах LiF , не исследовавшихся ранее в связи с трудностями, обусловленными малостью спин-орбитального взаимодействия и неудобной для исследования областью

спектра ($\lambda < 300$ нм). Применение метода моментов позволило определить значение орбитального g -фактора возбужденного состояния (0,59) и величину спин-орбитального расщепления (-27 см $^{-1}$), отрицательный знак которого свидетельствовал о том, что как и у других щелочно-галогидных кристаллов, нижайшим возбужденным состоянием F -центра является состояние ${}^2P_{3/2}$ (${}^2T_{1u}$).

На основании исследований зависимости величины сигнала МЦД от температуры и магнитного поля в работе ³⁷ были определены значения спин-орбитального расщепления и орбитального g -фактора для возбужденного состояния F -центра в KF.

Применение метода МЦД к исследованию центров окраски в кристаллах KCl, содержащих ионы Sr^{2+} , позволило установить сложный характер полосы, приписывавшейся Z_2 -центрам, и выявить новый тип центров с отрицательным значением константы спин-орбитального взаимодействия и отталкиющихся от F -центров ³⁸.

Ассоциация трех F -центров в треугольник, лежащий в плоскости (114), приводит к образованию R - (F_3^-) центра. Основное состояние этого центра (орбитальный дублет) подвержено действию динамического эффекта Яна — Теллера, и собственные состояния системы могут быть представлены как линейные комбинации тензорных произведений электронных и колебательных состояний. Подробный теоретический анализ экспериментальных данных, полученных при изучении R -центров в кристаллах KCl был проведен в работе ^{39a}. Модель трех типов колебаний симметрии A_1 и E позволила описать ход МЦД, наблюдаемый для полосы R_2 и бесфононной линии. Были определены параметры, характеризующие линейную связь центров с этими типами колебаний, и симметрия колебаний, определяющих два первых максимума колебательной структуры. Совокупность результатов этих работ демонстрирует эффективность применения метода МЦД для изучения электронно-колебательных взаимодействий, в частности, эффекта Яна — Теллера. В теоретической работе ⁴⁰ подробно анализируются причины расхождения результатов ^{39a} с данными предыдущих работ.

Интересным результатом работы ^{39b} является обнаружение МЦД у M -центров, моделируемых парой F -центров в соседних вакантных анионных узлах (F_2^- -центры) и ориентированных в щелочно-галогидных кристаллах вдоль направления [110] ⁴¹. Основное состояние этих центров представляет собой орбитальный синглет 1S_0 (${}^1\Gamma_1^+$) и полоса M_1 соответствует переходу в невырожденное синглетное состояние (${}^1\Gamma_3^-$). Таким образом, члены A и C в этом случае равны нулю и наблюдаемый дихроизм следует связывать с членом B , определяемым смешиванием состояний. Авторы предполагают, что в данном случае к состоянию ${}^1\Gamma_3^-$ магнитным полем примешиваются состояния ${}^1\Gamma_2^-$ и ${}^1\Gamma_4^-$, ответственные за полосы M_2 и M_2^- , отстоящие от M_1 на ≈ 5900 см $^{-1}$.

Ионизованные F_3^+ -центры (равносторонний треугольник из трех анионных вакансий, захвативших два электрона) также имеют невырожденные основные состояния, однако возбужденные состояния орбитально вырождены и, следовательно, подвержены ян-теллеровскому искажению. В работе ⁴², по-видимому, впервые наблюдался МЦД и исследовался для бесфононной линии поглощения ($\lambda = 545,6$ нм) F_3^+ -центра в кристаллах NaF при 1,4 °К. Редуцированный орбитальный момент Λ' возбужденного состояния оказался равным 0,04, что соответствует значению параметра $k^2 = 3,8$, т. е. весьма существенно влиянию динамического эффекта Яна — Теллера. МЦД центров окраски в кубических кристаллах K MgF_3 исследовался в работе ⁴³.

Получили развитие и работы по магнитооптическому исследованию центров окраски в кристаллах щелочно-земельных окислов. В работе ⁴⁴

МЦД в области бесфононной линии и широкой полосы поглощения F^+ -центров в кристаллах СаО исследовался с высоким спектральным разрешением, что дало возможность установить спин-орбитальную структуру релаксированного возбужденного состояния. Сравнивая константы спин-орбитального взаимодействия, полученные из анализа МЦД бесфононной линии (возмущенное эффектом Яна — Теллера значение $\Lambda' = -0,58 \text{ см}^{-1}$) и широкой полосы (невозмущенное значение $\Lambda = -31 \text{ см}^{-1}$), можно было вычислить значение фактора редукции Хэма, характеризующего величину ян-теллеровского возмущения.

МЦД F -центров в СаО (анионные вакансии, захватившие пары электронов) исследовался в работе ⁴⁵. Спектр МЦД практически не зависел от температуры и имел вид дисперсионной кривой, что свидетельствовало о диамагнитном характере основного состояния центров. Знак МЦД оказался обратным наблюдаемому для F -центров в КСl и других щелочно-галогенидных кристаллах. Интерпретация наблюдаемой полосы поглощения как перехода $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ привела к отрицательному значению орбитального g -фактора ($-0,34 \pm 0,1$) возбужденного состояния $^1T_{1u}$. Для объяснения этого неожиданного результата автору пришлось прибегнуть к представлениям о диффузном характере возбужденного состояния, обусловленном сильной ковалентностью связей и относительно высоким значением диэлектрической постоянной кристалла СаО.

В работе ⁴⁶ исследования спектра МЦД V -центров в кристалле MgO использованы для построения наиболее адекватной модели центра.

2) *Примесные центры.* После опубликования в 1970 г. весьма обстоятельной статьи Виклиема, Андерсона и Сабиского ³³, посвященной изучению МЦД двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах флюорита, появилось лишь несколько работ, связанных с магнитооптическими исследованиями отдельных систем с редкоземельными активаторами в двух- или трехвалентном состоянии.

В работе ⁴⁷ наблюдения МЦД были привлечены для контроля процесса восстановления ионов европия до двухвалентного состояния в кристаллах флюорита. Целесообразность применения в этом случае магнитооптических методов не представляется очевидной, поскольку задача решается значительно проще путем измерения спектров поглощения. Интересным представляется использование метода МЦД для определения локальной симметрии окружения иона трехвалентного европия в стеклообразной матрице ⁴⁸. Исследования дисперсии МЦД в области переходов $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ и 5D_2 показало, что экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными в предположении, что локальное поле имеет тригональную симметрию с примесью более низкосимметричной составляющей.

Примером использования магнитооптических методов при изучении некубических кристаллов может служить работа ⁴⁹, в которой исследовались МОВ и МЦД в направлении оси «с» тетрагональных кристаллов СаWO₄, активированных ионами Nd³⁺, в области полос поглощения ($23\,150 \text{ см}^{-1}$), соответствующих переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. Результаты работы позволили установить симметрию подуровней основного состояния иона Nd³⁺ и определить параметры смешивания магнитным полем волновых функций двух нижайших подуровней.

В работе ⁵⁰ развита теория МЦД полос поглощения переходов из орбитально вырожденного основного состояния, и полученные результаты применены для анализа состояний, ответственных за полосу поглощения $5,15 \text{ эв}$ в кристаллах MgO, активированных V³⁺. Магнитооптические исследования системы MgO — V³⁺ в данном случае позволили идентифицировать состояния, участвующие в переходе, и детально интерпретировать

проявления ян-теллеровского искажения основного состояния центра. МЦД кристаллов $\text{MgO}-\text{Cr}^{3+}$ исследовался в работе ⁵¹, причем было установлено, что запрещенные по спину переходы в состояния 2E и 2T_1 реализуются как магнитные диполи, а переходы в кватертные состояния 4T_2 и 4T_1 — как электрические диполи, разрешенные за счет взаимодействия с колебаниями. Эффективность применения метода МЦД для выявления энергетической структуры электронных состояний и изучения характера электронно-колебательного взаимодействия продемонстрирована также в работах ⁵². Исследования МЦД полос поглощения, обусловленных электрически-дипольными переходами на нижайшие уровни смешанной fd -конфигурации, в работе ⁵³ использованы для идентификации электронных состояний в системе $\text{CaF}_2-\text{Eu}^{2+}$.

Совершенствование техники магнитооптических исследований позволило включить в круг изучаемых объектов кубические кристаллы, активированные диамагнитными ионами, имеющими в качестве основного состояние 1S_0 . В работе ⁵⁴ были исследованы спектры МЦД ионов Rb^{2+} и Ag^- в ряде щелочно-галогидных кристаллов и показана возможность выявления скрытой структуры широких полос поглощения. Совместный анализ спектров поглощения и МЦД показал, что трехкратное вырождение возбужденного состояния 3P_1 полностью снимается в кристалле.

MeF_2	g
CaF_2	$2,4 \pm 0,2$
SrF_2	$1,6 \pm 0,1$
BaF_2	$1,2 \pm 0,1$

Структура МЦД в области C -полосы поглощения кристаллов $\text{KBr}-\text{Tl}^+$, исследованная в работе ⁵⁵, согласуется с представлениями ⁵⁶ о ян-теллеровском характере расщепления этой полосы, связанной с «кубическими» центрами Tl^+ .

Исследование МЦД, обусловленного ионами двухвалентного иттербия (основное состояние 1S_0) в кристаллах MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ⁵⁷, позволило обнаружить сильное изменение значений g -факторов возбужденного состояния (уровень Γ_4 смешанной конфигурации $4f^{13}5d$) для исследованного гомологического ряда основ (см. таблицу *). Установленная в работе применимость модели жесткого сдвига указывает на преобладающую роль полносимметричных колебаний в уширении исследованных полос.

в) Магнитная циркулярная поляризация люминесценции. К традиционным направлениям магнитооптики кристаллов можно отнести и магнитную циркулярную поляризацию люминесценции (МЦПЛ), поскольку в основе этого явления лежит давно известный факт поляризации зеемановских компонент линий люминесценции. Возможность наблюдения МЦПЛ в случаях, когда ширина полосы люминесценции значительно превышает величину зеемановского расщепления, достаточно очевидна ¹, однако лишь в последние годы это явление стало использоваться при исследовании излучательных возбужденных состояний. Действительно, при излучательных переходах между расщепленными магнитным полем основным и возбужденным состояниями в люминесценции системы будут наблюдаться явления, вполне аналогичные наблюдаемым в поглощении из основного состояния. Так, можно говорить о парамагнитной МЦПЛ, если излучательный уровень вырожден и наблюдаемая циркулярная поляризация люминесценции определяется относительной заселенностью компонент зеемановского расщепления возбужденного состояния. При этом температурная зависимость

*) В работе ⁵⁷ из-за методической ошибки были приведены неверные значения g -факторов.

S -члена МЦПЛ может нести информацию не только о величине магнитного расщепления возбужденного состояния, но также и о соотношении между скоростями излучательного времени жизни и спин-решеточной релаксации в возбужденном состоянии, о степени его термализованности. Если излучательный уровень невырожден, то температурно-нечувствительная циркулярная поляризация люминесценции с характерным спектральным ходом может наблюдаться за счет относительного сдвига зеемановских компонент основного состояния (A -член МЦПЛ).

Для полосы люминесценции гауссовой формы

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Gamma^2} \right],$$

расщепляющейся в магнитном поле на две циркулярно-поляризованные компоненты равной интенсивности, спектр степени МЦПЛ будет иметь вид

$$P(\nu) \equiv \frac{I_+(\nu) - I_-(\nu)}{I_+(\nu) + I_-(\nu)} \sim I_0 \operatorname{th} \frac{(\nu - \nu_0) \Delta\nu}{\Gamma^2};$$

здесь $\Delta\nu$ — величина зеемановского расщепления. Учитывая обычное соотношение поляризационной зеемановской спектроскопии $\Delta\nu \ll \Gamma$, можно видеть, что для полосы люминесценции гауссовой формы A -член МЦПЛ в пределах полосы ($|\nu - \nu_0| \lesssim \Gamma$) имеет линейный спектральный ход, обращаясь в нуль в центре полосы. В рамках той же простой модели, предполагая, что интенсивности циркулярно-поляризованных компонент различны из-за вымораживания населенностей подуровней возбужденного состояния, и пренебрегая расщеплением полосы, получаем, что S -член МЦПЛ должен характеризоваться сильной температурной зависимостью и отсутствием зависимости спектральной:

$$P \sim \operatorname{th} \frac{g\beta H}{2kT} \neq P(\nu)$$

(g -фактор — для возбужденного состояния). В общем случае применимости такой простой модели спектр МЦПЛ будет иметь вид наклонной прямой, смещенной относительно нуля на величину парамагнитной «подставки», причем наклон прямой (A -член) будет линейно зависеть от поля только в области $\Delta E < kT$, где ΔE — величина расщепления возбужденного состояния. B -член МЦПЛ также не должен проявлять спектральной зависимости. На рис. 4 приведены для качественного сопоставления спектры МОВ, МЦД и МЦПЛ полос поглощения и люминесценции гауссовой формы. Таким образом, информация, которая извлекается из исследований МЦПЛ близка по своему характеру к получаемой методом МЦД и МОВ, однако является часто более важной и интересной, поскольку речь идет о релаксированных возбужденных состояниях.

