

*На правах рукописи*

Малаховский Александр Валентинович

**МЕХАНИЗМЫ РАЗРЕШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ  
И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук.

Красноярск - 2006

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Писарев Роман Васильевич

(Физико-технический институт РАН, г. С.-Петербург)

доктор физико-математических наук, профессор

Петраковский Герман Антонович

(Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск)

доктор физико-математических наук, профессор

Слабко Виталий Васильевич

(Политехнический университет, г. Красноярск)

Ведущая организация: Московский Государственный Университет (г. Москва)

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г. В «\_\_\_\_\_» часов в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании совета Д 003.055.02 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук

Аплеснин С.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность и цели работы.**

Работа посвящена изучению в основном двух достаточно самостоятельных, но взаимосвязанных проблем: спектроскопические свойства внутриконфигурационных переходов и их магнитооптическая активность. Основное практическое применение переходов внутри  $3d$  и  $4f$  оболочек атома ( $d-d$  и  $f-f$  переходы, соответственно) связано с лазерной техникой. Достаточно вспомнить, что первый твёрдотельный лазер был создан на  $d-d$  переходах в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине. Затем центр тяжести в создании твёрдотельных лазеров и усилителей света переместился на соединения  $4f$  элементов. Однако в последнее время возродился интерес к исследованию вибронных лазерных систем, включающих ионы  $3d$  переходных металлов. Это связано с возможностью построения лазеров, перестраиваемых по частоте в широких пределах. Развивается поиск веществ с эффективным переносом энергии возбуждения как между  $f$ -ионами, так и между  $d$  и  $f$  ионами. Интенсивные исследования ведутся по созданию новых типов лазерных материалов, таких, например, как керамика и стеклокерамика.

Со времени открытия Фарадеем магнитооптического эффекта, названного впоследствии его именем, магнитооптика стала интересным полем исследований, важных как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических приложений. На практике магнитооптические эффекты используются, в основном, в запоминающих устройствах, в невзаимных устройствах и в интегральных магнитооптических волноводах. Бурный прогресс в конструировании сканирующих микроскопов стимулировал развитие магнитооптики ближнего поля и магнитооптической сканирующей микроскопии.

Магнитооптика является также эффективным инструментом для исследования других явлений. Магнитооптические эффекты давно и широко используются для изучения доменной и магнитной структуры и фазовых переходов в магнитоупорядоченных веществах. В последнее время для тех же целей стали применяться нелинейные магнитооптические эффекты. В ряде случаев результаты, получаемые с помощью нелинейной магнитооптики недостижимы другими методиками. Магнитооптика всё более широко применяется и для исследования поведения сверхпроводников. Появилось много работ по магнитному круговому и линейному дихроизму в спектральной области синхротронного излучения. Эти измерения предоставляют избирательный к химическим элементам и к симметрии метод исследования магнитных характеристик и электронной и кристаллической структуры ферромагнетиков.

Приведенный краткий обзор практических приложений внутриконтинуальных (запрещенных) переходов и магнитооптических явлений с очевидностью свидетельствует об актуальности фундаментальных исследований, проводимых в этих областях. Следует прежде всего упомянуть последние монографии и обзоры, посвященные магнитооптическим явлениям [1-4]. Продолжают исследоваться смешанные магнитооптические эффекты, когда магнитное поле или магнитный порядок являются только одним из возмущений. В соединениях  $CeX$  ( $X = As, Sb, Bi, S, Se, Te$ ), обнаружен гигантский магнитооптический эффект Керра при низких температурах ( $< 10$  К) в области резонансного поглощения. Обнаружен новый – магниторефрактивный – эффект, который является высокочастотным аналогом гигантского магнитосопротивления. Обнаружен целый ряд фотомагнитных явлений. Такие явления перспективны с точки зрения оптической записи информации.

Интерес к запрещенным электронным переходам возник в 30-х годах прошлого столетия. Уже в 1937 году Ван Флек предложил механизм снятия запрета по четности за счет электронно-колебательного взаимодействия с нечетными колебаниями. Вся деятельность в этой области с тех пор является, большей частью, развитием и детализацией идеи Ван Флека. В частности, Джаддом и Офельтом [5,6] для  $f-f$  переходов была разработана теория, которая, при некоторых упрощающих допущениях, позволяет по экспериментальным значениям интенсивности любых трех  $f-f$  переходов в данном веществе найти три универсальных параметра, описывающих интенсивности всех  $f-f$  переходов в этом веществе. Однако эта теория является по существу феноменологической теорией и потому она не может объяснить природу интенсивности  $f-f$  переходов и их связь с лигандным окружением.

Исследованию  $d-d$  переходов тоже посвящено большое количество работ. В последние годы для их изучения применяется также нелинейное двухфотонное поглощение. Теория Джадда-Офельта для  $d-d$  переходов неприменима в принципе, так как для них не выполняются основные упрощающие допущения теории. Поэтому анализ  $d-d$  переходов носит более индивидуальный характер. Тем не менее, **в предлагаемой работе рассмотрены некоторые общие закономерности, управляющие интенсивностью и формой спектров запрещенных по четности электронных переходов в конденсированном состоянии вещества.** Это является одной из основных целей работы.

Особое место занимают дважды запрещенные (по четности и по спину)  $d-d$  переходы. Необходимость снятия одновременно двух запретов приводит к тому, что, кроме нечетного статического или динамического поля лигандов, нужно учитывать и другие взаимодействия. Особенно это относится к спин-запрещенным  $d-d$  переходам в магнитно упорядочивающихся соединениях. Магнитные свойства таких соединений сильно влияют как на вид, так и на

интенсивность спектров дважды запрещённых переходов. В частности, появляются новые (экситон-магнонные) линии поглощения, которые отсутствуют в веществах без обменного взаимодействия между магнитными ионами. Исследованию таких линий поглощения посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, которые в основном обобщены в уже упомянутых монографиях [1-3], а также в более ранних монографиях [7, 8]. Однако, все эти работы рассматривали, во-первых, некоторые свойства только экситон-магнонных линий поглощения и не рассматривали свойства остальных полос поглощения, которые, сохраняя в основном форму, сильно изменяют интенсивность и зависимость от температуры при наличии обменного взаимодействия. Во-вторых, оставалась в тени проблема одновременного снятия обоих запретов при наличии обменного взаимодействия. Поэтому второй основной задачей предлагаемой диссертации является **выяснение механизмов снятия двойного запрета в магнитно упорядочивающихся соединениях и их влияния на форму, интенсивность и температурную зависимость спектров спин-запрещённых d-d переходов.**

И, наконец, третьей основной задачей диссертации является **изучение природы и, соответственно, принципиально достижимой величины магнитооптической активности как запрещённых, так и разрешённых электронных переходов.**

**Общей целью исследования является установление основных связей между химической формулой, структурой и магнитными свойствами вещества, с одной стороны, и его оптическими и магнитооптическими свойствами, с другой стороны, для чего привлекаются как экспериментальные результаты, так и теоретический анализ.** Диссертация построена как последовательное обсуждение и решение поставленных задач. Оригинальные и иные экспериментальные результаты приводятся преимущественно только тогда и постольку, поскольку они имеют значение для постановки вопросов и проверки гипотез.

### **Научная новизна (основные результаты и выводы).**

В процессе проведения исследований получены новые результаты, основные из которых выносятся на защиту:

1. Предложен новый, **обменно-вибронный**, механизм разрешения дважды запрещённых переходов при наличии обменного взаимодействия между поглощающими свет атомами. Показано, что вероятность такого перехода равна произведению вероятности перехода, запрещённого только по чётности и разрешаемого вибронным взаимодействием, и

вероятности перехода, запрещенного только по спину и разрешаемого обменным взаимодействием.

2. Показано, что основная часть спектров оптического поглощения антиферромагнетиков разрешается обменно-вибронным механизмом и обусловлена тройным возбуждением: электронной, колебательной и магнитной подсистем.

3. Обменно-вибронный механизм разрешения позволил объяснить дихроизм спектров  $d-d$  поглощения, наблюдавшийся в антиферромагнетиках типа  $A_2MnX_4$ .

4. Теоретически определены поляризации нечётных колебаний по отношению к поляризации света, которые активны в разрешении различных электронных переходов по чётности.

5. Экспериментально и теоретически показано, что основным источником интенсивности  $d-d$  переходов является ковалентность связи металл-лиганд. Получено аналитическое выражение зависимости интенсивности от ковалентности, которое хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

6. Экспериментально показано наличие существенного вклада в интенсивность  $d-d$  переходов резонансного переноса возбуждения и заимствования интенсивности  $d-d$  переходов у переходов с переносом зарядов.

7. Предложена и обоснована концепция одновременного возбуждения электронной, колебательной и магнитной подсистем (или какой-то пары из них), как переход в квазилокальное малоподвижное связанное состояние этих возбуждений. Экспериментально обнаружена локальная магнитная мода в кристалле  $FeVO_3$ .

8. В кристалле  $MnCO_3$  экспериментально обнаружено, что не только тройное, но и двойное («экситон-магнонное») поглощение существует выше температуры Нееля, что подтверждает локальный и связанный характер соответствующего возбуждения.

9. Обменно-вибронный механизм разрешения и представление о связанном и релаксирующем состоянии электронного, колебательного и магнитного возбуждений позволили объяснить температурные зависимости интенсивностей линий  $d-d$  поглощения при наличии обменного взаимодействия и связь их интенсивности с величиной обменного и спин-орбитального взаимодействий.

10. Получено выражение для обобщённого магнитного двупреломления в бигироанизотропной среде при распространении света в произвольном направлении по отношению к магнитному полю. Получены формулы для магнитооптических эффектов при отражении и преломлении света на границе с бигиротропной средой.

В кристалле  $\text{RbMnF}_3$  экспериментально выделен эффект Фарадея, вызванный магнитной гиротропией – частотно независимый эффект Фарадея.

11. Теоретически строго выделен «член смешивания» (член  $B$ ) в магнитном круговом двупреломлении при произвольной величине эффекта, немагнитных воздействий и температуры. Такой результат позволил показать, что член  $B$  равен нулю в свободном атоме всегда, а в кристалле при  $T \rightarrow \infty$ . Член  $B$  может быть обязан перемешиванию магнитным полем состояний внутри основного терма и между термами. В первом случае член  $B$  может быть отличен от нуля в кристалле только при температурах ниже некоторой граничной температуры. Величина такого эффекта обратно пропорциональна величине кристаллического поля. Во втором случае температурный интервал существования члена  $B$  практически неограничен, а его величина пропорциональна кристаллическому полю.

12. Показано, что магнитооптическая активность (МОА) у запрещённых по чётности и разрешаемых колебаниями переходов имеет величину того же порядка, что и у разрешённых переходов между состояниями той же симметрии. Определена связь между знаком эффекта и типом нечётного колебания.

13. Обнаружено экспериментально и показано теоретически, что парамагнитная магнитооптическая активность (член  $C$ ) у дважды запрещённого перехода (как одноионного так и парного) из состояния  $L = 0, S \neq 0$  имеет величину того же порядка, что и у разрешённого перехода из состояния с  $L \neq 0$ . Однако, если  $L = 0$  и в возбуждённом состоянии, то МОА парного перехода, разрешаемого обменно-вибронным механизмом, в первом приближении равна нулю, а экспериментально значительно меньше, чем у перехода в состояние с  $L \neq 0$ .

**Практическая значимость** полученных результатов заключается в достигнутом глубоком понимании природы разрешения запрещённых электронных переходов и природы магнитооптических явлений в магнитных диэлектриках, что необходимо для построения квантовых оптических генераторов и устройств оптической обработки информации, а также для изучения неоптических свойств веществ.

#### **Публикации.**

Основные публикации по теме диссертации включают 43 работы, в том числе монографию и изобретение.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были представлены на конференциях: Международный коллоквиум по тонким магнитным плёнкам (Япония, 1972). Всесоюзное совещание по индуцированному двупреломлению (Москва, 1972). Международный коллоквиум по тонким магнитным плёнкам (ФРГ, 1975). Всесоюзная конференция по магнетизму (Баку, 1975). Всесоюзная конференция по магнетизму (Донецк, 1977). Всесоюзная конференция по магнетизму (Харьков, 1979). Международная конференция по магнетизму (Мюнхен, 1979). Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов (Ленинград, 1982). Всесоюзный съезд по спектроскопии (Томск, 1983). Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений (Тула, 1983). Всесоюзное совещание «Физические и математические методы в координационной химии» (Кишинёв, 1983). Всесоюзное совещание по физике низких температур (Таллин, 1984). Всесоюзный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов (Свердловск, 1985). Международная конференция по физике фононов (Будапешт 1985). Международный симпозиум по магнитооптике (Киото, 1987). Международная конференция по физике переходных металлов (Киев, 1988). Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений (Калинин, 1988). Всесоюзный съезд по спектроскопии (Киев, 1988). Всесоюзная школа-семинар по физике и химии соединений РЗЭ (Красноярск, 1989). Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений (Ташкент, 1991). Международная конференция по магнитооптике (Харьков, 1991). Международная Байкальская конференция «Магнитные материалы» (Иркутск, 2001). Евроазиатский симпозиум по магнетизму (Екатиренбург, 2001). Московский международный симпозиум по магнетизму (Москва, 2002). Европейская конференция «Физика магнетизма» (Познань, 2002). Международная конференция по магнетизму (Рим, 2003). Международная конференция по наноструктурным материалам (Висбаден, 2004). Евроазиатский симпозиум по магнетизму (Красноярск, 2004).

