УДК 537.228.5 : 548.0

ВОЗМУЩЕНИЕ СПЕКТРОВ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ МОЩНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НЕРЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ

Б. А. Зон и *Ю. Н. Митин*

Получены общие формулы, описывающие квадратичный динамический эффект Штарка для парамагнитных ионов в кристаллах кубической, тетрагональной, ромбической, тригональной и гексагональной симметрий.

Введение

Развитие нелинейной оптики привело к постановке вопроса о возмущении спектра квантовых систем оптическим и ИК излучением большой интенсивности. Для свободных атомов соответствующая теория достаточно подробно разработана и в значительной степени проверена экспериментально [1]. Существенный интерес представляет распространение развитых представлений со свободных атомов на парамагнитные ионы в кристаллах. Хорошо известно, что в случае кристаллического поля слабой и промежуточной интенсивности оптические спектры ионов переходных элементов весьма похожи на соответствующие спектры свободных атомов, поэтому такое развитие теории представляется вполне естественным.

В данной работе исследуется влияние на спектры ионов мощного излучения нерезонансной частоты. Более строго: требуется, чтобы для данной частоты и интенсивности излучения явлением насыщения можно было пренебречь. Обычно такое возмущение называют динамическим квадратичным эффектом Штарка. Как и в статическом эффекте Штарка в постоянном электрическом поле, основным в данном случае является вопрос о сдвигах уровней в поле и о характере расщепления полем вырожденных уровней. Однако возможность создания переменного поля с ненулевой степенью круговой поляризации приводит к весьма важному отличию переменного поля от постоянного, в частности к возможности расщепления крамерсова дублета. Другой особенностью переменного поля является то, что восприимчивость вещества на нулевой частоте, характеризующей реакцию на постоянное поле, обычно значительно меньше восприимчивостей на ненулевых частотах, например на частотах, близких к полосам поглощения. Поэтому варьируя частоту излучения, можно существенно увеличить расщепление полем уровней, не прибегая к значительному увеличению напряженности поля.

Эффективный гамильтониан

При облучении светом кристалла электромагнитное излучение действует как непосредственно на рассматриваемый парамагнитный ион, так и на ионы лигандов, приводя к изменению кристаллического поля. Рассмотрение такого косвенного возмущения ионного спектра в общем случае довольно затруднительно. Однако вблизи частот аномальной дисперсии рассматриваемого иона, которые по указанным выше причинам представляют наибольший интерес, возмущение кристаллического поля мало по сравнению с прямым воздействием излучения на ион, поэтому косвенное возмущение мы в дальнейшем рассматривать не будем.

Взаимодействие иона с волной будем рассматривать в дипольном приближении ($c=\hbar=1$)

$$H_{\text{вз.}} = -\mathbf{d}\cdot\mathbf{F}, \quad \mathbf{F} = \operatorname{Re}\{\mathbf{F}_0 e^{-i\omega t}\}, \quad \mathbf{d} = e\sum_i \mathbf{r}_i, \tag{1}$$

$\mathbf{F}_0$ — амплитуда электрического поля волны, $\mathbf{r}_i$ — координата i-го электрона. Рассмотрим возмущение группы вырожденных состояний иона $|\Lambda\Gamma M\rangle$, где Γ — неприводимое представление группы симметрии кристалла, по которому преобразуются соответствующие волновые функции, M — дополнительное квантовое число, принимающее столько значений, какова размерность представления Γ, Λ — остальные квантовые числа, характеризующие электронную конфигурацию иона.