В работе ⁵⁸ был исследован спектральный ход МЦПЛ F -центров в кристалле КГ. Авторы обнаружили, что в поле 19 кэ излучение F -центров проявляет слабую циркулярную поляризацию, степень которой не зависит от температуры (в интервале 1,3—4,2 °К) и от длины волны. На основании полученных данных был сделан вывод, что энергетический уровень излучательного состояния достаточно далеко отстоит от более высокорасположенных уровней ($\delta E \gg kT$) и МЦПЛ обусловлена замешиванием состояний магнитным полем (B -член). Малая величина степени циркулярной поляризации люминесценции объяснена сильным уменьшением орбитального g -фактора в релаксированном состоянии либо за счет влияния соседних ионов, либо вследствие четных ян-теллеровских искажений. Аналогичные исследования излучательного состояния F -центров в кристалле КСl проведены в работе ⁵⁹. Важные сведения о характере излучательного состояния иона Tl^+ в кристалле КI ⁶⁰ были получены

на основании исследований спектра МЦПЛ, а также зависимости степени поляризации от температуры и магнитного поля. Авторы пришли к выводу, что вырождение излучательного состояния иона Tl^+ снимается

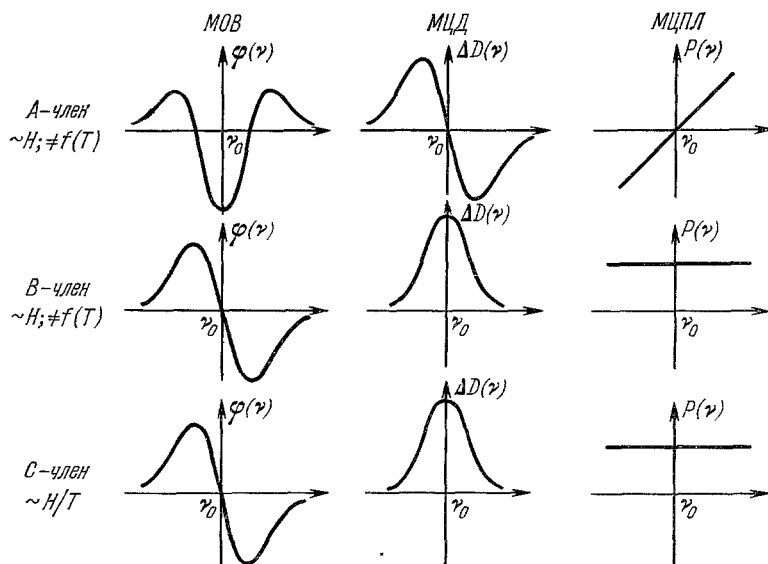


Рис. 4. Схематичное изображение спектрального хода *A*-, *B*- и *C*-членов магнитооптического вращения плоскости поляризации (МОВ), магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) и магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) для изолированной полосы.

Слева указан характер зависимости каждого члена от магнитного поля (H) и температуры (T) в области малых полей.

случайными напряжениями в кристалле и влияние внешнего магнитного поля сводится к замешиванию волновых функций почти вырожденных компонент.

Методика МЦПЛ в настоящее время эффективно применяется для исследования характера собственной рекомбинационной люминесценции в кристаллах^{61, 62}, для детектирования ЭПР в возбужденном состоянии центра, для исследования эффектов спиновой памяти и пр.

г) **Анизотропия магнитооптической активности (МОА).** До сих пор в литературе обсуждается вопрос о возможности определения с помощью поляризационной магнитооптической методики симметрии анизотропных парамагнитных центров, закономерно ориентированных вдоль тех или иных осей симметрии кубического кристалла. Иными словами, могут ли методы МОВ или МЦД быть причислены к ряду методов, позволяющих выявить так называемую «скрытую анизотропию» кубических кристаллов с анизотропными локальными центрами⁶³. Впервые на такую возможность было указано в⁶⁴, а в работе⁶⁵ были проведены соответствующие расчеты, из которых следовало, что величина МОВ кубических кристаллов с анизотропными центрами различна для различных направлений магнитного поля (и наблюдения) относительно кристаллографических направлений. Напротив, авторами работы³² утверждалось, что МЦД, как и поглощение, не зависит от ориентации кристалла, поскольку уменьшение эффекта за счет менее благоприятной ориентации отдель-

ных групп центров относительно магнитного поля полностью компенсируется увеличением числа таких групп.

Как известно, теоретико-групповые методы позволяют определить полное число независимых компонент тензора (инвариантов), необходимых для описания конкретного тензорного свойства кристалла любого кристаллографического класса ⁶⁶⁻⁶⁸. Магнитооптическая активность кристалла во внешнем магнитном поле полностью описывается тензорами связи между компонентами возмущенного магнитным полем тензора диэлектрической проницаемости и компонентами вектора магнитного поля, поэтому качественное рассмотрение характера ориентационной зависимости магнитооптической активности может быть проведено на основе анализа инвариантов этих тензоров при соответствующих пространственных преобразованиях. Однако для наиболее интересного C -члена магнитооптической активности, существенного для всех парамагнитных центров при низких температурах, качественный ответ на поставленный вопрос может быть получен проще. Для этого напомним, что C -член магнитооптической активности пропорционален проекции намагниченности на направление магнитного поля (и светового луча). Поэтому вопрос о *магнитооптической* анизотропии кубических кристаллов может быть сведен к вопросу об их *магнитной* анизотропии ²⁵.

В области не слишком сильных магнитных полей зависимость вектора намагниченности \mathbf{M} от магнитного поля \mathbf{H} описывается с помощью тензора второго ранга ($M_i = \chi_{ik} H_k$) и для кубического кристалла отражает изотропность его магнитных свойств (тензор $[\chi_{ik}]$ обладает одним инвариантом). Однако в области более сильных магнитных полей при приближении к магнитному насыщению зависимость $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ перестает быть линейной и описывается с привлечением тензоров более высоких рангов (с большим числом инвариантов). Таким образом, парамагнитные кубические кристаллы могут обнаруживать анизотропию магнитооптической активности

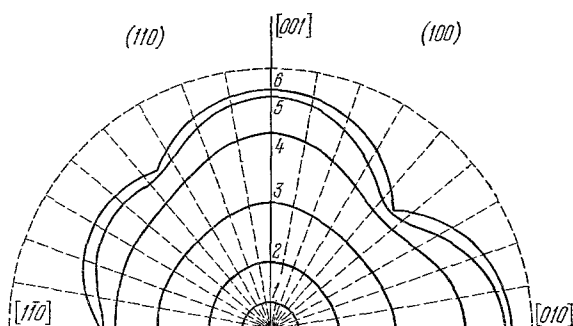


Рис. 5. Характер магнитооптической анизотропии кубического кристалла с тригональными парамагнитными центрами ($g_{\perp}/g_{\parallel} = 0$) при различных значениях $x = g_{\parallel} \beta H / 2kT$.

Радиус-вектор каждой точки кривой пропорционален величине C -члена магнитооптической активности вдоль соответствующего направления кристалла. $x = 0,2$ (1), $0,4$ (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5) и 40 (6).

лишь в области нелинейной зависимости C -члена МОА от поля ($\Delta E = g\beta H \gtrsim kT$). В работах ^{25, 69} были выполнены расчеты ориентационной зависимости C -члена МОА для анизотропных парамагнитных центров (основное состояние — крамерсов дублет), ориентированных в кубическом кристалле вдоль осей симметрии четвертого (C_4), третьего (C_3) и второго (C_2) порядков. На рис. 5 в качестве примера приведены результаты расчета

анизотропии МОА кубического кристалла с тригональными парамагнитными центрами для случая предельной анизотропии g -фактора основного состояния центра ($g_{\perp}/g_{\parallel} = 0$), а рис. 6 иллюстрирует влияние степени анизотропии g -фактора основного состояния ($G \equiv g_{\perp}/g_{\parallel}$) на величину анизотропии МОА. Как видно из полученных результатов⁶⁹, в области достаточно больших магнитных полей C -член МОА проявляет четкую ориентационную зависимость, причем, как и следовало ожидать, наиболее сильно эта зависимость выражена для тетрагональных центров, а слабее всего для ромбических, образующих наиболее «изотропный» ансамбль.

Таким образом, количественный анализ полевой и ориентационной зависимости C -члена МЦД или МОВ позволяет определять величину и степень анизотропии g -фактора основного состояния парамагнитного центра, а также направление оси анизотропии центра. Отметим, что объекты исследования могут при этом обладать как широкими, так и узкими

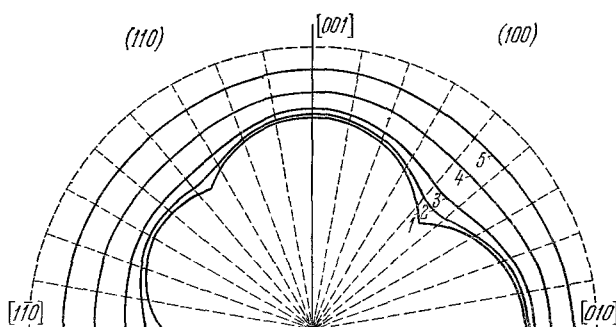


Рис. 6. Характер магнитооптической анизотропии кубического кристалла с тригональными парамагнитными центрами в сильных магнитных полях ($g\beta H \gg kT$) при различных значениях $G = g_{\perp}/g_{\parallel}$.

$G = 0$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,35 (4) и 0,5 (5).

спектральными полосами (линиями) поглощения. В последнем случае предложенный анализ может быть применен для идентификации линий, принадлежащих центрам различной симметрии.

Как следует из вышесказанного, информация о симметрии анизотропных парамагнитных центров в кубическом кристалле может быть получена и из чисто магнитных измерений⁶⁹, однако такая методика в простейшем виде обладает тем недостатком, что не позволяет дискриминировать различные типы центров и поэтому применима лишь к гомогенным (в смысле однотипности центров) системам. Результаты проведенного расчета хорошо совпали с экспериментальными данными по ориентационной зависимости C -члена МЦД линий $f-f$ переходов иона $Dy^{3+}(I)$ в CaF_2 , в предположении предельной анизотропии g -фактора основного состояния центра²⁵.

4. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИН-СИСТЕМЫ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Как уже говорилось выше, C -член магнитооптической активности обусловлен различием населенностей магнитных подуровней исходного состояния оптического перехода (везде в дальнейшем речь будет идти об основном состоянии в качестве исходного). Величина C -члена МОА в спектре поглощения при низких температурах определяется соотношением между величиной расщепления основного состояния и температурой

решетки. При этом молчаливо предполагается, что спин-система и фононный резервуар кристаллической решетки находятся в состоянии единого теплового равновесия и могут быть описаны с помощью одной экспериментально доступной величины — температуры кристалла. В такой постановке задачи величина C -члена содержит информацию о расщеплении основного состояния парамагнитного иона в магнитном поле.

Очевидно, процессы установления равновесия по подсистеме фононов в кристалле, а также между спин-системой и решеткой и т. д., характеризующиеся вполне определенными конечными скоростями, при некоторых условиях эксперимента не в состоянии обеспечить тепловое равновесие всей системы. В таком случае возможна постановка обратной задачи определения характера неравновесностей и скоростей релаксаций по известным магнитным параметрам основного состояния парамагнитного иона и по поведению C -члена МОА.

а) Исследования спин-решеточной релаксации. В общем виде возможность исследования спин-решеточной релаксации (СРР) с помощью магнитооптической методики (эффекта Фарадея) была показана в 1951 г. Кастлером ⁷⁰, указавшим на существование прямой связи между электронным парамагнитным резонансом и магнитооптическими эффектами. С тех пор, начиная с 1958 г. ^{71, 72}, выполнено большое число исследований методами магнитооптики и во многих случаях получены важные экспериментальные данные, труднодоступные или вообще недоступные для метода ЭПР.

Метод основан на возможности регистрации разности населенностей подуровней основного состояния по величине C -члена МОА в спектре поглощения. Для реализации подобного эксперимента достаточно вывести спин-систему из состояния термического равновесия с решеткой и следить за кинетикой изменения МОА (очевидно, A - и B -члены в кинетике проявляться не будут) в процессе установления равновесия между спин-системой и решеткой. Для простой двухуровневой спин-системы ($S = 1/2$) кривая релаксации МЦД или МОВ позволяет непосредственно определить продолжительное время СРР T_1 . В первых экспериментах процесс СРР регистрировался по кинетике изменения МОВ либо после импульсного воздействия магнитного поля ⁷³⁻⁷⁸, либо после насыщающего импульса микроволнового излучения ^{73, 79, 80} (одна из разновидностей двойного радиооптического резонанса; см. гл. 5). Авторы этих работ указывали на недостатки фарадеевской методики, о которых уже говорилось (гл. 2) и которые еще более существенны при кинетических измерениях, когда определение спектрального хода кинетики релаксации — слишком трудоемкая и неблагодарная задача, а измерения на фиксированной длине волны не всегда могут быть однозначно интерпретированы. Тем не менее уже в этих работах были получены важные и интересные результаты, а главное — была продемонстрирована принципиальная возможность применения магнитооптической методики («спиновое термометра» ⁷³) к исследованиям СРР. Следует также отметить, что применение насыщающего импульса СВЧ излучения при магнитооптической методике определения T_1 , решая проблему быстрого изменения температуры спин-системы и тем самым существенно расширяя диапазон измеряемых скоростей СРР, лишает методику важного преимущества перед методом ЭПР — возможности измерения скорости релаксации при произвольной величине расщепления основного состояния. По всем этим причинам в работах последних лет оптические исследования СРР проводились в основном методом МЦД и применялись к системам с относительно малыми скоростями СРР, когда изменение температуры спин-системы могло быть достигнуто

без применения методики СВЧ с помощью, например, быстрого переключения магнитного поля.

