

и  $E_2$ , т. е. в плоскости, перпендикулярной лучу проходящего поляризованного света. Такое движение проще для интерпретации, чем пространственное движение в чистом  $\Pi$ -поле, где диполи и оси частиц в каждый момент расположены по образующим конуса, который раскрывается и сжимается вокруг направления  $E$ .

Напомним, что выражение (1) предполагало, что оси наибольшей и средней поляризуемости частицы  $\chi_1$  и  $\chi_2$  лежат в плоскости  $(E_1, E_2)$ . Нетрудно понять, что при установившемся после включения полей явлении это условие реализуется автоматически: энергетически выгодно, чтобы ось наименьшей поляризуемости ( $\chi_3$ ) оставалась перпендикулярной плоскости  $(E_1, E_2)$ .

Опыты, проделанные с рядом коллоидных суспензий в воде (более подробно эти результаты будут приведены в другой статье), показали, что кривые модуляции света в МСП, т. е. при плоском движении частиц без участия  $\Delta\chi$ , действительно отличаются от кривых модуляции света в методе чистого  $\Pi$ -поля; для ряда коллоидов отличия имеют лишь количественный характер и не слишком велики. Это отвечает незначительной роли  $\Delta\chi$  по сравнению с  $\mu$  в полях порядка  $E=1$  СГСЭ (300 В/см). В других случаях (суспензия графита и палыгорскита) отличия носят резкий качественный характер (кривые модуляции «переворачиваются», т. е. вспышки темноты переходят в вспышки света и наоборот). Этот результат несомненно связан с тем, что, как показывают опыты в  $B$ -полях,  $\Delta\chi$  графита и палыгорскита сопоставимо с  $\mu$ , и устранение влияния на  $\Delta\chi$  меняет кинематику движения частиц.

Заметим, что из полуширины кривых модуляции можно получить оценку  $\mu$  частиц [4]. Она согласуется с той, которая получается из метода  $B$ -полей. Поскольку в  $B$ -полях движение частиц плоское, то сопоставление оценок  $\mu$  корректно производить именно с МСП, т. е. также для случая плоского движения.

Что касается применения МСП к молекулам, то нам представляется интересным использование этого метода прежде всего к полимерным и биологическим молекулам, где отделение факторов  $\Delta\chi$  и  $\mu$  особенно непросто ввиду гибкости молекул и возможного большого количества полярных групп.

#### Литература

- [1] Толстой Н. А., Спартак А. А., Трусов А. А. — *Опт. и спектр.*, 1965, т. 19, в. 5, с. 826—828.
- [2] Толстой Н. А., Спартак А. А., Трусов А. А., Воронцов-Вельяминов П. Н. — В кн.: *Структура и роль воды в живом организме*. Л., 1968, с. 72—91.
- [3] Толстой Н. А., Спартак А. А. — *Коллоид. журн.*, 1966, т. 28, в. 4, с. 580—587.
- [4] Войтылов В. В., Рудакова Е. В., Спартак А. А., Толстой Н. А. — *Коллоид. журн.*, 1982, т. 44, в. 1, с. 107—113.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1985 г.

### ПАРАМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТАХ

Валиев У. В., Попов А. И., Соколов Б. Ю.

В настоящее время детальный расчет величины эффекта Фарадея (ЭФ) в редкоземельных (РЗ) соединениях со структурой граната затруднен вследствие отсутствия систематических данных по собственным состояниям и уровням энергии возбужденной смешанной конфигурации  $4f^{(n-1)}5d$  РЗ-иона [1-3]. Однако, как показали многочисленные исследования разрешенных (по спину

и по четности)  $4f \rightarrow 5d$  оптических переходов в двух- и трехвалентных РЗ-ионах в кристаллах [4, 5], наиболее простым и информативным приближением для классификации состояний конфигурации  $4f^{(n-1)}5d$  является приближение среднего кристаллического поля. В этом случае квантовые числа  $L$  и  $S$  сохраняют еще свой смысл в классификации состояний и в первом приближении мы можем пренебречь «перемешиванием» состояний соседних термов, несмотря на довольно большую величину энергии взаимодействия  $5d$ -электрона с кристаллическим полем, сравнимую с энергией электростатического взаимодействия  $d$ -электрона с  $4f^{(n-1)}$  состоянием РЗ-иона.