### **Структура и объём диссертации.**

Диссертация состоит из введения, двух частей, семи глав, заключения и библиографического списка. Текст диссертации содержит 185 страниц машинописного текста. Изложение проиллюстрировано 56 рисунками и 7 таблицами. Библиография включает 239 наименований.



## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные результаты, отмечена научная и практическая значимость работы. Специальный обзор литературы отсутствует, так как необходимые сведения из литературных источников приводятся по ходу изложения диссертации.

**В 1-й главе** кратко описаны методики использованные в экспериментальных исследованиях. Способ одновременного измерения оптических и магнитооптических параметров в отражённом свете является оригинальным. На его базе сделано изобретение и получено авторское свидетельство. Была создана устойчивая к расходимости программа разложения спектров на гауссовы и лоренцовы составляющие методом наименьших квадратов по оригинальному алгоритму. Экспериментально исследованы оптические и магнитооптические свойства магнитных диэлектриков: литиевого и марганцевого ферритов, бората железа  $\text{FeBO}_3$ , антиферромагнитных фторидов и хлоридов марганца с общей формулой  $\text{AMnX}_3$ , антиферромагнитных кристаллов  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  и сульфида марганца  $\alpha\text{-MnS}$ , а также ряда оксидных стёкол, содержащих ионы  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{2+}$ .

### Часть 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

**Во 2-й главе** описано представление о правилах отбора для электронных переходов как следствие симметрии фотона и физических полей, воздействующих на электронную оболочку атома, с которым фотон взаимодействует.

**В 3-й главе** изложены некоторые положения и выводы общей теории электронно-колебательных взаимодействий, необходимые в дальнейшем для анализа вибронных спектров поглощения.

### Глава 4. Запрещённые по чётности электронные переходы.

#### *1. Связанные состояния, локальные моды.*

При описании непримесных кристаллов принято характеризовать возбуждённые состояния в терминах коллективных возбуждений (экситоны, фононы, магноны и их комбинации) на том основании, что электронные, колебательные и магнитные возбуждения могут в принципе распространяться по кристаллу. Однако представление о

коллективности и подвижности возбуждения не всегда соответствует реальной ситуации, особенно при одновременном возбуждении двух или трёх подсистем. В пределе слабого резонансного взаимодействия (узкая зона, большая эффективная масса) возбуждение может оказаться почти неподвижным («локализованный» экситон по терминологии Френкеля). Такая ситуация мало отличается от ситуации с возбуждением примесного атома. Локализации экситона может способствовать взаимодействие электронного возбуждения с кристаллической решеткой [9], а именно, деформация решётки в возбуждённом электронном состоянии. Происходит автолокализация экситона.

Нас интересует ситуация, когда одновременно возбуждаются экситон и оптический фонон, так как только в этом случае возможно разрешение перехода по четности (см. ниже). Экситон и фонон могут существовать в двух состояниях [10]. Во-первых, в виде свободных квазичастиц, каждая из которых имеет свою зону состояний. Зона двухчастичных состояний будет просто равна сумме этих зон. Экситон и фонон могут образовать связанное состояние, распространяющееся по кристаллу как единое целое. Такую квазичастицу называют *виброном*. Зона вибронных состояний уже как экситонной, так и фононной зон. *Для возникновения виброна нужно, чтобы энергия связи была больше энергии относительного движения экситона и фонона (максимально это сумма ширины их зон). В качестве энергии связи выступает вибронное взаимодействие.*

Вероятность фотоперехода в двухчастичное состояние в первом приближении, очевидно, равна нулю, поскольку по определению (но тоже в первом приближении) свободные экситон и фонон не взаимодействуют. Вероятность перехода в одночастичное (связанное) состояние пропорциональна вероятности существования совмещенной конфигурации (экситон и фонон на одном узле) в составе более или менее делокализованного связанного состояния. Вероятность же перехода в совмещенную конфигурацию определяется теорией вибронных переходов в примесных центрах.

**Таким образом, если в непримесном кристалле, в котором и электронное, и колебательное возбуждения могут в принципе распространяться по кристаллу, при поглощении света экспериментально обнаруживается электронно-колебательное взаимодействие, то это означает, что при поглощении фотона рождается достаточно устойчивая и малоподвижная квазичастица виброн, представляющая собой связанное состояние экситона и фонона. Все, что было сказано выше, можно в той или иной степени перенести на экситон-магнонное и экситон-магнон-фононное поглощение.**

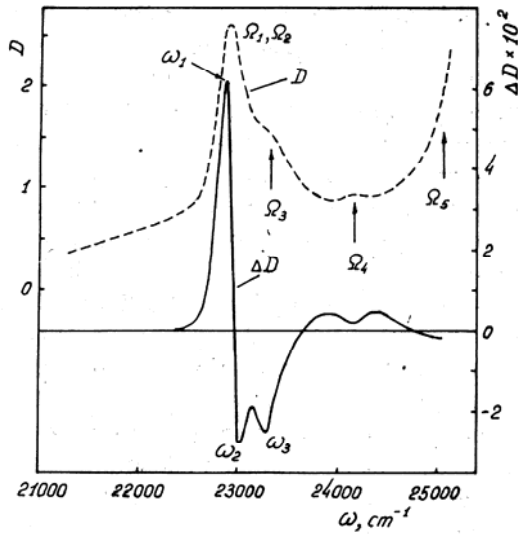


Рис. 1. Оптическая плотность ( $D$ ) и магнитный линейный дихроизм ( $\Delta D$ )  $\text{FeBO}_3$  при  $T=127$  К ( $T_N=348$  К).

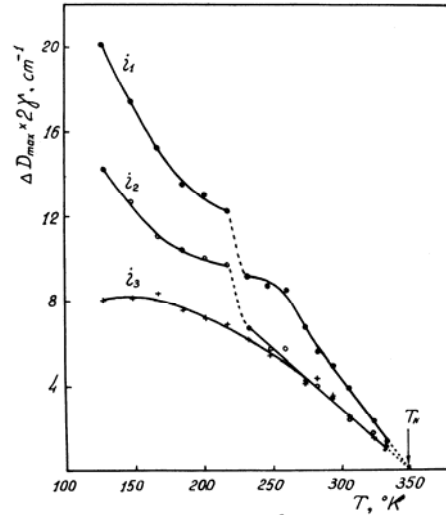


Рис. 2. Интегральные интенсивности резонансов  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ , в спектре магнитного линейного дихроизма  $\text{FeBO}_3$ .

Локальность и устойчивость одночастичных (связанных) состояний подтверждается, например, такими явлениями (о части из которых пойдёт речь ниже): 1. Электронно-колебательные спектры поглощения примесных и концентрированных кристаллов с одинаковой структурой (но без обменного взаимодействия) идентичны. 2. В возбужденном электронном состоянии может локально меняться пространственная и (или) магнитная структура, что может приводить к появлению особенностей на температурных зависимостях оптических и магнитооптических спектров при температурах, при которых в основном состоянии никаких изменений у кристалла нет. 3. Экситон-магнонные линии в некоторых кристаллах наблюдаются при температурах значительно выше  $T_N$ , когда истинные магноны существовать не могут.

На рис. 1 показаны спектры поглощения и магнитного линейного дихроизма (МЛД), в  $\text{FeBO}_3$  в области перехода  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$ . Два резонанса демонстрируют скачок МЛД (рис. 2) при температуре, при которой не наблюдается изменение магнитных свойств  $\text{FeBO}_3$  в основном состоянии. Это свидетельствует о конденсации локальной магнитной моды в области электронного возбуждения, связанной с локальным изменением магнитной структуры и о том, что связанное (в данном случае экситон-магнонное) состояние действительно является мало подвижным и долгоживущим.

Нами было изучено температурное поведение полос поглощения трёхмерного антиферромагнетика  $\text{MnCO}_3$  ( $T_N = 32$  К, кристаллическая симметрия  $D_{3d}$ ). На рис. 3 представлены спектры одной из полос при двух температурах, а на рис. 4 – температурные

зависимости интенсивностей двух экситон-магнонных линий. Видно, что такое поглощение наблюдается до температуры на порядок выше  $T_N$ .

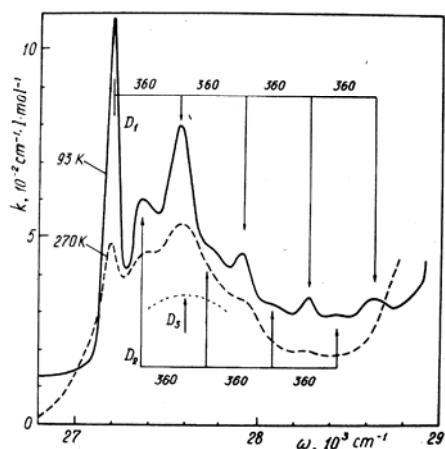


Рис. 3. Спектры поглощения D-полосы ( $\rightarrow^4T_{2g}$ )  $MnCO_3$ .

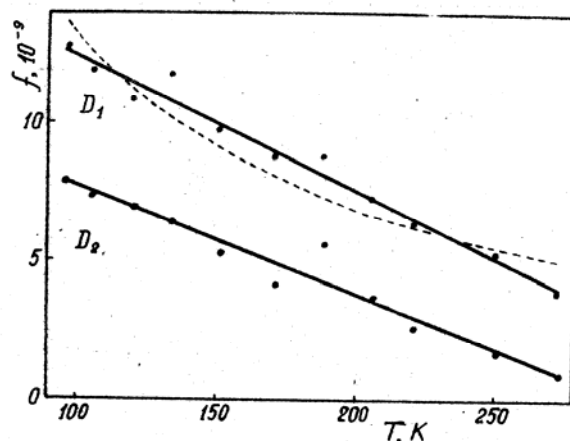


Рис. 4. Температурные зависимости сил осцилляторов линий  $D_1$  и  $D_2$ .

2. Если мы говорим, что переход между термами запрещён, то это означает, что электронные матричные элементы перехода равны нулю в неподвижном комплексе. Они будут отличны от нуля, если учесть адиабатическое перемешивание электронных термов нечётными колебаниями в первом приближении теории возмущений:

$$\varphi_f(r, q) = \varphi_f(r, 0) + \sum_{k \neq f} \Delta V_{kf}(q) \varphi_k(r, 0) / (E_f - E_k). \quad (1)$$

Здесь  $\varphi_l(r, 0)$  – функции, которые отвечают неподвижному расположению атомов в позициях, соответствующих симметрии кристалла,  $\Delta V$  – гамильтонян вибронного взаимодействия. Интенсивность запрещённого перехода появляется в результате вибронного взаимодействия, и поэтому она растёт с увеличением температуры, так как соответствующий матричный элемент есть функция амплитуды колебаний [11]:

$$S_0(T) = \sum_s \Delta D_s^2 R_{0s}^2 \text{cth} \frac{\hbar \Omega_s}{2kT}, \quad (2)$$

где  $R_{0s}$  – классический радиус осциллятора в нулевом состоянии,  $\Omega_s$  – частота нормального вибратора,  $\Delta D_s$  – оператор электрического дипольного момента, наводимого колебанием  $s$ .

Идея Ван Флека о разрешении электронных переходов по чётности, содержащаяся в (1), была развита Джаддом и Офельтом [5, 6] и их последователями для  $f-f$  переходов (для  $d-d$  переходов она неприменима в принципе). Как отмечалось во введении, теория Джадда-Офельта является по существу феноменологической и не может объяснить природу интенсивности  $f-f$  переходов и их связь с лигандным окружением. Поэтому мы предприняли

сравнительное экспериментальное исследование некоторых  $f-f$  переходов в ряде стёкол, не прибегая к параметризации Джадда-Офельта.

### 3. Температурное поведение $f-f$ переходов в некоторых стёклах.

Составы исследованных стёкол и концентрации редкоземельных (РЗ) элементов представлены в табл. 1. Спектр поглощения одного из стёкол, содержащих Pr, и температурные зависимости интенсивности линий представлены на рис. 5 и 6.

Таблица 1. Составы стёкол и концентрации РЗ ионов (С)

Обозначения образцов	РЗ ионы	Состав матриц	С, $10^{21}$ ион $\text{cm}^{-3}$	С, mol %
Pr1	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$	5.02	20 ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )
Pr2	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	2.26	15 ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )
Pr3	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{LiB}_3\text{O}_5$	1.37	6 ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )
Pr4	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{LiB}_3\text{O}_5$	3.27	13.4 ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )
Dy1	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$	3.55	15 ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )
Dy2	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$	4.52	20 ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )
Dy3	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	8.60	25 ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )

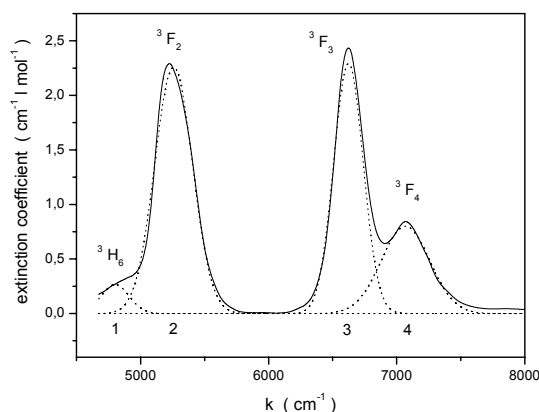


Рис.5. Спектр поглощения стекла Pr1 при T=93 K.