В работе ⁸¹ подробно исследована СРР центров в щелочно-галогидных кристаллах КВг и КИ в магнитных полях от 0 до 50 кэ. Релаксация спин-системы *F*-центров, как и в более ранних работах ^{82, 83}, регистрировалась по кинетике изменения МЦД в полосе поглощения, связанной с оптическим переходом $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P$. Неравновесная спин-система создавалась либо с помощью оптической накачки циркулярно-поляризованным светом в эту же полосу поглощения, либо с помощью переключения магнитного поля. Абсолютные значения времени СРР *F*-центров (при субгелиевых температурах) достигали сотен секунд. На основании анализа полученной зависимости скорости СРР от магнитного поля, которая была аппроксимирована выражением

$$T_1^{-1} = (AH^3 + BH^5) \operatorname{cth} \frac{g\beta H}{2kT},$$

было показано, что процесс СРР при температуре 1,6 °К определяется двумя механизмами: модуляцией фононами сверхтонкого взаимодействия с ядрами соседних ионов (первый член в формуле, проявляющийся при не слишком сильных полях, $H \lesssim 25$ кэ) и механизмом Кронига — Ван Флека, наиболее существенным в сильных магнитных полях.

Результаты обстоятельных исследований СРР иона Ti^{2+} в кубических кристаллах щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) были приведены в работе ⁸⁴. Времена СРР, достигавшие в этой системе десятков секунд, были измерены в температурном интервале 1,3—20 °К в магнитных полях от 1 до 12 кэ. Для регистрации изменения населенностей подуровней основного состояния в процессе СРР использовался МЦД широких полос поглощения, обусловленных электрически-дипольными переходами в смешанную электронную конфигурацию $4f^{12}5d$. Возмущение спин-системы осуществлялось различными методами — импульсным СВЧ возбуждением, переключением магнитного поля, тепловым и световым импульсами. В диапазоне не слишком малых магнитных полей ($\gtrsim 2 - 4$ кэ) на основании измерений зависимости скорости СРР от температуры и магнитного поля были однозначно идентифицированы механизмы релаксации. Авторы акцентировали внимание на существенно более надежной интерпретации экспериментальных данных при магнитооптических исследованиях СРР, когда возможно изучение характера зависимости скорости СРР от магнитного поля.

При исследовании спектров МЦД кристаллов CaF_2 , содержащих тригональные кислородные центры Dy^{3+} (тип. I ⁸⁵), было обнаружено ⁸⁶, что СРР в этой системе при температуре жидкого гелия характеризуется исключительно большими временами (до нескольких часов). Исследование СРР в этой системе также проводилось по методике МЦД, регистрацией кинетики изменения амплитудного значения дихроизма линий поглощения Dy^{3+} , связанных с $f - f$ переходами, при быстром переключении магнитного поля. Результаты экспериментального исследования температурной зависимости скорости СРР ⁸⁷ позволили заключить, что при температурах вблизи 4,2 °К в полях порядка нескольких кэ преобладающим является прямой однофононный процесс СРР ($T_1^{-1} \sim T$), а при повышении температуры доминирующим становится рамановский процесс с характерной крутой температурной зависимостью ($T_1^{-1} \sim T^9$). В полном согласии с результатами теории в рамках модели релаксации Ван-Флека оказалась зависимость скорости СРР от поля ²⁵ при 4,2 °К, где преобладающим является прямой процесс. Как и в случае Ti^{2+} ⁸⁴, в области достаточно малых магнитных полей ($\lesssim 0,5$ кэ) скорость релаксации спин-системы Dy^{3+}

начинает возрастать. Причины этого явления окончательно не установлены, но наиболее вероятно предположить, что оно обусловлено кросс-релаксационными процессами. Подтверждением этому служит тот экспериментальный факт, что быстрая релаксация начинается в области достаточно малых расщеплений основного дублета, что не всегда соответствует малым полям из-за сильной анизотропии g -фактора основного состояния иона Dy^{3+} ($g_{\perp}/g_{\parallel} \approx 0$). На рис. 7 приведена кривая спада намагниченности спин-системы (C -члена МЦД) при плавном изменении и переполюсовке продольного магнитного поля после предварительной «магнитной накачки». При этом кривая 2 получена при включенном поперечном магнитном

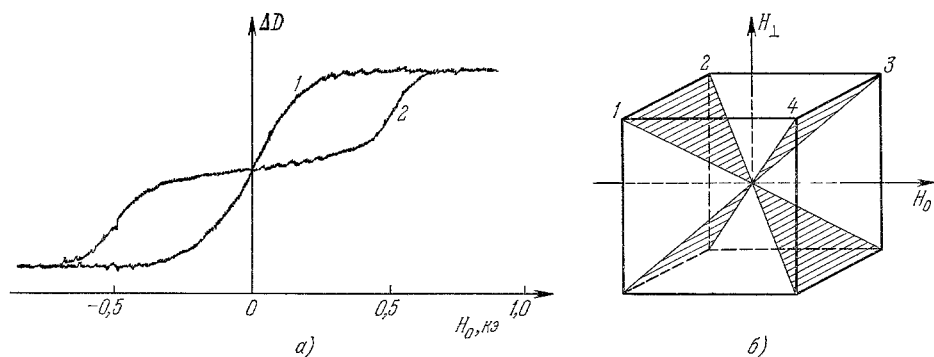


Рис. 7. а) Спад намагниченности спин-системы Dy^{3+} в CaF_2 при медленном изменении продольного магнитного поля H_0 (кривая 2 — при включенном поперечном поле $H_1 \approx 0,5$ кэ); б) схематическое изображение четырех групп тригональных центров (пространственные диагонали куба) (спад намагниченности происходит в тот момент, когда суммарное магнитное поле оказывается перпендикулярным к группе центров, лежащих в заштрихованной плоскости).

поле. В этом случае изменению продольного магнитного поля соответствует вращение суммарного поля и, как видно из рисунка, спад намагниченности происходит в те моменты, когда проекции суммарного магнитного поля на оси некоторых групп центров близки к нулю.

В работах ^{84, 88} были проведены магнитооптические исследования ориентационных зависимостей скоростей СРР ионов-активаторов, причем если в случае MeF_2-Ti^{2+} все кубические парамагнитные центры эквивалентны и ориентационная зависимость скорости СРР для одиночного центра проявляется непосредственно при вращении кристалла, то для системы CaF_2-Dy^{3+} , содержащей неэквивалентные в магнитном отношении центры, это не так. Для кубического кристалла, содержащего анизотропные парамагнитные центры, при произвольной ориентации кристалла относительно магнитного поля процесс релаксации МЦД будет носить многоэкспоненциальный характер. Этот факт был обнаружен экспериментально ⁸⁸, а выбор некоторых оптимальных ориентаций кристалла позволит получить ряд точек ориентационной зависимости скорости СРР для одиночного центра. Полученные результаты хорошо совпали с теоретическим расчетом ⁸⁸.

В тех случаях, когда теплоемкость спин-системы достаточно велика по сравнению с теплоемкостью, обусловленной резонансными с ней фононами, при определенных соотношениях между временем жизни фононов и временем СРР парамагнитного иона процесс СРР при установлении равновесия между спин-системой и термостатом может приводить к изменению плотности фононов на резонансной частоте и тем самым к «самодействию» на процесс релаксации — так называемый эффект

«узкого горла». В работах ^{75, 89, 90} с помощью магнитооптической методики был исследован эффект узкого горла в этилсульфате тербия. Эффект проявлялся в неэкспоненциальности релаксации и в зависимости скорости релаксации от величины возмущения спин-системы.

Отметим, что магнитооптическое изучение СРР может быть непосредственно осуществлено с помощью регистрации кинетики интенсивностей зеемановских компонент без применения поляризационной селекции, как это сделано, например, в работе ⁹¹. Однако такая методика, очевидно, применима к более узкому кругу объектов. Магнитооптические исследования скоростей СРР в возбужденных электронных состояниях обычно производятся с применением СВЧ излучения и сводятся к одной из разновидностей двойного резонанса (см. гл. 5).

Приведенные примеры применения магнитооптической методики для исследования СРР демонстрируют ряд ее важных преимуществ перед методом ЭПР. Прежде всего, подчеркнем еще раз, магнитооптическая методика не требует фиксации частоты СВЧ перехода, поэтому измерения в различных магнитных полях не сопряжены ни с какими экспериментальными трудностями. Отсутствие канала СВЧ позволяет проводить измерения как в очень малых магнитных полях (вплоть до $H = 0$), так и в больших, соответствующих расщеплениям основного состояния, зачастую недоступным или трудно доступным микроволновой технике. Еще одно важное преимущество магнитооптической методики заключается в возможности исследования СРР между подуровнями с запрещенным СВЧ переходом. Именно этот случай имел место в системе $\text{CaF}_2\text{—Dy}^{3+}$, где согласно экспериментальным и теоретическим данным ^{92, 93} величина g_{\perp} основного состояния иона Dy^{3+} близка к нулю и СВЧ переход очень слаб. Магнитооптическая методика позволяет исследовать ориентационную зависимость скорости СРР при фиксированной величине поля, а не расщепления, как в методе ЭПР. Во многих случаях при наличии разрешенных электрически-дипольных переходов с помощью магнитооптической методики могут быть исследованы системы со значительно меньшим содержанием парамагнитных центров, чем это требуется для метода ЭПР.

К недостаткам магнитооптической методики исследования СРР (без применения канала СВЧ) следует отнести технические трудности, возникающие при измерении коротких времен релаксации. Кроме того, возможности применения магнитооптической методики несколько ограничиваются требованиями существования у исследуемого парамагнитного иона оптических переходов в достаточно удобной спектральной области из диапазона прозрачности кристаллической матрицы. Магнитооптические исследования позволяют по зависимости S -члена МЦД от магнитного поля (зависимость типа функции Бриллюэна) определить величину g -фактора основного состояния. Очевидно, здесь также точность магнитооптических данных не может соперничать с точностью измерений методом ЭПР.

б) С п и н о в ы й ф о н о н н ы й с п е к т р о м е т р. Задача применения магнитооптической методики для определения характера неравновесного спектрального и пространственного распределения акустических фононов в кристалле была проанализирована и успешно решена экспериментально Андерсоном и Сабиским ^{94, 95}. Если при исследовании СРР априори не делается никаких предположений относительно величин теплоемкостей спин-системы и решетки, соотношений между различными скоростями релаксации в системе и пр., то применение магнитооптической методики для детектирования акустических фононов подразумевает достаточно слабое взаимодействие спин-системы с решеткой, позволяющее

лишь зондировать состояние фононного резервуара, существенно не влияя на него. В простейшем виде спиновый акустический спектрометр представляет собой ансамбль парамагнитных центров, основным состоянием которых является кramerсов дублет и которые обмениваются энергией с кристаллической решеткой только посредством прямого однофононного процесса. При фиксированной величине приложенного внешнего магнитного поля температура спин-системы будет определяться только температурой резонансных со спин-системой фононов (понятие «температура фононов» определяется очевидным образом подобно тому, как это делается для любой двухуровневой системы). Поскольку разность населенностей между подуровнями основного дублета ΔN непосредственно связана с температурой спин-системы T : $\Delta N/N_0 = \tanh(g\beta H/2kT)$, то измерение ΔN с помощью магнитооптической методики («спинового термометра») позволяет реализовать детектор акустических фононов, частотный диапазон которого соответствует диапазону зеемановских расщеплений основного дублета (в области преобладания прямого процесса СРР), а спектральное разрешение — ширине линии ЭПР⁹⁶.

Как показано в⁹⁷, такое упрощенное рассмотрение, не принимающее во внимание характера распределения фононов в кристалле по направлениям волновых векторов и по поляризациям, тем не менее допустимо, так как многократные отражения фононов на поверхности кристалла приводят, как правило, к полной изотропности поля фононов. Поскольку доля циркулярной поляризации светового пучка, которая может быть зарегистрирована, составляет $\sim 10^{-5}$, то в случае сильно дихроичных полос поглощения парамагнитных центров почти с такой же точностью может быть измерена разница населенностей спиновых подуровней основного состояния.

Для реализации фононного спектрометра была выбрана система $\text{MeF}_2\text{—Tu}^{2+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), которая, во-первых, проявляет сильный парамагнитный МЦД в видимой области спектра⁹⁸, для которой, во-вторых, характерно достаточно слабое взаимодействие спинов парамагнитного иона с решеткой⁸⁴ и в которой, в-третьих, СРР (в магнитных полях выше ~ 3 кэ при температуре ниже 5°K) обусловлена прямым однофононным процессом⁸⁴. В малых магнитных полях ($H \lesssim 2$ кэ для CaF_2 , $H \lesssim 1,5$ кэ для SrF_2 и $H \lesssim 1$ кэ для BaF_2) в этих системах проявлялся не зависящий от величины поля процесс (предположительно кросс-релаксационной природы), который начинал «шунтировать» прямую однофононную релаксацию спинов Tu^{2+} , определяя тем самым низкочастотный предел фононного спектрометра.

Одним из первых применений спектрометра явилось детектирование монохроматических акустических волн, генерируемых в кристалле с помощью акустических преобразователей различных типов. Исследования проводились при температуре $\approx 1,4^\circ\text{K}$. С помощью микроволнового резонатора и акустического преобразователя в кристалле создавались неравновесные акустические фононы на некоторых частотах из диапазона $9,5\text{—}24$ Гц. Температура спин-системы определялась по величине МЦД в области $f-d$ -переходов. Сечение зондирующего пучка на образце составляло ≈ 1 мм². При плавном сканировании магнитного поля в области резонансов были зарегистрированы провалы на кривой зависимости МЦД от поля (рис. 8), соответствующие повышению температуры спин-системы в области «горячих» фононов. Три провала, обнаруженные на экспериментальной кривой, были интерпретированы как проявление сверхтонкого расщепления изотопа Tu^{169} с ядерным спином $1/2$ ⁹⁹. В области, далекой от магнитного насыщения ($g\beta H < kT$), по глубине провала легко определить температуру резонансных фононов.

