

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ И ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ПАР ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

В. Е. Найш, Б. А. Мень и А. Н. Мень

Дан полный кристаллографический и теоретико-групповой анализ пар примесных парамагнитных ионов в гранате. Результаты сведены в компактные таблицы и могут быть использованы при расшифровке экспериментальных статических спектров. Отмечено, что в гранатах порядок пары часто еще не определяет однозначно ее симметрию и ее разрешение терма.

В работе [1] описана общая схема определения разрешенных термов пары по известным термам самих примесных ионов. При этом считаются заданными структура кристалла и сорт примесных ионов. Развитая процедура была применена для анализа спектров в кристаллах со структурой NaCl, корунда [2], а сами результаты кристаллографического и теоретико-группового анализа пар в таких структурах были даны в [2] в виде компактных таблиц. В настоящей работе приводятся результаты такого анализа для кристаллов со структурой граната, которые должны содействовать расшифровке экспериментальных спектров в таких кристаллах.

Большинство процедурных вопросов, связанных с анализом пар в гранате, а также все обозначения целиком аналогичны тем, которые подробно обсуждались в [2]. Поэтому здесь мы уделим внимание лишь специфическим для граната вопросам.

К р и с т а л л о г р а ф и ч е с к и й а н а л и з с т р у к т у р ы г р а н а т а

В структуре граната для примесных катионов имеется три кристаллографически разных позиции: октаэдрическая (О), тетраэдрическая (Т) и додекаэдрическая (Д). В зависимости от химической сортности примесных ионов они могут находиться либо только в одной (О, Т или Д) позиции, либо в двух (Т и О, Т и Д, О и Д), либо во всех трех (О, Т и Д). Приводимые таблицы составлены так, что они пригодны для любого из этих 7 типов распределений.

Пространственная группа граната $Ia3d$. Октаэдры соответствуют в этой группе позиции 16 (а) с кубическими координатами

$$0:000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4} + \left\{000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\};$$

тетраэдры соответствуют позиции 24 (d)

$$T: \pm \left\{ \frac{3}{8}0\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{8}0, 0\frac{1}{4}\frac{3}{8}, \frac{1}{8}0\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{8}0, 0\frac{3}{4}\frac{1}{8} \right\} + \left\{ 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \right\};$$

додекаэдры соответствуют позиции 24 (c)

$$D: \pm \left\{ \frac{1}{8}0\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{8}0, 0\frac{1}{4}\frac{1}{8}, \frac{3}{8}0\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{8}0, 0\frac{3}{4}\frac{3}{8} \right\} + \left\{ 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \right\}.$$

Локальная симметрия этих узлов описывается точечными группами. Для октаэдра — $\bar{3}$, для тетраэдра — $\bar{4}$, для додекаэдра — 222.

Ниже приводятся таблицы последовательных координационных сфер и слоев. Для октаэдра это табл. 1, а табл. 2 и 3 для тетра- и додекаэдра совмещены для экономии места. Если брать в записи координат верхние знаки, то имеем табл. 2 для тетраэдра, а если взять нижние знаки и всюду произвести замену $T \leftrightarrow D$, то получим табл. 3 для додекаэдра. В графах 1—3 этих таблиц указаны номер каждой сферы, ее радиус d_i , количество населяющих ее атомов z_i , а в графе 4 описан послойный состав сферы, т. е. указано, сколько узлов и какого сорта (O, T или D) входит в каждый слой сферы ($\sum_{\alpha} m_{\alpha i} = z_i$), а также приведены относительные координаты $x_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha}$ одного атома — представителя слоя. Восстановление координат всех атомов этого слоя производится для табл. 1—3 с помощью матриц всех элементов точечных групп $\bar{3}$, $\bar{4}$ и 222 соответственно. Если обозначить указанные в графе 4 координаты одного представителя слоя через $x_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha}$, то координаты всех атомов этого слоя запишутся для табл. 1 в виде $\pm\{x_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha}, z_{\alpha}x_{\alpha}y_{\alpha}, y_{\alpha}z_{\alpha}x_{\alpha}\}$, для табл. 2 в виде $\{x_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha}, x_{\alpha}\bar{y}_{\alpha}\bar{z}_{\alpha}, x_{\alpha}z_{\alpha}\bar{y}_{\alpha}\}$ и для табл. 3 в виде $\{x_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha}, x_{\alpha}\bar{y}_{\alpha}\bar{z}_{\alpha}, x_{\alpha}z_{\alpha}\bar{y}_{\alpha}\}$. Табл. 1—3 ограничены максимальным радиусом сфер $d_{\max} = a$.