Решение временного уравнения Шредингера для иона в кристаллическом поле и поле волны (1) запишем в виде

$$\Psi(t) = \sum_M a_M(t)\, e^{-iE_{\Lambda\Gamma}t}\,|\Lambda\Gamma M\rangle, \tag{2}$$

где коэффициенты a_M удовлетворяют уравнениям [2, 3]

$$i\dot{a}_M = -\frac{1}{4}\sum_{\lambda\gamma m M'}\left[\frac{\langle\Lambda\Gamma M|\mathbf{d}\cdot\mathbf{F}_0^*|\lambda\gamma m\rangle\langle\lambda\gamma m|\mathbf{d}\cdot\mathbf{F}_0|\Lambda\Gamma M'\rangle}{\omega_{\lambda\gamma,\,\Lambda\Gamma}-\omega} + \right.$$

$$\left. + \frac{\langle\Lambda\Gamma M|\mathbf{d}\cdot\mathbf{F}_0|\lambda\gamma m\rangle\langle\lambda\gamma m|\mathbf{d}\cdot\mathbf{F}_0^*|\Lambda\Gamma M'\rangle}{\omega_{\lambda\gamma,\,\Lambda\Gamma}+\omega}\right]a_{M'}, \tag{3}$$

$\{\lambda\gamma m\}$ — квантовые числа виртуальных состояний.

Члены первого порядка по взаимодействию (1), отличные от нуля для кристалла без центра инверсии, дают малый вклад для оптических и ИК частот [4]. Недиагональные матричные элементы $M\neq M'$ в (3) соответствуют вкладу в сдвиг и расщепление уровней процессов некогерентного упругого рассеяния света на ионе, тогда как диагональные матричные элементы обусловлены когерентной частью упругого рассеяния.

Вводя эффективный гамильтониан

$$V = -\frac{1}{4}\sum_{ij}[(F_{0i}F_{0j}^* + F_{0j}F_{0i}^*)\,D_{ji}^{(+)} + (F_{0i}F_{0j}^* - F_{0j}F_{0i}^*)\,D_{ji}^{(-)}], \tag{4}$$

$$D_{ji}^{(\pm)} = \frac{1}{4}\left[d_j\,(G^{(-)} \pm G^{(+)})\,d_i \pm d_i\,(G^{(-)} \pm G^{(+)})\,d_j\right],$$

$$G^{(\pm)} = \sum_{\lambda\gamma m}\frac{|\lambda\gamma m\rangle\langle\lambda\gamma m|}{\omega_{\lambda\gamma,\,\Lambda\Gamma}\pm\omega}, \quad i,\ j = x,\ y,\ z,$$

$$i\dot{a}_M = \sum_{M_1}\langle\Lambda\Gamma M|V|\Lambda\Gamma M_1\rangle\,a_{M_1},$$

видим, что квазистационарные состояния иона в поле являются собственными векторами матрицы V, а собственные значения V определяют спектр этих состояний. Операторы $D^{(\pm)}$ являются соответственно T-четными и T-нечетными операторами, поскольку электрическое поле волны не действует на спиновые операторы, и операция обращения времени сводится к комплексному сопряжению.

Электромагнитную волну будем рассматривать в общем случае эллиптической поляризации. Направление распространения ее произвольно относительно осей x, y, z, связанных с осями симметрии кристалла. В системе координат x', y', z', в которой ось oz' направлена вдоль волнового вектора, а ось ox' — вдоль большой оси эллипса поляризации, билинейные комбинации амплитуд поля могут быть выражены через степени линейной l и круговой A поляризации излучения следующим образом:

$$F_{0m}F_{0n}^{*}=\frac{I}{2}\begin{pmatrix}1+l & -iA\\ iA & 1-l\end{pmatrix},\quad m,\ n=x',\ y'. \tag{5}$$

Здесь $I=\mathbf{F}_0^2$, $l^2+A^2=1$. При $A=\pm 1$ волна право (лево) циркулярно поляризована, при $l=1$ — поляризована линейно вдоль оси ox'.

