УДК 535.373.2 : 548.0

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПА́РАХ ИОНОВ

А. С. Москвин и *В. В. Дружинин*

Рассмотрены кулоновский и обменный механизмы безызлучательных переходов, а также обменно-дипольный механизм излучательных переходов в па́рах ионов. Применение алгебры Рака (метода неприводимых тензорных операторов) позволило получить точные формулы для матричных элементов переходов, которые в первую очередь дают все правила отбора для переходов между ионами различных типов ($3d-3d$, $4f-4f$, $4f-3d$, . . .) и, кроме того, позволяют сделать некоторые выводы об относительной величине различных переходов. Обсуждаются эксперименты по переносу энергии в рубине и алюминатах редких земель.

1. Спектроскопия является мощным инструментом исследования взаимодействия ионов в па́рах, его величины, анизотропии, мультипольности. И в этом смысле весьма перспективным является изучение процессов переноса оптического возбуждения между различными ионами.

Рассмотрим пару взаимодействующих ионов M_1 и M_2 с незаполненными электронными оболочками $n_1 l_1^{N_1} \varkappa_1$ и $n_2 l_2^{N_2} \varkappa_2$ (эквивалентные электроны). Под $\varkappa$ подразумеваем квантовые числа электронных конфигураций: без учета кристаллического поля $\varkappa = SLM_S M_L$ (LS-связь) и $SLJM$ (LSJ-связь), с учетом кристаллического поля $\varkappa = SM_S L\chi\Gamma\mu$ (среднее поле) или $SLJ\chi\Gamma\mu$ (слабое поле). Γ — представление точечной группы симметрии, μ — его строка, χ нумеруем одинаковые Γ. Пусть эта пара может взаимодействовать с какой-либо третьей системой $\varkappa_3$ — решеткой, третьим ионом или па́рой. Нас будут интересовать переходы типа $\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3 \to \varkappa_1'\varkappa_2'\varkappa_3'$. Если энергия при таком переходе сохраняется $E_{\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3} = E_{\varkappa_1'\varkappa_2'\varkappa_3'}$, переход может быть безызлучательным, резонансным при $E_{\varkappa_1\varkappa_2} = E_{\varkappa_1'\varkappa_2'}$ и нерезонансным в противном случае. При $E_{\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3} \neq E_{\varkappa_1'\varkappa_2'\varkappa_3'}$ переход может быть только излучательным. При сильном взаимодействии ионов состояние пары необходимо характеризовать квантовыми числами пары $\varkappa_{12}$ (полным спином, проекцией. . .), в этом случае условием резонансных безызлучательных переходов будет $E_{\varkappa_{12}} = E_{\varkappa_{12}'}$.

Взаимодействием, ответственным за безызлучательные переходы, может быть обычное кулоновское мультипольное взаимодействие или обменное взаимодействие между ионами. Эти механизмы отличаются по своей величине, зависимости от межионного расстояния $\mathbf{R}_{12}$, правилам отбора. Ниже будут рассмотрены оба механизма с целью получения точных формул для матричных элементов перехода. Кроме того, будет рассчитан обменно-дипольный механизм [1] излучательных переходов. Все расчеты проводим с помощью алгебры Рака и формул, полученных в предыдущих работах [1–3], причем в обозначениях в основном следуем [1–5].

2. Рассмотрим кулоновское взаимодействие между электронами ионов M_1 и M_2: $V = \sum\limits_{ij}^{N_1 N_2} \frac{e^2}{r_{ij}}$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_{12} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ — радиус-векторы электронов первого и второго ионов, отсчитываемые от своих центров. Воспользовавшись формулой сложения [2, 6] для сферических тензоров

$C^k_q(\mathbf{r}) = \sqrt{\dfrac{4\pi}{2k+1}}\, J_{kq}(\mathbf{r})$ (J_{kq} — сферическая гармоника), представим [2, 6] V при $R_{12} > |r_i - r_j|$ как

$$V = e^2 \sum_{ij}^{N_1N_2} \sum_{k_1q_1k_2q_2} \delta_{k;\,k_1+k_2} \frac{r_i^{k_1} r_j^{k_2}}{R_{12}^{k+1}} (-1)^{k_1} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{pmatrix} \left[\frac{(2k+1)!}{2k_1!\,2k_2!}\right]^{1/2} \times$$
$$\times\, C^{k_1}_{q_1}(\mathbf{r}_i)\, C^{k_2}_{q_2}(\mathbf{r}_j)\, C^k_q(\mathbf{R}_{12}). \qquad (1)$$