Симметрия примесных пар в гранате

Из табл. 1—3 произведем выборку последовательных (в смысле увеличения d_i) пар разного типа. Результаты сведены в табл. 4, в которой приводится также вся необходимая для дальнейшего информация по симметрии. Процедура нахождения всех точечных групп подробно выяснялась в [1, 2]. Табл. 4 пригодна для любого из 7 вариантов расселения примесей по узлам граната, т. е. для O-, T-, D-, OT-, OD-, TD-, OTD-распределений. В любом из этих вариантов дано описание пар до n -го порядка включительно. Для пар O—O, T—T и D—D в графе 3 в 5-бкобках указан порядок этой пары при чистом O-, T- или D-распределении. Поскольку пары более высокого порядка не включены, то в целях сокращения таблицы в конце ее сделаны очевидные пропуски.

Особое внимание в случае граната следует обратить на то, что при заданном порядке пары симметрия (точечные группы), а значит и разрешенные термы пары, могут быть неоднозначны из-за сложности сфер. Во-первых, это имеет место из-за разных типов (O, T или D) слоев. Но даже при чистом распределении это явление встречается тоже. Например, при O-распределении пара уже 1-го порядка (!) имеет два ответа для симметрии, а следовательно, и для разрешенных термов см. пару O—O (4) в табл. 4. Ниже этот пример будет рассмотрен с точки зрения термов пары.

Разрешенные термы примесных пар

Для проведения теоретико-групповой классификации состояний пары используем процедуру, изложенную в [1-2]. Разрешенные термы пар описаны в табл. 5—10 для пар типа O—O, T—T, D—D, O—T, O—D и T—D соответственно. Рассмотрим конкретный пример пары O—O типа 1-го порядка. Из-за сложности 4-й сферы октаэдра имеется 2 типа таких пар, отличающихся симметрией. Рассмотрим термы для каждой из них в отдельности.

1. $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Оба иона находятся в состоянии ${}^4\Gamma_{23g}$. Группа симметрии пары $G_K = 322$. Согласно [2], это ситуация β , случай 1. Ищем Γ^I и Γ^{II} . Поскольку Γ_{23} — обычное не двузначное представление, то Γ^I приведено в табл. 5: $\Gamma^I = 2\Gamma_1 + \Gamma_3$. Для нахождения Γ^{II} берем сопряженные с Γ_1, Γ_3 представления. Из диаграмм индуцирования γ_1 $\begin{matrix} \nearrow \Gamma_1 \\ \searrow \Gamma_2 \end{matrix}$ и γ_{23} $\begin{matrix} \nearrow \Gamma_3 \\ \searrow \Gamma_3 \end{matrix}$ видно, что