Проведенные исследования показали, что созданный акустический детектор обладает высокой чувствительностью (при температуре $1,4^\circ\text{K}$ позволяет регистрировать изменения температуры $\approx 10^{-4}$), возможностью

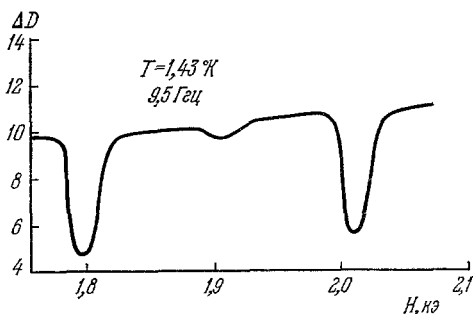


Рис. 8. Проявление неравновесных акустических фоонов на кривой зависимости магнитного циркулярного дихроизма от магнитного поля ⁹⁵.

исследования пространственного распределения фоонов в кристалле и широким диапазоном перестройки. К недостаткам детектора следует отнести его довольно большую постоянную времени, что делает невозможным применение детектора для импульсных измерений, а также неизбежность работы при очень низкой температуре.

В дальнейшем Андерсон и Сабиский применили созданный спиновый спектрометр в серии изящных экспериментов по исследованию в широком частотном диапазоне времен жизни акустических фоонов в кристалле, спек-

трального состава теплового источника акустических фоонов (электрического подогревателя), особенностей взаимодействия фоонов с различным образом обработанной поверхностью кристалла, интерференции фоонов в тонких пленках жидкого гелия ^{97, 100, 101}.

в) Э ф ф е к т с п и н о в о й п а м я т и. Спин-решеточное взаимодействие в кристаллах проявляется также в изменении спинового состояния парамагнитного центра в процессе полного цикла электронного оптического возбуждения и последующей релаксации. Эта проблема не привлекла внимания до тех пор, пока не был обнаружен простой и на первый взгляд удивительный факт, что спин парамагнитного центра во многих случаях при оптическом возбуждении проявляет способность «помнить» свое состояние (проекцию момента) в процессе безызлучательной релаксации. На мысль о возможности эффекта спиновой памяти навела экспериментально обнаруженная возможность наблюдения ЭПР некоторых парамагнитных ионов (Cr^{3+} , Mn^{4+}) в возбужденном состоянии ^{102, 103}, несмотря на то, что скорость СРР между подуровнями возбужденного состояния при этом существенно меньше скорости излучательного распада этого состояния ¹⁰⁴. Для изучения характера спиновой релаксации при безызлучательном переходе в рубине Имбушем и Гешвиндом ¹⁰⁵ был поставлен прямой эксперимент по обнаружению влияния изменений намагниченности спин-системы в основном электронном состоянии на намагниченность возбужденного состояния. Кристалл $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}^{3+}$, помещенный в магнитное поле, при субгелиевой температуре подвергался оптическому возбуждению в полосу поглощения, связанную с электрически-дипольным переходом $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$. Последующая безызлучательная релаксация приводила к заселению метастабильного состояния \bar{E} (2E). Для определения относительных населенностей подуровней состояния \bar{E} регистрировались интенсивности зеемановских компонент α и δ в люминесценции (рис. 9). Узость спектральных линий позволила в этом случае обойтись без привлечения поляризационной методики. Сканируя магнитное поле в присутствии микроволнового излучения, авторы обнаружили изменение соотношения интенсивностей зеемановских компонент в люминесценции при парамагнитном резонансе в основном состоянии. При температуре $\geq 3^\circ\text{K}$, когда время СРР в возбужденном состоянии становилось короче излу-

тельного времени жизни, эффект спиновой памяти, как и следовало ожидать, в условиях данного эксперимента не проявлялся.

Андерсон и Сабиский провели подробное экспериментальное исследование эффекта неравновесного заселения подуровней метастабильного состояния 2G_7 терма $^2F_{5/2}$ иона Tu^{2+} в CaF_2 ^{106, 107} при оптическом возбуждении в состояния смешанной электронной конфигурации и показали, что наблюдаемые явления обусловлены эффектом спиновой памяти. Авторами была обнаружена сильная зависимость степени спиновой поляризации от длины волны возбуждающего излучения и на основании правил отбора определена симметрия состояний, ответственных за некоторые полосы электрически-дипольных переходов в спектре поглощения.

Исследование оптического насыщения сигнала ЭПР F -центров в щелочно-галогидных кристаллах ^{108, 109} позволило обнаружить в этих системах эффект почти полной спиновой памяти ^{110, 111, 37}. В работах Молленауэра с соавторами ^{112, 113} проведен подробный анализ полного цикла оптической накачки F -центров в щелочно-галогидных кристаллах и развито, по-видимому, наиболее обстоятельное рассмотрение спиновой памяти в рамках адиабатического приближения. Предложенная модель основана на предположении о доминирующей роли некубических типов колебаний в электрон-решеточном потенциале F -центра ¹¹⁴. Явление спиновой памяти было элегантно использовано для наблюдения ЭПР в релаксированном возбужденном состоянии F -центра в щелочно-галогидных кристаллах ¹¹⁵, а также для демонстрации зависимости эффективности туннелирования электрона между ближайшими F -центрами от его спинового состояния ¹¹⁶.

Таким образом, явление спиновой памяти, наблюдавшееся, по-видимому впервые, для M -центров в CaO ^{117, 118}, оказалось общим для большого числа типов примесных центров в кристаллах и, кроме уже упоминавшихся систем, было зарегистрировано также в кристаллах CaF_2 — Eu^{2+} ^{53, 119–122}, Al_2O_3 — V^{2+} и Al_2O_3 — Mn^{4+} ^{103, 123}.

5. ДВОЙНОЙ РАДИООПТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС

Метод двойного радиооптического резонанса, первоначально развитый применительно к задачам атомной спектроскопии ^{124, 125}, в настоящее время занял важное место в экспериментальной физике твердого тела, позволяя, в частности, решать ряд специфических задач динамики и энергетики кристаллов с примесными центрами. Для подробного

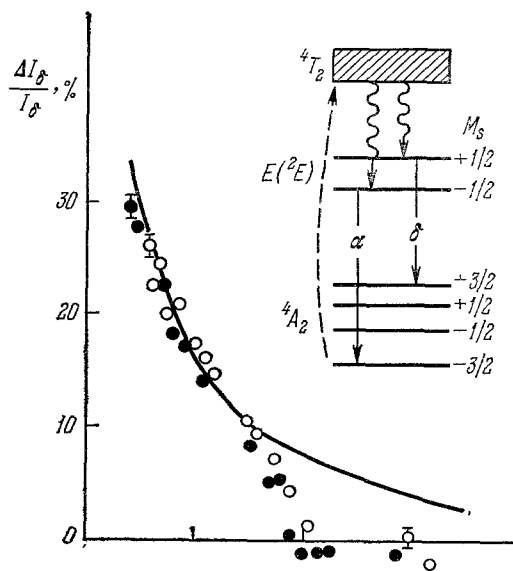


Рис. 9. Схема энергетических уровней Cr^{3+} в Al_2O_3 в магнитном поле и температурная зависимость относительного изменения интенсивности компоненты δ при насыщении перехода $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ основного состояния ¹⁰⁵. Сплошная кривая соответствует температурной зависимости бoльшмaновского фактора для двух нижайших подуровней основного состояния (одно деление на оси абсцисс — $1^\circ K$).

знакомства с этим обширным кругом вопросов, выходящим за рамки настоящего обзора, можно рекомендовать работы ^{102, 123, 126-130}. Мы здесь лишь кратко рассмотрим суть и основные возможности метода.

Как известно, в продольном относительно внешнего магнитного поля направлении (мы по-прежнему будем ограничиваться этим случаем) кристалл проявляет оптическую циркулярную анизотропию, обусловленную, в частности, магнитной ориентацией, упорядочением центров, находящихся в «парамагнитных» состояниях. Наведенная магнитным полем \mathbf{H}_0 циркулярная анизотропия проявляется также и в СВЧ диапазоне, приводя к тому, что из линейно-поляризованного микроволнового поля ($\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$) при парамагнитном резонансе обычно лишь одна циркулярно-поляризованная компонента поглощается спин-системой (МЦД в СВЧ диапазоне), а также к циркулярному дупреломлению (эффект Фарадея в СВЧ диапазоне). Таким образом, магнитная циркулярная анизотропия может быть зарегистрирована как в оптическом, так и в микроволновом диапазоне, при этом воздействие достаточно мощного резонансного электромагнитного излучения в одном из каналов (оптическом или микроволновом) может изменить термически равновесные населенности магнитных подуровней электронных состояний и проявиться в изменении циркулярной анизотропии, детектируемой в другом канале. В этом состоит физическая суть явления двойного радиооптического резонанса в широком смысле этого термина. В более узком и более распространенном смысле слова под двойным радиооптическим резонансом понимают лишь эффекты оптического отклика на насыщения микроволновых резонансов основных или возбужденных состояний парамагнитных центров кристалла, помещенного во внешнее магнитное поле. Воздействие оптического излучения на населенности магнитных подуровней основного состояния парамагнитного центра мы рассмотрим отдельно (см. гл. 6).

Насыщение линии ЭПР (или в некоторых случаях ЯМР) приводит (если отвлечься от факта когерентности замешивания состояний СВЧ полем) к нарушению динамически равновесного распределения центров по магнитным подуровням, к повышению эффективной температуры насыщаемой двухуровневой подсистемы. В результате, с одной стороны, меняется соотношение между интенсивностями соответствующих циркулярно-поляризованных компонент спектральных линий (в спектрах поглощения, люминесценции, возбуждения вторичного свечения и пр.), а с другой стороны, возможны изменения динамики чувствительных к спину физических процессов в цикле оптического возбуждения (спиновой памяти, образования парных электронных центров, процессов, обусловленных сверхтонким взаимодействием). Наиболее общим оптическим проявлением насыщения микроволновых резонансов при продольном относительно магнитного поля наблюдении является изменение величины и спектрального хода магнитной циркулярной анизотропии. Тем не менее в некоторых случаях оказывается методически удобным применять и неполяризационные методы оптической регистрации.

Простейшие случаи проявления парамагнитного резонанса в спектрах магнитооптической активности были проанализированы Кастлером ^{70, 131} и Опеховским ¹³². Первые эксперименты по двойному радиооптическому резонансу в кристаллах были посвящены оптическим исследованиям ЭПР парамагнитных центров в возбужденных состояниях ^{102, 104, 133, 134}, когда прямая регистрация поглощения микроволновой энергии (за исключением редких случаев ¹³⁵) невозможна из-за недостаточной концентрации возбужденных центров. Физическая суть более высокой чувствительности оптического метода регистрации ЭПР состоит в том, что поглощение одного СВЧ кванта при благоприятных условиях приводит

к изменению на один фотон регистрируемого высокоэнергетического оптического излучения. Таким образом увеличение чувствительности примерно равно отношению частот оптического фотона и СВЧ кванта и составляет несколько порядков величины.

Анализируя основной принцип оптической регистрации поглощения микроволновой энергии в люминесцирующем возбужденном состоянии парамагнитного центра (рис. 10), Гешвинд отмечал три возможных экспериментальных подхода^{128, 129}. Во-первых, метод «грубой силы», когда одна из зеемановских компонент оптического перехода выделяется с помощью монохроматора высокого разрешения и изменения населенности подуровня возбужденного состояния непосредственно детектируются по изменению интенсивности этой компоненты^{102, 103}. Второй метод «селективной реабсорбции» предполагает наличие в оптическом канале резонансного узкополосного поглотителя, которым может служить сам изучаемый кристалл, если люминесценция резонансная, а сила осциллятора перехода и концентрация центров в основном состоянии достаточно велики^{104, 133}. Оба эти метода, очевидно, применимы к системам с достаточно узкими (в масштабе зеемановских расщеплений) спектральными линиями оптических переходов. Третий метод^{126, 103, 136–139} основан

на эффекте магнитной циркулярной поляризации люминесценции, «парамагнитный» вклад которой реагирует на изменение разности населенностей магнитных подуровней излучательного состояния. Этот вполне универсальный метод не имеет ограничений по спектральной ширине линий люминесценции и нашел самое широкое применение при исследованиях двойных радиооптических резонансов в твердых телах. Существуют два варианта практической реализации последнего метода¹³⁸: первый — измерение степени циркулярной поляризации люминесценции при сканировании магнитного поля в присутствии микроволновой накачки и второй — измерение интенсивности люминесценции одной циркулярно-поляризованной компоненты при тех же условиях. Второй вариант позволяет применять технику синхронного детектирования при модуляции микроволновой накачки и по этой причине позволяет реализовать более высокую чувствительность.

