

УДК 535.34-548.0.01

## РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

М. Н. Баранов и Е. Ф. Кустов

Рассматриваются интенсивности интеркомбинационных переходов между состояниями, относящимися к одной конфигурации и имеющими различную мультиплетность. Вывод расчетных формул производится методом редукционной симметрии. В качестве примера рассматривается интенсивность перехода  ${}^3F_1(t^2) \rightarrow {}^1E(t^2)$  в ионе трехвалентного ванадия, помещенного в кристаллические поля с точечной симметрией  $D_3$  и  $D_4$ .

Оптические спектры кристаллов, активированных переходными элементами, наряду с широкими интенсивными полосами поглощения содержат малоинтенсивные линии. Такие линии соответствуют переходам между состояниями с различной мультиплетностью. Ширина их определяется природой начального и конечного состояний. Представляет интерес теоретическое вычисление интенсивностей таких переходов в единицах параметров теории. Это можно сделать, если одновременно учесть нечетную составляющую кристаллического поля, снимающую запрет по четности, и спин-орбитальное взаимодействие, снимающее запрет по спину. Впервые оценка интенсивностей интеркомбинационных переходов проведена в работе [1], а более точный расчет с применением теории возмущений Боголюбова и Тябликова дан в работе [2]. Здесь мы рассмотрим вопрос о расчете интенсивностей методом редукционной симметрии [3-6]. В предыдущих работах [7, 8] этим методом были рассчитаны интенсивности электродипольных переходов в сильных кристаллических полях. Рассматривались интенсивности переходов, вызванные статической и колебательной частью нечетной составляющей потенциала кристаллического поля.

В рамках теории возмущений выражение для матричного элемента электродипольного перехода между состояниями кристаллического поля, имеющими одинаковую четность и различную мультиплетность, можно записать в виде

$$\langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ_1}^{\mu} \Gamma_{nJ_1} | \hat{P} | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2} \Gamma_2 \Gamma_{n2} : \Gamma_{nJ_2}^{\mu} \Gamma_{nJ_2} \rangle = \sum_{n'l'} \sum_{\Gamma, \Gamma_n} \frac{\langle | \rho | \rangle \langle | V_{\text{кр.}}^n | \rangle \langle | V_{S-0} | \rangle}{\Delta E (nl - n'l') \Delta E [(\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2} \Gamma_{nJ_2} - (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_{nJ_1}]}, \quad (1)$$

где  $\Delta E (nl - n'l')$  — энергетическое расстояние до примешиваемой конфигурации противоположной четности;  $\Delta E [(\gamma_2 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2} \Gamma_{nJ_2} - (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} \times S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_{nJ_1}]$  — энергетическое расстояние до примешиваемых состояний, имеющих спин, равный спину основного состояния,  $\langle | \rho | \rangle = \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} \times S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ_1}^{\mu} \Gamma_{nJ_1} | \rho | (d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma' \Gamma'_n : \Gamma_{nJ_2}^{\mu} \Gamma_{nJ_2})$  — матричный элемент оператора электродипольного перехода;  $\langle | V_{\text{кр.}}^n | \rangle = \langle (d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} \times S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma' \Gamma'_n : \Gamma_{nJ_2}^{\mu} \Gamma_{nJ_2} | V_{\text{кр.}}^n | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma \Gamma_n : \Gamma_{nJ_2}^{\mu} \Gamma_{nJ_2})$  — матричный



элемент оператора нечетной части кристаллического поля;  $\langle |V_{S-0}| \rangle = \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma \Gamma_n : \Gamma_{nJ_2^u nJ_2} | V_{S-0} | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2} \Gamma_2 \Gamma_{n2} : \Gamma_{nJ_2^u nJ_2} \rangle$  — матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия. Матричные элементы рассматриваются на собственных функциях полного момента количества движения электронов  $d^N$ -конфигурации в сильном кристаллическом поле, имеющем симметрию ниже кубической:  $\psi (d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S \Gamma_S \Gamma_{nS} \Gamma \Gamma_n : \Gamma_{nJ^u nJ})$ ; здесь  $d^N$  — конфигурация свободного иона;  $(\gamma_1 \gamma_2)^n$  — конфигурация кристаллического поля кубической симметрии;  $\Gamma$ ,  $\Gamma_S$  и  $\Gamma_n$ ,  $\Gamma_{nS}$ ,  $\Gamma_{nJ}$  — квантовые числа кристаллического поля кубической и более низкой симметрии соответственно.