Поскольку величины $G^{(\pm)}$ преобразуются по единичному представлению группы симметрии кристалла, можно, воспользовавшись теоремой Вигнера—Эккарта для точечных групп [5]

$$\langle \Lambda\Gamma M \mid T_{\Gamma' M'} \mid \Lambda\Gamma M_1\rangle=\begin{pmatrix}\Gamma & \Gamma' & \Gamma\\ M & M' & M_1\end{pmatrix} T_{\Gamma\Gamma'}, \tag{6}$$

где $T_{\Gamma\Gamma'}$ — приведенный матричный элемент, преобразовать матричные элементы эффективного гамильтониана (4). Для этого разложим V по неприводимым представлениям

$$V=-\frac{I}{4}\sum_{\Gamma M} f_{\Gamma M}T_{\Gamma M}, \tag{7}$$

где коэффициенты $f_{\Gamma M}$ зависят от поляризации излучения и направления его распространения относительно осей кристалла.

В таблице приведена связь операторов D с операторами $T_{\Gamma M}$ и коэффициенты $f_{\Gamma M}$ для ряда наиболее часто встречающихся точечных групп.

Индекс M там, где он принимает единственное значение, опущен. Коэффициенты b определяются следующими формулами:

$$\left.\begin{aligned}
&b_1=\frac{s_2^2}{2}(1+lc_1'),\quad b_2=\frac{1}{2}\{-s_2^2c_3'+l[c_1'c_3'(1+c_2^2)-2c_2s_1's_3']\},\\
&b_3=\frac{1}{2}\{-s_2^2s_3'+l[c_1's_3'(1+c_2^2)+2c_2s_1'c_3']\},\\
&b_4=\frac{1}{2}\{-s_2'c_3-l(s_2'c_1'c_3-2s_2s_1's_3)\},\\
&b_5=\frac{1}{2}\{-s_2's_3-l(s_2'c_1's_3+2s_2s_1'c_3)\},\\
&b_6=-Ac_2,\quad b_7=-As_2c_3,\quad b_8=-As_2s_3
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Здесь c_i, s_i — тригонометрические функции cos и sin от углов Эйлера 1, 2, 3 (α, β, γ), соответствующих переходу от осей $x'y'z'$ к осям кристалла. Штрих в выражениях (8) означает удвоение соответствующего угла Эйлера. Например, $s_3\equiv\sin(\gamma)$, $c_2'\equiv\cos(2\beta)$. Формулы для коэффициента $f_{\Gamma M}$ просто получить, если использовать явные выражения для матрицы преобразований компонент вектора при переходе между двумя координатными системами.

Подставляя (6) в (7), для матричных элементов (4) будем иметь

$$\langle \Lambda\Gamma M \mid V \mid \Lambda\Gamma M_1\rangle=-\frac{I}{4}\sum_{\Gamma' M'} f_{\Gamma' M'}\begin{pmatrix}\Gamma & \Gamma' & \Gamma\\ M & M' & M_1\end{pmatrix} T_{\Gamma\Gamma'}. \tag{9}$$

Формулы для 3Г-символов, а также их численные значения для кубических групп приведены в [6]. Свойства этих символов определяют правила отбора для матричных элементов эффективного гамильтониана.

Теорема Вигнера—Эккарта в форме (6) справедлива только для SR-групп. В нашем случае единственное слагаемое эффективного гамильтониана, преобразующееся по представлению Γ_4, не удовлетворяет этому условию и характеризуется двумя параметрами, если рассчитывается возмущение полем квадруплета Γ_8

$$\langle \Lambda\Gamma_8 M \mid T_{\Gamma_4 M'} \mid \Lambda\Gamma_8 M_1\rangle=U^{(1)}_{M'MM_1}T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4}+U^{(2)}_{M'MM_1}T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}. \tag{10}$$

Матрицы $U^{(1,\,2)}$ можно найти в работе [7].

Перейдем к рассмотрению конкретных примеров.