Таблица 1
Координационные сферы и слои октаэдра (1/2 1/2 1/2) граната

№ сферы	d_i	z_i	$x_B y_B z_B (m_{\alpha i}, \text{тип узла В})$			
			4			
1	$\sqrt{5}/8$	12	$\frac{1}{8} 0 - \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} (6, D)$		
2	$\sqrt{12}/8$	8	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (2, O);$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} - \frac{1}{4} (6, O)$		
3	$\sqrt{13}/8$	12	$\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{3}{8} - 0 \frac{1}{4} (6, D)$		
4	$\sqrt{16}/8$	6	$\frac{1}{2} 0 0 (6, O)$			
5	$\sqrt{21}/8$	24	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{8} (6, T);$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{4} - \frac{1}{8} (6, T);$	$-\frac{1}{2} \frac{1}{4} - \frac{1}{8} (6, D);$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} - \frac{1}{8} (6, D)$
6	$\sqrt{29}/8$	36	$\frac{3}{8} \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{3}{8} - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{5}{8} 0 - \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{5}{8} 0 \frac{1}{4} (6, D)$
			$\frac{3}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4} (6, D);$	$\frac{3}{8} - \frac{1}{2} \frac{1}{4} (6, D)$		
7	$\sqrt{32}/8$	12	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (6, O);$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0 (6, O)$		
8	$\sqrt{37}/8$	12	$\frac{3}{4} \frac{1}{8} 0 (6, T);$	$\frac{3}{4} - \frac{1}{8} 0 (6, D)$		
9	$\sqrt{44}/8$	24	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (6, O);$	$\frac{3}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} (6, O);$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} - \frac{1}{4} (6, O);$	$\frac{3}{4} - \frac{1}{4} \frac{1}{4} (6, O)$
10	$\sqrt{45}/8$	36	$\frac{5}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{5}{8} - \frac{1}{2} \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{3}{4} - \frac{3}{8} 0 (6, T);$	$\frac{3}{4} \frac{3}{8} 0 (6, D)$
			$\frac{5}{8} \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (6, D);$	$\frac{5}{8} - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (6, D);$		
11	$\sqrt{48}/8$	8	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (2, O);$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} (6, O)$		
12	$\sqrt{53}/8$	36	$\frac{3}{4} \frac{1}{8} - \frac{1}{2} (6, T);$	$\frac{3}{4} - \frac{1}{8} \frac{1}{2} (6, T);$	$\frac{7}{8} 0 \frac{1}{4} (6, T);$	$\frac{3}{4} \frac{1}{8} - \frac{1}{2} (6, D)$
			$\frac{7}{8} 0 - \frac{1}{4} (6, D);$	$\frac{3}{4} \frac{1}{8} \frac{1}{2} (6, D)$		
13	$\sqrt{61}/8$	36	$\frac{3}{4} \frac{5}{8} 0 (6, T);$	$\frac{3}{4} \frac{3}{8} - \frac{1}{2} (6, T);$	$\frac{3}{4} \frac{3}{8} \frac{1}{2} (6, T);$	$\frac{3}{4} - \frac{3}{8} - \frac{1}{2} (6, D)$
			$\frac{3}{4} - \frac{3}{8} \frac{1}{2} (6, D);$	$\frac{3}{4} - \frac{5}{8} 0 (6, D)$		
14	1	6	100 (6, O)			

Таблица 2(3)
Координационные сферы и слои тетраэдра (5/8 1/2 1/4) и додекаэдра (5/8 1/2 3/4)

№ сферы	d_i	z_i	$x_B y_B z_B (m_{\alpha i}, \text{тип узла В})$			
			4			
1	$\sqrt{4}/8$	2	$\frac{1}{4} 0 0 (2, D)$			
2	$\sqrt{5}/8$	4	$\frac{1}{8} \frac{1}{4} 0 (4, O)$			
3	$\sqrt{6}/8$	8	$\frac{1}{8} \frac{1}{8} - \frac{1}{4} (4, T);$	$\frac{1}{8} \mp \frac{1}{8} \mp \frac{1}{4} (4, D)$		

Таблица 2(3) (продолжение)