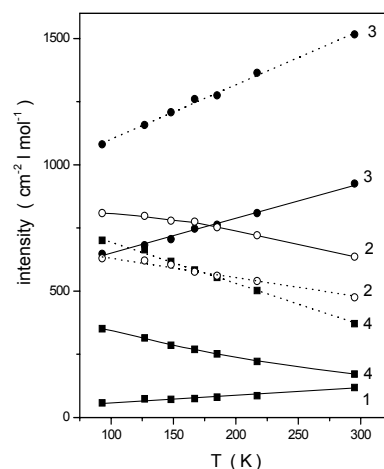


Рис. 6. Интенсивности линий поглощения в стёклах Pr1(---) и Pr4 (.....).

Анализ полученных результатов и сравнение их с литературными данными позволили сделать, в частности, такие выводы: 1) Основную роль в создании интенсивности исследованных  $f-f$  переходов играет замена стеклянной матрицы, т. е. величина нечётных искажений, а не замена лиганда, 2) Локальные нечётные искажения в стекле не абсолютно произвольны по симметрии и их симметрия зависит от матрицы. 3) Экспериментально наблюдаемые температурные зависимости интенсивности указывают на соизмеримое участие в разрешении переходов как нечётных колебаний, так и статических нечётных искажений. В зависимости от соотношения вкладов этих

двух механизмов, интенсивность уменьшается или увеличивается с ростом температуры (рис. 6).

#### 4. Колебания, активные в разрешении по чётности.

Матричный элемент электродипольного момента запрещённого по чётности перехода можно записать с помощью составного оператора в виде:

$$\bar{D}_{if} \sim \int \varphi_i^* (\bar{D} \cdot \Delta V_q) \varphi_f dr = q \int \varphi_i^* (\bar{D} v_q) \varphi_f dr, \quad (3)$$

где  $\Delta V_q$  – линейная по нормальной координате  $q$  часть вибронного гамильтониана. Функция  $v_q(r)$  преобразуется по тому же представлению, что и координата  $q$ . Чтобы интеграл (3) был отличен от нуля, представление подинтегральной функции должно содержать полносимметричное представление:  $A_{1g} \in \Gamma_i \times \Gamma_D \times \Gamma_q \times \Gamma_f$ . Отсюда с помощью таблиц умножения представлений легко определить типы активных колебаний для данного перехода. Однако нас интересуют не только типы колебаний, но и активные их компоненты для каждой поляризации света  $D_\alpha$ . Для этого нужно подинтегральную функцию в (3) разложить по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии кристалла, выделить в этом разложении полносимметричную функцию и посмотреть, какие проекции дипольного момента и какие компоненты колебаний входят в качестве сомножителей в одни и те же слагаемые. Прделав такую работу, приходим, в частности, к следующим выводам. В группе  $O_h$  в разрешении переходов  $A_{1g}, A_{2g}, E_g \rightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g$  активны компоненты нечётных колебаний ( $t_{1u}, t_{2u}$ ), параллельные вектору  $\vec{E}$  световой волны:  $q \parallel \vec{E}$ ; при переходах  $A_{1g}, A_{2g}, E_g \leftrightarrow T_{1g}, T_{2g}$  активны  $q \perp \vec{E}$ , т. е активны и колебания вдоль распространения света; при переходах  $T_{1g}, T_{2g} \rightarrow T_{1g}, T_{2g}$  активны все компоненты колебаний. Рассматривать отдельно симметрию  $D_{4h}$  нет необходимости, так как переход от  $O_h$  к  $D_{4h}$  приводит к очевидному обособлению  $z$ -компонент всех функций.

Симметрию  $D_{3d}$  нужно рассматривать отдельно, так как ориентации систем координат симметрий  $O_h$  и  $D_{3d}$  в октаэдре не совпадают. В группе  $D_{3d}$  максимальная степень вырождения состояний – два. В этой группе при переходах  $A_{1g}, A_{2g} \rightarrow A_{1g}, A_{2g}$  активны колебания  $q \parallel \vec{E}$ , при переходах  $A_{1g}, A_{2g} \leftrightarrow E_g: q \perp \vec{E}$ , а при переходе  $E_g \rightarrow E_g$  активны все компоненты.

#### 5. Механизмы реализации вибронного разрешения по чётности.

Идея Ван Флека о снятии запрета по чётности, содержащаяся в (1), не указывает на конкретные источники интенсивности внутриконфигурационных переходов. Интенсивности  $f$ - $f$  переходов как правило не сильно зависят от типа лигандного окружения, но и среди них

встречаются так называемые «сверхчувствительные» переходы, интенсивности которых сильно изменяются в зависимости от типа лигандов. На интенсивности  $d-d$  переходов замена лигандов оказывает очень сильное влияние. Это влияние может осуществляться через модуляцию колебаниями кристаллического поля (КП) и ковалентности. Наша задача состоит в том, чтобы сделать выбор между этими вариантами или оценить их относительный вклад.

**а)** Если  $\Delta V$  в (1) – это **модуляция КП**, то интенсивность запрещенных переходов должна увеличиваться с ростом КП. По определению, КП – это поле точечных зарядов лигандов. Поэтому *нечётная компонента модуляции КП колебаниями перемешивает состояния противоположной чётности, полностью локализованные на активном атоме*. Совсем иначе обстоит дело с ковалентностью.

**б) Модуляция ковалентности.** В квантовой химии электронная функция многих центров заменяется конечной суммой одноцентровых функций: приближение молекулярных орбиталей – линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО). Молекулярные орбитали каждой симметрии могут быть записаны в виде одной из сумм:

$$\Psi_a = a_M \langle M | - b_M \langle L | \quad \Psi_b = a_L \langle L | + b_L \langle M | , \quad (4)$$

где  $\Psi_a$  – разрыхляющая (или антисвязывающая) МО,  $\Psi_b$  – связывающая МО,  $\langle M |$  – одноэлектронная волновая функция иона металла,  $\langle L |$  – комбинация одноэлектронных волновых  $p$ -функций лигандов с соответствующей симметрией,  $a$  и  $b$  – параметры ковалентности. Если параметры  $b_L$  и  $b_M$  малы, то антисвязывающая МО локализована преимущественно на  $d$ -металле, а связывающая – на лигандах, чем и обусловлены индексы  $M$  и  $L$  при параметрах ковалентности в (4).

Интересующие нас запрещенные  $d-d$  переходы – это переходы между антисвязывающими орбиталями с участием  $d$ -функций металла, которые с учётом возбуждения одного нечётного колебания при электронном переходе можно записать в виде:

$$\Psi_i = a_i \langle M_{gi} | - b_i \langle L_{gi} | , \quad (5)$$

$\begin{array}{cc} \swarrow & \searrow \\ D_1 & D_2 \end{array}$

$$\Psi_f = a_f \langle M_{gf} | - b_f \langle L_{gf} | + b_{fR} R \Psi_u , \quad (6)$$

где 
$$b_{fR} = \left( \frac{\partial h_{if}}{\partial R} \right)_0 / (E_f - E_u) , \quad (7)$$

$h$  – гамильтониан комплекса. Для простоты ограничились в (6) примешиванием только одного нечётного состояния  $\Psi_u$  – связывающей или несвязывающей МО, принадлежащей в основном или полностью лиганду, и предположили, что в исходном состоянии  $\langle i |$  нечётное

колебание  $R$  не возбуждено (температура достаточно низка).  $\langle M_{gi} |$  и  $\langle M_{gf} |$  в данном случае обозначают  $d$ -функции  $d$ -иона в исходном и конечном состояниях, а индексы  $g$  и  $u$  указывают чётные и нечётные функции соответственно. С помощью (5) и (6) находим интенсивность  $d-d$  перехода (при  $T = 0$  K):

$$I \sim R_0^2 b_{fR}^2 (b_i D_2 - a_i D_1)^2 = R_0^2 b_{fR}^2 b_i^2 D_2^2 \left(1 - \frac{a_i}{b_i} \frac{D_1}{D_2}\right)^2 = R_0^2 b_{fR}^2 b_i^2 S_2^2 r_2^2 \left(1 - \frac{a_i}{b_i} \frac{S_1 r_1}{S_2 r_2}\right)^2, \quad (8)$$

где  $D_1 = \langle M_{gi} | \bar{D} | \Psi_u \rangle$ ,  $D_2 = \langle L_{gi} | \bar{D} | \Psi_u \rangle$ , (9)

$S_1$  и  $S_2$  – интегралы перекрывания функций, входящих в  $D_1$  и  $D_2$ ,  $r_1$  и  $r_2$  – координаты центров тяжести фигур перекрывания (рис. 7). Можно считать, что  $r_1$  приблизительно равно ионному радиусу металла, а  $r_2$  – сумме ионных радиусов металла и лиганда.

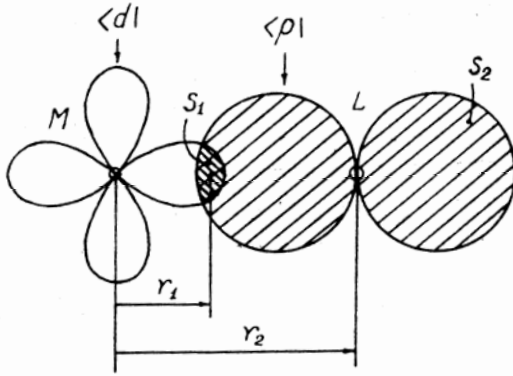


Рис. 7. Иллюстрация к формуле 8.  
M – металл, L – лиганд.

Между интенсивностью  $d-d$  переходов и ковалентностью связи наблюдалась качественная корреляция и ранее. Формула (8) позволяет теперь проверить корреляцию и количественно. Используем для этого спектры  $d-d$  переходов исследованные нами в нескольких соединениях  $Mn^{2+}$ . Спектры были разложены на гауссовы компоненты, и определены интегральные интенсивности полос  $A(\rightarrow^4T_{1g}({}^4G))$ ,  $B(\rightarrow^4T_{2g}({}^4G))$ ,  $C(\rightarrow^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G))$ ,  $D(\rightarrow^4T_{2g}({}^4D))$  и  $E(\rightarrow^4E_g({}^4D))$  (см. табл. 3). Параметры ковалентности были вычислены из энергий чисто электронных переходов  $C$  и  $E$ , параметр кристаллического поля  $\Delta$  – из энергии чисто электронного перехода  $A$ , а теоретическое соотношение интенсивностей  $d-d$  переходов в разных кристаллах было оценено с помощью (8) (см. табл. 3).

**В модели модуляции кристаллического поля интенсивности  $d-d$  переходов должны увеличиваться с увеличением кристаллического поля, что резко противоречит эксперименту (табл. 3). С ковалентностью-же для  $\pi$ -связей интенсивности коррелируют не только качественно, но и количественно (табл. 3).**

Сделанные выводы относительно роли ковалентности в разрешении  $d-d$  переходов по чётности остаются верными и для статического смещения из центра инверсии.



Действительно, соотношение интенсивностей различных переходов в центро- и нецентросимметричных комплексах различно (см. табл. 3), но соотношение интенсивностей одноимённых переходов при смене лиганда в тех и других приблизительно одинаково.

Таблица 3. Интенсивности  $d-d$  переходов и ковалентность в соединениях  $Mn^{2+}$  при  $T = 108\text{ K}$

	RbMnF <sub>3</sub>	CsMnF <sub>3</sub>	RbMnCl <sub>3</sub> (куб)	RbMnCl <sub>3</sub> (гекс)
Температура Нееля (К)	82.5	53.5	112.5	94
Симметрия	$O_h^1$	$D_{6h}^4$	$O_h^1$	$D_{6h}^4$
Интенсивности ( $cm^{-2} l mol^{-1}$ )	$I_A$	47	85	680
	$I_B$	33	58	370
	$I_C$	200	200	2100
	$I_D$	43	64	280
	$I_E$	146	160	1630
Суммарная интенсивность	469(1)	567(1.2)	5060(10.8)	5210(11.1)
Параметры ковалентности	$b_\sigma$	0.252(1)	0.264(1.05)	0.328(1.3)
	$b_\pi$	0.0948(1)	0.093(0.98)	0.166(1.75)
Расчётная интенсивность	(1)	(0.94)	(8.1)	(9.9)
Крист. поле $\Delta$ ( $cm^{-1}$ )	9200	9260	6900	7800

Числа, стоящие в скобках, означают величины соответствующих параметров по отношению к RbMnF<sub>3</sub>. Смысл остальных величин поясняется в тексте.

Степень ковалентности имеет предел, определяемый условием  $a = b$ . Тогда, пренебрегая интегралом перекрытия, который всегда значительно меньше единицы, вследствие нормированности функции (5) имеем  $a_i^2 = b_i^2 \approx 1/2$ . Из табл. 3 для хлоридов  $b_{i\pi}^2 \approx 0.03$ . Стало быть, если в (8) не учитывать сравнительно небольшое изменение параметров  $R_0$  и  $b_{JR}$  при замене лигандов, то за счёт увеличения ковалентности возможно увеличения интенсивности  $d-d$  переходов в соединениях  $Mn^{2+}$  ещё по крайней мере в 17 раз. Действительно, например, переход  $A$  ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$ ) в кубическом RbMnCl<sub>3</sub> имеет интенсивность  $370\text{ cm}^{-2} l mol^{-1}$  (табл. 3), а в исследованном нами кубическом кристалле MnS тот же переход достигает интенсивности  $8000\text{ cm}^{-2} l mol^{-1}$ , т. е. в 22 раза больше.

Выше мы видели, что смена стеклянной матрицы с тем же лигандом влияет на интенсивность  $f-f$  переходов сильнее, чем смена лиганда, т. е. **в данном случае основную роль играет величина нечётных искажений и кристаллическое поле, а не ковалентность.** В то же время «сверхчувствительные переходы», по-видимому, разрешаются преимущественно за счёт ковалентности.