Разложение гамильтониана (4) по кубическим гармоникам реализует, согласно таблице, четыре неприводимых представления: $\Gamma_{1,\,3,\,4,\,5}$. Рассмотрим сначала крамерсовы дублеты Γ_6 и Γ_7. Поскольку произведение $\Gamma_6\times\Gamma_6=\Gamma_7\times\Gamma_7=\Gamma_1^+ + \Gamma_4^-$ содержит только два неприводимых представления, расщепление такого дублета зависит от двух постоянных. Диагонализация матрицы (9) дает для спектра возмущенных состояний следующие значения

$$\varepsilon_\Gamma = -\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}T_{\Gamma\Gamma_1} \pm \frac{A}{\sqrt{6}}T_{\Gamma\Gamma_4}\right), \tag{11}$$

где $\Gamma=\Gamma_{6,\,7}$ и использованы численные значения 3Г-символов [6]. Как видно, расщепление не зависит от направления излучения и исчезает при отсутствии круговой поляризации ($A=0$). Это связано с псевдоскалярным характером величины A, вследствие чего для полей с $A\neq 0$ теорема Крамерса неприменима, хотя магнитное взаимодействие иона с полем и не учитывается.

Некрамерсовы дублеты в кубических кристаллах преобразуются по представлению Γ_3. Такие дублеты называют «немагнитными», поскольку они не расщепляются магнитным полем в линейном приближении. Возмущенный излучением спектр дублета дается выражением

$$\varepsilon_{\Gamma_3} = -\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}T_{\Gamma_3\Gamma_1} \pm \frac{1}{2}T_{\Gamma_3\Gamma_3}\sqrt{f^2_{\Gamma_3\Theta}+f^2_{\Gamma_3\varepsilon}}\right). \tag{12}$$

Здесь и ниже коэффициенты $f_{\Gamma M}$ для частных значений Γ и M выражаются через функции в (8), согласно столбцу 7 таблицы.

В отличие от крамерсовых дублетов в данном случае расщепление зависит от направления излучения и не исчезает при $A=0$.

Для расчета расщепления триплетов Γ_4 и Γ_5 необходимо решить секулярное уравнение 3-го порядка

$$\left.\begin{aligned}
&\|V_{mn}-\varepsilon\delta_{mn}\|=0, \quad m,\ n=0,\ \pm 1,\\
&V_{\pm1,\pm1} = -\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}T_{\Gamma\Gamma_1} - \frac{1}{2}f_{\Gamma_3\Theta}T_{\Gamma\Gamma_3} \pm \frac{1}{\sqrt{6}}f_{\Gamma_4 0}T_{\Gamma\Gamma_4}\right),\\
&V_{00} = -\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}T_{\Gamma\Gamma_1} + f_{\Gamma_3\varepsilon}T_{\Gamma\Gamma_3}\right),\\
&V_{\pm1\mp1} = \frac{I}{8}\left(f_{\Gamma_3\varepsilon}T_{\Gamma\Gamma_3} + f_{\Gamma_5 0}T_{\Gamma\Gamma_5}\right),\\
&V_{0\pm1} = \pm\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{6}}f_{\Gamma_4\mp1}T_{\Gamma\Gamma_4} - \frac{1}{2}f_{\Gamma_5\mp1}T_{\Gamma\Gamma_5}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Остальные матричные элементы определяются из условия эрмитовости. Корни уравнения (13) в общем случае можно найти по формулам Кардано, которые приводят, однако, к громоздким выражениям, и по этой причине здесь не приводятся. Эти формулы упрощаются в частном случае распространения волны вдоль оси oz (ось симметрии 4-го порядка)

$$\left.\begin{aligned}
&\varepsilon_\Gamma^{(0)} = -\frac{I}{4\sqrt{3}}\left(T_{\Gamma\Gamma_1} - T_{\Gamma\Gamma_3}\right),\\
&\varepsilon_\Gamma^{(1,2)} = -\frac{I}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}T_{\Gamma\Gamma_1} + \frac{1}{2\sqrt{3}}T_{\Gamma\Gamma_3} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\frac{A^2}{6}T^2_{\Gamma\Gamma_4} + l^2T^2_{\Gamma\Gamma_3}}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Рассматривая возмущение квадруплета Γ_8, учтем, что представление Γ_4 в произведении $\Gamma_8\times\Gamma_8$ встречается дважды, Поэтому в соответствие с (10) матричные элементы оператора $T_{\Gamma_4 M}$ определяются внутри квадруплета двумя постоянными. Заметим, что в произведении $\Gamma_8\times\Gamma_8$ дважды встречается и представление Γ_5 — в симметризованном и антисимметризованном