№ сферы	d_i	z_1	$x_B y_B z_B (m_{\alpha i}, \text{тип узла В})$	
			1	2
4	$\sqrt{13}/8$	4	$\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} (4, O)$	
5	$\sqrt{14}/8$	16	$\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{4} (4, T);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{4} \mp (4, T); \frac{1}{8} \frac{3}{8} - \frac{1}{4} (4, Д); \frac{3}{8} \frac{1}{4} \pm \frac{1}{8} (4, Д)$
6	$\sqrt{16}/8$	6	$\frac{1}{2} 0 0 (2, T);$	$0 0 \frac{1}{2} (4, Д)$
7	$\sqrt{20}/8$	8	$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (4, T);$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 (4, T)$
8	$\sqrt{21}/8$	8	$\frac{1}{8} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (4, O);$	$\frac{1}{8} \frac{1}{4} - \frac{1}{2} (4, O)$
9	$\sqrt{22}/8$	8	$\frac{3}{8} \frac{1}{4} \pm \frac{3}{8} (4, T);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{4} \mp \frac{3}{8} (4, Д)$
10	$\sqrt{29}/8$	12	$\frac{5}{8} \frac{1}{4} 0 (4, O);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4} (4, O); \frac{3}{8} \frac{1}{2} - \frac{1}{4} (4, O)$
11	$\sqrt{30}/8$	16	$\frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{4} (4, T);$	$\frac{1}{8} \frac{5}{8} - \frac{1}{4} (4, T); \frac{5}{8} \frac{1}{8} - \frac{1}{4} (4, Д); \frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{4} (4, Д)$
12	$\sqrt{32}/8$	12	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (4, T);$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0 (4, Д); \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (4, Д)$
13	$\sqrt{36}/8$	10	$\frac{1}{4} \mp \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} (4, Д);$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (4, Д); \frac{3}{4} 0 0 (2, Д)$
14	$\sqrt{37}/8$	4	$\frac{1}{8} \frac{3}{4} 0 (4, O)$	
15	$\sqrt{38}/8$	28	$\frac{5}{8} \frac{3}{8} - \frac{1}{4} (4, T);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{4} \mp \frac{5}{8} (4, T); \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{4} (4, T); \frac{5}{8} \mp \frac{3}{8} \frac{1}{4} (4, Д)$
			$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \pm \frac{5}{8} (4, Д);$	$\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{4} (4, Д); \frac{1}{8} \mp \frac{1}{8} \pm \frac{3}{4} (4, Д)$
16	$\sqrt{45}/8$	12	$\frac{3}{8} 0 \frac{3}{4} (4, O);$	$\frac{5}{8} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (4, O); \frac{5}{8} \frac{1}{4} - \frac{1}{2} (4, O)$
17	$\sqrt{46}/8$	16	$\frac{1}{8} \frac{3}{8} - \frac{3}{4} (4, T);$	$\frac{3}{8} \frac{3}{4} \pm \frac{1}{8} (4, T); \frac{3}{8} \frac{3}{4} \mp \frac{1}{8} (4, Д); \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{4} (4, Д)$
18	$\sqrt{48}/8$	8	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (4, T);$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} (4, T)$
19	$\sqrt{52}/8$	8	$\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2} (4, T);$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0 (4, T)$
20	$\sqrt{53}/8$	12	$\frac{7}{8} 0 \frac{1}{4} (4, O);$	$\frac{1}{8} \frac{3}{4} \frac{1}{2} (4, O); \frac{1}{8} \frac{3}{4} - \frac{1}{2} (4, O)$
21	$\sqrt{54}/8$	32	$\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{4} (4, T);$	$\frac{7}{8} \frac{1}{4} \pm \frac{1}{8} (4, T); \frac{1}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{4} (4, T); \frac{3}{8} \frac{3}{4} \mp \frac{3}{8} (4, T)$
			$\frac{7}{8} \frac{1}{4} \mp \frac{1}{8} (4, Д);$	$\frac{1}{8} \frac{7}{8} - \frac{1}{4} (4, Д); \frac{5}{8} \frac{5}{8} - \frac{1}{4} (4, Д); \frac{3}{8} \frac{3}{4} \pm \frac{3}{8} (4, Д)$
22	$\sqrt{61}/8$	12	$\frac{5}{8} \frac{3}{4} 0 (4, O);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4} (4, O); \frac{3}{8} \frac{1}{2} - \frac{3}{4} (4, O)$
23	$\sqrt{62}/8$	32	$\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{4} (4, T);$	$\frac{5}{8} \frac{1}{8} - \frac{3}{4} (4, T); \frac{7}{8} \frac{1}{4} \mp \frac{3}{8} (4, T); \frac{3}{8} \frac{1}{4} \pm \frac{7}{8} (4, T)$
			$\frac{7}{8} \frac{1}{4} \pm \frac{3}{8} (4, Д);$	$\frac{3}{8} \frac{1}{4} \mp \frac{7}{8} (4, Д); \frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{4} (4, Д); \frac{1}{8} \frac{5}{8} - \frac{3}{4} (4, Д)$
24	1	6	100 (2, T);	010 (4, T)