## 6. Резонансный перенос энергии возбуждения

Мэзон, Пикок и Стюарт [12] предложили механизм «динамической связи металл-лиганд». Основная идея его состоит в следующем. Если не учитывать взаимодействие электронов металла и лиганда, волновые функции комплекса можно выразить в виде простого произведения волновых функций электронов металла и лигандов  $\langle ML |$ . Если же учесть перемешивание состояний, обусловленное колебаниями, то к этим функциям примешиваются произведения с участием состояний лигандов  $\langle L_k |$ , в которые разрешён переход  $\langle L_i | \rightarrow \langle L_k |$ . Это обеспечивает ненулевой дипольный момент перехода между состояниями металла  $\langle M_i |$  и  $\langle M_f |$  одинаковой чётности :

$$D_{IF} = 2 \sum_k E_{L_k} (E_{L_k}^2 - E_M^2)^{-1} \langle M_i L_i | \Delta V | M_f L_k \rangle \langle L_i | D | L_k \rangle, \quad (10)$$

Здесь  $\langle I |$  - исходное состояние, а  $\langle F |$  - конечное состояние, связанное с запрещённым по чётности переходом  $\langle M_i | \rightarrow \langle M_f |$  в ионе металла. Суммирование ведётся по состояниям лигандов, в которые разрешён переход  $\langle L_i | \rightarrow \langle L_k |$ .  $E_{L_k}$  и  $E_M$  - энергии переходов  $\langle L_i | \rightarrow \langle L_k |$  и  $\langle M_i | \rightarrow \langle M_f |$  соответственно.

Однако против этой модели и её дальнейшего развития можно выдвинуть ряд возражений. Например, функции  $\langle M |$  и  $\langle L |$  считаются неперекрывающимися. Но в таком случае матричный элемент  $\langle M_i L_i | \Delta V | M_f L_k \rangle$  должен быть равен нулю. На самом деле он, конечно же, не равен нулю, но именно потому, что волновые функции электронов металла и лиганда перекрываются. Однако вследствие большой величины энергетического знаменателя возможность получить большую интенсивность перехода остаётся проблематичной.

Можно все же предложить одно видоизменение модели, позволяющее это сделать. Ничто не мешает нам в качестве перехода  $\langle L_i | \rightarrow \langle L_k |$  взять разрешённый переход между молекулярными орбиталями комплекса – переход с переносом заряда лиганд – металл. Теперь энергия  $E_{L_k}$  перехода  $\langle L_i | \rightarrow \langle L_k |$  будет значительно меньше и может стать соизмеримой с  $E_M$ , а резонансный энергетический знаменатель в (10), соответственно, станет маленьким. Должно поэтому происходить увеличение интенсивности запрещённых переходов, когда их энергия приближается к энергии края сильного поглощения, вызванного переходами с переносом заряда. Мы наблюдали такое явление на  $d-d$  переходах в  $\text{RbMnF}_3$  (см. рис. 8).

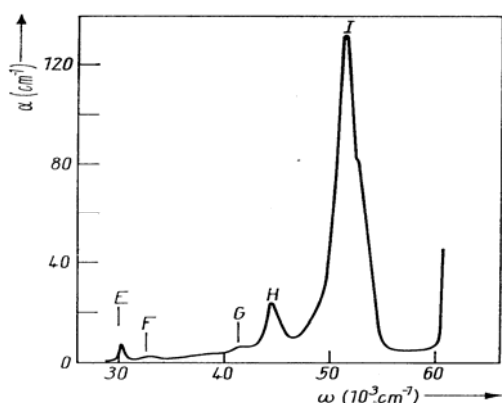


Рис. 8. Спектр поглощения  $\text{RbMnF}_3$  в ультрафиолетовой области при комнатной температуре.

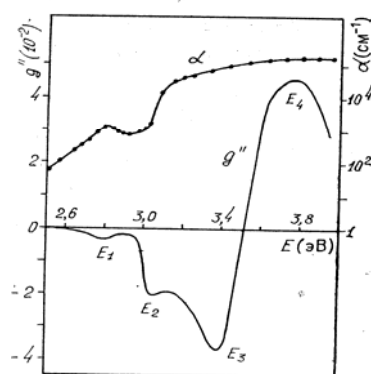


Рис. 9. Коэффициент поглощения  $\alpha$  и мнимая часть недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости  $g''$  (круговой дихроизм) в  $\text{FeBO}_3$ .

При совпадении энергий  $E_M$  и  $E_{L_k}$ , когда полоса поглощения запрещённого перехода попадает в полосу перехода с переносом заряда, эффект может быть очень сильным. Об этом явлении можно судить, например, по резкому увеличению магнитного кругового дихроизма запрещённых переходов в полосе сильного поглощения, что наблюдалось нами на  $d-d$  переходах в  $\text{FeBO}_3$  с помощью эффекта Керра (рис. 9). Сами переходы с переносом заряда имеют значительно меньшую магнитооптическую активность.

Возможность существования механизма резонансного заимствования интенсивности, подобного передаче возбуждения между связанными колебательными системами, ясна из общих соображений. Формула же (10) может служить математическим описанием этого явления.

## Глава 5. Электронные переходы, запрещённые по спину и по чётности.

### 1. Механизмы коллективного снятия запрета по спину.

Значительная часть  $d-d$  и  $f-f$  переходов запрещена не только по четности, но и по спину. Чтобы снять оба запрета в одноионном приближении, нужно учесть в гамильтониане системы в качестве возмущения вибронное ( $\Delta V$ ) и спин-орбитальное ( $\hat{H}^{SL}$ ) взаимодействия:  $\Delta \hat{H} = \Delta V + \hat{H}^{SL}$ . Во втором порядке теории возмущений такой гамильтониан снимает оба запрета.

При наличии обменного взаимодействия появляется более эффективный чем спин-орбитальное взаимодействие механизм снятия запрета по спину, связанный с парным поглощением. При коллективных переходах существует две модели описания обменного разрешения электронных переходов по спину: модель дальнего порядка и модель ближнего порядка соответственно аналогичным моделям описания магнитного упорядочения. В

первом случае состояния иона расщепляются в эффективном обменном поле в соответствии с проекцией спина на направление упорядочения  $M_S$ . Происходит разрешение электронного перехода по проекции спина пары ионов вследствие изменения проекции спина иона, соседнего с оптически возбужденным.

В модели ближнего порядка обмен пары ионов учитывается точно, и происходит разрешение перехода по полному спину пары. Влияние остального кристалла заменяется эффективным обменным полем, которое не только расщепляет состояния пары в соответствии с проекцией полного спина пары, но и перемешивает состояния с разными полными спинами  $S$  ( $\Delta S = 1$ ) и одинаковыми их проекциями  $M_S$ . Первая и вторая модели не переходят плавно одна в другую даже при  $T = T_N$ . Тем не менее обе они приблизительно описывают реально существующие (но разные!) полосы поглощения. К этому обстоятельству мы вернемся позднее.

Упомянутые модели оставляют в тени необходимость снятия запрета по чётности. В создании экситон-магнонных линий при  $d-d$  переходах в антиферромагнетиках нечетные колебания не участвуют. Источником их разрешения по чётности является нецентросимметричность поглощающей свет пары в возбуждённом состоянии. И все же игнорировать вибранный механизм нельзя, так как экситон-магнонные линии составляют лишь незначительную часть всего спектра  $d-d$  поглощения, а в формировании остальных полос определённо принимает участие не только обменное взаимодействие, но и нечётные колебания. *Об участии нечётных колебаний свидетельствует подобность спектров широких полос в примесных и магнитно концентрированных кристаллах, а об участии обменного взаимодействия – сильное увеличение их интенсивности в магнитно концентрированных кристаллах.* Для объяснения природы и свойств таких полос поглощения нами был предложен обменно-вибранный механизм снятия двойного запрета.

## ***2. Обменно-вибранный механизм разрешения дважды запрещенных электронных переходов.***

Модели обменного разрешения по спину, конечно, сохраняются, но нужно добавить переходы в колебательной подсистеме и, кроме обменного взаимодействия, добавить в возмущение вибранный обменное взаимодействие с нечётными колебаниями:

$$\Delta \hat{H} = \Delta V + \hat{H}^e. \quad (11)$$

Здесь  $\hat{H}^e$  - эффективный гамильтониан обменного взаимодействия. Переход, стимулируемый гамильтонианом (11), можно назвать спин-вибранным (как для уединенной пары, так и для концентрированного вещества) или экситон-магнон-фононным (только для концентри-

рованного вещества), имея, однако, в виду, что речь идёт о связанном состоянии возбуждений.

Во втором приближении теории возмущений матричный элемент электродипольного момента дважды запрещенного перехода  $i \rightarrow f$  можно записать в виде

$$\bar{D}_{if}^{ev} = \sum_m \bar{D}_{im} \sum_k \frac{\Delta V_{mk} \hat{H}_{kf}^e}{E_{fm} E_{fk}}, \quad (12)$$

Предположим, что знаменатели в (12) при всех  $m$  и  $k$  одинаковы. Тогда из (12) получаем:

$$\bar{D}_{if}^{ev} = \frac{1}{E^2} (\bar{D} \Delta V \hat{H}^e)_{if}, \quad (13)$$

или в операторной форме: 
$$\bar{D}_{eff}^{ev} = \frac{1}{E^2} \bar{D} \Delta V \hat{H}^e \quad (14)$$

Спин-орбитальным взаимодействием в гамильтониане (11) мы пренебрегли, так как рассматриваем сейчас более эффективный для обменно-связанных ионов механизм разрешения по спину - обменный. Тогда волновую функцию системы можно записать в виде  $\Psi = \psi(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{s})$  где  $\psi(\vec{r})$  - функция координат электронов, а  $\varphi(\vec{s})$  - функция спинов ионов, и из (13)

$$\bar{D}_{if}^{ev} = \frac{1}{E^2} \langle \psi_f(\vec{r}) | \bar{D} \Delta V | \psi_i(\vec{r}) \rangle \langle \varphi_f(\vec{s}) | \hat{H}^e | \varphi_i(\vec{s}) \rangle. \quad (15)$$

Соотношение (15) после возведения его модуля в квадрат эквивалентно, очевидно, такому соотношению:

$$W_{ev} = k W_v W_e, \quad (16)$$

где  $W_v$  и  $W_e$  — вероятности переходов, запрещенных только по четности или только по спину и разрешаемых вибранным или обменным механизмом соответственно. Содержание коэффициента  $k$  не ограничивается величиной  $E^{-4}$ , а имеет смысл связи между тремя возбуждениями – электронным, колебательным и магнитным, о чём будет речь позднее. **Таким образом, задача снятия двойного запрета свелась к двум более простым задачам снятия одинарных запретов.** Это обстоятельство уже было использовано выше при анализе влияния ковалентности на разрешение по четности в магнитно-упорядочивающихся кристаллах.

Если обменное взаимодействие записать в виде  $\hat{H}_e = J \vec{S}_A \vec{S}_B$ , то из (14)

$$\bar{D}_{eff}^{ev} = \frac{J}{E^2} (\bar{D} \Delta V) (\vec{S}_A \vec{S}_B). \quad (17)$$

Оператор  $(\bar{S}_A \bar{S}_B)$ , присутствующий в (17), обеспечивает снятие запрета по спину при парном переходе. Действительно правила отбора для оператора обменного взаимодействия  $(\bar{S}_A \bar{S}_B)$ , а вместе с ним и оператора электронного перехода имеют вид:

$$\Delta S_A = 0, \pm 1; \Delta S_B = 0, \pm 1; \Delta S = 0; \Delta M_S = 0, \quad (18)$$

где  $S$  и  $M_S$  – полный спин пары и его проекция. Предложенный механизм позволяет объяснить целый ряд оптических и магнитооптических свойств спин-запрещенных  $d-d$  переходов, о которых пойдет речь далее.

### 3. Дихроизм спин-запрещенных $d-d$ переходов.

Дихроизм поглощения при дважды запрещенных  $d-d$  переходах проанализируем на примере исследованного нами квазидвумерного антиферромагнетика  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  ( $T_N = 56$  К, симметрия  $D_{4h}^{17}$ ). На рис. 10 показаны его спектры поглощения при 293 К, т. е. значительно выше  $T_N$ , когда экситон-магнонные линии в любом случае очень слабы.

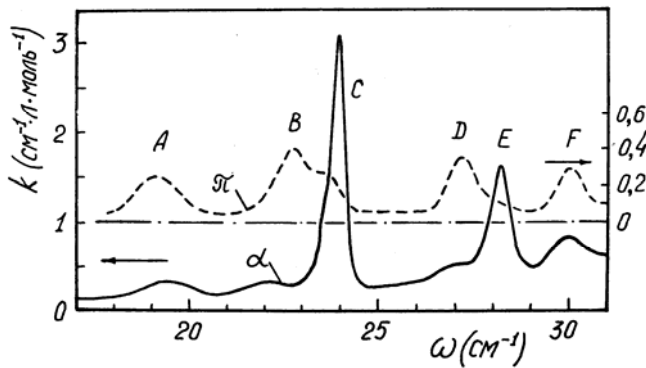


Рис. 10.  $\alpha$  и  $\pi$  спектры поглощения  $\text{Rb}_2\text{MnF}_4$  при  $T=293$  К.  
 A:  $\rightarrow^4T_{1g}(^4G)$ , B:  $\rightarrow^4T_{2g}(^4G)$ , C:  $\rightarrow^4A_{1g}, ^4E_g(^4G)$ ,  
 D:  $\rightarrow^4T_{2g}(^4D)$ , E:  $^4E_g(^4D)$ , F:  $^4T_{1g}(^4P)$ .