Комбинации $D_{\alpha\beta}^{(\pm)}$ для операторов $T_{\Gamma M}$	Кубическая симметрия		Ромбическая симметрия		Тетрагональная симметрия		Тригональная симметрия		Гексагональная симметрия		Комбинации b_i для коэффициентов $f_{\Gamma M}$
	$T_{\Gamma M}$	$f_{\Gamma M}$	$T_{\Gamma M}$	$f_{\Gamma M}$	$T_{\Gamma M}$	$f_{\Gamma M}$	$T_{\Gamma M}$	$f_{\Gamma M}$	$T_{\Gamma M}$	$f_{\Gamma M}$	
$D_{zz}^{(+)}$			$T_{\Gamma_1^r}^{(1)}$	$f_{\Gamma_1^r}^{(1)}$	$T_{\Gamma_1^t}^{(1)}$	$f_{\Gamma_1^t}^{(1)}$	$T_{\Gamma_1^{\text{т}}}^{(1)}$	$f_{\Gamma_1^{\text{т}}}^{(1)}$	$T_{\Gamma_1^{\text{д}}}^{(1)}$	$f_{\Gamma_1^{\text{д}}}^{(1)}$	b_1
$\frac{1}{2}(D_{xx}^{(+)} + D_{yy}^{(+)})$			$T_{\Gamma_1^r}^{(2)}$	$f_{\Gamma_1^r}^{(2)}$	$T_{\Gamma_1^t}^{(2)}$	$f_{\Gamma_1^t}^{(2)}$	$T_{\Gamma_1^{\text{т}}}^{(2)}$	$f_{\Gamma_1^{\text{т}}}^{(2)}$	$T_{\Gamma_1^{\text{д}}}^{(2)}$	$f_{\Gamma_1^{\text{д}}}^{(2)}$	$\frac{1}{2}(1 - b_1)$
$\frac{1}{2}(D_{xx}^{(+)} + D_{yy}^{(+)})$	$T_{\Gamma_3\varepsilon}$	$f_{\Gamma_3\varepsilon}$	$T_{\Gamma_1^r}^{(3)}$	$f_{\Gamma_1^r}^{(3)}$	$T_{\Gamma_3^t}^{(1)}$	$f_{\Gamma_3^t}^{(1)}$					b_2
$D_{xy}^{(+)}$	$T_{\Gamma_5 0}$	$f_{\Gamma_5 0}$	$T_{\Gamma_3^r}^{(1)}$	$f_{\Gamma_3^r}^{(1)}$	$T_{\Gamma_4^t}^{(1)}$	$f_{\Gamma_4^t}^{(1)}$					b_3
$i^{\frac{1\mp1}{2}} D_{yz}^{(\pm)}$			$T_{\Gamma_2^r}^{(1,\,2)}$	$f_{\Gamma_2^r}^{(1,\,2)}$							$b_{4(7)}$
$i^{\frac{1\mp1}{2}} D_{zx}^{(\pm)}$			$T_{\Gamma_4^r}^{(1,\,2)}$	$f_{\Gamma_4^r}^{(1,\,2)}$							$b_{5(8)}$
$iD_{xy}^{(-)}$	$T_{\Gamma_4 0}$	$f_{\Gamma_4 0}$	$T_{\Gamma_3^r}^{(2)}$	$f_{\Gamma_3^r}^{(2)}$	$T_{\Gamma_2^t}^{(1)}$	$f_{\Gamma_2^t}^{(1)}$	$T_{\Gamma_2^{\text{т}}}$	$f_{\Gamma_2^{\text{т}}}$	$T_{\Gamma_2^{\text{д}}}$	$f_{\Gamma_2^{\text{д}}}$	b_6
$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{yz}^{(+)} \pm iD_{zx}^{(+)})$	$T_{\Gamma_5\pm1}$	$f_{\Gamma_5\pm1}$			$T_{\Gamma_5^t\pm1}^{(1)}$	$f_{\Gamma_5^t\pm1}^{(1)}$	$T_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(1)}$	$f_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(1)}$	$T_{\Gamma_5^{\text{д}}\pm1}^{(1)}$	$f_{\Gamma_5^{\text{д}}\pm1}^{(1)}$	$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(b_4 \mp ib_5)$
$\mp\frac{i}{\sqrt{2}}(D_{yz}^{(-)} \pm iD_{zx}^{(-)})$	$T_{\Gamma_4\pm1}$	$f_{\Gamma_4\pm1}$			$T_{\Gamma_5^t\pm1}^{(2)}$	$f_{\Gamma_5^t\pm1}^{(2)}$	$T_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(2)}$	$f_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(2)}$	$T_{\Gamma_5^{\text{д}}\pm1}^{(2)}$	$f_{\Gamma_5^{\text{д}}\pm1}^{(2)}$	$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(b_7 \mp ib_8)$
$\mp\left[D_{xy}^{(+)} \pm \frac{i}{2}(D_{xx}^{(+)} - D_{yy}^{(+)})\right]$							$T_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(3)}$	$f_{\Gamma_3^{\text{т}}\pm1}^{(3)}$	$T_{\Gamma_6^{\text{д}}\pm1}$	$f_{\Gamma_6^{\text{д}}\pm1}$	$\mp\frac{1}{\sqrt{2}}\left[b_3 \mp \frac{i}{2}(1 - b_1)\right]$
$\frac{1}{3}(D_{xx}^{(+)} + D_{yy}^{(+)} + D_{zz}^{(+)})$	T_{Γ_1}	f_{Γ_1}									1
$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2D_{zz}^{(+)} - D_{xx}^{(+)} - D_{yy}^{(+)})$	$T_{\Gamma_3\Theta}$	$f_{\Gamma_3\Theta}$									$\frac{1}{\sqrt{3}}(3b_1 - 1)$