Таблица 4

Пары примесных ионов в гранате и их симметрия

Порядок пары	d_i	Тип пары	$x_0y_0z_0$	$G_{кр}$	$G_{к}$	G_0	G_A	G_B
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\sqrt{4}/8$	Т—Д	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$	2_x	2_x	2_x	$\bar{4}_x$	$2_x^2 yz^2 \bar{y}z$
2	$\sqrt{5}/8$	О—Т	$\frac{9}{16} \frac{1}{2} \frac{3}{8}$	1	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{4}_x$
		О—Д	$\frac{9}{16} \frac{1}{2} \frac{5}{8}$	1	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$2_x^2 yz^2 \bar{y}z$
3	$\sqrt{6}/8$	Т—Т (1)	$\frac{11}{16} \frac{9}{16} \frac{1}{8}$	2_{xy}	$2_{\bar{xy}}$	1	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_y$
		Т—Д	$\frac{11}{16} \frac{7}{16} \frac{1}{8}$	1	1	1	$\bar{4}_x$	$2_y^2 xz^2 \bar{x}z$
		Д—Д (1)	$\frac{11}{16} \frac{9}{16} \frac{5}{8}$	$2_{\bar{xy}}$	2_{xy}	1	$2_x^2 yz^2 \bar{y}z$	$2_y^2 xz^2 \bar{x}z$
4	$\sqrt{12}/8$	О—О (1)	$\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$	$3_{xyz} 2_{\bar{xy}} 2_{\bar{xz}}$	$3_{xyz} 2_{xy} 2_{\bar{xz}}$	3_{xyz}	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
		О—О (1)	$\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8}$	2_{xz}	2_{xz}	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
5	$\sqrt{13}/8$	О—Т	$\frac{11}{16} \frac{1}{2} \frac{5}{8}$	1	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{4}_x$
		О—Д	$\frac{11}{16} \frac{1}{2} \frac{3}{8}$	1	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$2_x^2 yz^2 \bar{y}z$
6	$\sqrt{14}/8$	Т—Т (2)	$\frac{11}{16} \frac{11}{16} \frac{3}{8}$	1	1	1	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_y$
		Т—Д	$\frac{11}{16} \frac{11}{16} \frac{1}{8}$	1	1	1	$\bar{4}_x$	$2_y^2 xz^2 \bar{x}z$
		Д—Д (2)	$\frac{11}{16} \frac{11}{16} \frac{7}{8}$	1	1	1	$2_x^2 yz^2 \bar{y}z$	$2_y^2 xz^2 \bar{x}z$

Таблица 4 (продолжение)

Порядок пары	d_i	Тип пары	$x_0y_0z_0$	$G_{кр}$	$G_{к}$	G_0	G_A	G_B
--------------	-------	----------	-------------	----------	---------	-------	-------	-------

Таблица 4 (продолжение)

Порядок пары	d_i	Тип пары	$x_0 y_0 z_0$	$G_{кр}$	G_k	G_0	G_A	G_B
1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	$\sqrt{16}/8$	О—О (2)	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2_y	2_y	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
		Т—Т (3)	$\frac{7}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	2_x	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_x$
		Т—Д	$\frac{5}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1	1	1	$\bar{4}_x$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$
		Д—Д (3)	$\frac{7}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_x$	2_x	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$
8	$\sqrt{20}/8$	Т—Т (4)	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2_y	2_y	1	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_x$
		Т—Т (4)	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{1}$	1	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_x$
		Д—Д (4)	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0$	2_y	2_y	1	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$
		Д—Д (4)	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{1}$	1	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$
...	
...	
*6 10	$\sqrt{22}/8$	Т—Т (5)	$\frac{13}{16} \frac{5}{8} \frac{7}{16}$	2_{xz}	2_{xz}	1	$\bar{4}_x$	$\bar{4}_x$
		Д—Д (5)	$\frac{13}{16} \frac{5}{8} \frac{9}{16}$	2_{xz}	2_{xz}	1	$2_x 2_{yz} 2_{yz}$	$2_z 2_{xy} 2_{xy}$
...	
13	$\sqrt{32}/8$	О—О (3)	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$	2_y	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$