В формуле (1) суммирование производится по всем промежуточным квантовым числам и учитывается только взаимодействие конечного состояния перехода с другими уровнями энергии. Взаимодействие начального состояния с вышележащими может быть учтено аналогично.

Рассмотрим матричный элемент электродипольного перехода между спин-орбитальными компонентами состояний с одинаковой четностью

$$\langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ_1^u nJ_1} | p_1 | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma \Gamma_n : \Gamma_{nJ_2^u nJ_2} \rangle = \sum_{n'l'} \frac{\langle |p| \rangle \langle |V_{\text{кр.}}^n| \rangle}{\Delta E (nl - n'l')} \quad (2)$$

Запрет на такие переходы частично снимается за счет влияния нечетной составляющей потенциала кристаллического поля, которая может быть статической и динамической. Оба случая рассматривались в работах [7, 8]. Применяя рассуждения, приведенные в этих работах, получим выражение для матричного элемента (2)

$$\begin{aligned} & \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ_1^u nJ_1} | p_1 | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma \Gamma_n : \Gamma_{nJ_2^u nJ_2} \rangle = \\ & = (\Gamma_{nJ_2^u nJ_2}, F_1 p | \Gamma_{nJ_1^u nJ_1}) \sum_{L_1 L} \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} | S_1 L_1 \Gamma_1 \rangle \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 L \Gamma \rangle \times \\ & \times \sum_{J_1 J_2 \Gamma_1 \Gamma_2} (L_1 \Gamma_1 S_1 \Gamma_{S_1} | J_1 \Gamma_{J_1}) (\Gamma_1 \Gamma_{n1}, \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} | \Gamma_{J_1} \Gamma_{nJ_1}) (L \Gamma, S_1 \Gamma_{S_1} | J_2 \Gamma_{J_2}) \times \\ & \times (\Gamma \Gamma_n, \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} | \Gamma_{J_2} \Gamma_{nJ_2}) \sum_{KK'K_1 K_1'} \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_2 & L & K \end{Bmatrix} (-1)^{S_1+L_1+J_2+K} \sqrt{[J_2]} \langle d^N S_1 L_1 || U^K || d^N S_1 L \rangle \times \\ & \times (J_2 \Gamma_{J_2}, KK' | J_1 \Gamma_{J_1}) (\Gamma_{J_2} \Gamma_{nJ_2}, K' K'' | \Gamma_{J_1} \Gamma_{nJ_1}) (K_2 K_2', K_1 K_1' | KK') \times \\ & \times (K_2' K_2'', K_1' K_1'' | K' K'') D_{KK_1 K_1'} \\ & D_{KK_1 K_1'} \sum_{l'} [K]^{1/2} \begin{Bmatrix} K_1 & 1 & K \\ l & l & l' \end{Bmatrix} \langle l || c^{K_1} || l \rangle \langle l || c^1 || l' \rangle \langle r_{nl'}^K \rangle \langle r_{nl}^{K_1} \rangle A_{K_1 K_1'} \end{aligned} \quad (3)$$

где  $(\Gamma_{nJ_2^u nJ_2}, F_1 p | \Gamma_{nJ_1^u nJ_1})$  — коэффициенты Клебша—Гордона;  $(\Gamma_1 \Gamma_{n1}, \Gamma_2 \Gamma_{n2} | \Gamma_3 \Gamma_{n3})$  — коэффициенты подгруппы для связи двух неприводимых представлений;  $\langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n | S L \Gamma \rangle$  — коэффициенты подгруппы для связи нескольких неприводимых представлений;  $A_{K_1 K_1'}$  — параметр, характеризующий нечетную часть кристаллического поля. Остальные величины имеют общепринятое значение.