Матричные элементы сферических тензоров на волновых функциях $|\varkappa\rangle$ считаем с помощью формулы (П9) [3], которая в этом случае значительно упрощается, и после элементарных преобразований получаем гамильтониан кулоновского взаимодействия [2]

$$\left.\begin{aligned} V_C &= \sum_{k_1k_2} K(k_1k_2)\, U^{(k_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} U^{(k_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \left([V^{k_1}(L_1) \times V^{k_2}(L_2)]^k \cdot C^k(\mathbf{R}_{12})\right), \\ K(k_1k_2) &= \delta_{k;\,k_1+k_2}\, \delta_{S_1S_1'}\, \delta_{S_2S_2'}\, e^2 (-1)^{k_2} \frac{\langle r_i^{k_1}\rangle \langle r_j^{k_2}\rangle}{R_{12}^{k+1}} \left(\frac{2k!}{2k_1!\,2k_2!}\right)^{1/2} \times \\ &\quad \times (l_1 \| C^{k_1} \| l_1)(l_2 \| C^{k_2} \| l_2), \\ \varkappa &= SLM_SM_L, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

где $U^{(k)}$ — спектроскопический коэффициент Рака [4], $\langle r^k \rangle$ — среднее значение r^k на радиальной функции nl-оболочки, $(l \| C^{l'} \| l'')$ — приведенный матричный элемент сферического тензора, причем он отличен от нуля только при четных $l + l' + l''$, что автоматически дает только четные возможные значения k_1, k_2, k, $V^k_q(L)$ — единичный неприводимый тензорный оператор [1–5, 7]

$$\langle LM_L | V^k_q(L) | L'M_{L'} \rangle = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_{L'} \end{pmatrix}. \qquad (3)$$

Если

1) один из ионов (пусть M_1) описывается в LSJ-схеме

$$V_C = \sum_{k_1k_2} (-1)^{L_1+S_1+J_1'+k_1} ([J_1][J_1'])^{1/2} \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_1' & L_1' & k_1 \end{Bmatrix} K(k_1k_2)\, U^{(k_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} U^{(k_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \times$$
$$\times \left([V^{k_1}(J_1) \times V^{k_2}(L_2)]^k \cdot C^k(\mathbf{R}_{12})\right); \qquad (4)$$

2) оба иона описываются в LSJ-схеме

$$V_C = \sum_{k_1k_2} (-1)^{L_1+S_1+J_1'+L_2+S_2+J_2'+k} ([J_1][J_2][J_1'][J_2'])^{1/2} \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_1' & L_1' & k_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & J_2 & S_2 \\ J_2' & L_2' & k_2 \end{Bmatrix} \times$$
$$\times K(k_1k_2)\, U^{(k_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} U^{(k_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \left([V^{k_1}(J_1) \times V^{k_2}(J_2)]^k \cdot C^k(\mathbf{R}_{12})\right), \quad [J] = 2J+1. \qquad (5)$$

В (2)—(5) обозначения коэффициентов Вигнера $\left(\begin{smallmatrix} \cdots \\ \cdots \end{smallmatrix}\right)$, $6j$-символов $\left\{\begin{smallmatrix} \cdots \\ \cdots \end{smallmatrix}\right\}$, тензорных произведений $([\cdot \times \cdot] \cdot)$ общепринятые [1–5], свойства единичных неприводимых тензорных операторов V^k_q подробно рассмотрены в [7]. Переход к LSJ-схеме проводится с помощью формул § 33 [5]. Выражения (2)—(4) получены для случая, когда z-оси квантования (оси кристаллического поля) z_1 и z_2 для ионов M_1 и M_2 параллельны, в противном случае нужно воспользоваться процедурой приведения тензорных произведений операторов V^k_q к осям z_1 и z_2 [3]. С учетом этого замечания формулы (2)—(5) для V_C дают нам все правила отбора и величину матричных элементов переходов, индуцированных кулоновским взаимодействием для пар любого ($3d - 3d$, $3d - 4f$, $4f - 4f$, ...) типа. Для объяснения возможности переходов с изменением спина отдельного иона в этом случае необходимо учитывать спин-орбитальное примешивание, что в случае $3d$-ионов уменьшает величину матричных элементов перехода примерно на два порядка.