Проведенные к настоящему времени исследования парамагнитных резонансов в возбужденных излучательных состояниях примесных центров в кристаллах позволили получить важные сведения об электронной структуре центров, о характере электронно-колебательного взаимодействия с решеткой. В качестве примера можно привести работы^{140–142} по исследованию динамики полного цикла оптического возбуждения парных F -центров в щелочно-галогидных кристаллах. Механизм туннелирования электрона в процессе безызлучательной релаксации F -центра из возбужденного излучательного состояния (\tilde{F}^*) в основное (F_0) с участием соседнего невозбужденного F -центра: $\tilde{F}^* + F_0 = \alpha + F'$ (где α — катионная вакансия) был предположен в работе¹⁴³ и позднее подтвержден экспериментально¹¹⁶. Особенностью изученной системы являлась зависимость

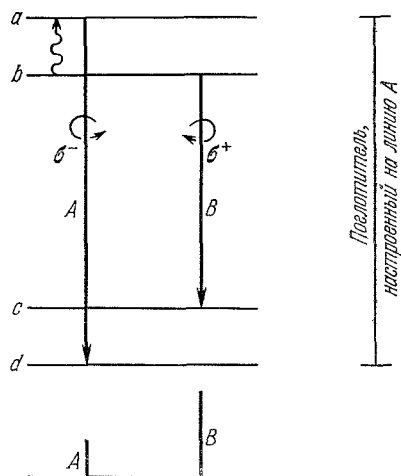


Рис. 10. Схема переходов, поясняющая принципы оптической регистрации ЭПР в возбужденном излучательном состоянии.

эффективности безызлучательной релаксации от спинового состояния пары F -центров, что проявлялось в чувствительности интенсивности люминесценции (квантового выхода) к величине магнитного поля и к эффектам насыщения микроволновых резонансов. Авторам удалось использовать это явление для оптической регистрации ЯМР¹⁴⁴, подобно тому, как это было сделано на квазисвободных электронах в полупроводниковом кристалле^{145, 146}.

Применение метода двойного резонанса к F -центрам позволило определить характер ян-теллеровского искажения возбужденного состояния 3P ¹³⁸. Метод двойного радиооптического резонанса был эффективно применен для изучения сверхтонких взаимодействий в возбужденных состояниях ряда изоэлектронных d^3 -ионов V^{2+} , Cr^{3+} и Mn^{4+} в кристаллах Al_2O_3 ^{102, 103, 123, 147}, Eu^{2+} в кристаллах типа флюорита¹³⁷, а также для измерений скоростей и идентификации механизмов спин-решеточной релаксации в возбужденных состояниях парамагнитных ионов¹²⁹.

Уникальные возможности метода двойного радиооптического резонанса были продемонстрированы в работе¹⁴⁸ на примере исследования ЭПР в возбужденном состоянии \bar{E} (2E) Cr^{3+} в Al_2O_3 . Автор воспользовался тем фактом, что оптическому детектированию ЭПР не препятствует низкая добротность микроволнового резонатора, и измерил недоступно малую для обычной техники ЭПР величину g -фактора возбужденного состояния \bar{E} (2E) иона Cr^{3+} ($g_{\perp} = 0,0515 \pm 0,0001$) в геометрии $H \perp C_3$.

Интенсивное развитие получили методы оптической регистрации микроволнового насыщения основных состояний парамагнитных ионов, приводящего к изменению поляризационных характеристик спектра поглощения и дисперсии кристалла. Первые эксперименты такого типа использовали эффект Фарадея в качестве датчика парамагнитного резонанса^{71, 80, 149}, в настоящее же время более широко применяется метод МЦД. Влияние ЭПР на магнитную циркулярную анизотропию кубических кристаллов с парамагнитными центрами успешно применялось для отождествления оптических полос поглощения и типов центров^{90, 139, 150, 151} для исследования процессов кросс-релаксации между различными редкоземельными ионами¹⁵², процессов спин-решеточной релаксации и эффектов «узкого горла», для определения природы оптических переходов¹⁵³. При исследовании F -центров в щелочно-галогидных кристаллах почти полная спиновая память в цикле оптической накачки позволила использовать МЦД для регистрации электронного и ядерного магнитных резонансов в возбужденном состоянии¹¹⁵.

Двойной радиооптический резонанс как метод регистрации ЭПР обладает рядом специфических особенностей, позволяя, в частности, использовать для регистрации тонкой структуры резонанса полосы поглощения и люминесценции, спектральная ширина которых на много порядков величины превышает спектральные ширины особенностей структуры парамагнитного резонанса. В качестве наиболее выразительного примера этого можно привести спектр ЭПР возбужденного состояния Γ_8 ($4f^65d$) иона Eu^{2+} в CaF_2 ¹³⁷ (рис. 14), представляющий собой зависимость интенсивности циркулярно-поляризованной компоненты широкой электронно-колебательной полосы люминесценции (шириной порядка сотен ангстрем) от магнитного поля в присутствии СВЧ накачки.

Особенностью оптического метода регистрации ЭПР является также его нечувствительность к процессам типа «выжигания дыры» с последующей спиновой диффузией в пределах неоднородно уширенной линии ЭПР и к любым кросс-релаксационным процессам, перераспределяющим энергию в пределах контура парамагнитного резонанса. Разумеется, оптический метод по-прежнему остается чувствительным к кросс-релаксациям

на инородные примесные центры 90 , 129 , а также к кросс-релаксационным процессам между различными электронными состояниями идентичных центров 154 , 155 . Оптический метод может быть информативен в тех случаях, когда либо линии ЭПР, либо полосы оптического поглощения (люминесценции) различных типов центров перекрываются, и тогда оптические проявления насыщения ЭПР резонансов позволяют реализовать более высокое эффективное спектральное разрешение в микроволновой или оптической области спектра и установить однозначное соответствие между

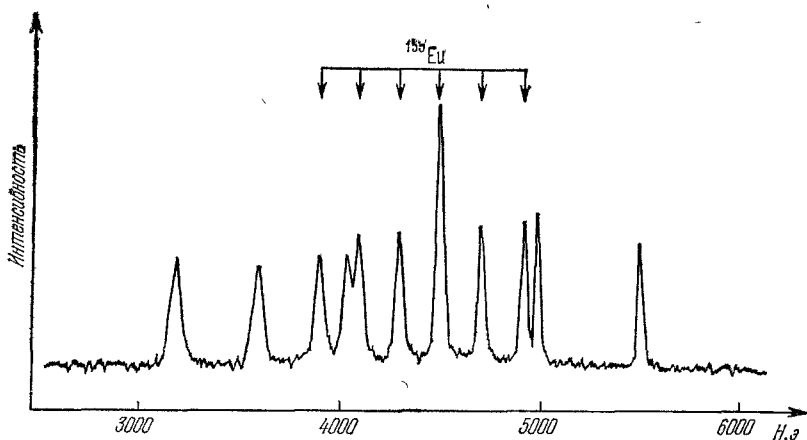


Рис. 14. Экспериментальная зависимость интенсивности циркулярно-поляризованной компоненты люминесценции от магнитного поля при оптическом детектировании ЭПР в возбужденном состоянии Γ_8 иона Eu^{2+} в CaF_2 137 .
На рисунке стрелками отмечены шесть сверхтонких компонент ^{153}Eu .

ЭПР и оптическими спектрами кристалла. Следует также упомянуть о более высокой чувствительности оптической методики при исследованиях запрещенных ЭПР переходов, когда доля поглощаемой энергии в СВЧ канале мала 156 .

Мы рассмотрели оптические проявления насыщения магнитных резонансов, обусловленные перераспределением населенностей по магнитным подуровням электронного состояния. Однако при определенной постановке эксперимента существенным оказывается то, что резонансное микроволновое возбуждение приводит к созданию когерентной суперпозиции собственных состояний гамильтониана зеемановского взаимодействия (к появлению недиагональных компонент матрицы плотности), что соответствует прецессии поперечной намагниченности системы на микроволновой частоте. Подобные эффекты, впервые исследованные на атомных системах 157 , 158 , могут эффективно применяться для модуляции и детектирования СВЧ модуляции оптического излучения с помощью кристаллов с парамагнитными центрами 129 , $^{159-161}$.

6. ОПТИЧЕСКАЯ СПИНОВАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Перейдем теперь к более подробному анализу процесса взаимодействия циркулярно-поляризованного излучения с парамагнитными центрами в кристаллах, учитывая возможность воздействия резонансного излучения на стационарные населенности энергетических подуровней спин-системы основного электронного состояния. Подобные эффекты относятся, вообще

говоря, к области нелинейной оптики, поскольку в рассматриваемом случае оптические свойства среды начинают зависеть от интенсивности светового пучка. Однако, в отличие от явлений, наблюдающихся при нерезонансном воздействии мощного пучка оптического излучения на кристаллы и обусловленных нелинейной зависимостью поляризации кристалла от напряженности электрического поля световой волны¹⁶², резонансные эффекты, описание которых проводится в терминах населенностей, могут наблюдаться в принципе при сколь угодно малых интенсивностях оптического возбуждения, если достаточно малы скорости соответствующих релаксаций. Нас будут в основном интересовать процессы оптического возбуждения, приводящие (в рамках установленной тематики настоящего обзора) к изменению или возникновению циркулярной анизотропии спектра поглощения кристалла с парамагнитными центрами, к изменению намагнитченности спин-системы.

Как известно, циркулярно-поляризованное излучение в единичном акте поглощения передает центру определенный момент импульса, дальнейшая судьба которого может быть различной в зависимости от особенностей релаксационных характеристик центра. В некоторых случаях, когда скорость оптического возбуждения достаточно велика и время релаксации момента импульса в спин-системе больше или порядка длительности цикла оптической накачки, в спин-системе при стационарном оптическом возбуждении может накопиться момент. Для того чтобы наглядно представить себе соотношение между интенсивностью светового циркулярно-поляризованного пучка и плотностью потока момента, можно порекомендовать обратиться к любопытным расчетам, проведенным в работе¹⁶³. В дальнейшем мы будем для простоты считать, что проекция момента импульса парамагнитного центра является хорошим квантовым числом, тем более, что во всех анализируемых случаях речь будет идти о достаточно высокосимметричных центрах.

Идея оптической ориентации была впервые высказана Бросселем и Кастлером^{164, 165} и реализована на атомных системах (см. обзоры¹⁶⁶). Спин-системы парамагнитных центров в кристаллах по сравнению с атомными системами с точки зрения оптической ориентации характеризуются следующими особенностями:

а) При температурах вблизи комнатной времени электронной спиновой релаксации слишком коротки, чтобы надеяться на успешную стационарную оптическую ориентацию с помощью доступных неразрушающих плотностей оптического возбуждения. В то же время в случае твердых тел существует практически неограниченная возможность понижения температуры и соответственно увеличения времен релаксации.

б) Спектры кристаллов с парамагнитными центрами часто обнаруживают широкие интенсивные полосы поглощения, позволяющие в принципе осуществлять эффективную оптическую накачку источником сплошного спектра.

в) Большие концентрации парамагнитных центров в кристаллах позволяют использовать для регистрации изменения населенностей магнитных подуровней спин-системы технику ЭПР.

г) Для наиболее общего для кристаллов и наиболее благоприятного с точки зрения оптической накачки случая широких полос поглощения методика спектральной селективности осуществить не удастся, и поэтому, как правило, используется техника поляризационной селекции.

Следует заметить, что перечисленные особенности делали оптическую ориентацию в кристаллах менее привлекательной, чем в атомных системах, так как при низких температурах, когда скорости спиновой релаксации становятся достаточно малыми, даже в небольших полях больцма-

новский множитель создает значительную степень ориентации. Основным фактором, стимулировавшим работы в этом направлении, являлась перспектива создания лазера с оптической накачкой^{167, 168}.

В конце 50-х годов появились работы^{169, 170}, в которых были изложены перспективы оптической ориентации парамагнитных центров в кристаллах, рассмотрены возможные методы регистрации ориентации и указано на ионы, имеющие в качестве основного состояния орбитальный синглет (*S*-ионы) и обладающие относительно большими временами спин-решеточной релаксации, как на наиболее благоприятные объекты оптической ориентации. На основании проведенного в работе¹⁷⁰ анализа возможности осуществления оптической накачки в системах $\text{MeF}_2 - \text{Eu}^{2+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}^{3+}$ и в кристалле KCl с *F*-центрами был сделан вывод, который впоследствии оправдался, что наиболее перспективной системой из рассмотренных являются *F*-центры в щелочно-галогидных кристаллах. Первые эксперименты по оптическому инициированию неравновесной населенности магнитных подуровней основного состояния в кристаллах проводились методом спектральной (а не поляризационной) селекции¹⁷¹, как это обычно делалось в атомной спектроскопии. Надо отметить, что методика спектральной селекции, как уже говорилось, редко применима при оптической накачке в кристаллах из-за большой ширины линий поглощения и требует источников накачки большой спектральной яркости (лазеры или специальные источники мощной люминесценции¹⁷²). Но с другой стороны, такая методика обладает рядом преимуществ, проявляющихся, в частности, в возможности осуществления оптической ориентации в анизотропных кристаллах при произвольном направлении накачивающего луча. Здесь оптическая ориентация тесно переплетается с процессами оптической накачки, инициирующими неравновесности в произвольных системах энергетических уровней состояний парамагнитных центров и не имеющими непосредственного отношения к ориентации моментов центров (оптическая накачка в лазерах, квантовые счетчики Бломбергена¹⁷³, оптическое охлаждение¹⁷⁴ и др.).