Формулу (3) можно значительно упростить, если провести суммирование по квантовым числам  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\Gamma_{J_1}$ ,  $\Gamma_{J_2}$  в общем виде. Для этого достаточно использовать связь между  $6-\Gamma$  символами группы и подгруппы [9]

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha L_1 L_2} (-1)^{L_2} [L_{12}]^{1/2} (L_{13} \Gamma_{13}, l_2 \gamma_2 | \alpha L \Gamma) (l_1 \gamma_1, l_2 \gamma_2 | L_{12} \Gamma_{12}) (L_{12} \Gamma_{12}, l_3 \gamma_3 | \alpha L \Gamma) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L_{13} & L & l_2 \\ L_{12} & l_1 & l_3 \end{Bmatrix} = (-1)^{\Gamma_{12}+\gamma_3+\gamma_2+\Gamma_{13}-l_3-l_2-L_{13}} [L_{12}]^{1/2} [L_{13}]^{1/2} [L_{13}]^{-1/2} \times \\ & \times (l_1 \gamma_1, l_3 \gamma_3 | L_{13} \Gamma_{13}) \begin{Bmatrix} \Gamma_{13} & \Gamma & \gamma_2 \\ \Gamma_{12} & \gamma_1 & \gamma_3 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4)$$



вводя обозначение

$$\begin{aligned} \langle l^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_1 \| U^{KK'} \| l^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma \rangle = \sum_{L_1 L} [\Gamma_1]^{1/2} [L_1]^{-1/2} \langle l^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} | S_1 L_1 \Gamma_1 \rangle \times \\ \times \langle l^N (\gamma_1 \gamma_2)^n | S_1 L \Gamma \rangle (L \Gamma, K K' | L_1 \Gamma_1) \langle l^N S_1 L_1 \| U^K \| l^N S_1 L \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

окончательно получим

$$\begin{aligned} \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1}, \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ_1} \mu_{nJ_1} | P_1 | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_n : \Gamma_{nJ_2} \mu_{nJ_2} \rangle = \\ = (\Gamma_{nJ_2} \mu_{nJ_2}, F_1 \gamma | \Gamma_{nJ_1} \mu_{nJ_1}) \sum_{KK'K_1K'_1} (-1)^{\Gamma_{nJ_2} + \Gamma_{n1} + \Gamma_{nS_1} + K''} [\Gamma_{nJ_2}]^{1/2} [\Gamma_{n1}]^{1/2} [\Gamma_1]^{-1/2} \times \\ \times \begin{bmatrix} \Gamma_{n1} & \Gamma_{nJ_1} & \Gamma_{nS_1} \\ \Gamma_{nJ_2} & \Gamma_n & K'' \end{bmatrix} (\Gamma_n, K'K'' | \Gamma_1 \Gamma_{n1}) (K_2 K'_2, K_1 K'_1 | KK') (K'_2 K'', K'_1 K''_1 | K'K'') \times \\ \times \langle l^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_1} S_1 \Gamma_1 \| U^{KK'} \| l^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma \rangle D_{KK_1K'_1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Вычисление матричного элемента спин-орбитального взаимодействия  $\langle | v_{s=0} \rangle$  методом редукционной симметрии приводит к выражению [6]