3. Теперь рассмотрим обменную часть оператора V — обобщенный обменный гамильтониан [3]. В случае прямого обмена $M_1 — M_2$ воспользуемся результатами работы [2], а в случае сверхобменного взаимодействия $M_1 — O — M_2$ через промежуточный ион O — результатами работы [3]. В обоих случаях обменную часть $V — V_{ex}$ можно представить как [3]

$$V_{ex}=\sum_{ab_1b_2d} I\,(ab_1b_2d)\, R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \left(V^a(S_1)\cdot V^a(S_2)\right)\left[V^{b_1}(L_1)\times V^{b_2}(L_2)\right]^d_0, \tag{6}$$

$$a=0,\ 1;\ |L_1-L_1'|\leqslant b_1\leqslant L_1+L_1',\ 2l_1;\ \ |L_2-L_2'|\leqslant b_2\leqslant L_2+L_2',\ 2l_2;$$

$$|b_1-b_2|\leqslant d\leqslant b_1+b_2,\ \ z_1\parallel z_2,\ \ d \text{ и } b_1+b_2 \text{ — четные},$$

$R^{(ab)}_{\varkappa\varkappa'}$ — спектроскопические коэффициенты (см. (П9) [3]). Формулы для обменных параметров $I\,(ab_1b_2d)$ получены в [3] для сверхобмена, в случае прямого обмена необходимо преобразовать формулу (9) [2] в духе (6) и выделить $I\,(ab_1b_2d)$. Если

1) один из ионов (M_1) описывается в LSJ-схеме

$$V_{ex}=\sum_{ab_1b_2c_1d}(-1)^a I\,(ab_1b_2d)\,R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'}R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'}\,[b_1]^{-1/2}\,[c_1]\,([J_1]\,[J_1'])^{1/2}\begin{Bmatrix} S_1 & S_1' & a\\ L_1 & L_1' & b_1\\ J_1 & J_1' & c_1\end{Bmatrix}\times$$

$$\times\left[\left[V^{c_1}(J_1)\times V^a(S_2)\right]^{b_1}\times V^{b_2}(L_2)\right]^d_0, \tag{7}$$

$$|a-b_1|,\ \ |J_1-J_1'|\leqslant c_1\leqslant a+b_1,\ \ J_1+J_1';$$

2) оба иона описываются в LSJ-схеме

$$V_{ex}=\sum_{ab_1b_2c_1c_2d}(-1)^{b_2+c_1+d} I\,(ab_1b_2d)\,R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'}R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'}\,[c_1]\,[c_2]\,([J_1]\,[J_1']\,[J_2]\,[J_2'])^{1/2}\times$$

$$\times\begin{Bmatrix} b_1 & b_2 & d\\ c_2 & c_1 & a\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} S_1 & S_1' & a\\ L_1 & L_1' & b_1\\ J_1 & J_1' & c_1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} S_2 & S_2' & a\\ L_2 & L_2' & b_2\\ J_2 & J_2' & c_2\end{Bmatrix}\left[V^{c_1}(J_1)\times V^{c_2}(J_2)\right]^d_0,$$

$$|c_1-c_2|\leqslant d\leqslant c_1+c_2,\ \ \begin{Bmatrix}\cdots\\ \cdots\\ \cdots\end{Bmatrix} \text{ — } 9j\text{-символ}. \tag{8}$$

Переход к LSJ-схеме осуществляется с помощью формул §§ 32, 33 [5]. Формулы (6)—(8) непосредственно дают нам все правила отбора и матричные элементы переходов, индуцированных обменным взаимодействием в паре, причем при $z_1 \nparallel z_2$ нужно «привести» V_{ex} к осям кристаллического поля z_1 и z_2 [3]. Некоторые соображения об относительной величине обменных параметров $I\,(ab_1b_2d)$ и их зависимости от угла между связями OM_1 и OM_2 приведены в [3].