Рассмотрим вклады в ЭФ  $B$ - и  $C$ -членов магнитооптической активности (члены «смешивания» и «парамагнитный» соответственно [1]), обусловленные электродипольными переходами из основного  $L_0S_0J_0$ -мультиплета РЗ-иона на разрешенные известными правилами отбора  $LS_0$ -термы конфигурации  $4f^{(n-1)}5d$ . Соответствующие вычисления, выполненные с учетом эффектов «смешивания» [1], приводят к следующему выражению для постоянной Верде  $V(L, S_0)$  РЗ-ионов в гранатах: <sup>1</sup>

$$V(L, S_0) = -\frac{8\pi N e^2}{3cn\mu_0} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \langle r \rangle^2 A(L) \times \\ \times \left[ \left(\frac{2 - g_0}{g_0}\right) \chi_0 - \Delta\chi_{vv} \right] \frac{|\langle L_0 \| Y_1 \| L \rangle|^2}{2L_0 + 1}, \quad (1)$$

где постоянная  $A(L)$  для переходов в разрешенные термы  $LS_0$  (где  $L=L_0, L_0 \pm 1$ ) равна соответственно

$$A(L_0 - 1) = \frac{1}{L_0}, \quad A(L_0) = \frac{1}{L_0(L_0 + 1)}, \quad A(L_0 + 1) = -\frac{1}{L_0 + 1}.$$

В формуле (1)  $\chi_0$  — магнитная восприимчивость РЗ-граната в расчете на один ион,  $\Delta\chi_{vv}$  — ван-Флекковский вклад в восприимчивость [1],  $g_0$  — фактор Ланде основного мультиплета РЗ-иона,  $\omega_0$  — средняя частота оптических переходов на терм  $LS_0$ ,  $\langle r \rangle = \langle 4f | r | 5d \rangle$  — радиальный интеграл [6];  $\langle L_0 \| Y_1 \| L \rangle$  — приведенный матричный элемент для орбитальных состояний незаполненных оболочек,  $\bar{n}$  — средний показатель преломления РЗ-граната,  $N$  — число РЗ-ионов в см<sup>3</sup>,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\omega$  — световая частота, удаленная от частот оптических переходов  $\omega_0$ . Для сравнения с экспериментальными данными целесообразно в формулу (1) ввести силу осциллятора  $f$  для разрешенных оптических переходов на возбужденный  $LS_0$ -терм РЗ-иона [2], которая определяется выражением (в приближении высоких температур)

$$f = \frac{8\pi m \omega_0}{9h} \langle r \rangle^2 \frac{|\langle L_0 \| Y_1 \| L \rangle|^2}{2L_0 + 1}. \quad (2)$$

Тогда формула (1) может быть представлена в общепринятых обозначениях (см. [1]) в следующем виде:

$$V = [C\chi + B] \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

где  $B$ -член — вклад «смешивания» [1],  $C$ -член — «парамагнитная» постоянная Верде, равная

$$C(L, S_0) = \left(\frac{2 - g_0}{g_0}\right) A(L) K, \quad (4) \\ K = \frac{\pi e^2 (\bar{n}^2 + 2)^2}{3m\mu_0 c \omega_0} f.$$

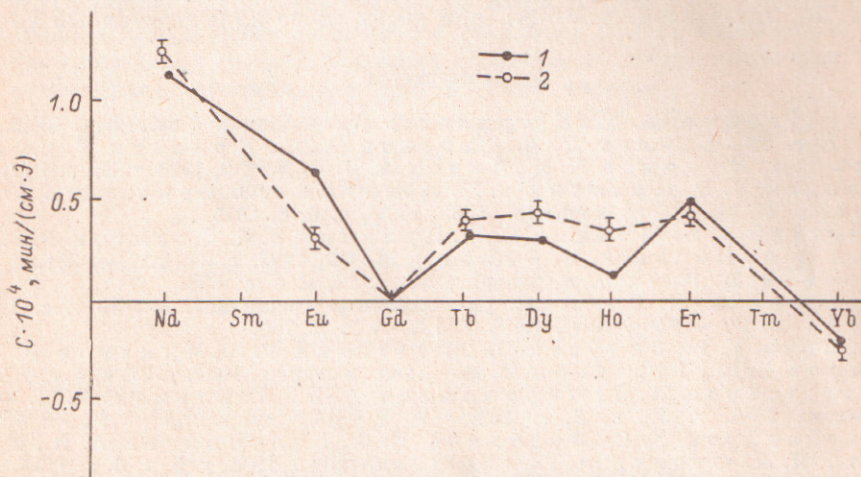
Таким образом, сопоставление данных по температурным и спектральным зависимостям ЭФ с температурными зависимостями магнитной восприимчивости парамагнитных РЗ-гранатов дает возможность экспериментального опре-