произведениях. Но поскольку оператор $T_{\Gamma_5 M}$ в (7) T четный, его матричные элементы определяются одним параметром.

Матрица V_{mn} имеет в рассматриваемом случае вид

$$\left.\begin{aligned}
V_{\pm\frac{3}{2}\pm\frac{3}{2}} &= -\frac{I}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}T_{\Gamma_8\Gamma_1} + \frac{1}{2}f_{\Gamma_3\Theta}T_{\Gamma_8\Gamma_3} \pm f_{\Gamma_4 0}T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right),\\
V_{\pm\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}} &= -\frac{I}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}T_{\Gamma_8\Gamma_1} - \frac{1}{2}f_{\Gamma_3\Theta}T_{\Gamma_8\Gamma_3} \pm f_{\Gamma_4 0}T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right),\\
V_{\pm\frac{3}{2}\pm\frac{1}{2}} &= \frac{I}{4}\left[\pm f_{\Gamma_5\pm1}T_{\Gamma_8\Gamma_5} - \frac{\sqrt{3}}{4}f_{\Gamma_4\pm1}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} - T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right)\right],\\
V_{\pm\frac{3}{2}\mp\frac{1}{2}} &= -\frac{I}{8}\left(f_{\Gamma_3\varepsilon}T_{\Gamma_8\Gamma_3} \pm \frac{1}{\sqrt{3}}f_{\Gamma_5 0}T_{\Gamma_8\Gamma_5}\right),\\
V_{\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} &= -\frac{I}{16}f_{\Gamma_4-1}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} - 3T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right),\\
V_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= \frac{I}{16}f_{\Gamma_4 1}\left(3T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} - T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Уравнение на спектр этой матрицы является уравнением четвертого порядка. Простые формулы возникают лишь при распространении излучения вдоль оси oz