$$\begin{aligned} \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1} \Gamma_1 \Gamma_{n1} : \Gamma_{nJ} \mu_{nJ} | V_{S=0} | d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2} \Gamma_2 \Gamma_{n2} : \Gamma_{nJ} \mu_{nJ} \rangle = \\ = (-1)^{-\Gamma_{n2} - \Gamma_{nS_1} - \Gamma_{n1} + 1} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} [\Gamma_{nS_2}]^{1/2} [\Gamma_{n2}]^{1/2} [\Gamma_{S_2}]^{-1/2} [\Gamma_2]^{1/2} \times \\ \times \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_1 \| V^{[1F_1 F_1]} \| d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_2 \rangle \zeta_{S=0} \sum_{\gamma} (-1)^{\gamma} (\Gamma_1 \Gamma_{n1}, F_1 \gamma | \Gamma_2 \Gamma_{n2}) \times \\ \times (\Gamma_{S_1} \Gamma_{nS_1}, F_1 \gamma | \Gamma_{S_2} \Gamma_{nS_2}) \begin{bmatrix} \Gamma_{n2} & \gamma & \Gamma_{n1} \\ \Gamma_{nS_1} & \Gamma_{nJ} & \Gamma_{nS_2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n S_1 \Gamma_{S_1} \Gamma_1 \| V^{[1F_1 F_1]} \| d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} S_2 \Gamma_{S_2} \Gamma_2 \rangle = \\ = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 L_1 L_2} [\Gamma_{S_2}]^{1/2} [\Gamma_2]^{1/2} [S_2]^{-1/2} [L_2]^{-1/2} \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^n | \alpha_1 S_1 L_1 \Gamma_1 \rangle \langle d^N (\gamma_1 \gamma_2)^{n_2} | \alpha_2 S_2 L_2 \Gamma_2 \rangle \times \\ \times (S_1 \Gamma_{S_1}, 1F_1 | S_2 \Gamma_{S_2}) (\alpha_1 L_1 \Gamma_1, 1F_1 | \alpha_2 L_2 \Gamma_2) \langle d^N \alpha_1 S_1 L_1 \| V^{11} \| d^N \alpha_2 S_2 L_2 \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Подробный вывод выражения (7) будет приведен в следующей работе. Используя выражения (6) и (7) и переходя к значению силы осциллятора, получим выражение, по форме совпадающее с формулой (4) работы [7],

$$f = 4.61 \cdot 10^5 \chi_{1\nu} \left\{ \sum_{nl'} \frac{\bar{Q}_{nl'}}{\Delta_{nl'}} \right\}^2. \quad (9)$$

Однако величина  $\bar{Q}_{nl'} = \sum_{KK'} Q_{KK'} P_{KK'}^{nl'}$  несколько изменяется. Рассмотрим это изменение.  $P_{KK'}^{nl'}$  характеризует связь тензоров электродипольного перехода и кристаллического поля, а также несет в себе информацию относительно параметра суммарного взаимодействия. При рассмотрении интеркомбинационного перехода связь указанных тензоров не изменяется, а параметр суммарного взаимодействия будет включать в себя параметры индуцированного электродипольного перехода и спин-орбитального взаимодействия. В результате имеем

$$\begin{aligned} P_{KK'}^{nl'} = \sum_{K_1 K'_1} (K_2 K'_2, K_1 K'_1 | KK') (K'_2 K'_2, K'_1 K'_1 | K'K'') C_{KK'}^{nl'}, \\ C_{KK'}^{nl'} = A_{KK'}^{nl'} \zeta_{S=0}. \end{aligned} \quad (10)$$

$Q_{KK'}$  характеризует связь начального и конечного состояний индуцированного электродипольного перехода. Его величина зависит от природы этих состояний. Интеркомбинационный переход происходит между состояниями, получающимися в результате спин-орбитального взаимодействия. Поэтому параметр  $Q_{KK'}$  будет отражать не только связь начального и конечного состояний перехода, но и связь спиновых и орбитальных частей



волновых функций состояний, между которыми рассматривается спин-орбитальное взаимодействие

$$Q_{KK'} = \sum_{(\gamma_1 \gamma_2)^n, \Gamma, \Gamma_n} (-1)^{-\Gamma_n + \Gamma_{n1} + \Gamma_{nS1} - \Gamma_{nS2} + K'' + 1} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \times \\ \times \sqrt{\frac{[\Gamma_{n1}][\Gamma_{n2}][\Gamma_{nS2}][\Gamma_{nJ1}][\Gamma_{nJ2}]}{[\Gamma_1][\Gamma_2][\Gamma_{S2}]} (\Gamma \Gamma_n, K' K'' | \Gamma_1 \Gamma_{n1})} \sum_{\gamma} (\Gamma \Gamma_n, F_1 \gamma | \Gamma_2 \Gamma_{n2}) (\Gamma_{S1} \Gamma_{nS1}, \\ F_1 \gamma | \Gamma_{S2} \Gamma_{nS2}) \begin{bmatrix} \Gamma_{n2} & \gamma & \Gamma_n \\ \Gamma_{nS1} & \Gamma_{nJ2} & \Gamma_{nS2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_{n1} & \Gamma_{nJ1} & \Gamma_{nS1} \\ \Gamma_{nJ2} & \Gamma_n & K'' \end{bmatrix} \langle \| U^{KK'} \| \rangle \langle \| V^{[1F_1, 1F_1]} \| \rangle (\Delta E_{\gamma})^{-1} \quad (11)$$