4. При рассмотрении излучательных переходов в паре взаимодействующих ионов нужно рассчитать кулоновскую и обменную части мультипольных моментов пары. Ниже мы рассмотрим обменную часть оператора дипольного момента, которая обусловливает обменно-дипольные переходы, подробно рассмотренные в [1] для пары, связанной прямым обменом. В случае ионов, связанных сверхобменным взаимодействием, нужно применить развитый в [3] метод расчета обменных частей бесспиновых операторов к расчету обменной части оператора дипольного момента системы $M_1—O—M_2$, что дает по аналогии с (6)

$$P^{ex}_\delta=\sum_{ab_1b_2d}\pi\,(ab_1b_2d\delta)\,R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'}R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'}\left(V^a(S_1)\cdot V^a(S_2)\right)\left[V^{b_1}(L_1)\times V^{b_2}(L_2)\right]^d_\delta, \tag{9}$$

причем возможные значения всех индексов суммирования те же, что и в (6). Результаты работы [1] также можно представить в виде (9) (формулы (9), (15), (16) [1]). Формулы для обменно-дипольных параметров

$\pi(ab_1b_2d\delta)$, соображения о их относительной величине и зависимости от угла связи M_1—O—M_2 легко получить, элементарно обобщив результаты работы [3]. Обобщение P_δ^{ex} на случай LSJ-связи для одного или обоих ионов дается формулами (7), (8).

Учет среднего или слабого кристаллического поля в формулах для V_C, V_{ex}, P_δ^{ex} проводится с помощью унитарного преобразования от волновых функций свободного иона к волновым функциям представления Γ точечной группы симметрии. Легко видеть [3], что это сводится к замене операторов $V^k(L)$, $V^k(J)$ на операторы $V^k(\Gamma)$ с помощью соотношения типа

$$\langle J\chi\Gamma\mu \,|\, V_q^k(\Gamma) \,|\, J'\chi'\Gamma'\mu'\rangle = \sum_{MM'} \alpha_{JM}^{\chi\Gamma\mu *} \alpha_{J'M'}^{\chi'\Gamma'\mu'} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}, \tag{10}$$

$\alpha_{JM}^{\chi\Gamma\mu}$ — коэффициенты унитарного преобразования.

Для перехода в V_C, V_{ex}, P_δ^{ex} к представлению квантовых чисел пары $\varkappa_{12}$ воспользуемся формулой из [5]

$$\langle J_1J_2JM \,|\, [V^{k_1}(J_1) \times V^{k_2}(J_2)]_q^k \,|\, J_1'J_2'J'M'\rangle =$$
$$= ([k]\,[J]\,[J'])^{1/2} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J_1 & J_1' & k_1 \\ J_2 & J_2' & k_2 \\ J & J' & k \end{Bmatrix}. \tag{11}$$

Представляя параметры $K(k_1, k_2)$, $I(ab_1b_2d)$, $\pi(ab_2b_2d\delta)$, зависящие от $\mathbf{R}_{12}$, в виде ряда по операторам рождения и уничтожения фононов, мы можем учесть влияние третьей системы $\varkappa_3$ — фононной на перенос возбуждения между ионами M_1 и M_2 [8]. Взаимодействие пары с ионом или другой парой учитывается аналогично взаимодействиям внутри пары, т. е. с помощью формул данной работы.

5. В качестве иллюстрации полученных нами результатов рассмотрим случаи, когда перенос энергии обусловлен обменным взаимодействием.

В работе [9] исследован безызлучательный перенос возбуждения $|{}^4A_2^2E\rangle \to |{}^2E^4A_2\rangle$ между уровнями ${}^4A_2$ и ${}^2E$ ионов Cr^{3+} в рубине. Обменное взаимодействие было взято в форме $V_{ex} = IS_1 \cdot S_2$ с $I \sim 0.4$ см$^{-1}$, поэтому для получения отличного от нуля матричного элемента перехода $\langle {}^4A_2{}^2E \,|\, V_{ex} \,|{}^2E^4A_2\rangle$ необходимо было учесть спин-орбитальное примешивание уровня ${}^4T_2$ к функции $|{}^2E\rangle$, что приводило к очень малой величине ($\sim 4 \cdot 10^{-7}$ см$^{-1}$) матричного элемента и времени переноса ~ 2.5 сек., много большему времени излучательного распада уровня ${}^2E$ (4.2 мсек.). Это дало повод автору [9] считать обменное взаимодействие в данном случае несущественным. Однако, как мы показали [2, 3], истинное обменное взаимодействие имеет вид (6), что позволяет [с учетом недиагональности операторов $V^1(S)$ и $V^b(L)$ по спину и орбите] уже в первом приближении теории возмущения получить матричный элемент перехода