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon^{(1,2)}_{\Gamma_8} &= -\frac{I}{8}\Bigg[T_{\Gamma_8\Gamma_1} + \frac{A}{2\sqrt{2}}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} - T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right) \pm\\
&\pm\sqrt{\frac{1}{2}\left[\frac{A}{2}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} + T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}T_{\Gamma_8\Gamma_3}\right]^2 + l^2T^2_{\Gamma_8\Gamma_3}}\Bigg],\\
\varepsilon^{(3,4)}_{\Gamma_8} &= -\frac{I}{8}\Bigg[T_{\Gamma_8\Gamma_1} - \frac{A}{2\sqrt{2}}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} - T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right) \pm\\
&\pm\sqrt{\frac{1}{2}\left[\frac{A}{2}\left(T^{(1)}_{\Gamma_8\Gamma_4} + T^{(2)}_{\Gamma_8\Gamma_4}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}T_{\Gamma_8\Gamma_3}\right]^2 + l^2T^2_{\Gamma_8\Gamma_3}}\Bigg].
\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Поскольку квадруплетные уровни имеются только у ионов с нечетным числом электронов, как в этом примере, так и в общем случае квадруплет расщепляется полностью при $A \neq 0$ в соответствие с теоремой Крамерса. При $A = 0$ происходит лишь частичное расщепление на два дублета. Такое расщепление было экспериментально измерено в работе [8] для ионов Eu^{2+} в кристаллах дифторидов кальция, стронция и бария. При этом использовалось поле с частотой 7.5 кГц, однако вследствие малости ω по сравнению с $\omega_{\lambda\gamma,\Lambda\Gamma}$ параметры $D^{(-)}_{ji}$ в (4) оказываются малыми, поэтому круговая поляризация поля в возмущении спектров не проявляется, даже если она и отлична от нуля.

Кристаллы низших симметрий

Парамагнитные ионы в кристаллах с симметрией ниже кубической обладают не более чем дважды вырожденными состояниями. Поэтому секулярные уравнения для энергий возмущенных состояний являются уравнениями второго порядка, и решение их в общем виде можно представить следующей формулой:

$$\varepsilon_\Gamma = -\frac{I}{4\sqrt{2}}\left[\sum_i f^{(i)}_{\Gamma_4}T^{(i)}_{\Gamma\Gamma_1} \pm \left(\sum_{\gamma\mu, j}\left|f^{(j)}_{\gamma\mu}\right|^2 T^{(j)2}_{\Gamma\gamma}\right)^{1/2}\right]. \tag{17}$$

Здесь Γ — неприводимое представление, по которому преобразуются волновые функции рассматриваемого состояния иона, γ принимает такие значения, которые реализуют разложение гамильтониана (7) по гармоникам данной точечной симметрии, если матричный элемент гармоники эффективного гамильтониана отличен от нуля. Коэффициенты f и операторы T для рассматриваемых ниже типов симметрий приведены в таблице. В тех случаях, когда индексы j или μ принимают единственное значение, они могут быть опущены.

Рассмотрим подробнее некоторые типы симметрии кристаллов. Для кристаллов ромбической симметрии (D_2, C_{2v}) возможен только один тип крамерсовых дублетов Γ_5^r. Расщепление осуществляется T-нечетными операторами из 3-го столбца таблицы. В формуле (17) в этом случае $i=1, 2, 3$; $j=2$; $\gamma=\Gamma_2^r, \Gamma_3^r, \Gamma_4^r$. Из определения коэффициентов (8) видно, что расщепление возникает только при $A=0$.