где  $\langle \| V^{[1F_1, 1F_1]} \| \rangle$  — приведенный матричный элемент спин-орбитального взаимодействия — определяется выражением (8),  $\langle \| U^{KK'} \| \rangle$  — приведенный матричный элемент единичного тензора на состояниях сильного поля, определенный выражением (5). Коэффициенты, необходимые для расчета по формулам (9)–(11), приведены в работах [10–14].

Формула (9) представляет собой выражение для силы осциллятора интеркомбинационного перехода, разложенное в ряд по параметрам, которые характеризуют нечетную составляющую кристаллического поля, радиус примешивающейся оболочки и спин-орбитальное взаимодействие. В общем случае этот ряд может иметь большое число членов. Однако если принять во внимание, что в большинстве случаев достаточно учитывать только ближайшую примешивающуюся оболочку (т. е. одно значение  $l'$ ) и, что с ростом величины  $K_1$  значение параметра  $C_{K_1 K'_1}$  уменьшается (поскольку он включает  $\langle r_{nl}^{K_1} \rangle$ ), то можно заметить, что, как правило, приходится учитывать лишь несколько членов, а иногда и всего один член. Таким образом, ограничиваясь небольшим числом параметров, можно определить их, сопоставляя результаты расчета и эксперимента, и тем самым оценить абсолютную величину некоторых взаимодействий в кристалле. В то же время, как показано в работе [2], параметризация силы осциллятора удобна для расчета относительных интенсивностей и позволяет оценить вклад различных взаимодействий в интенсивность того или иного перехода.

Таблица 1

Переход	$ \sqrt{f}(\chi_1 \nu)^{-1/2} $	$D_4$
		$C_{5E}^{4f} \cdot 10^{11}$
$E \perp C (K_2'' = E)$		
$E [{}^3E ({}^3F_1 t^2)] \rightarrow A_1 [{}^1A_1 ({}^1E t^2)]$		4.58
$E [{}^3A_2 ({}^3F_1 t^2)] \rightarrow A_1 [{}^1A_1 ({}^1E t^2)]$		2.24
$E \parallel C (K_2'' = A_2)$		
$A_2 [{}^3E ({}^3F_1 t^2)] \rightarrow A_1 [{}^1A_1 ({}^1E t^2)]$		1.15

С использованием полученных соотношений была произведена оценка интенсивностей перехода  ${}^3F_1 (t^2) \rightarrow {}^1E (t^2)$  для иона  $V^{3+}$ , помещенного в кристаллическое поле с симметрией  $D_3$  и  $D_4$ . В тригональном поле, как следует из экспериментальных исследований [15, 16], этот переход имеет очень малую интенсивность. Расчет по описанной методике показывает, что малая интенсивность перехода обусловлена тем, что состояние  ${}^1E (t^2)$  не связано спин-орбитальным взаимодействием с наиболее близко расположенным к нему триплетным уровнем  ${}^3F_2 (te)$ . Следующее триплетное состояние  ${}^3F_1 (te)$  отстоит от синглета  ${}^1E (t^2)$  на  $15\,000 \text{ см}^{-1}$ . Это хорошо согласуется с выводами работы [17]. Результаты расчета для иона  $V^{3+}$  в кристаллическом поле с симметрией  $D_4$  приведены в табл. 1. Как видно, все составляющие перехода  ${}^3F_1 (t^2) \rightarrow {}^1E (t^2)$  имеют малую интенсивность. Это легко понять, если учесть, что нечетная составляющая