<sup>1</sup> Существенно отметить, что выражение (1) автоматически предполагает отсутствие «парамагнитного» ЭФ в ионе  $Gd^{3+}$ , так как  $g_0=2$  (при  $L_0=0$ ) [1, 3].

деления «парамагнитной» постоянной Верде  $C$ , связанной с разрешенными переходами в  $LS_0$ -термы конфигурации  $4f^{(n-1)}5d$  РЗ-иона.

Перейдем теперь к анализу экспериментальных данных по фарадеевскому вращению в РЗ-гранатах (NdGaG, TbGaG, DyAlG, HoAlG, ErAlG, YbAlG), полученных нами в интервале температур 80—300 К и длин волн 4000—12 000 Å. Магнитная восприимчивость РЗ-гранатов измерялась на вибрационном магнитометре в интервале температур 80—300 К. При определении величины «парамагнитной» постоянной Верде  $C$  и «эффективных» частот первых разрешенных переходов  $\omega_0$  использовалась методика, описанная в [7].

Обратившись вначале к результатам оптических исследований РЗ-ионов в парамагнитных гранатах, отметим, что картина  $4f \rightarrow 5d$  спектров поглощения ионов  $Tb^{3+}$  (а также, по-видимому, ионов  $Pr^{3+}$  [8] и  $Nd^{3+}$  [9]) в кристаллах определяется в основном кубической компонентой кристаллического поля [5]. Указанное обстоятельство является причиной существования в спектре поглощения



Зависимость «парамагнитной» постоянной Верде  $C$  от порядкового номера редкоземельного элемента.

1 — расчет по формулам (2), (4), 2 — эксперимент. При расчете использовались следующие значения частот разрешенных переходов  $\omega_0 \cdot 10^{-14}$ ,  $c^{-1}$ , найденные из измерений ЭФ в спектральном интервале 4000—12 000 Å [7]: NdGaG — 78.83, TbGaG — 75.90, EuGaG — 64.96, DyAlG — 92.91, HoAlG — 104.67, ErAlG — 102.39, YbAlG — 82.56.

парамагнитного граната  $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$  двух интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой области спектра [2]. В рамках приближения среднего кристаллического поля [4, 5] они связаны с разрешенными переходами в возбужденные  ${}^7D$ -термы иона  $Tb^{3+}$ , возникающие из  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -состояний  $5d$ -электрона в кристаллическом поле. Следовательно, в ионе  $Tb^{3+}$ , находящемся в кристаллическом поле, возможен только один тип разрешенных переходов  $L_0S_0 \rightarrow (L_0-1)S_0$ , что позволяет воспользоваться формулами (3) и (4) для прямого сравнения с экспериментальными данными.<sup>2</sup> Что же касается других РЗ-ионов в кристаллах, то в приближении среднего кристаллического поля нетрудно установить, что разрешенными переходами в ионах  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  являются переходы типа  $L_0S_0 \rightarrow (L_0; L_0+1)S_0$ , в ионах  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  — переходы типа  $L_0S_0 \rightarrow (L_0; L_0\pm 1)S_0$ , а в ионе  $Dy^{3+}$  —  $L_0S_0 \rightarrow (L_0; L_0-1)S_0$ . В этом случае вполне возможно использование формулы (4) для вычисления «парамагнитной» постоянной Верде  $C(L, S_0)$  для РЗ-ионов в гранатах, причем величины сил осцилляторов  $f$  для разрешенных переходов в нижайшие термы  $LS_0$  возбужденной смешанной конфигурации  $4f^{(n-1)}5d$  РЗ-ионов могут быть рассчитаны согласно [10]. Полученные данные позволяют восстановить зависимость «парамагнитной» постоянной Верде  $C$  от порядкового номера редкой земли согласно формуле (4), используя при этом соответствующие значения  $g_0$  и  $L_0$  для РЗ-ионов, а также экспериментально определенные значения «эффективных» ча-

<sup>2</sup> Расчет «парамагнитной» постоянной Верде  $C$  в  $Tb_{0.2}Y_{2.8}Al_5O_{12}$  с использованием данных [2] приводит к удовлетворительному согласию с результатами измерений ЭФ.