Проверим сначала, способно ли одноионное поглощение обеспечить наблюдающийся дихроизм. Симметрия оператора электронного перехода определяется соотношением

$$\Gamma_i = \Gamma_i^* \Gamma_f. \quad (19)$$

Здесь  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_f$  - представления начального и конечного состояний соответственно. Переход разрешен в электродипольном приближении, если разложение представления  $\Gamma_i$  по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла ( $D_{4h}$ ) содержит представления компонент электрического дипольного момента. В данном случае

$$z - \Gamma_2^- (\pi\text{-поляризация}), \quad x, y - \Gamma_5^- (\alpha, \sigma\text{-поляризации}). \quad (20)$$

Чтобы разрешить переходы, запрещенные по спину и по четности, в одноионном приближении, нужно учесть спин-орбитальное и электронно-колебательное (с нечетными колебаниями) взаимодействия. Для простоты будем считать, что переходы происходят с нулевого колебательного уровня, т. е. основное состояние не возмущено колебаниями. Тогда симметрии основного и возбужденного состояний определяются из соотношений

$$\Gamma_i = \Gamma_L \Gamma_S, \quad \Gamma_f = \Gamma_L \Gamma_S \Gamma_R, \quad (21)$$

где  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_S$ ,  $\Gamma_R$  - представления орбитальной, спиновой и колебательной волновых функций. В кристаллах типа  $A_2MnX_4$  возможны следующие нечетные колебания :

$$\Gamma_3^- + 3\Gamma_2^- + 4\Gamma_5^- \quad (22)$$

С помощью (19), (21) и (22), находим, что, независимо от того, какое из нечетных колебаний более активно, все переходы активны в обеих поляризациях.

Обратимся теперь к обменно-вибронному механизму разрешения. Из (17) видно, что обменный механизм разрешения перехода по спину дихроизма не содержит, если обмен изотропен. В  $Rb_2MnCl_4$  одноосная магнитная анизотропия (легкая ось  $C_4$ ) невелика ( $H_A = 0.14$  Т), поэтому можно считать обмен изотропным. Благодаря большой эффективности обменного разрешения по спину мы пренебрегли спин-орбитальным взаимодействием. Поэтому в (15) в вибронном сомножителе фигурируют чисто орбитальные волновые функции, и вместо (21) имеем  $\Gamma_i = \Gamma_L$ ,  $\Gamma_f = \Gamma_L \Gamma_R$ . Тогда с помощью (19) и (22) находим, что, **если наиболее активны колебания  $\Gamma_5^-$  то переходы  $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$  и  $A_{1g} \rightarrow E_g$  (т. е. полосы С и Е) активны только в  $\sigma$  ( $\alpha$ )-поляризации (компонента  $\Gamma_5^-$  дипольного момента), а остальные полосы активны в обеих поляризациях, что и наблюдается в эксперименте.**

#### **4. Температурное поведение интенсивности коллективного поглощения.**

Мы исследовали температурные зависимости интенсивности полос  $d-d$  поглощения целого ряда антиферромагнитных кристаллов. На рис. 12 представлен характерный пример таких зависимостей в парамагнитной области. Интенсивности полос или слабо растут или убывают. На рис. 14 показаны температурные зависимости интенсивности полос поглощения в области того же перехода при температуре ниже  $T_N$ .

Теоретический анализ, учитывающий только изменение заселённости подуровней основного состояния с температурой показывает, что в модели дальнего порядка интенсивность обменно разрешенного по спину “холодного” экситон-магнонного поглощения сильно уменьшается с ростом температуры от 0 К до  $T_N$  [13], а в модели ближнего порядка, наоборот, растёт [14]. При  $T > T_N$  обе модели дают  $const(T) \neq 0$ . Таким образом, две обсуждаемые модели существенно расходятся в своих предсказаниях. Выбор между ними помогает сделать эксперимент. В частности, экситон-магнонные линии приблизительно следуют модели дальнего порядка (рис. 16), но в том только смысле, что их интенсивность убывает с температурой в магнитоупорядоченной области, но она не следует теоретической кривой и не равна  $const(T) \neq 0$  при  $T > T_N$  (см. рис. 16 и 4).

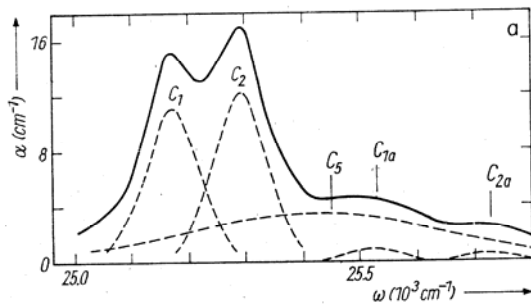


Рис. 11. Спектр поглощения RbMnF<sub>3</sub> в области C-полосы при T=87 К.

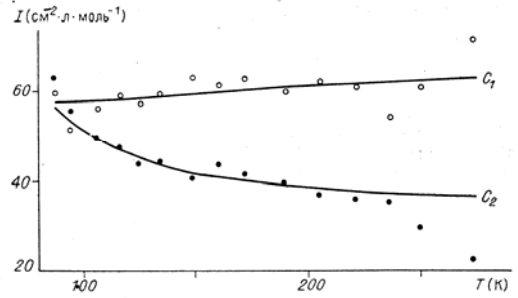


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности обменно-вибронных линий в спектре C-полосы поглощения RbMnF<sub>3</sub> (рис. 11).

Все линии кроме  $C_m$  на рис. 13 являются экситон-магنون-фононными. При  $T < T_N$  для нечётных колебаний в RbMnF<sub>3</sub> функция (2) почти константа. Поэтому, согласно (16) температурные зависимости интенсивности этих линий должны определяться обменным механизмом. Из рис. 14 видно, что интенсивности качественно следуют модели ближнего порядка, т. е. растут. Но все они должны расти одинаково, а это в действительности не наблюдается. Выше  $T_N$  температурная зависимость экситон-магنون-фононного поглощения, наоборот, должна определяться колебательным сомножителем в (16) и должна давать рост с температурой согласно формуле (2). На самом деле наблюдаются функции от слабо возрастающих до убывающих (рис. 12).

Таким образом, при  $T < T_N$  модель дальнего порядка качественно правильно описывает экситон-магннное поглощение. В то же время, эксперимент отчётливо показывает, что интенсивность экситон-магннного поглощения убывает быстрее, чем предсказывает теория.

Рис. 13. Спектр C-полосы поглощения в RbMnF<sub>3</sub> при T=10 К.

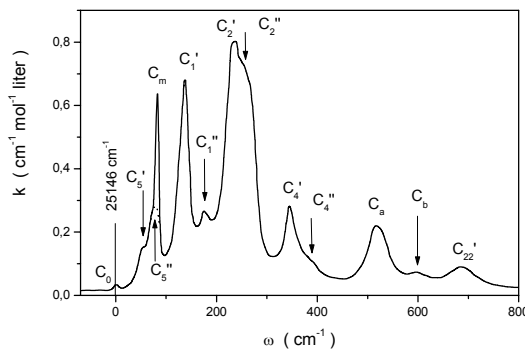
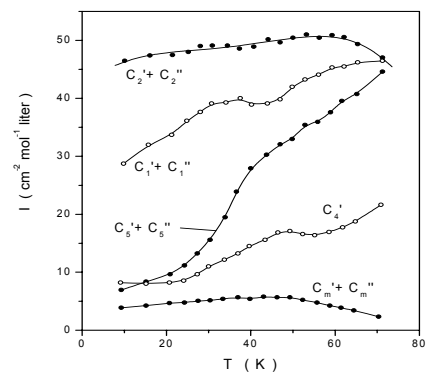


Рис. 14. Интенсивности линий C-полосы в зависимости от температуры.





Модель ближнего порядка способна качественно правильно описать поведение экситон-магнотон-фононного поглощения (фононы нечетные) при  $T < T_N$ , хотя температурное поведение вибронного процесса в рассматриваемой области температур еще не влияет. Почему наблюдается такое различие свойств двух типов переходов - вопрос остается открытым. Можно только предположить, что при возбуждении нечетного колебания связь ионов друг с другом оказывается существенно сильнее, чем каждого из них с остальным окружением. При  $T > T_N$  температурные зависимости интенсивности любых линий не описываются ни одной из упомянутых моделей. Во всех случаях эксперимент указывает на наличие явления, уменьшающего вероятность поглощения при увеличении температуры. Таким явлением может быть релаксация связанного состояния.

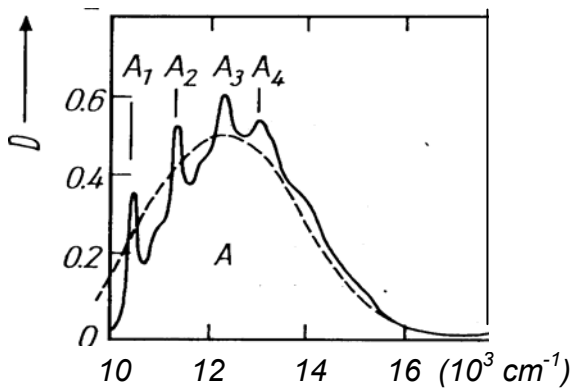


Рис. 16. Спектр поглощения  $\text{FeBO}_3$  в области А-полосы ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ ) при  $T=90$  К (сплошная линия) и  $T=300$  К.

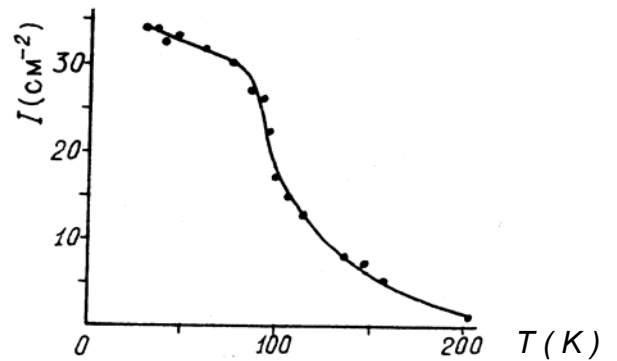


Рис. 17. Температурное поведение интенсивности экситон-магнотонной линии  $A_1$  (рис. 16) в  $\text{FeBO}_3$ .

Если среднее время жизни связанного состояния  $\tau$  значительно больше времени взаимодействия кванта света с парой  $t_0$  (времени фотоперехода), то вероятность перехода  $W$  определяется только матричным элементом электрического дипольного момента перехода:  $W \approx W_0 = \text{const}(T)$ , т. е. возбужденное состояние считается квазистационарным, и  $W \approx W_0 \tau / t_0$  при  $\tau \ll t_0$ . Обратимся ко второму предельному случаю. Можно показать, что  $\tau = [1 - \exp(-\varepsilon/kT)] / B \varepsilon f(\varepsilon)$  и тогда:

$$W = \frac{W_0}{V} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right]. \quad (23)$$

Параметр  $V = t_0 B \varepsilon f(\varepsilon)$  характеризует взаимодействие пары (в течение времени  $t_0$  электронного перехода) с окружающей средой, приводящее к релаксации (распаду) возбужденного связанного состояния. Здесь  $B$  – коэффициент Эйнштейна для вынужденного излучения,  $f(\varepsilon)$  – спектральная плотность состояний поля (например, фононов) при энергии  $\varepsilon$ , которую имеет рассматриваемое возбуждение.

Рассматриваемое связанное состояние состоит из трех возбуждений - электронного, спинового и колебательного (или из какой-то их пары - электронного и спинового или электронного и колебательного). Вероятность (или скорость) распада связанного состояния в первом приближении равна сумме вероятностей релаксации каждого из возбуждений. Вероятность релаксации электронного возбуждения, соответствующего запрещенному переходу, очень мала, и ею можно пренебречь. В случае релаксации спинового возбуждения энергия  $\varepsilon$  в (23) имеет порядок обменной константы  $J$ , а в случае релаксации колебательного возбуждения равна энергии возбужденного колебания  $\hbar\Omega$ . Тогда вероятность экситон-магنون-фононного поглощения, учитывая температурное поведение вибронного сомножителя в (16):

$$W_{ev} = W_0^{ev} \left\{ V(J) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \right]^{-1} + V(\Omega) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{kT}\right) \right]^{-1} \right\}^{-1} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\Omega}{2kT}\right). \quad (24)$$

Полная зависимость коллективного поглощения от температуры получится, если умножить (24) на соответствующую зависимость обменного сомножителя из упомянутых выше.