Таблица 4 (продолжение)

Порядок пары	d_i	Тип пары	$x_0y_0z_0$	$G_{кр}$	G_k	G_0	G_A	G_B
1	2	3	4	5	6	7	8	9
...
17	$\sqrt{44}/8$	0—0 (4)	$\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$	2_{xz}	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
		0—0 (4)	$\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$	2_{yz}	2_{yz}	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
		0—0 (4)	$\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8}$	$3_{xyz} 2_{yz} 2_{xy}$	2_{yz}	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
...
20	$\sqrt{48}/8$	0—0 (5)	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$	3_{xyz}	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$
		0—0 (5)	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\bar{3}_{xyz}$	1	1	$\bar{3}_{xyz}$	$\bar{3}_{xyz}$

Таблица 5

Разрешенные термы примесных пар типа 0—0 в гранате

№ пары (слой)	G_0	Одинаковые состояния				G_0	Разные состояния						$g \rightarrow u$	Диаграммы индуцирования $G_0 \rightarrow G_k$
		Γ_{1g}, Γ_{1g}	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{23g}$	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{66g}, \Gamma_{66g}$		$\Gamma_{1g}, \Gamma_{23g}$	$\Gamma_{1g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{1g}, \Gamma_{66g}$	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{66g}$	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{66g}$		
4 (1)	322	Γ_1	$2\Gamma_1 + \Gamma_3$	$2\Gamma_1 + \Gamma_3$	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	3	γ_{23}	γ_{45}	γ_{66}	$\gamma_{45} + \gamma_{66}$	$2\gamma_{45}$	$2\gamma_{23}$	—	$\Gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}, \gamma_{23} \begin{cases} \Gamma_3 \\ \Gamma_3 \end{cases}, \gamma_{45} \begin{cases} \Gamma_4 \\ \Gamma_4 \end{cases}, \gamma_{66} \begin{cases} \Gamma_{56} \\ \Gamma_{56} \end{cases}$
4 (2) 7 (1) 17 (2, 3)	2	Γ_1	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	1	$2\gamma_1$	γ_{22}	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	$2\gamma_{22}$	$4\gamma_1$	—	$\Gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}, \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{34} \\ \Gamma_{34} \end{cases}$
13 17 (1)		1	Γ_1	$4\Gamma_1$	$4\Gamma_1$	$4\Gamma_1$	1 (тип α)	$2\gamma_1$	γ_{22}	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	$2\gamma_{22}$	$4\gamma_1$	—
20 (1)	$\bar{3}$	Γ_{1g}	$\Gamma_{1g} + \Gamma_{23g} + \Gamma_{1u}$	$\Gamma_{1g} + \Gamma_{1u} + \Gamma_{23u}$	$\Gamma_{1g} + 3\Gamma_{1u}$	3	γ_{23}	γ_{45}	γ_{66}	$\gamma_{45} + \gamma_{66}$	$2\gamma_{45}$	$2\gamma_{23}$	—	$\Gamma_{1g} \begin{cases} \Gamma_{1g} \\ \Gamma_{1u} \end{cases}, \gamma_{23} \begin{cases} \Gamma_{23g} \\ \Gamma_{23u} \end{cases}, \gamma_{45} \begin{cases} \Gamma_{45g} \\ \Gamma_{45u} \end{cases}, \gamma_{66} \begin{cases} \Gamma_{66g} \\ \Gamma_{66u} \end{cases}$
20 (2)	$\bar{1}$	Γ_1^+	$3\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-$	$\Gamma_1^+ + 3\Gamma_1^-$	1	$2\gamma_1$	γ_{22}	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	$2\gamma_{22}$	$4\gamma_1$	—	$\Gamma_1^+ \begin{cases} \Gamma_1^+ \\ \Gamma_1^- \end{cases}, \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{22}^+ \\ \Gamma_{22}^- \end{cases}$