Первые квантовые генераторы микроволнового диапазона с оптической накачкой были созданы на кристалле рубина¹⁷⁵⁻¹⁷⁷. Мазеры функционировали при температуре жидкого азота^{176, 177} или жидкого гелия¹⁷⁵, а накачка осуществлялась с помощью рубинового лазера, активный элемент которого находился при той же температуре. На рис. 12 приведена схема энергетических уровней иона Cr^{3+} в рубине с указанием переходов оптической накачки и СВЧ генерации. Температура кристалла и накачивающего лазера, ориентация рубина и величина магнитного поля выбирались таким образом, что одна из линий генерации совпадала с зеемановской компонентой $|^4A_2, 1/2\rangle \rightarrow |\bar{E}(^2E), -1/2\rangle$ линии поглощения

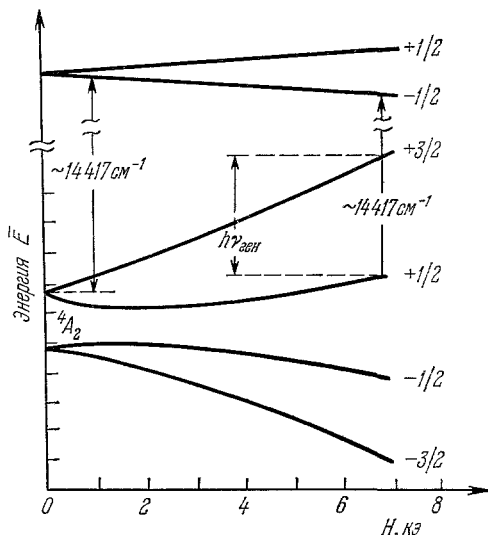


Рис. 12. Схема энергетических уровней иона Cr^{3+} в рубине с указанием переходов оптической накачки и СВЧ генерации.

Опустошение уровня $|+1/2\rangle (^4A_2)$ под действием оптической накачки рубинового лазера приводит к инверсии населенностей между подуровнями $|+3/2\rangle (^4A_2)$ и $|+1/2\rangle (^4A_2)$.

R_1 рубина-мазера. При импульсе оптической накачки подуровень $|1/2\rangle$ основного состояния 4A_2 обеднялся, обеспечивая инверсию населенностей между подуровнями $|{}^4A_2, 1/2\rangle$ и $|{}^4A_2, 3/2\rangle$. Генерация была получена на частотах $22,4 \text{ ГГц}^{175}$ и $35\text{--}50 \text{ ГГц}^{176, 177}$. Довольно сильная зависимость частоты оптического перехода в рубине от температуры¹⁷⁸ в сочетании с жесткими требованиями к резонансности в оптическом канале проявилась в высокой чувствительности мазеров этого типа к температурным неустойчивостям.

Рубиновый лазер в качестве источника резонансной оптической накачки в ряде работ использовался для оптической ориентации ионов хрома в рубине при комнатной температуре. В работах^{179, 180} излучение рубинового лазера в режиме модулированной добротности ($\tau \approx 10^{-8} \text{ сек}$), предварительно циркулярно-поляризованное, направлялось на кристалл рубина, вырезанный параллельно оптической оси. Сигнал оптической ориентации ионов хрома регистрировался по возникновению в образце импульса намагниченности с помощью сигнальной катушки индуктивности, намотанной на образец. Анализ формы и величины сигнала позволил оценить время спиновой релаксации ионов хрома в основном состоянии. Достигнутая степень ориентации составила несколько десятых процента.

В работе¹⁸¹ с помощью той же методики регистрировались изменения намагниченности рубина в различных магнитных полях под действием линейно- и циркулярно-поляризованного излучения рубинового лазера. Зависимость величины эффекта от магнитного поля позволила, в частности, исследовать явление антипересечения подуровней основного состояния 4A_2 , а также определить скорость СРР в основном состоянии иона Cr^{3+} в диапазоне магнитных полей $0 \div 200 \text{ гс}$.

Исследования возможностей оптической ориентации в системах с широкими полосами поглощения были начаты с экспериментов по «оптическому нагреванию» спин-системы F -центров в кристалле KCl при накачке неполяризованным светом^{108, 109, 182}. В этих экспериментах свет, вызывающий оптические переходы (в том числе и с переворотом спина), рассматривался как источник дополнительных индуцированных переходов между подуровнями спин-системы, который в силу своей неупорядоченности не мог ни понизить эффективную температуру спин-системы, ни тем более создать инверсию населенностей. Повышение эффективной спиновой температуры регистрировалось по уменьшению сигнала ЭПР основного состояния F -центров. Наряду с сигналом ЭПР F -центров в работе¹⁰⁸ одновременно регистрировались линии ЭПР примесных центров с достаточно короткими временами спин-решеточной релаксации. Величина сигнала ЭПР этих линий использовалась в качестве датчика температуры кристаллической решетки для исключения возможности нагревания светом накачки всего кристалла.

В работе⁸² были сформулированы основные требования, которым должен удовлетворять кристалл, содержащий парамагнитные центры, для возможности успешного осуществления оптической ориентации методом поляризационной селекции: 1) достаточно большие времена релаксации спин-системы; 2) большая сила осциллятора полосы поглощения, в которую осуществляется накачка (мера выполнения этих двух требований определяется необходимым соотношением между временем спиновой релаксации T_1 и длительностью цикла оптической накачки τ_n , $T_1 \gg \tau_n$); 3) коэффициенты поглощения $k_i^{p,v}$ для света поляризации p и частоты v должны быть различными для различных подуровней (i), с которых осуществляется накачка.

Эксперименты по «оптическому нагреванию» F -центров в щелочно-галоидных кристаллах продемонстрировали выполнение для этой системы

первых двух условий. Справедливость третьего условия была показана в работе ⁸² на основании тщательного анализа специфики спектроскопических и поляризационных магнитооптических характеристик полосы поглощения F -центров в КВг. Авторами ⁸² была разработана методика определения спектрального хода разности коэффициентов поглощения $k_{1/2}^{\sigma_+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma_+, \nu}$ с различных подуровней основного состояния $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ в одной и той же поляризации ρ . Обнаруженная скрытая структура спектра поглощения была приписана спин-орбитальному расщеплению возбужденного состояния ^{82, 183}. На рис. 13 приведена экспериментально полученная

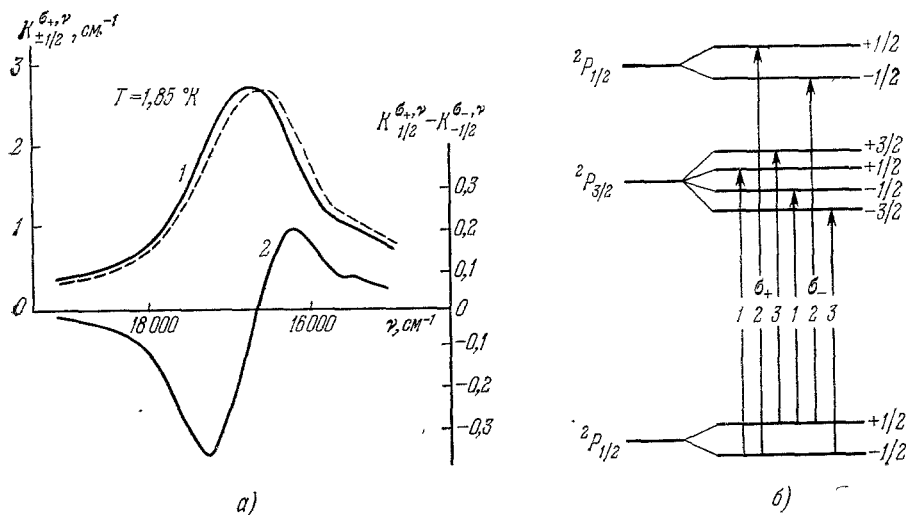


Рис. 13. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения σ_+, ν (1) и магнитного циркулярного дихроизма (2) для F -центров в КВг ⁸² (а) и схема энергетических уровней F -центра в модели «щелочного атома» (б).

зависимость разности коэффициентов поглощения в σ_+ -поляризации для переходов с двух подуровней основного состояния, а также схематично изображена диаграмма энергетических уровней F -центра в магнитном поле (модель «щелочного атома») с указанием интенсивностей переходов в различных поляризациях. Из приведенной схемы легко понять, что третье условие будет выполнено только в том случае, если удастся при оптическом возбуждении вызывать переходы с некоторым преимуществом для одной из спин-орбитальных компонент. Возбуждение сплошным широким спектром, как видно из этой же схемы, не дает преимущества возбуждения ни для одного из подуровней основного состояния. Спектральный ход эффективности оптической ориентации при накачке светом узкого спектрального состава фактически описывается кривой рис. 13 и определяется, таким образом, величиной спин-орбитального взаимодействия. Неосуществимость оптической спиновой ориентации при отсутствии спин-орбитального взаимодействия физически является проявлением того факта, что электромагнитная волна при электрически-дипольном переходе не взаимодействует непосредственно со спином электрона и спин-орбитальное взаимодействие служит той «ручкой», за которую может быть оптически повернут спин электрона. Поскольку в F -центрах спин-орбитальные компоненты возбужденного состояния не разрешаются в спектре поглощения, то даже несмотря на большие времена релаксации в основном состоянии ($10^2 - 10^3$ сек при $1,85^\circ \text{K}$), достигнутая степень ориентации в соответствии с приведенными оценками составила всего

несколько процентов. В работе ⁸² была продемонстрирована возможность получения спиновой инверсии методом оптической накачки, а в дальнейшем метод оптической ориентации F -центров в щелочно-галогенидных кристаллах использовался для исследований эффекта спиновой памяти ^{81, 110} скоростей спин-решеточной релаксации ⁸¹ и пр.

Объектом тщательных исследований с точки зрения магнитооптических свойств и возможности оптической ориентации явились кристаллы MeF_2 , активированные двухвалентным тулием. Андерсон и Сабиский исследовали МЦД системы $\text{CaF}_2\text{—Tu}^{2+}$ при низких температурах, обнаруживали значительный парамагнитный эффект в полосах поглощения в смешанную конфигурацию $4f^{12}5d$ и на основании полученных данных определили спектральный ход разности оптических плотностей для σ_+ -поляризации при переходе с двух уровней нижайшего крамерсова дублета Γ_7 основного состояния $^2F_{7/2}$ ⁹⁸. Эксперименты, проведенные при температуре 1,5 °К в магнитном поле 9,5 кэ на кристаллах $\text{CaF}_2\text{—Tu}^{2+}$ (0,01%), продемонстрировали возможность эффективной оптической ориентации спинов иона Tu^{2+} при накачке циркулярно-поляризованным светом ртутной лампы. Результаты этих исследований были использованы для создания мазера с оптической накачкой, функционирующего в непрерывном режиме ^{184, 185}. Накачка осуществлялась циркулярно-поляризованным излучением 500-ваттной ртутной дуговой лампы. При температуре 1,4 °К созданные мазеры (на кристаллах $\text{CaF}_2\text{—Tu}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{—Tu}^{2+}$) позволяли получать генерацию в частотном диапазоне 9,2—18 ГГц, были температурно-стабильными и требовали относительно невысокой мощности оптической накачки. Авторы оценивали реально достижимую частоту генерации мазеров — 30 ГГц и максимальную рабочую температуру — 6°К.

В ряде работ обсуждалась принципиальная возможность применения оптической накачки для ориентации ядерных спинов в твердых телах, а в 1967 г. Джеффрис ¹⁸⁶, основываясь на анализе механизмов релаксации и характера сверхтонких взаимодействий в твердых телах, предложил несколько возможных схем оптической ядерной ориентации. Все эти схемы обладали следующими общими чертами:

1) Создание электронной спиновой поляризации накачкой циркулярно-поляризованным светом.

2) Передача этой поляризации ядерным спинам через один или несколько возможных механизмов: сверхтонкое взаимодействие, избирательные процессы спин-решеточной релаксации, насыщение СВЧ переходов, кросс-релаксации с участием нескольких спинов.

3) Передача поляризации окружающим ядрам через кросс-релаксационные процессы. Таким образом, можно кратко сформулировать основные требования к объекту оптической ядерной ориентации: возможность оптической ориентации электронных спинов (достаточно большой МЦД), малая скорость спиновой релаксации ядер и достаточно сильное сверхтонкое взаимодействие. Проведенные исследования показали, что этим требованиям удовлетворяет ион Tu^{2+} в кристалле CaF_2 , обнаруживающий в видимой области спектра большой МЦД и обладающий достаточно большими временами электронной спиновой релаксации для осуществления оптической ориентации электронных моментов ⁹⁸. Результаты успешных экспериментов по оптической ориентации ядер ^{169}Tu ($I = 1/2$, $S = 1/2$) в кристалле CaF_2 подробно описаны в работах ^{187, 188}. При оптической накачке циркулярно-поляризованным светом ртутной лампы в спектральной области 540—600 нм при температуре 1,65 °К в магнитном поле 750 э степень ядерной поляризации составила $\sim 9\%$. Одновременное насыщение сверхтонкого СВЧ перехода $[I_+S_-]$ приводило к возрастанию

степени ориентации до $\approx 18\%$. Результаты эксперимента количественно интерпретированы в рамках модели почти полной ядерной спиновой памяти в цикле оптической накачки. Наряду с оптической ориентацией спинов ^{169}Tu в работе ¹⁸⁸ была обнаружена незначительная поляризация ядерных спинов ^{19}F , обусловленная процессом кросс-релаксации с участием трех спинов (Tu , Tu и F).

Методы оптической ядерной ориентации нашли в настоящее время достаточно широкое применение в исследованиях молекулярных кристаллов (см., например, ^{189–192}). Большое число интересных результатов, выходящих за рамки настоящего обзора, получено при исследовании оптической ориентации в полупроводниках ^{193–195}.

7. НЕЛИНЕЙНЫЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Мощное циркулярно-поляризованное излучение, выступающее в роли возмущения, лишает систему инвариантности по отношению к преобразованию инверсии времени и, вообще говоря, ликвидирует наиболее фундаментальное проявление этой инвариантности — крамеровско вырождение магнитных подуровней. Иначе говоря, циркулярно-поляризованное излучение действует подобно постоянному магнитному полю. Возникновение намагниченности у прозрачного тела, находящегося в пучке интенсивного циркулярно-поляризованного излучения, было обнаружено в 1965 г. ¹⁹⁶ и получило название обратного эффекта Фарадея. На образец $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$, имеющий температуру $4,2^\circ\text{K}$, падал циркулярно-поляризованный свет рубинового лазера, работающего в режиме гигантского импульса ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек). Возникновение в образце намагниченности M регистрировалось по возникновению в окружающей катушке импульса напряжения, пропорционального dM/dt . Явление было обнаружено в кристалле $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$ (3,4%), в ряде диамагнитных стекол и во многих жидкостях. Было экспериментально показано, что величина эффекта пропорциональна постоянной Верде, безотносительно к природе фарадеевского вращения. В частности, в кристалле $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$, где в фарадеевское вращение основной вклад при низких температурах вносит парамагнитный член ($\sim 1/T$), величина обратного эффекта Фарадея также была обратно пропорциональна температуре ¹⁹⁶. Теоретический анализ явления был проведен в работе ¹⁹⁷ на основе построенного «эффективного гамильтониана», который позволил полностью описать воздействие мощного излучения на нижайшие уровни квантовомеханической системы.

Очевидно, обратный эффект Фарадея проявляется лишь в той степени, в какой электромагнитное поле световой волны, поляризуя электронные оболочки кристаллической структуры, индуцирует в среде дополнительную (в частности, оптическую) анизотропию, т. е. когда заметную роль начинают играть нелинейные члены разложения вектора поляризации в ряд по степеням напряженности поля световой волны. Поэтому другой стороной этого же эффекта является возникновение в среде циркулярной оптической анизотропии под действием циркулярно-поляризованного излучения. Это явление анализировалось теоретически и наблюдалось экспериментально на разнообразных системах ^{198–201} (т. е. является столь же универсальным, как и эффект Фарадея ^{197, 198}) и может проявляться либо как вращение плоскости поляризации слабого линейно-поляризованного зондирующего луча, распространяющегося параллельно пучку мощного циркулярно-поляризованного излучения, либо как поворот оси эллипса поляризации интенсивного эллиптически-поляризованного света при прохождении через среду. Наиболее существенное

различие этих двух методов регистрации индуцированной анизотропии состоит в отсутствии в первом случае фазовой корреляции между накачивающим и зондирующим пучками.

Описанные явления являются представителями обширного класса нелинейных эффектов индуцируемой анизотропии, описывающихся различными членами разложения вектора поляризации по степеням напряженности поля:

$$\mathbf{P} = \chi^{ee} \cdot \mathbf{E} + \chi^{eee} : \mathbf{EE} + \chi^{eet} : \mathbf{E}\mathbf{H} + \chi^{eee} \vdots \mathbf{EEE} + \chi^{eet} \vdots \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{H} + \dots$$

(здесь χ^{ee} , χ^{eet} и т. д. — тензоры диэлектрической и магнитоэлектрической восприимчивости различных порядков). Интересующими нас физическими проявлениями таких эффектов может быть, в частности, зависимость величины фарадеевского вращения от интенсивности света ^{202, 203}, от величины приложенного постоянного электрического поля, влияние приложенного магнитного поля на нелинейные процессы преобразования частоты оптического излучения.

В работах ^{204, 205} развита теория нелинейных магнитооптических эффектов линейно-намагничиваемой кристаллической среды с учетом частотной и пространственной дисперсии кристалла. Описание эффектов производилось на основе тензоров нелинейной магнитоэлектрической восприимчивости χ_{ijk}^{eet} , χ_{ijkl}^{eet} и χ_{ijkln}^{eeet} , ненулевые и взаимно независимые компоненты которых были рассчитаны стандартными методами теории групп для всех кристаллографических классов ^{66, 68, 206}. Значительное развитие получили экспериментальные и теоретические исследования нелинейных магнитооптических явлений в полупроводниковых кристаллах (см., например, ²⁰⁷⁻²¹⁰).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя развитие поляризационных магнитооптических исследований за последние годы, можно отметить, что наиболее бурный прогресс и наиболее эффективное применение характерны для методов двойного радиооптического резонанса, которые, обладая точностью радиоспектроскопических методов и чувствительностью методов оптических, необычайно расширили возможности магнитооптической спектроскопии, с одной стороны, и радиоспектроскопии — с другой.

Представляется исключительно перспективным развитие исследований нелинейных магнитооптических явлений, в особенности применительно к кубическим кристаллам, для которых линейные магнитооптические эффекты обычно изотропны и поэтому менее информативны, чем нелинейные. В настоящее время, к сожалению, можно констатировать, что нелинейные по свету явления, наблюдающиеся в полях излучения мощных импульсных лазеров, еще не стали надежным и эффективным методом извлечения принципиально доступной и важной количественной информации. Нелинейные по магнитному полю явления, связанные с магнитным насыщением, могут легко наблюдаться в постоянных магнитных полях при низких температурах, и при методике непрерывной регистрации позволяют проводить точные количественные исследования анизотропии парамагнитных центров и симметрии электронных состояний в кристаллах. Методические ограничения круга объектов поляризационной магнитооптической спектроскопии кристаллов, связанные с требованиями изотропности матрицы (кубические кристаллы), не являются принципиальными ^{211, 212}, и магнитооптические исследования в настоящее время эффективно проводятся на анизотропных кристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, УФН **97**, 624 (1969).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
3. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, М., ИЛ, 1962.
4. W. Moffit, A. Moscovitz, J. Chem. Phys. **30**, 648 (1959).
5. A. Moscovitz, Adv. Chem. Phys. **4**, 67 (1962).
6. A. Abu-Shumays, G. E. Hooper, J. J. Duffield, Appl. Spectr. **25**, 238 (1971).
7. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, Оптический круговой дихроизм, М., «Мир», 1967.
8. E. D. Palik, B. W. Hennis, Appl. Opt. **6**, 603 (1967).
9. G. Holzwarth, Rev. Sci. Instr. **36**, 59 (1965).
10. И. А. Дерюгин, Ю. А. Кузнецов, В. Д. Тронько, Оптико-мех. пром., № 7, 17 (1969).
11. O. Schnepf, S. Allen, E. F. Pearson, Rev. Sci. Instr. **41**, 1136 (1970).
12. S. G. Zaky, IEEE Trans. Magnet. Mag-8, 528 (1972).
13. В. С. Запасский, Опт. и спектр. **31**, 294 (1971).
14. А. А. Шишловский, Прикладная физическая оптика, М., Физматгиз, 1961.
15. Р. Я. Кеймах, В. И. Кудрявцев, Приборостроение, № 11, 10 (1959).
16. А. А. Заяка, В. И. Литвак, ПТЭ, № 4, 78 (1957).
17. Р. Я. Кеймах, В. И. Кудрявцев, Приборостроение, № 5, 3 (1964).
18. В. А. Шамбуров, В. И. Кудрявцев, Р. Я. Кеймах, Тр. ВНИ ЭКИПродмаш, № 1/2 (1962).
19. В. А. Кизель, В. М. Костровский, В. Н. Шамраев, ПТЭ, № 1, 160 (1967).
20. I. G. Forsythe, R. Kieselbach, V. E. Shashoua, Appl. Opt. **6**, 699 (1967).
21. Ю. А. Шаронов, Опт. и спектр. **25**, 930 (1968).
22. M. Billardon, J. Badoz, C. R. Ac. Sci. **263**, 139 (1966).
23. M. Billardon, J. C. Rivoal, J. Badoz, Rev. Phys. Appl. (P.) **4**, 353 (1969).
24. В. С. Запасский, А. Л. Натадзе, Опт. и спектр. **32**, 1015 (1972).
25. В. С. Запасский, П. П. Феофилов, ФТТ **15**, 2474 (1973).
26. S. N. Jaspersen, S. E. Schnatterly, Rev. Sci. Instr. **40**, 761 (1969).
27. G. Baldacchini, L. F. Mollenauer, Appl. Opt. **11**, 2676 (1972).
28. Н. М. Галактионова, А. А. Мак, О. А. Орлов, А. П. Хуппенен, Письма ЖЭТФ **18**, 507 (1973).
29. R. Serber, Phys. Rev. **41**, 489 (1932).
30. A. D. Buckingham, P. J. Stephens, Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 399 (1966); А. Букингем, П. Стефенс, сборник «Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии», М., «Мир», 1970, стр. 399.
31. M. J. Freiser, IEEE Trans. Magnet. Mag-4, 152 (1968).
32. J. Badoz, M. Billardon, A. C. Boccara, B. Briat, Symp. Farad. Soc., No. 3, 27 (1969).
33. H. A. Weakliem, C. H. Anderson, E. S. Sabisky, Phys. Rev. **B2**, 4354 (1970).
34. J. Margerie, Ann. Phys. (P.) **5**, 15 (1970).
35. Physics of Color Centers, Ed. W. B. Fowler, N. Y., Academic Press, 1968.
36. G. A. Osborne, B. D. Bird, P. J. Stephens, Sol. State Comm. **9**, 33 (1971).
37. M. P. Fontanna, Phys. Rev. **B2**, 1107 (1970).
38. G. Gehrer, W. Bock, E. Lüscher, Phys. Stat. Sol. **31**, K13 (1969).
39. а) Y. Merle d'Aubigne, P. Duval, J. de Phys. **29**, 896 (1968); б) G. Binet, J. Margerie, M. Thuau, J. Phys. **C6**, 2733 (1973).
40. G. Binet, J. Margerie, Y. Merle d'Aubigné, ibid., p. 2745.
41. П. П. Феофилов, ЖЭТФ **26**, 609 (1954).
42. J. A. Davis, D. B. Fitch, Sol. State Comm. **7**, 1363 (1969).
43. F. A. Modine, E. Sonder, J. Phys. **C7**, 204 (1974).
44. Y. Merle d'Aubigné, A. Roussel, Phys. Rev. **B3**, 1421 (1971).
45. F. Modine, ibid. **B7**, 1574 (1973).
46. E. H. Izen, R. M. Mazo, J. C. Kemp, J. Phys. Chem. Sol. **34**, 1431 (1973).
47. D. E. Brodie, J. W. Coburn, R. R. Haering, Can. J. Phys. **48**, 759 (1970).
48. A. C. Boccara, C. R. Ac. Sci. **B270**, 804 (1970).
49. A. C. Boccara, B. Briat, J. de Phys. **30**, 445 (1969).
50. F. A. Modine, Phys. Rev. **B8**, 854 (1973).