тетрагонального поля  $A_{5E}$  может примешивать к  $d$ -орбитам только  $f$ -орбиты, которые находятся на значительном расстоянии. В случае кристаллического поля с симметрией  $D_3$  (табл. 2) все компоненты перехода имеют интенсивность на два порядка больше, а составляющая

Т а б л и ц а 2

Переход	$ \sqrt{f}(\chi_{1\nu})^{-1/2} $		
	$C_{3F_2}^{4P} \cdot 10^{10}$	$C_{3F_2}^{4f} \cdot 10^{10}$	$C_{5F_2}^{4f} \cdot 10^{10}$
$E \parallel C (K_2'' = A_2)$			
$E [{}^3E ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	570	2.7	9.16
$E \perp C (K_2'' = E)$			
$E [{}^3E ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	6.45	1.9	1.09
$A_2 [{}^3E ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	7.9	4.3	0.765
$A_1 [{}^3E ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	7.9	4.3	0.765
$E [{}^3A_2 ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	6.45	1.9	1.09
$A_1 [{}^3A_2 ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$	9.82	2.9	1.54

$E [{}^3E ({}^3F_1 t^2) \rightarrow E [{}^1E ({}^1E t^2)]$  интенсивнее на шесть порядков. Возрастающие интенсивности в тригональном поле объясняется тем, что появляется нечетная составляющая кристаллического поля  $A_{3F_2}$ , которая может примешивать к  $d$ -орбитам  $p$ -орбиты, энергетическое расстояние до которых от  $d$ -орбит значительно меньше интервала между  $d$ - и  $f$ -орбитами. Такое соотношение интенсивностей в тригональном поле должно привести к резкой поляризационной зависимости перехода  ${}^3F_1 (t^2) \rightarrow {}^1E (t^2)$ , что на эксперименте не наблюдается. Однако, как показано в работе [15], интенсивность этого перехода имеет сильную температурную зависимость. Это говорит о том, что при ее расчете необходимо учитывать взаимодействия электронов с нечетными колебаниями узлов кристаллической решетки. Формула (9) учитывает только спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие со статической нечетной частью кристаллического поля. Таким образом, расхождение эксперимента и расчета, проведенного в этой работе, может быть связано со значительным вкладом колебательной индукции в интенсивность перехода, которую не учитывает формула (9).

### Литература

- [1] Y. Tanabe, S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan, 9, 766, 1954.
- [2] В. И. Черепанов, А. А. Щетков. В сб.: Спектроскопия кристаллов. 125. «Наука», Л., 1973.
- [3] Е. Ф. Кустов. Кристаллография, 19, 701, 1974.
- [4] Е. Ф. Кустов. Опт. и спектр., 39, 528, 1975.
- [5] Е. Ф. Кустов. Phys. Stat. Sol. (b), 69, 79, 1975.
- [6] Е. Ф. Кустов. Phys. Stat. Sol. (b), 71, 449, 1975.
- [7] Е. Ф. Кустов, М. Н. Баранов. Опт. и спектр., 40, 510, 1976.
- [8] Е. Ф. Кустов, М. Н. Баранов. Опт. и спектр., 43, 1977.
- [9] М. Н. Баранов, Е. Ф. Кустов. ВИНТИ, 1977.
- [10] J. S. Griffith. The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups. New Jersey, 1962.
- [11] Е. Ф. Кустов, Н. Младенова. Тр. МЭИ. Электромеханика и энергетика, в. 170, 38, 1974.
- [12] М. Н. Баранов, В. П. Петров. Тр. МЭИ. Электромеханика и энергетика, в. 170, 50, 1974.
- [13] Е. Ф. Кустов, А. В. Потемкин. Тр. МЭИ. Электромеханика и энергетика, в. 170, 61, 1974.
- [14] Е. Ф. Кустов, В. П. Петров, М. Н. Баранов. Коэффициенты подгруппы (таблицы), 1977.
- [15] S. Sakamune. J. Phys. Soc. Japan, 19, 1080, 1964.
- [16] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 36, 2757, 1962.
- [17] D. S. McClure. Electronic Spectra of Molecular and Ions in Crystals, 1959.

Поступило в Редакцию 30 июля 1976 г.