Таблица 6

Разрешенные термы примесных пар типа Т—Т в гранате

№ пары (слой)	G_0	Одинаковые состояния				G_0	Разные состояния						$g \rightarrow u$	Диаграммы индуцирования $G_0 \rightarrow G_k$
		Γ_{1g}, Γ_{1g}	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{23g}$	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{66g}, \Gamma_{66g}$		$\Gamma_{1g}, \Gamma_{23g}$	$\Gamma_{1g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{1g}, \Gamma_{66g}$	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{45g}$	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{66g}$	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{66g}$		

Таблица 6
Разрешенные термы примесных пар типа Т—Т в гранате

№ пары (слоя)	G_K	Одинаковые состояния			G_0	Разные состояния			1 → 2 56 → 78	Диаграммы индуцирования $G_0 \rightarrow G_K$
		Γ_1, Γ_1	Γ_{34}, Γ_{34}	Γ_{56}, Γ_{56}		Γ_1, Γ_{34}	Γ_1, Γ_{56}	Γ_{34}, Γ_{56}		
3 (1) 8 (1) 10 (1)	2	Γ_1	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	1	$2\gamma_1$	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}, \quad \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{34} \\ \Gamma_{34} \end{cases}$
6 (1)										
7 (2)	222	Γ_1	$3\Gamma_1 + \Gamma_3$	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4$	2	$2\gamma_2$	γ_{34}	$2\gamma_{34}$	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_3 \end{cases}, \quad \gamma_2 \begin{cases} \Gamma_2 \\ \Gamma_4 \end{cases}, \quad \gamma_{34} \begin{cases} \Gamma_5 \\ \Gamma_5 \end{cases}$
8 (2)	$\bar{1}$	Γ_1^+	$3\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-$	$\Gamma_1^+ + 3\Gamma_1^-$	1	$2\gamma_1$	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1^+ \\ \Gamma_1^- \end{cases}, \quad \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{22}^+ \\ \Gamma_{22}^- \end{cases}$

Таблица 7
Разрешенные термы примесных пар типа Д—Д в гранате

№ пары (слоя)	G_K	Одинаковые состояния		G_0	Разные состояния	1 → 2	1 → 3	1 → 4	Диаграммы индуцирования $G_0 \rightarrow G_K$
		Γ_1, Γ_1	Γ_3, Γ_3		Γ_1, Γ_3				
3 (3) 8 (3) 10 (3)	2	Γ_1	$3\Gamma_1 + \Gamma_2$	1	γ_{22}	—	—	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}, \quad \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{34} \\ \Gamma_{34} \end{cases}$
6 (3)									
7 (4)	$\bar{4}$	Γ_1	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_{34}$	2	γ_{34}	$\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	$\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}, \quad \gamma_2 \begin{cases} \Gamma_{34} \\ \Gamma_{34} \end{cases}, \quad \gamma_{34} \begin{cases} \Gamma_{56} \\ \Gamma_{78} \end{cases}$
8 (4)	$\bar{1}$	Γ_1^+	$\Gamma_1^+ + 3\Gamma_1^-$	1	γ_{22}	—	—	—	$\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1^+ \\ \Gamma_1^- \end{cases}, \quad \gamma_{22} \begin{cases} \Gamma_{22}^+ \\ \Gamma_{22}^- \end{cases}$

Таблица 8
Разрешенные термы примесных пар типа О—Т в гранате

№ пары (слоя)	$G_k = G_0$	Γ_{1g}, Γ_1	Γ_{1g}, Γ_{34}	Γ_{1g}, Γ_{56}	Γ_{23g}, Γ_1	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{34}$	$\Gamma_{23g}, \Gamma_{56}$	Γ_{45g}, Γ_1	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{34}$	$\Gamma_{45g}, \Gamma_{56}$	Γ_{66g}, Γ_1	$\Gamma_{66g}, \Gamma_{34}$	$\Gamma_{66g}, \Gamma_{56}$	$g \rightarrow u$ слева $1 \rightarrow 2, 56 \rightarrow 78$ справа
2 (1) 5 (1)	} 1 (тип α)	γ_1	$2\gamma_1$	γ_{22}	$2\gamma_1$	$4\gamma_1$	$2\gamma_{22}$	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	$4\gamma_1$	γ_{22}	$2\gamma_{22}$	$4\gamma_1$	—