51. K. Y. Wong, D. Sengupta, D. J. Mackey, J. Phys. Chem. Sol. 35, 313 (1974).
52. M. Régis, Y. Farge, M. Fontana, Phys. Stat. Sol. b57, 307 (1973); J. A. Spencer, J. Chem. Phys. 54, 5139 (1971).
53. М. В. Еремин, Б. П. Захарченя, А. Я. Рыскин, Ю. А. Степанов, ФТТ 13, 1128 (1971).
54. M. Billardon, F. Sicart, J. Badoz, J. de Phys. 31, 219 (1970).
55. V. Grasso, P. Perillo, G. Vermiglio, Sol. State Comm. 11, 563 (1972).
56. K. Cho, J. Phys. Soc. Japan 27, 646 (1969).
57. В. С. Запасский, Н. В. Старостин, Опт. и спектр. 32, 1245 (1972).
58. M. P. Fontana, D. B. Fitchen, Phys. Rev. Lett. 23, 1497 (1969).
59. M. P. Fontana, Phys. Rev. B2, 4304 (1970).
60. M. P. Fontana, J. A. Davis, Phys. Rev. Lett. 23, 974 (1969).
61. M. J. Maronne, M. N. Kabler, ibid. 27, 1283 (1971).
62. Sh. Suga, T. Koda, J. Phys. Soc. Japan 35, 944 (1973).
63. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, УФН 76, 201 (1962).
64. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 788 (1967).
65. Л. А. Алексеева, П. П. Феофилов, ФТТ 10, 1773 (1968).
66. С. Бхагавантам, Т. Венкатарайуду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, М., ИЛ, 1959.
67. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, М., «Мир», 1967.
68. R. R. Birss, Symmetry and Magnetism, Amsterdam, North-Holland, 1964.
69. В. С. Запасский, ФТТ 15, 3544 (1973).
70. A. Kastler, C. R. Ac. Sci. 232, 953 (1951).
71. H. Wessemeyer, J. M. Daniels, Zs. Phys 152, 591 (1958).
72. J. M. Daniels, H. Wessemeyer, Can. J. Phys. 36, 405 (1958).
73. J. M. Daniels, K. E. Rieckhoff, ibid. 38, 604 (1960).
74. H. Kalbfleisch, Zs. Phys. 181, 13 (1964).
75. H. G. Kahle, H. Kalbfleisch, U. Kump, ibid. 188, 193 (1965).
76. B. Hagene, Rev. Phys. Appl. (P.) 2, 270 (1967).
77. B. L. Danielson, IEEE Trans. Magnet. Mag-4, 175 (1968).
78. M. Mancini, G. Toraldo di Francia, Lett. Nuovo Cimento 2, 376 (1969).
79. C. K. Asawa, R. A. Satten, Phys. Rev. 127, 1542 (1962).
80. K. E. Rieckhoff, D. J. Griffiths, Can. J. Phys. 41, 33 (1963).
81. H. Panepucci, L. F. Mollenauer, Phys. Rev. 178, 589 (1969).
82. N. V. Karlov, J. Margerie, Y. Merle d'Aubigne, J. Phys. et Radium 24, 717 (1963).
83. J. Mort, F. Lüty, F. C. Brown, Phys. Rev. 137, A566 (1965).
84. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, ibid. B1, 2028 (1970).
85. И. В. Степанов, П. П. Феофилов, ДАН СССР 108, 615 (1956).
86. В. С. Запасский, П. П. Феофилов, Опт. и спектр. 31, 850 (1971).
87. В. С. Запасский, ФТТ 14, 1248 (1972).
88. В. С. Запасский, А. Ф. Климачев, ФТТ 15, 2482 (1973).
89. H. Kalbfleisch, Zs. Phys. 188, 186 (1965).
90. J. Wooldridge, Phys. Rev. 185, 602 (1969).
91. K. Aoyagi, A. Misu, G. Kuwabara, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 19, 412 (1964).
92. R. W. Bierig, M. J. Weber, Phys. Rev. 132, 164 (1963).
93. М. В. Еремин, Р. К. Лукс, А. Л. Столов, ФТТ 12, 3473 (1970).
94. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, Phys. Rev. Lett. 18, 236 (1967).
95. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, Appl. Phys. Lett. 13, 214 (1968).
96. Э. Такер, сборник «Физическая акустика», т. IV, ч. А, М., «Мир», 1969, стр. 63.
97. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, Phys. Acoust. 8, 1 (1971).
98. C. H. Anderson, H. A. Weakliem, E. S. Sabisky, Phys. Rev. 143, 223 (1966).
99. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, ibid. 148, 194.
100. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, Phys. Rev. Lett. 21, 987 (1968).
101. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, J. de Phys. 33, 87 (1972).
102. S. Geschwind, G. E. Devlin, R. L. Cohen, S. Chinn, Phys. Rev. 137, 1087 (1965).
103. G. F. Imbusch, S. Geschwind, Phys. Lett. 18, 109 (1965).
104. W. H. Culver, R. A. Satten, C. R. Viswanathan, J. Chem. Phys. 38, 775 (1963).
105. G. F. Imbusch, S. Geschwind, a) Phys. Rev. Lett. 17, 238 (1966); б) in: Optical Properties of Ions in Crystals, Ed. H. M. Crosswhite and H. W. Moos, New York — London — Sydney, Wiley and Sons, 1967, p. 171.
106. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, IEEE J. Quantum Electron. QE-2, 29 (1966).

107. C. H. Anderson, E. S. Sabisky, *Phys. Rev.* **178**, 547 (1969).
108. J. Lambe, J. Baker, in: *Quantum Electronics*, Ed. C. H. Townes, N. Y., Columbia Univ. Press, 1960, p. 93.
109. B. R. McAvoy, D. W. Feldman, J. G. Castle, R. W. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 618 (1961).
110. D. Schmid, V. Zimmermann, *Phys. Lett.* **A27**, 459 (1968).
111. L. F. Mollenauer, S. Pan, S. Ingveson, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 683 (1969).
112. L. F. Mollenauer, S. Pan, *Phys. Rev.* **B6**, 772 (1972).
113. A. Winnacker, L. F. Mollenauer, *ibid.*, p. 787.
114. C. H. Henry, S. Schnatterly, C. P. Slichter, *ibid.* **A137**, 583 (1965).
115. L. F. Mollenauer, S. Pan, A. Winnacker, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1643 (1971).
116. F. Porret, F. Lüty, *ibid.*, p. 843.
117. D. H. Tanimoto, W. M. Ziniker, J. O. Kemp, *ibid.* **14**, 645 (1965).
118. G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **155**, 802 (1967).
119. P. Kisliuk, H. H. Tippins, C. A. Moore, S. A. Pollack, *ibid.* **171**, 336 (1968).
120. Б. П. Захарченя, А. Я. Рыскин, Ю. А. Степанов, *Письма ЖЭТФ* **10**, 517 (1969).
121. А. В. Комаров, С. М. Рябченко, *Опт. и спектр.* **35**, 173 (1973).
122. А. В. Комаров, С. М. Рябченко, *ibid.*, стр. 667.
123. G. F. Imbusch, S. R. Chinn, S. Geschwind, *Phys. Rev.* **161**, 295 (1967).
124. F. Bitter, J. Brossel, *ibid.* **86**, 308 (1952).
125. A. Kastler, *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 460 (1957).
126. J. Brossel, S. Geschwind, A. L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 548 (1959).
127. J. Margerie, in: *Electron Magnetic Resonance in Solid Dielectrics (Proc. of 12th Colloquē AMPERE)*, Amsterdam, North-Holland, 1964, p. 69.
128. С. Гешвинд, сборник «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», М., «Мир», 1970, стр. 103.
129. S. Geschwind, *Electron Paramagnetic Resonance*, N.Y., 1972, p. 353.
130. L. R. Dalton, *Magn. Res. Rev.* **1**, 301 (1972).
131. A. Kastler, *Physica*, **17**, 191 (1951).
132. W. Opechowski, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 264 (1953).
133. S. Geschwind, R. J. Collins, A. L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 545 (1959).
134. T. H. Maiman, *ibid.* **4**, 564 (1960).
135. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, *ibid.* **13**, 754 (1964).
136. L. L. Chase, *цит. в* ¹⁹⁵⁶ *сборник*, p. 225.
137. L. L. Chase, *Phys. Rev.* **B2**, 2308 (1970).
138. P. Edel, C. Hennies, Y. Merle d'Aubigné, R. Romenstein, Y. Twarowski, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1268 (1972).
139. A. Wasieles, G. Ascarelli, Y. Merle d'Aubigne, *ibid.* **31**, 993 (1973).
140. C. Jaccard, Y. Ruedin, M. Aegerter, P. A. Schnegg, *Phys. Stat. Sol.* **b50**, 187 (1972).
141. Y. Ruedin, P. A. Schnegg, C. Jaccard, M. A. Aegerter, *ibid.* **b54**, 565.
142. Y. Ruedin, P. A. Schnegg, C. Jaccard, M. A. Aegerter, *ibid.* **b55**, 245 (1973).
143. J. J. Markham, R. T. Platt, I. L. Mador, *Phys. Rev.* **B1**, 891 (1970).
144. P. A. Schnegg, C. Jaccard, M. Aegerter, *Phys. Lett.* **A42**, 369 (1973).
145. А. И. Екимов, В. И. Сафаров, *Письма ЖЭТФ* **15**, 257 (1972).
146. А. И. Екимов, В. И. Сафаров, *ibid.*, стр. 453.
147. L. L. Chase, *Phys. Rev.* **168**, 341 (1968).
148. T. Muramoto, *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 921 (1973).
149. W. S. C. Chang, J. Q. Burgess, *Appl. Opt.* **1**, 329 (1962).
150. J. C. Kemp, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, *Phys. Lett.* **22**, 37 (1966).
151. B. Clerjaund, B. Lambert, T. Buch, *ibid.* **A42**, 341 (1973).
152. C. A. Moore, R. A. Satten, *Phys. Rev.* **B17** 1753 (1973).
153. A. Kiel, G. R. Crane, *J. Chem. Phys.* **48**, 3751 (1968).
154. T. Muramoto, Y. Fukuda, T. Hashi, *Phys. Lett.* **A34**, 175 (1971).
155. R. Furrer, J. Pelzl, *Zs. Phys.* **252**, 51 (1972).
156. Y. Hagashi, M. Fukui, H. Yoshiooka, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 312 (1967).
157. J. N. Dodd, W. N. Fox, G. W. Series, M. J. Taylor, *Proc. Phys. Soc.* **74**, 789 (1959).
158. J. N. Dodd, G. W. Series, *Proc. Roy. Soc.* **A263**, 353 (1961).
159. N. Bloembergen, P. S. Pershan, L. R. Wilcox, *Phys. Rev.* **120**, 2014 (1960).

160. N. Bloembergen, Y. R. Shen, J. Opt. Soc. Am. **54**, 551 (1964).
161. L. L. Chase, Phys. Rev. Lett. **21**, 888 (1968).
162. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.
163. T. Ohmi, Sh. Hori, Japan J. Appl. Phys. **12**, 569 (1949).
164. J. Brosse, A. Kastler, C. R. Ac. Sci. **229**, 1213 (1949).
165. A. Kastler, J. Phys. et Radium **11**, 255 (1950).
166. Г. В. Скроцкий, Т. Г. Изюмова, УФН **73**, 423 (1961); A. Kastler, C. Cohen-Tannoudji, Progr. Opt. **5**, 3 (1966); W. Harper, Rev. Mod. Phys. **44**, 169 (1972).
167. J. F. Ready, D. Chen, Proc. IRE **50**, 329 (1962).
168. H. Hsu, F. K. Tittel, ibid. **51**, 185 (1963).
169. G. W. Series, M. J. Taylor, J. Phys. et Radium, **19**, 901 (1958).
170. H. H. Theissing, P. J. Caplan, F. A. Dieter, N. Rabbiner, Phys. Rev. Lett. **3**, 460 (1959).
171. I. Wieder, ibid., p. 468.
172. I. Wieder, Rev. Sci. Instr. **30**, 995 (1959).
173. N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **2**, 84 (1959).
174. I. Tsujikawa, J. Phys. Soc. Japan **18**, 503 (1963).
175. D. P. Devor, I. J. D'Haenens, C. K. Asawa, Phys. Rev. Lett. **8**, 432 (1962).
176. Г. М. Зверев, А. М. Прохоров, А. Н. Шевченко, ЖЭТФ **44**, 1415 (1963).
177. A. Szabo, Proc. IEEE **51**, 1037 (1963).
178. I. D. Abella, H. Z. Cummins, J. Appl. Phys. **32**, 1177 (1961).
179. G. F. Hull, J. T. Smith, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 447 (1964).
180. G. F. Hull, J. T. Smith, A. F. Quesada, Appl. Opt. **4**, 1117 (1965).
181. J. P. van der Ziel, M. Bloembergen, Phys. Rev. A **138**, 1287 (1965).
182. I. Wieder, J. S. Hyde, Bull. Am. Phys. Soc. **5**, 497 (1960).
183. F. Lüty, J. Mort, Phys. Rev. Lett. **12**, 45 (1964).
184. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, Appl. Phys. Lett. **8**, 298 (1966).
185. E. S. Sabisky, C. H. Anderson, IEEE J. Quantum Electron. QE-3, 287 (1967).
186. C. D. Jeffries, Phys. Rev. Lett. **19**, 1221 (1967).
187. L. F. Mollenauer, W. B. Grant, O. D. Jeffries, ibid. **20**, 488 (1968).
188. W. B. Grant, L. F. Mollenauer, C. D. Jeffries, Phys. Rev. B **4**, 1428 (1971).
189. G. Maier, U. Haeblerlen, H. C. Wolf, K. H. Hausser, Phys. Lett. A **25**, 384 (1967).
190. J. P. Colpa, K. H. Hausser, D. Stehlik, Zs. Naturforsch. **26a**, 1792 (1971).
191. H. Schuch, D. Stehlik, K. H. Hausser, ibid., S. 1944.
192. J. Gromer, H. Sixl, H. C. Wolf, Chem. Phys. Lett. **12**, 574 (1972).
193. B. P. Zakharshenya, in: Proc. of 11th Intern. Conference on Physics of Semiconductors, v. 2, Warszawa, PWN, 1972, p. 1315.
194. А. И. Екимов, В. Л. Сафаров, ibid., p. 1351.
195. М. И. Дьяконов, В. И. Перель, ЖЭТФ **63**, 1883 (1972).
196. J. P. van der Ziel, P. S. Pershan, L. D. Malstrom, Phys. Rev. Lett. **15**, 190 (1965).
197. P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, L. D. Malstrom, Phys. Rev. **143**, 574 (1966).
198. P. W. Atkins, M. H. Miller, Molec. Phys. **15**, 503 (1968).
199. P. W. Atkins, L. D. Barron, Proc. Roy. Soc. A **306**, 119 (1968).
200. А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой, В. В. Хромов, Опт. и спектр. **34**, 195 (1973).
201. J. Deschamps, M. Fitair, M. Lagoutte, Rev. Phys. Appl. (P.) **7**, 155 (1972).
202. S. Kielich, Phys. Lett. A **25**, 517 (1967).
203. K. Kubota, J. Phys. Soc. Japan **29**, 986, 998 (1970).
204. S. Kielich, R. Zawodny, Optica Acta **20**, 867 (1973).
205. S. Kielich, R. Zawodny, Acta Phys. Polon. A **43**, 579 (1973).
206. L. L. Boyle, P. S. C. Matthews, Intern. J. Quantum Chem. **5**, 381 (1971).
207. M. H. Weiler, M. Reine, B. Lax, Phys. Rev. **171**, 949 (1968).
208. J. Kolodziejczak, Phys. Stat. Sol. **29**, 645 (1968).
209. N. van Tran, J. H. McFee, C. K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. **21**, 735 (1968).
210. R. Girlanda, Nuovo Cimento B **6**, 53 (1971).
211. A. J. Kurtzig, J. Appl. Phys. **42**, 3494 (1971).
212. A. A. Jaeklin, M. Lietz, Appl. Opt. **11**, 617 (1972).