Здесь стоит упомянуть один экспериментальный факт: *экситон-магنونные линии всегда заметно уже самых узких экситон-магنون-фононных (с нечетными фононами) линий. Теперь можно объяснить это явление - скорость релаксации экситон-магنون-фононного связанного состояния всегда выше, так как содержит два слагаемых: скорости релаксации спинового и колебательного возбуждений.*

**Из (24) следует, во-первых, что при  $T \rightarrow \infty$ ,  $W_{ev}$  стремится к конечному пределу, а не возрастает как для вибронного поглощения. Во-вторых, в зависимости от соотношения параметров  $V(J)$  и  $V(\Omega)$  функция от температуры (24) может быть как возрастающей, так и убывающей. Именно это и наблюдается в экспериментах (см., например, рис. 12). Сплошные линии на рис. 12 построены по формуле (24) при допущении, что преобладает какой-то один процесс релаксации – колебательного или магнитного возбуждения (один член в (24)).**

Используя формулы (17) и (24), а также теорию спин-фононной релаксации обменной системы [15], можно показать, что, в зависимости от типа релаксации, корреляция интенсивности обменно-вибронного поглощения с величиной обменного взаимодействия может изменяться от  $\sim J^2$  до  $\sim J^{-3}$ . *Такое разнообразие возможных корреляций объясняет вызывавший долгое время удивление факт, что экспериментально не наблюдается корреляция между этими величинами.*

Наличие обратной пропорциональности между интенсивностью парного поглощения и обменной константой на первый взгляд кажется парадоксальным: а что же будет при  $J \rightarrow 0$ ? Во-первых, при уменьшении  $J$  и соответственно при увеличении времени релаксации  $\tau$  мы, в конце концов, придем к ситуации  $\tau \gg t_0$ , когда  $W = W_0$ . Во-вторых, во всех изложенных представлениях о вероятности коллективных переходов нигде в явном виде не присутствует связь между различными возбуждениями, составляющими связанное состояние. **Совершенно очевидно, что связь между тремя интересующими нас возбуждениями зависит одновременно от обменного и спин-орбитального взаимодействий, или, грубо говоря, от произведения их параметров. При уменьшении любого из них связь может разорваться и коллективного поглощения не будет.**

Таблица 4. Изменение сил осцилляторов ( $f \cdot 10^7$ ) трёх  $d-d$  переходов в некоторых соединениях  $Mn^{2+}$  при изменении температуры в интервале 77-300 К [16].

Кристалл	$T_N$ (К)	$T$ (К)	$f_A$	$\Delta f_A$ (%)	$f_B$	$\Delta f_B$ (%)	$f_C$	$\Delta f_C$ (%)
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	<b>1.62</b>	77	1.26		0.39		0.36	
		300	1.89	<b>+50</b>	0.55	<b>+41</b>	0.62	<b>+72</b>
$MnCl_2$	<b>1.96</b>	77	10.5		12.6		4.8	
		300	12.7	<b>+21</b>	12.2	<b>-3.2</b>	7.3	<b>+52</b>
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	<b>6.8</b>	77	4.01		2.59		1.56	
		300	3.48	<b>-13</b>	1.35	<b>-48</b>	2.65	<b>+70</b>
$MnCO_3$	<b>29.5</b>	77	2.92		3.20		8.34	
		300	3.16	<b>+8</b>	2.22	<b>-30</b>	7.70	<b>-7.7</b>

О наличии обменно-вибронного поглощения можно надежно судить (как было видно из приведённого выше анализа) по характерной слабой, а иногда даже убывающей температурной зависимости интенсивности в высокотемпературной области. Имея это в виду, обратимся к табл. 4, в которой кристаллы расположены в порядке возрастания  $T_N$ . Мы видим, что в  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  все переходы одноионные, в  $MnCl_2$  и  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  только  $S$ -полоса определено одноионная, а в  $MnCO_3$  уже все полосы коллективные обменно-вибронные. Различие в поведении полос легко объясняется ролью  $S-L$  взаимодействия в связывании возбуждений. Действительно, полосы  $A$  и  $B$  - это переходы  $A_1 \rightarrow T_1$  и  $A_1 \rightarrow T_2$  в состояния, обладающие орбитальным моментом и, следовательно,  $S-L$  взаимодействием, а полоса  $C$  - это переход  $A_1 \rightarrow A_1E$  в состояния, не обладающие орбитальным моментом и, следовательно, (в первом приближении)  $S-L$  взаимодействием. Поэтому при таком переходе связанное состояние образуется при большем обменном взаимодействии.

Проведенный анализ электронно-колебательных взаимодействий и механизмов разрешения и предложенный новый обменно-вибронный механизм разрешения позволили, таким образом, объяснить целый ряд непонятных ранее явлений, а также позволили подробно интерпретировать исследованные нами оптические спектры ряда веществ, например, спектры и температурные зависимости, приведенные на рис. 13 и 14. В дальнейшем будет видно, что обменно-вибронный механизм позволяет также объяснить некоторые магнитооптические свойства.

## Часть 2. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

### Глава 6. Феноменологическое описание магнитооптических свойств.

Феноменологическое описание магнитооптических свойств является связующим звеном между измеряемыми эффектами и параметрами вещества, тензорами  $\hat{\epsilon}$  и  $\hat{\mu}$ , которые уже непосредственно связаны с микроскопическими свойствами. Поэтому было рассмотрено влияние ориентации магнитного поля относительно элементов симметрии кристалла на вид тензоров  $\hat{\epsilon}$  и  $\hat{\mu}$  и впервые осуществлено решение задачи о распространении света в произвольном направлении в бигироанізотропной среде описываемой тензорами :

$$\hat{\epsilon} = \begin{vmatrix} \epsilon_{\perp} & ig_{\epsilon} & 0 \\ -ig_{\epsilon} & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{vmatrix}, \quad \hat{\mu} = \begin{vmatrix} \mu_{\perp} & ig_{\mu} & 0 \\ -ig_{\mu} & \mu_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{\parallel} \end{vmatrix}. \quad (25)$$

Получено выражение для обобщённого двупреломления и для формы поляризации нормальных волн.

Первые решения задачи об отражении от намагниченной среды (эффекты Керра) были сделаны ещё в 19-ом веке. Впоследствии они неоднократно повторялись с некоторыми усовершенствованиями. Однако все они относились к электрогиротропной среде и между ними оставались довольно существенные расхождения. Поэтому было осуществлено наиболее строгое решение граничной задачи, причём не только для отражённого, но и для преломлённого света и для бигиротропной среды.

Тензор диэлектрической проницаемости отражает влияние электродипольных переходов на оптические и магнитооптические свойства, а тензор магнитной проницаемости отражает влияние магнитодипольных переходов. В частности, магнитодипольные переходы в радиочастотном диапазоне (и соответственно тензор  $\hat{\mu}$ ) приводят к появлению в оптической области спектра частотно независимого эффекта Фарадея (ЭФ). Мы обнаружили такой эффект в  $\text{RbMnF}_3$ .

## Глава 7. Микроскопическое описание магнитооптических свойств.

1. Проанализированы различные подходы к получению дисперсионных функций магнитооптических эффектов и происхождение частотно независимого эффекта ЭФ. Оценены величины максимально возможных магнитооптических активностей (МОА) переходов (отношение дихроизма к поглощению), как для линейных, так и для квадратичных по полю эффектов, и условия, при которых они максимальны. В частности, они максимальны и одного порядка в резонансной области при разрешении компонент зеемановского расщепления. Этим объясняется, например, упомянутый во введении гигантский эффект Керра обнаруженный в соединениях церия [17]. Магнитное упорядочение тоже приводит к эффектам, близким к максимальным. Преимущество магнитного упорядочения состоит в том, что, благодаря большой величине эффективного обменного поля и, соответственно, заселённости в основном только нижнего уровня, в спектре поглощения остаются практически только линии с одной поляризацией. Поэтому эффекты (круговое и линейное двупреломления) максимальны и одного порядка не только в резонансной области, но и по всему спектру в соответствии с дисперсией показателя преломления, а не разности этих дисперсий с разной резонансной частотой.

### 2. Строгое разложение магнитного кругового двупреломления (МКД) на $A$ , $B$ и $C$ члены.

Принято разлагать МКД на составляющие отличающиеся дисперсией соответственно происхождению эффекта вследствие различия частот резонансов с противоположной круговой поляризацией ( $A$  член) или вследствие различия их интенсивности ( $C$  и  $B$  члены). Это разложение делалось при предположении о малости эффектов. Член  $B$  (член смешивания, независимый от температуры) был по сути дела постулирован, а условия его существования и величина не определены. Мы осуществили упомянутое разложение строго и для произвольной величины эффекта, что позволило, в частности, определить свойства члена  $B$  в самом общем виде.

Перейдём к тензору поляризуемости  $\hat{\alpha} : \hat{\varepsilon} = 1 + 4\pi\hat{\alpha}$ , где  $\hat{\alpha}$  имеет вид аналогичный (39). Рассмотрим разрешенный электродипольный переход между термами  $I$  и  $F$  атома, которые расщепляются различными взаимодействиями (не обязательно только магнитным полем) на состояния  $i \in I$  и  $f \in F$ . Тогда МКД описывается параметром  $g_\alpha$  вида

$$g_\alpha = \frac{NL}{\hbar} \sum_{i,f} f_i(T) \Delta p_{if}^\pm \phi(\omega, \omega_{if}, \gamma_{if}), \quad (26)$$

где  $\Delta p_{if}^\pm = |\vec{d}_{if}^+|^2 - |\vec{d}_{if}^-|^2$ ,  $N$  – число активных атомов в единице объёма,  $L$  – поправка Лоренца,  $f_i(T)$  – термическая заселённость подуровней основного состояния,  $\phi$  –

дисперсионная функция,  $\bar{d}_{if}^+$  и  $\bar{d}_{if}^-$  - матричные элементы дипольного момента для (+) и (-) круговых волн. Суммирование ведется в пределах термов  $I$  и  $F$ . Запишем частоты  $\omega_{fi}$  в виде  $\omega_{fi} = \omega_0 + \Delta\omega_{fi}$ , где  $\omega_0$  - частота перехода между нерасщепленными термами  $I$  и  $F$ , а  $\Delta\omega_{fi}$  - сдвиг частоты перехода  $i \rightarrow f$  относительно  $\omega_0$  при расщеплении термов  $I$  и  $F$  различными взаимодействиями, в том числе и с магнитным полем. При соблюдении условий удаленности частоты наблюдения от резонансной области можно записать

$$\varphi(\omega, \omega_{fi}) \approx \varphi(\omega, \omega_0) + \Delta\omega_{fi} \partial\varphi(\omega, \omega_0) / \partial\omega_0. \quad (27)$$

Преобразование (27) приводит к разделению (26) на различающиеся формой дисперсии парамагнитный и диамагнитный члены. Однако парамагнитный член остается еще не разделенным на зависящий от температуры  $C$  член и независимый от температуры  $B$  член.

При  $T \rightarrow \infty$  очевидно, что  $f_i(T) \rightarrow 1/n$ , где  $n$  - степень вырождения основного состояния. Тогда запишем тождество:

$$f_i(T) \equiv \frac{1}{n} + \left[ f_i(T) - \frac{1}{n} \right]. \quad (28)$$

Подставим (27) и (28) в (26):

$$g_\alpha = \frac{NL}{\hbar} \cdot \frac{\partial\varphi(\omega, \omega_0)}{\partial\omega_0} \sum_{i,f} f_i(T) \Delta p_{if}^\pm \Delta\omega_{fi} + \frac{NL}{\hbar} \varphi(\omega, \omega_0) \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i,f} \Delta p_{if}^\pm + \sum_{i,f} \left[ f_i(T) - \frac{1}{n} \right] \Delta p_{if}^\pm \right\}. \quad (29)$$

Слагаемые в (29) являются наиболее общими и строгими выражениями для  $A$ ,  $B$  и  $C$  членов, соответственно, при любой величине эффектов и температуры. Используя разложение (29), было показано, что в свободном атоме  $B = 0$  как для отдельных переходов  $J_I \rightarrow J_F$ , так и в сумме по всему мультиплету, в том числе при учёте перемешивания состояний спин-орбитальным взаимодействием и магнитным полем.

### 3. МКД разрешённых электронных переходов в атоме в кристалле.

Используя общие свойства волновых функций атома, мы показали, что и в кристалле при  $T \rightarrow \infty$   $B = 0$  в сумме по всем компонентам расщепления кристаллическим полем состояний атома, между которыми происходит переход, и при учёте перемешивания волновых функций магнитным полем только внутри этих состояний. Член  $B$  может быть отличен от нуля только в ограниченном интервале температур от  $T = 0$  К до  $T_{max}$ , в котором термически заселены и соответственно учитываются в переходе не все компоненты расщепления нижнего состояния атома кристаллическим полем. В этом

случае, в слабом магнитном поле  $B \sim \mu_B H / \Delta$ , где  $\Delta$  — расщепление основного терма  $I$  в кристаллическом поле.

Если мы рассмотрим перемешивание термов магнитным полем, то получим дополнительный  $B$ -член порядка  $B' \sim \mu_B H \Delta / (\hbar \omega_{FK})^2$ . Здесь  $\hbar \omega_{FK}$  — расстояние между примешиваемым термом  $K$  и конечным термом перехода  $F$ . Область температур, при которых существует член  $B'$ , очевидно, практически не ограничена. Очевидно, что, как правило,  $B' \ll B$ , но может быть и иначе, если перемешиваемые состояния близки. Если расстояние между перемешиваемыми состояниями вызвано расщеплением в КП, то эффект  $B'$  типа на каждой из компонент расщепления снова обратно пропорционален величине КП и может быть велик.

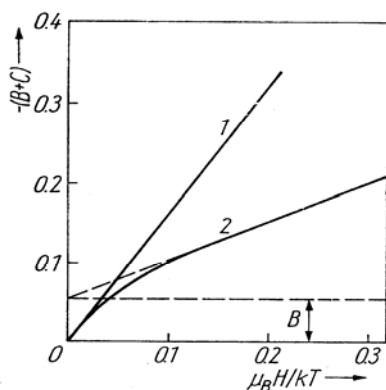


Рис. 18. Температурная зависимость парамагнитного МКД перехода  $3d^1 \rightarrow 4p^1$  в кубическом КП.  $\Delta / \mu_B H = \text{const}$ . (1)  $\Delta = 0$ , (2)  $\Delta = 50 \mu_B H$ .