Таблица 9
Разрешенные термы примесных пар типа О—Д в гранате

№ пары (слоя)	$G_k = G_0$	Γ_{1g}, Γ_1	Γ_{1g}, Γ_5	Γ_{23g}, Γ_1	Γ_{23g}, Γ_5	Γ_{45g}, Γ_1	Γ_{45g}, Γ_5	Γ_{66g}, Γ_1	Γ_{66g}, Γ_5	$g \rightarrow u$ слева $1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4$ справа
2 (2) 5 (2)	} 1 (тип α)	γ_1	γ_{22}	$2\gamma_1$	$2\gamma_{22}$	γ_{22}	$4\gamma_1$	γ_{22}	$4\gamma_1$	—

Таблица 10
Разрешенные термы примесных пар типа Т—Д в гранате

№ пары (слоя)	$G_k = G_0$	Γ_1, Γ_1	Γ_1, Γ_5	Γ_{34}, Γ_1	Γ_{34}, Γ_5	Γ_{56}, Γ_1	Γ_{56}, Γ_5	$1 \rightarrow 2, 56 \rightarrow 78$ слева $1 \rightarrow 4$ справа	$1 \rightarrow 2 \ 1 \rightarrow 3$ справа
1	} 2 1 (тип α)	γ_1	γ_{34}	$2\gamma_2$	$2\gamma_{34}$	γ_{34}	$2\gamma_1 + 2\gamma_2$	—	$\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$
3 (2)		γ_1	γ_{22}	$2\gamma_1$	$2\gamma_{22}$	γ_{22}	$4\gamma_1$	—	—
6 (2)									
7 (3)									

это Γ_2, Γ_3
($S=0, 2$),
термов $2\Gamma_1$
2. Γ_3^2
три пары
Получим 1
ленце. Из
 $= 3\Gamma_1 + \Gamma_2$
($S=1, 3$).
Как в
различное
делает од
обстояте
ных крист

[1] В. А. М.
[2] В. Е. В.

это Γ_2, Γ_3 . Приписываем $\Gamma^I = 2\Gamma_1 + \Gamma_3$ все четные значения полного спина ($S = 0, 2$), а $\Gamma^{II} = 2\Gamma_2 + \Gamma_3$ — все нечетные ($S = 1, 3$). Полный набор термов $2^1\Gamma_1, 2^5\Gamma_1, 2^3\Gamma_2, 2^7\Gamma_2, 1\Gamma_3, 3\Gamma_3, 5\Gamma_3, 7\Gamma_3$.

2. $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$. Оба иона находятся в состоянии $4\Gamma_{23g}$. Группа симметрии пары $G_k = 2$. Согласно [2], это ситуация β , случай 1. Ищем Γ^I и Γ^{II} . Получим $\Gamma^I = 3\Gamma_1 + \Gamma_2$. Для нахождения Γ^{II} ищем сопряженное представ-

ление. Из диаграммы $\gamma_1 \begin{cases} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{cases}$ видно, что $\Gamma^{II} = \Gamma_1 + 3\Gamma_2$. Приписываем $\Gamma^I = 3\Gamma_1 + \Gamma_2$ четные значения спина ($S = 0, 2$), а $\Gamma^{II} = \Gamma_1 + 3\Gamma_2$ — нечетные ($S = 1, 3$). Полный набор термов $3^1\Gamma_1, 3^5\Gamma_1, 1\Gamma_2, 5\Gamma_2, 3\Gamma_1, 7\Gamma_1, 3^3\Gamma_2, 3\Gamma_2$.

Как видно из сравнения наборов термов, получились существенно различные результаты. Таким образом, порядок пары часто еще не определяет однозначно ее симметрию и ее разрешенные термы. Это важное обстоятельство должно учитываться при расшифровке спектров примесных кристаллов.

Литература

- [1] Б. А. Мень, В. Е. Найш, А. Н. Мень. Кристаллография, 19, 916, 1974.
 [2] В. Е. Найш, Б. А. Мень, А. Н. Мень. Опт. и спектр., 39, 909, 1975.

Поступило в Редакцию 5 ноября 1974 г.