Для кристаллов тетрагональной симметрии (D_4, C_{4v}, D_{2d}) возможны некрамерсовы дублеты Γ_5^t. Расщепление их осуществляется как T-четными, так и T-нечетными операторами, вследствие чего оно имеет место при любой поляризации. В (17) в данном случае $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^t, \Gamma_3^t, \Gamma_4^t$.

Крамерсовы дублеты Γ_6^t и Γ_7^t расщепляются только излучением с $A\neq 0$. Для них в (17) следует положить $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^t, \Gamma_5^t$, $\mu=1$, $j=2$.

В кристаллах тригональной симметрии (D_3, C_{3v}) также возможны некрамерсовы дублеты $\Gamma_3^{\text{т}}$, расщепление которых характеризуется параметрами $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^{\text{т}}, \Gamma_3^{\text{т}}$, $\mu=1$, $j=1, 3$. Как и в случае тетрагональной симметрии (дублет Γ_5^t), расщепление исчезает только тогда, когда линейно поляризованное излучение распространяется перпендикулярно оси наибольшей симметрии, вдоль которой направлен вектор электрического поля. Расщепление крамерсова дублета $\Gamma_4^{\text{т}}$ характеризуется параметрами $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^{\text{т}}, \Gamma_3^{\text{т}}$, $\mu=1$, $j=2$. Двойная тригональная группа имеет два одномерных неприводимых представления $\Gamma_5^{\text{т}}$ и $\Gamma_6^{\text{т}}$, которые также образуют крамерсов дублет. Его расщепление характеризуется одним параметром — матричным элементом оператора $T_{\Gamma_2^{\text{т}}}$, взятого по состояниям $|\Lambda\Gamma_5^{\text{т}}\rangle$ и $|\Lambda\Gamma_6^{\text{т}}\rangle$.

В кристаллах гексагональной симметрии (D_6, C_{6v}, D_{3h}) возможны два некрамерсовых дублета $\Gamma_5^{\text{д}}$ и $\Gamma_6^{\text{д}}$. Их расщепление описывается параметрами $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^{\text{д}}, \Gamma_6^{\text{д}}$, $\mu=1$. Два крамерсовых дублета $\Gamma_7^{\text{д}}$ и $\Gamma_8^{\text{д}}$ расщепляются при $A\neq 0$. Для них в (17) следует положить $i=1, 2$; $\gamma=\Gamma_2^{\text{д}}$, $\Gamma_5^{\text{д}}$, $\mu=1$, $j=2$.

Крамерсов дублет $\Gamma_9^{\text{д}}$ аналогично дублету $\Gamma_5^{\text{т}}$, $\Gamma_6^{\text{т}}$ расщепляется под действием одного оператора $T_2^{\text{д}}$. Это расщепление пропадает, если линейно поляризованное излучение распространяется перпендикулярно оси наибольшей симметрии, вдоль которой ориентирован вектор электрического поля.

Литература

[1] Н. Б. Делоне, Б. А. Зон, В. П. Крайнов, В. А. Ходовой. Усп. физ. наук, *120*, 3, 1976.
[2] P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, J. D. Malmstrom. Phys. Rev., *143*, 574, 1966.
[3] Б. А. Зон. Опт. и спектр., *36*, 838, 1974.
[4] Б. А. Зон, Е. И. Шолохов. ЖЭТФ, *70*, 887, 1976.
[5] Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. «Наука», М., 1976.
[6] Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, В. Е. Троицкий. Кристаллография, *9*, 807, 1964.
[7] G. F. Koster, H. Statz. Phys. Rev., *113*, 445, 1959.
[8] М. В. Еремин, А. А. Каплянский, В. А. Крылов, В. Н. Медведев. Опт. и спектр., *39*, 317, 1975.

Поступило в Редакцию 19 июля 1976 г.