В качестве конкретного примера было рассчитано МКД перехода  $3d^1 \rightarrow 4p^1$  в кубическом кристаллическом поле. На рис. 18 показаны кривые изменения всего парамагнитного (по форме дисперсии) МКД в зависимости от температуры, которые демонстрируют возникновение  $B$  члена в кристаллическом поле при понижении температуры.

### 5. МКД переходов из состояния $L=0, S \neq 0$ .

Такие переходы встречаются довольно часто. Основное состояние с  $L = 0, S \neq 0$  имеют, например, ионы  $3d$ -конфигураций:  $3d^3(^4A_2)$ ,  $3d^4(^5E)$ ,  $3d^5(^6A_1)$ ,  $3d^8(^3A_2)$ ,  $3d^9(^2E)$ .

Парамагнитная магнитооптическая активность (МОА)  $C$ -типа (отношение нулевых моментов спектров кругового дихроизма и поглощения) разрешенных переходов при основном состоянии  $L = 0, S \neq 0$  в первом приближении равна нулю. Но наши измерения на дважды запрещенных переходах из состояния  $L = 0, S \neq 0$  (табл. 5) показывают, что парамагнитная МОА таких переходов как в примесных так и в магнитно концентрированных веществах имеет величину, близкую к парамагнитной МОА разрешенных электронных переходов из состояния с  $L \neq 0$ .

Таблица 5. Парамагнитные магнитооптические активности (C-член)  $d-d$  переходов в единицах  $\mu_B H/kT$  при комнатной температуре.

Переходы	RbMnF <sub>3</sub>	MnS	MnCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$	-1.7	-0.1	-0.56
$\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$	-1.3	-0.2	+0.40
$\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$	+0.24	+...	-0.53
$\rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$	-1.5		+0.88
$\rightarrow {}^4E_g({}^4D)$	+0.2		
$\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	-0.83		

Рассмотрим сначала одноионный спин-запрещённый переход в ионе  $3d^5$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Основное состояние этого иона  ${}^6S_{5/2}$ . В магнитном поле оно расщепляется на шесть уровней, различающихся проекцией спина. В соответствии с правилами отбора для матричных элементов оператора  $S-L$  взаимодействия

$$\Delta S = 0, \pm 1; \Delta L = 0, \pm 1; \Delta J = 0; \Delta M_J = 0. \quad (30)$$

к основному состоянию примешивается четное состояние  ${}^4P_{5/2}$  (в кубическом КП - состояние  ${}^4T_{1g}$ ):  $\langle i | = \langle {}^6S_{5/2} M_J | + h_{SL} \langle {}^4P_{5/2} M_J |$ ,

$$\text{где} \quad h_{SL} = \langle {}^4P_{5/2} | H_{SL} | {}^6S_{5/2} \rangle / \Delta E_{SP}. \quad (32)$$

В (31) учтена диагональность  $H_{SL}$  по  $M_J$ , а в (32) - его независимость от  $M_J$ . Таким образом, расщепление основного состояния в магнитном поле происходит в соответствии с проекцией спина, а разрешение перехода и его поляризация (а значит, и МКД) определяются примесью состояний с  $J = S$  и  $M_J = M_S$ . В результате и интенсивность спин-запрещённого перехода, и его МКД определяются разрешённым переходом из состояния с  $L \neq 0$ . Поэтому парамагнитная МОА (C-член) оказывается приблизительно такой же величины, как у разрешённого перехода из состояния с  $L \neq 0$ . Можно показать, что такой же МОА обладают и дважды запрещённые переходы. В то же время, запрещённые только по чётности переходы и разрешённые переходы из состояния  $L = 0$ ,  $S \neq 0$  имеют МОА порядка  $h_{SL}^2 C_0$ , где  $C_0$  – МОА разрешённого перехода из состояния с  $L \neq 0$ .

При наличии обменного взаимодействия между  $3d$ -ионами появляется более эффективный - обменный механизм разрешения переходов по спину. Тогда в первом приближении можно пренебречь  $S-L$  взаимодействием, что и было сделано выше. Из правил отбора по спину (18) для парного перехода следует, что, по крайней мере, при переходе  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  в одном из ионов, линия парного поглощения, в отличие от одноионного, не должна расщепляться в



магнитном поле, и что парные переходы из состояния  $L = 0, S \neq 0$  не должны обладать МКД, поскольку проекция магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля при переходе не меняется. Эксперимент же дает величины парамагнитной МОА иногда даже несколько большие, чем при одноионных переходах (сравните раствор  $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  с магнитно концентрированными кристаллами  $\text{RbMnF}_3$  и  $\text{MnS}$  в табл. 5). Следовательно, принятое ранее приближение для обменного разрешения по спину, хотя и описывает правильно часть свойств перехода, обсуждавшихся в первой части, не является достаточным для описания МКД.

Ограниченность этого приближения, в частности, состоит в том, что обменное взаимодействие можно достаточно строго записать в виде

$$H^e = I_S \vec{S}_A \vec{S}_B \quad (33)$$

только тогда, когда ионы  $A$  и  $B$  не имеют орбитального момента. В нашей ситуации учитывается и имеет принципиальное значение недиагональный обмен с участием возбужденных состояний, обладающих орбитальным моментом. В этом случае обменное взаимодействие необходимо записать в виде :

$$H^e = I_J \vec{J}_A \vec{J}_B \quad (34)$$

где  $\vec{J}_A$  и  $\vec{J}_B$  - операторы полных моментов ионов  $A$  и  $B$ . Правила отбора для матричных элементов оператора (34), очевидно, аналогичны (18):

$$\Delta J_A = 0, \pm 1; \quad \Delta J_B = 0, \pm 1; \quad \Delta J = 0; \quad \Delta M_J = 0, \quad (35)$$

где  $J$  и  $M_J$  - полный момент и его z-проекция для пары в целом. Теперь уже, строго говоря, нельзя выразить матричный элемент дипольного момента перехода в виде произведения (15), в котором разделены орбитальная и спиновая функции, но можно осуществить перемешивание состояний пары оператором (34) вполне аналогично тому, как это было сделано выше с помощью оператора  $S$ - $L$  взаимодействия для одного иона. В частности, основное состояние пары  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  можно записать в виде

$$\langle i | = \langle {}^6S_{5/2} {}^6S_{5/2} J M_J | + \sum_{J_A} h_e(J_A) \langle {}^4P_{J_A} {}^6S_{5/2} J M_J |, \quad (36)$$

где  $J$  и  $M_J$ , относятся к паре в целом и для пары  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$   $J = 0 - 5$ . Вид параметра  $h_e$  аналогичен (32). Переход из состояний (36) разрешен по спину и обладает парамагнитным МКД.

Если основное и возбужденное состояния не имеют орбитального момента, то больше подходит оператор обменного взаимодействия вида (33), приводящий к нулевому  $S$ -члену МКД. Если же хотя бы одно из комбинирующих состояний имеет ненулевой орбитальный момент, то нужно переходить к оператору вида (34), обеспечивающему

**парамагнитную МОА, близкую к МОА разрешенных переходов из состояний с  $L \neq 0$ .** Действительно, из табл. 5 видно, что в  $\text{RbMnF}_3$  переходы в состояния  $T$ -типа, обладающие орбитальным моментом, имеют именно такую МОА, а переходы в состояния  ${}^4A_{1g}$  и  ${}^4E_g$ , не обладающие орбитальным магнитным моментом (в первом приближении), имеют значительно меньшую МОА.

В  $\text{MnS}$  МОА соответствующих переходов значительно меньше, чем в  $\text{RbMnF}_3$  (см. табл. 5). По-видимому, это происходит потому, что в  $\text{MnS}$  значительно больше ковалентность связи, т. е. значительно больше делокализация  $3d$ -электронов марганца и, следовательно, меньше  $S$ - $L$  взаимодействие. Но в таком случае и для  $T$ -состояний происходит переход от обменного взаимодействия вида (34) к обменному взаимодействию вида (33) с вытекающим отсюда уменьшением парамагнитного МКД.

### **Заключение.**

1. Экспериментально исследованы оптические и магнитооптические свойства магнитных диэлектриков: литиевого и марганцевого ферритов, слабоферромагнитного бората железа  $\text{FeVO}_3$ , антиферромагнитных фторидов и хлоридов марганца с общей формулой  $\text{AMnX}_3$ , антиферромагнитных кристаллов  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  и сульфида марганца  $\alpha\text{-MnS}$ , а также ряда оксидных стёкол, содержащих ионы  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{2+}$ . В частности, наиболее принципиальное значение для темы диссертации имеют такие результаты:

а) В кристалле  $\text{FeVO}_3$  при исследовании магнитного линейного дихроизма обнаружена локальная магнитная мода при электронном переходе  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4G)$ .

б) В кристалле  $\text{MnCO}_3$  обнаружено, что экситон-магнонное поглощение существует при температурах значительно выше температуры Нееля, но быстро убывает, что противоречит существующим теориям. В кристалле  $\text{FeVO}_3$  экситон-магнонное поглощение исчезает при температуре существенно ниже температуры Нееля, что также противоречит теории.

в) Эксперименты, проведенные на всех исследованных антиферромагнитных кристаллах показали, что выше температуры Нееля температурные зависимости широких полос  $d$ - $d$  поглощения не описываются ни теорией обменного разрешения по спину, ни теорией вибронного разрешения по чётности.

г) Экспериментально показано, что замена типа лиганда сильно влияет на интенсивность  $d$ - $d$  переходов и, как правило, слабо влияет на интенсивность  $f$ - $f$  переходов.

д) Экспериментально обнаружено, что магнитооптическая активность спин-запрещенных  $d$ - $d$  переходов из состояния  $L=0$ ,  $S \neq 0$  как в примесных ионах, так и в антиферромагнитных

кристаллах (в парамагнитной фазе) имеет тот же порядок, что и активность разрешённых переходов из состояния  $L \neq 0$ .

Перечисленные экспериментальные результаты стимулировали создание моделей, способных объяснить наблюдаемые явления.

2. Предложен **обменно-вибронный** механизм разрешения дважды запрещенных электронных переходов, который позволил разделить задачу снятия двойного запрета на две независимые более простые задачи снятия запрета по спину и по чётности в отдельности. Показано, что вероятность такого перехода равна произведению вероятности перехода, запрещенного только по чётности и разрешаемого вибронным взаимодействием, и вероятности перехода, запрещенного только по спину и разрешаемого обменным взаимодействием. Показано, что основная часть интенсивности спин-запрещённых  $d-d$  полос поглощения антиферромагнетиков обусловлена обменно-вибронным механизмом разрешения. Применение обменно-вибронного механизма разрешения позволило объяснить ряд прежде непонятных фактов:

а) При анализе вибронной составляющей обменно-вибронного механизма получена формула, связывающая ковалентность и интенсивность запрещённых по чётности переходов. Соотношение рассчитанных интенсивностей хорошо коррелирует с экспериментальными результатами, полученными для ряда соединений двухвалентного марганца, в котором все  $d-d$  переходы запрещены по чётности и по спину. Таким образом, показано, что интенсивность  $d-d$  переходов обусловлена, в основном, модуляцией нечётными колебаниями ковалентности. Экспериментальное исследование спектров некоторых  $4f$  ионов показало, что интенсивность  $f-f$  переходов в основном обусловлена модуляцией кристаллического поля.

б) Вибронная составляющая обменно-вибронного механизма позволила объяснить дихроизм соединений типа  $A_2MnX_4$ .

в) Обменная составляющая обменно-вибронного механизма позволила объяснить экспериментально обнаруженную большую магнитооптическую активность дважды запрещённых переходов из состояния  $L=0, S \neq 0$  не только при одноионных, но и при парных переходах.

3. Предложена и обоснована концепция одновременного возбуждения электронной, колебательной и магнитной подсистем (или какой-либо пары из них) в магнитно концентрированном веществе, как переход в квазилокальное малоподвижное связанное состояние этих возбуждений. Анализ релаксации такого связанного состояния позволил объяснить температурные зависимости интенсивностей полос спин-запрещенных  $d-d$

переходов при наличии обменного взаимодействия и связь их интенсивности с величиной обменного и спин-орбитального взаимодействий.

4. Экспериментально показано наличие существенного вклада в интенсивность  $d-d$  переходов резонансного переноса возбуждения и заимствования интенсивности  $d-d$  переходов у переходов с переносом зарядов.

5. Получено выражение для обобщённого магнитного двупреломления в бигироанизотропной среде при распространении света в произвольном направлении по отношению к магнитному полю. Получены формулы для магнитооптических эффектов при отражении и преломлении света на границе с бигиротропной средой.

6. Теоретически строго выделен «член смешивания» (член  $B$ ) в магнитном круговом дихроизме при произвольной величине эффекта, немагнитных воздействий и температуры. Такой результат позволил показать, что член  $B$  равен нулю в свободном атоме всегда, а в кристалле при  $T \rightarrow \infty$ . Член  $B$  может быть обязан перемешиванию состояний внутри основного терма и между термами. В первом случае член  $B$  может быть отличен от нуля в кристалле только при температурах ниже некоторой граничной температуры. Величина такого эффекта обратно пропорциональна величине кристаллического поля. Во втором случае температурный интервал существования члена  $B$  практически неограничен, а его величина пропорциональна кристаллическому полю.

7. Теоретически показано, что магнитооптическая активность у запрещенных по чётности и разрешаемых колебаниями переходов имеет величину того же порядка, что и у разрешённых по чётности переходов между состояниями той же симметрии. Определена связь между знаком эффекта и типом нечётного колебания.