$$\langle {}^4A_2^2ESM \,|\, V_{ex} \,|{}^2E^4A_2S'M'\rangle =$$
$$= \delta_{SS'}\delta_{MM'} (-1)^{1+S} \begin{Bmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & S \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \sum_{b_1b_2d} I(ab_1b_2d)\, R_{\varkappa_1\varkappa_1'}^{(1b_1)} R_{\varkappa_2\varkappa_2'}^{(1b_2)} [V^{b_1}(\Gamma_1) \times V^{b_2}(\Gamma_2)]_0^d, \tag{12}$$

причем значения индексов b_1, b_2 определяются из условия, что представление $D^{(b_1)}$ ($D^{(b_2)}$) группы вращений при приведении в точечной группе O_h содержит представление $E \times A_2^* = A_2$, так что b_1, $b_2 = 2$, 4, S — полный спин пары ионов Cr^{3+}. Величина $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ см$^{-1}$ для матричного элемента соответствует времени переноса $\tau \lesssim 4.2$ мсек., причем оценку по величине матричного элемента делаем, как и в [9]. Обменные параметры в (12) имеют порядок величины обменного интеграла I между ионами хрома, так что величина $I \geqslant 10^{-2} \div 10^{-3}$ см$^{-1}$, являющаяся более реалистичной оценкой I, чем $I \sim 0.4$ см$^{-1}$ [9], для пары ионов хрома, находящихся в среднем на расстоянии ~ 15 Å [9], позволяет объяснить очень малое время переноса возбуждения $|{}^4A_2^2E\rangle \to |{}^2E^2A_2\rangle$ за счет обмена.

В работах [10] был экспериментально наблюден излучательный перенос возбуждения между ионами Cr^{3+} и редкоземельными ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} в $EuAlO_3$ и $TbAlO_3$. При этом происходит квантовый переход типа $|{}^2E^7F_{J_1}\rangle \to |{}^4A_2{}^7F_{J_1'}\rangle$, где J_1 и J_1' — полные моменты количества движения основного ($J_1 = 0$ для Eu^{3+} и $J_1 = 6$ для Tb^{3+}) и возбужденного состояния редкоземельного иона. Точная классификация всех наблюдаемых линий сложна, так как кроме расщепления в кристаллическом поле возможно и обменное расщепление, связанное со взаимодействием Cr^{3+} — редкоземельный ион. В пределах классификации по квантовому числу J было установлено, что наиболее интенсивной является миграция энергии с уровня ${}^2E\,(Cr^{3+})$ на возбужденное состояние ${}^7F_1\,(Eu^{3+})$ или ${}^7F_5\,(Tb^{3+})$. Для «пиковых» интенсивностей переходов на состояния с $J_1' = 1, 2, 3, 4, 5$ (в Eu^{3+}) было получено соотношение $1 : 0.04 : 0.28 : 0.15 : 0.09$.

Для анализа этих фактов рассмотрим несколько идеализированную картину: пару ионов Cr^{3+} — редкоземельный ион, обменно связанных через промежуточный немагнитный ион O^{2-}, причем расщеплением мультиплетов редкоземельного иона в кристаллическом поле, а также обменным расщеплением будем пренебрегать. Состояние такой пары описываем квантовыми числами $\varkappa_1 = S_1L_1J_1M_1$ для редкоземельного иона и $\varkappa_2 = S_2M_{S_2}L_2\Gamma_2\mu_2$ для Cr^{3+}, кратность вырождения уровней равна $(2S_2+1)(2J_1+1)[\Gamma_2]$, где $[\Gamma_2]$ — размерность представления Γ_2. Оператор обменно-дипольного перехода в этом случае имеет вид $V_{\text{одп}} = (\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}^{ex})$, $\mathbf{e}$ — вектор поляризации, а для $\mathbf{P}^{ex}$ с учетом (7), (9) имеем