стот  $\omega_0$  и рассчитанные величины сил осцилляторов  $f$  для первых разрешенных переходов в РЗ-ионах. На рисунке приведены теоретическая и экспериментальная зависимости «парамагнитной» постоянной Верде РЗ-гранатов от порядкового номера редкоземельного элемента.<sup>3</sup> Обращает на себя внимание неплохое качественное согласие расчетных и опытных данных, хотя наблюдаются некоторые отклонения для ряда ионов, например,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и т. д. Подобные отклонения могут быть объяснены достаточно приближенным характером рассмотрения, но в целом результаты данной работы убедительно свидетельствуют о целесообразности использования приближения среднего кристаллического поля при интерпретации данных магнитооптических исследований в РЗ-гранатах.

В заключение отметим, что указанная попытка определения зависимости постоянной Верде РЗ-соединений от порядкового номера РЗ-элемента не является единственной. Например, в [12] приведены результаты теоретического исследования подобной зависимости в фосфатных стеклах, допированных РЗ-ионами, но, как отмечают авторы, они носят чисто иллюстративный характер.

#### Литература

- [1] Buckingham A. D., Stephens P. J. — Annual. Rev. Phys. Chem., 1966, v. 17, p. 399; Валиев У. В., Звездин А. К., Криничик Г. С., Левитин Р. З., Мухимов К. М., Попов А. И. — ЖЭТФ, 1983, т. 85, в. 1 (7), с. 311.
- [2] Валиев У. В., Криничик Г. С., Левитин Р. З., Соколов Б. Ю., Турганов М. М. — Опт. и спектр., 1985, т. 58, в. 6, с. 1375.
- [3] Звездин А. К., Кошчик С. В., Криничик Г. С., Левитин Р. З., Лысков В. А., Попов А. И. — Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, в. 7, с. 331.
- [4] Еремин М. В. — Опт. и спектр., 1969, т. 26, в. 4, с. 578.
- [5] Старостин Н. В. — В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 12.
- [6] Judd B. R. — Phys. Rev., 1963, v. 127, N 2, p. 750.
- [7] Валиев У. В., Впровец Т. В., Левитин Р. З., Мухимов К. М., Соколов Б. Ю., Турганов М. М. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 4, с. 757.
- [8] Багдасаров Х. С., Коломийцев А. И., Мейльман М. Л. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 2, с. 239.
- [9] Багдасаров Х. С., Володина И. С., Коломийцев А. И., Мейльман М. Л., Смагин А. Г. — Квант. электрон., 1982, т. 9, в. 6, с. 1158.
- [10] Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1977, с. 319.
- [11] Валиев У. В., Попов А. И. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 9, с. 2729.
- [12] Дружинин В. В., Таценко О. М. — Опт. и спектр., 1977, т. 42, в. 1, с. 147.
- [13] Sander L., Kittel C. — J. Appl. Phys., 1967, v. 38, N 3, p. 1476.

Поступило в Редакцию 27 января 1986 г.

### ДИФРАКЦИЯ СВЕТА В НЕОДНОРОДНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

*Ветров С. Я., Втюрин А. Н., Жаркова Г. М., Мамаев В. П.,  
Михалева М. А., Хачатурян В. М., Шабанов В. Ф.*

Холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) находят широкое применение в качестве цветовых индикаторов различных полей — температурных, электрических, магнитных, деформационных и т. д. Это связано с наличием в однородно ориентированной холестерической пленке периодической структуры, период которой одного порядка величины с длинами волн видимого света, и сильно зависит от этих полей, что приводит к хорошо видимой дифракции света на ХЖК и сильной чувствительности дифракционной картины к изменениям внешних

<sup>3</sup> При вычислении постоянной Верде РЗ-граната  $\text{EuGaG}$  были использованы результаты [11], и коэффициент  $C$  в формуле (4) равен  $C = K/(L_0 + 1)$ . Вклад магнитодипольных переходов в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  в ЭФ учитывался согласно [12].