*Итак, разработанные модели непротиворечиво объяснили и предсказали целый ряд экспериментальных результатов, как полученных автором, так и известных ранее.*

#### **Основные публикации по теме диссертации.**

Монография:

1. Малаховский А.В. Избранные вопросы оптики и магнитооптики соединений переходных элементов.-Новосибирск: Наука.-1992.-222 с.

Статья в коллективной монографии :

2. Эдельман И.С., Малаховский А.В. Магнитооптические явления в соединениях с магнитными ионами. В «Физика магнитных материалов». Ред. В.А. Игнатченко, Г.А. Петраковский.-С. 102-124.- Новосибирск: Наука.-1983.

Статьи в периодических изданиях:

3. Малаховский А.В. Одновременное измерение оптических и магнитооптических параметров // Оптика и спектроскопия.-1970.-Т. 28.-С. 369-374.
4. Малаховский А.В. Автоматический спектрополяриметр // Оптика и спектроскопия.-1972.-Т. 32.-С. 1228-1232.
5. Малаховский А.В., Эдельман И.С., Васильев Г.Г. Магнитооптический резонанс в марганцевом феррите в видимой области спектра // ФТТ.-1972.-Т. 14.-С. 799-802.
6. Малаховский А.В., Эдельман И.С., Рыбинский О.А. Тензор диэлектрической проницаемости марганцевого феррита в видимой области спектра // ФТТ.-1972.-Т. 14.-С. 1698-1700.
7. Эдельман И.С., Малаховский А.В., Васильева Т.И., Селезнёв В.Н. Оптические свойства  $\text{FeVO}_3$  в области сильного поглощения // ФТТ.-1972.-Т. 14.-С. 2810-2813.
8. Эдельман И.С., Малаховский А.В., Морозова Т. П., Сливинская А.Т., Вейсиг Г.С. Аномальное изменение полярного эффекта Керра в никеле и железе в сильном магнитном поле // ФТТ.-1972.-Т. 14.-С. 3256-3260.
9. Эдельман И.С., Малаховский А.В. Магнитное дупреломление в  $\text{FeVO}_3$  // ФТТ.-1973.-Т. 15.-С. 3084-3086.
10. Эдельман И.С., Малаховский А.В. // Оптические и магнитооптические свойства бората железа в видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра // Оптика и спектроскопия.-1973.-Т. 35.- С. 959-961.
11. Малаховский А.В., Эдельман И.С., Гаврилин В.П., Баринов Г.И. Оптические и магнитооптические спектры литиевого феррита в области 1.8-4.1 эВ // ФТТ.-1974.- Т. 16.- С. 410-414.
12. Малаховский А.В. Магнитооптические явления в бигиротропных средах // ФТТ.-1974.-Т. 16.-С. 634-636.
13. Malakhovskii A.V., Edelman I.S. Optical and magneto-optical spectra of  $\text{FeVO}_3$  in the region of strong absorption // Phys. stat. sol.-1976.-V. 74.-P. K145-K149.
14. Malakhovskii A.V. The form of the high frequency tensors  $\epsilon$  and  $\mu$  and the symmetry of magnetic crystals // Phys. stat. sol. (b) -1976.-V. 75.-P. K75-K78.
15. Malakhovskii A.V., Edelman I.S. The role of the local magnetic mode in the optical absorption spectra of antiferromagnets // Solid State Comm.-1978.-V. 28.-P. 475-479.
16. Малаховский А.В., Эдельман И.С., Заблуда В.Н. Эффект Яна-Теллера на переходе  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$  в борате железа  $\text{FeVO}_3$  // ФТТ.-1979.-Т. 21.-С. 2164-2166.

17. Малаховский А.В., Морозова Т.П. Механизмы эффекта Фарадея в  $\text{RbMnF}_3$  и  $\text{KMnF}_3$  в парамагнитной фазе // ФТТ.-1979.-Т. 21.-С. 2825-2828.
18. Malakhovskii A.V., Edelman I.S., Zablude V.N. Magnetic linear dichroism in  $\text{FeBO}_3$  // JMMM.-1980.-V. 15-18.-P. 843-845.
19. Malakhovskii A.V. Influence of crystal field on the magnetic circular birefringence // Phys. stat. sol. (b) -1981.-V. 106.- P. 327-336.
20. Малаховский А.В., Васильев Г.Г. Роль ковалентности в разрешении  $d-d$  переходов в октаэдрических комплексах // ФТТ.-1982.-Т. 24.-С. 585-588.
21. Malakhovskii A.V., Vasilev G.G. Covalency as source of intensity for d-d transitions in octahedral complexes // Phys. stat. sol. (b) -1983.-V. 118.-P. 337-344.
22. Malakhovskii A.V., Morozova T.P., Yuzvak V.I. Magneto-optical properties of  $\text{RbMnF}_3$  in the paramagnetic state // Phys. stat. sol. (b) -1983.-V. 119.-P. 411-417.
23. Malakhovskii A.V., Vasiljev G.G. The origin of anomalous temperature dependences of intensities of spin-forbidden d-d transitions in octahedral complexes // Solid State Commun.- 1983.- V. 48.-С. 353-356.
24. Zablude V.N., Malakhovskii A.V., Edelman I.S. Magneto-optical effects and optical absorption of  $\text{FeBO}_3$  in the region of  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ ,  ${}^4T_{2g}({}^4G)$  transitions // Phys. stat. sol. (b) -1984.-V. 125.- С. 751-757.
25. Заблуда В.Н., Малаховский А.В., Эдельман И.С. Температурная зависимость оптического поглощения и магнитооптических эффектов в области переходов  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$  // ФТТ.-1985.-Т. 27.-С. 133-138.
26. Эдельман И.С., Галанов Е.К., Коков И.Т., Малаховский А.В., Анистратов А.Т. Спектры поглощения и эффект Фарадея в кристаллах  $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$  // ФТТ.-1985.-Т. 27.-С. 3467-3470.
27. Malakhovskii A.V., Vasiljev G.G., Morozova T.P. Temperature dependences of  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g({}^4G)$  and  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)$  absorption bands in  $\text{RbMnF}_3$  in paramagnetic state // Phys. stat. sol. (b) -1986.-V. 138.-P. 285-293.
28. Malakhovskii A.V. Natural optical dichroism of  $A_2\text{MnX}_4$  type crystals and mechanisms for producing intensity of the spin-forbidden d-d transitions // Solid State Commun.-1986.-V. 60.-P. 591-594.
29. Malakhovskii A.V., Filimonov V.S., Goncharov E.A. Exciton-magnon absorption of light in  $\text{MnCO}_3$  above the Neel temperature // Phys. Lett. A.-1989.-V. 138.-P. 412-414.

30. Малаховский А.В., Морозова Т.П., Заблуда В.Н., Рябинкина Л.И. Оптические и магнитооптические свойства  $\alpha$ -MnS и их связь с фазовыми переходами // ФТТ.-1990.-Т. 32.-С. 1012-1019.
31. Malakhovskii A.V. Magneto-optical activity of allowed electron transitions in atoms in free state and in crystals // Phys. stat. sol. (b)-1990.-V. 159.-P. 883-892.
32. Petrovskii G.T., Edelman I.S., Zarubina T.V., Malakhovskii A.V., Zablude V.N., Ivanov M.Yu. Faraday effect and spectral properties of high concentrated rare earth oxide glasses in visible and near UV region // J. Non-Cryst. Solids.-1991.-V. 130.-P. 35-40.
33. Zablude V., Pozeluyko A., Edelman I., Malakhovskii A., Zarubina T., Petrovskii G., Ivanov M. Concentration dependence of the Faraday rotation in Pr containing oxide glasses // J. Magn. Magn. Mater.-1998.-V. 185.-P. 207-212.
34. Эдельман И.С., Малаховский А.В., Поцелуйко А.М., Зарубина Т.В., Замков А.В. Интенсивности f-f переходов в  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в стёклах в ближней ИК области спектра // ФТТ.-2001.-Т. 43.-С. 1004-1009.
35. Edelman I.S., Malakhovskii A.V., Potseluyko A.M., Zarubina T.V., Zamkov A.V. Temperature dependencies of intensities of f-f transitions in  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in glasses // J. Non-Cryst. Solids.-2002.-V. 306.-P. 120-128.
36. Malakhovskii A.V., Edelman I.S., Radziner Y., Yshurun Y., Potseluyko A.M., Zarubina T.V., Zamkov A.V., Zaitsev A.I. Magnetic and magneto-optical properties of oxide glasses containing  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions // JMMM.-2003.-V. 263.-P. 161-172.
37. Potseluyko A., Edelman I., Malakhovskii A., Yeshurun Y., Zarubina T., Zamkov A., Zaitsev A. RE containing glasses as effective magneto-optical materials for 200-400 nm range // Microelectronic Engineering.-2003.-V. 69.-P. 216-220.
38. Kliava J., Edelman I.S., Potseluyko A.M., Petrakovskaya E.A., Berger R., Bruckental I., Yeshurun Y., Malakhovskii A. V., Zarubina T.V. Magnetic and optical properties and electron paramagnetic resonance of gadolinium containing glasses // J. Phys.: Condens. Matter.-2003.-V. 15.-P. 6671-6681.
39. Kliava J., Edelman I.S., Potseluyko A.M., Petrakovskaya E.A., Berger R., Bruckental I., Yeshurun Y., Malakhovskii A.V., Zarubina T.V. EPR and magnetic properties of  $\text{Gd}^{3+}$  in oxide glasses // JMMM-2004.-V. 272-276.-P. e1647-e1649.
40. Alexandrovsky A.S., Krylov A.S., Malakhovskii A.V., Potseluyko A.M., Zaitsev A.I., Zamkov A.V. Europium doped strontium borate glasses and their optical properties // J. Phys. Chem. Solids.-2005.-V. 66.-P.75-79.

41. *Kliava J., Malakhovskii A., Edelman I., Potseluyko A., Petrakovskaya E., Melnikova S., Zarubina T., Petrovskii G., Bruckental Y., Yeshurun Y.* Unusual magnetic transitions and nature of magnetic resonance spectra in oxide glasses containing gadolinium // *Phys. Rev. B*-2005.-V. 71.-P. 104406.

42. *Малаховский А.В., Морозова Т.П.* Температурное поведение тонкой структуры С- и Е-полос поглощения в  $\text{RbMnF}_3$  ниже температуры Нееля // *ФТТ*.-2006,-Т.48.-С. 266-273.

Изобретение.

43. *Малаховский А.В., Эдельман И.С., Заблуда В.Н.* Способ измерения модуляции амплитуды и фазы отражённой электромагнитной волны при экваториальном эффекте Керра // Авторское свидетельство № 1363963, приоритет изобретения 22.10.1985.

#### Цитированная литература.

1. *Еременко В. В., Харченко Н. Ф., Литвиненко Ю. Г., Науменко В. М.* Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков.—Киев: Наук. думка, 1989.— 262 с.

2. *Zvezdin A. K., Kotov V. A.* Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials.-Bristol.-Institute of Physics Publishing, 1997.-386 p.

3. *Sugano S., Kojima N.* (Ed.) Magneto-Optics.-Berlin.-Springer, 2000.-330 p.

4. *Ерёменко В. В., Шапиро В. В.* Оптическая спектроскопия антиферромагнетиков с различной размерностью структуры. // *ФНТ*.-1990.-Т. 16.-С. 1499-1517

5. *Judd B. R.* Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. // *Phys. Rev.*-1962.-V. 127.-P. 750-761.

6. *Ofelt G. S.* Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. // *J. Chem. Phys.*-1962.-V. 37.- p. 511-523.

7. *Еременко В. В.* Введение в оптическую спектроскопию магнетиков.-Киев: Наук. думка, 1975.— 471 с.

8. *Петров Э. Г.* Теория магнитных экситонов.— Киев: Наук. думка 1976 —239 с.

9. *Rashba E. I.* Excitons // Ed. E. I. Rashba, M. D. Sturge —Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland Publishing Company, 1982.—P. 543—602.

10. *Levinson, I. B.; Rashba, E. I.* Electron-phonon and exciton-phonon bound states. // *Reports on Progress in Physics*.-1973.-V. 36.-P. 1499-565.

11. *Ребане К. К.* Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.— М.: Наука, 1968.— 232 с.

12. *Mason S. F., Peacock R. D., Stewart B.* Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions // *Mol. Phys.*—1975 —Vol. 30.—P. 1829—1841.



13. *Fujiwara T., Gebhardt W., Petanides K., Tanabe Y.* Temperature dependent oscillator strengths of optical absorptions in  $\text{MnF}_2$  and  $\text{RbMnF}_3$  // *J. Phys. Soc. Japan.* 1972. -V. 33.-P. 39-48.
14. *Harada I., Motizuki K.* Note on the intensity of magnon sidebands in  $\text{MnF}_2$  // *Solid State Commun.* 1972.-V. 11.-P. 171-173.
15. *Хеннер Е. К., Шапошников И. Г.* Статистическая теория релаксации спин-спинового резервуара // *ЖЭТФ.*— 1982.— Т. 82.— С. 211—219.
16. *Lohr L.L., McClure D.S.* Optical properties of divalent manganese salts. II. // *J. Chem. Phys.*— 1968.— Vol. 49.-P. 3516-3521.
17. *Pittini R., Schoenes J., Wachter P.* MO Kerr study of the  $4F^1$  state. // *Physica B.* —1997.-V. 230-232.-P. 538-543.