$$P_\delta^{ex} = \sum_{ab_1b_2c_1d} (-1)^a \pi\,(ab_1b_2d\delta)\, R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} [b_1]^{-1/2} [c_1] ([J_1][J_1'])^{1/2} \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} S_1 & S_1' & a \\ L_1 & L_1' & b_1 \\ J_1 & J_1' & c_1 \end{Bmatrix} [[V^{c_1}(J_1) \times V^a(S_2)]^{b_1} \times V^{b_2}(\Gamma_2)]^d_\delta, \tag{13}$$

причем b_2 здесь, как и в (12), принимает значения 2,4. При $a = c_1 = 1$, $b_1 = 0$, P^{ex} принимает вид обычного изотропного обменно-дипольного момента $\pi(\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$, где под операторами $\mathbf{J}_1$ и $\mathbf{S}_2$ нужно понимать не обычные векторы, а операторы типа $V^1(J_1)$ и $V^1(S_2)$. При других значениях c_1 и b_1 имеем анизотропную часть обменно-дипольного момента. Вероятность переноса возбуждения $|\varkappa_1\varkappa_2\rangle \to |\varkappa_1'\varkappa_2'\rangle$ равна вероятности спонтанного излучения $|\varkappa_1\varkappa_2\rangle \to |\varkappa_1'\varkappa_2'\rangle$, которая пропорциональна квадрату матричного элемента оператора $V_{\text{одп}}$

$$\frac{1}{4}(2J_1+1) \sum_{M_1M_{S_2}\mu_2} \sum_{M_1'M_{S_2}'\mu_2'} |\langle {}^2EM_{S_2}\mu_2{}^7F_{J_1}M_1 | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}^{ex}) | {}^4A_2M_{S_2}'\mu_2'{}^7F_{J_1'}M_1' \rangle|^2. \tag{14}$$

Подставив явный вид оператора P^{ex} (13) и просуммировав по всем проекциям моментов, преобразуем (14) к виду

$$\sum_{ab_1b_2c_2d} \frac{1}{4} ([a][b_1][b_2])^{-1} [c] [J_1'] |\pi(ab_1b_2d)|^2 \left| R^{(ab_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} R^{(ab_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \right|^2 \begin{Bmatrix} S_1 & S_1' & a \\ L_1 & L_1' & b_1 \\ J_1 & J_1' & c_1 \end{Bmatrix}^2. \tag{15}$$

Для пары Cr^{3+}—Eu^{3+}, $J_1 = 0$ и выражение (15) упрощается

$$\frac{1}{3 \cdot 28} \sum_{b_1b_2d} ([b_1][b_2])^{-1} |\pi(1b_1b_2d)|^2 \left| R^{(1b_1)}_{\varkappa_1\varkappa_1'} R^{(1b_2)}_{\varkappa_2\varkappa_2'} \right|^2 [J_1'] \times$$

$$\times \begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ b_1 & 3 & J_1' \end{Bmatrix}^2 = \sum_{b_1} f_{b_1} [J_1'] \begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ b_1 & 3 & J_1' \end{Bmatrix}^2, \tag{16}$$

причем мы учли, что $S_1 = S_1' = L_1 = L_1' = 3$, функция f_{b_1} зависит то… от индекса b_1. Точный расчет даже относительных интенсивностей … формулам (15), (16) затруднителен из-за незнания обменно-диполь… параметров $\pi(ab_1b_2d\delta)$, имеющих, по всей вероятности, один поря… величины — этот вывод можно сделать из сравнительных оценок обм… ных параметров [3] и из данных по анизотропии $f-d$-обмена [11]. О… видно, наибольшим слагаемым в (15), (16) является изотропное спино… с $a=c=1$, $b_1=0$: в этом случае возможен переход только $J_1=0$ … $\rightarrow J_1'=1$ (Eu^{3+}) и $J_1=5{,}6 \rightarrow J_1'=5{,}6$ (Tb^{3+}). И действительно, линии, со… ветствующие этим переходам, наиболее сильные [10]. Для учета пере… дов на уровни с другими J_1' требуется учесть анизотропные слагае… с $b_1 = 2, 4, 6$. Обозначим вклад в вероятность перехода $|^2E^7F_0\rangle$ … $\rightarrow |^4A_2{}^7F_{J_1'}\rangle$ слагаемого из (16) с определенным b_1 через $W_{b_1}^{J_1'}$. При $b_1=$… получаем вклады W_2^1, W_2^2, W_2^3, причем их отношение

$$W_2^1 : W_2^2 : W_2^3 = 3\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{Bmatrix}^2 : 5\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 2 \end{Bmatrix}^2 : 7\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 3 \end{Bmatrix}^2 = 3:1:4.$$

При $b_1 = 4$ получаем вклады W_4^3, W_4^4, W_4^5 и

$$W_4^3 : W_4^4 : W_4^5 = 7\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 3 \end{Bmatrix} : 9\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 4 \end{Bmatrix}^2 : 11\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 5 \end{Bmatrix}^2 = 11:15:10.$$

При $b_1 = 6$ получаем вклады W_6^5, W_6^6 и

$$W_6^5 : W_6^6 = 11\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 6 & 3 & 5 \end{Bmatrix}^2 : 13\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 6 & 3 & 6 \end{Bmatrix}^2 = 1:7.$$

Экспериментально установлено, что переход $0 \rightarrow 6$ очень слаб, т… что вкладом W_6^6 и тем более W_6^5 можно просто пренебречь. Беря д… отношения полных вероятностей переходов $0 \rightarrow J_1'$ экспериментал… полученное отношение «пиковых» интенсивностей [10], т. е. счит… $W^1 : W^2 : W^3 : W^4 : W^5 = 1 : 0.04 : 0.28 : 0.15 : 0.09$, ($W^1 = W_0^1 + W_2^1$, $W^2 = W$… $W^3 = W_2^3 + W_4^3$, $W^4 = W_4^4$, $W^5 = W_4^5 + W_6^5$, $W^6 = W_6^6$), получаем в неко… рых произвольных единицах, что $W_2^2 = 0.04$, $W_4^4 = 0.15$. Формулы (17), (1… позволяют тогда определить (в этих же единицах) теоретические веро… ности переходов W^3 $0 \rightarrow 3$ и W^5 $0 \rightarrow 5$ $W^3 = 4W_2^2 + \frac{11}{15}W_4^4 = 0.27$, $W^5 =$ $= \frac{2}{3}W_4^4 = 0.10$, что прекрасно согласуется с экспериментальными зн… чениями 0.28 и 0.09 соответственно. Таким образом, учет анизотроп… вкладов в операторе обменно-дипольного момента (13) правильно объ… няет различие вероятностей переходов $|^2E^7F_0\rangle \rightarrow |^4A_2{}^7F_{J_1'}\rangle$ в $EuAlO_3$-Cr^{3+}.

Литература

[1] В. В. Дружинин, А. С. Москвин. ФТТ, *11*, 1345, 1969.
[2] В. В. Дружинин, А. С. Москвин. ФММ, *26*, 415, 1968.
[3] А. С. Москвин. ФТТ, *12*, вып. 11, 1970.
[4] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ГИМФЛ, М… 1963.
[5] А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. Математическ… аппарат теории момента количества движения. ГИПНЛ ЛитССР, Вильн… 1960.
[6] K. Shinagawa. J. Phys. Soc. Japan, *23*, 1057, 1967.
[7] В. В. Дружинин, А. С. Москвин, Е. А. Карповцев. ФММ, … 915, 1970.
[8] И. А. Нагибарова, В. Р. Нагибаров. Сб. «Спектроскопия криста… лов», 99. Изд. «Наука», М., 1970.
[9] G. F. Imbush. Phys. Rev., *153*, 326, 1967.
[10] J. P. van der Ziel, L. G. van Uitert. Phys. Rev. Lett., *21*, 1334, 19… Phys. Rev., *180*, 334, 1969; Solid Stat. Commun., *7*, 819, 1969.
[11] P. M. Levy. Phys. Rev., *147*, 147, 1966.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1970 г.