

УДК 543.42;661.865.4

УСПЕХИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЯХ ЛАНТАНИДОВ

И. А. Конингстайн

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1810
II. Комбинационное рассеяние на колебательных и электронных уровнях	1813
III. Тензор комбинационного рассеяния	1816
IV. Интенсивность комбинационного рассеяния и кристаллическое поле	1820
V. Нарушение правил отбора	1826
VI. Экспериментальные методы	1829
VII. Экспериментальные результаты	1831

I. ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия комбинационного рассеяния (КР) многие исследователи для объяснения особенностей спектров твердых тел, жидкостей и газов опирались на работы Плачека. Несмотря на то, что первоначальные работы по КР были выполнены физиками, в период с 1935 г. до появления лазера, этот вид спектроскопии использовался в значительной мере химиками как средство для установления структуры молекул. Почти всегда для возбуждения колебательных и вращательных спектров КР применяли ртутную лампу низкого давления, что делало невозможным непосредственное сравнение конкретных экспериментальных данных с теорией. Например, было трудно получить информацию об отдельных элементах тензора рассеяния, так как направление распространения возбуждающего излучения не было точно параллельным или перпендикулярным направлению наблюдения рассеянного излучения. Измеренные значения степеней деполяризации линий КР жидкостей и газов почти всегда отличались от теоретических величин, так что вычисление степеней деполяризации колебаний определенного типа или расчет априори абсолютных интенсивностей были громоздкой процедурой.

Большая часть экспериментальных работ за указанный выше период была посвящена возбуждению комбинационных переходов на колебательных или вращательных уровнях молекул. Все эти уровни связаны с основным электронным состоянием молекулы. Комбинационное рассеяние на электронных уровнях наблюдалось только для случая молекулы NO¹. В 1932 г. Розетти приписал линию КР этой молекулы 121 см⁻¹ переходу $^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow ^2\Pi_{\frac{3}{2}}$. Эксперименты с редкоземельными ионами, по свидетельству Гердинга², Гортер предпринял во время второй мировой войны, однако только в 1964 г. Хоугену и Сингху³ удалось возбудить КР на электронных переходах Pr³⁺ в PrCl₃. Непосредственно перед выходом этой статьи Эллиот и Лоудон⁴ предсказали возможность наблюдения КР на электронных уровнях для ионов лантанидов. Кроме того КР для Ce³⁺ в CaWO₄ было обнаружено ЧАО⁵. Во всех этих экспериментах источником света все еще была ртутная лампа, а для регистрации спектров применяли фотографические пластиинки. Очень небольшая информация была получена об интенсивности этого эффекта по сравнению с интенсивностями сильных линий КР некоторых хорошо известных жид-

костей. Плачек указывал на то, что тензор рассеяния для электронных переходов отличается от тензора рассеяния для колебательных и вращательных переходов (см. ^{6, 9}). Этот тензор в последнем случае симметричен, в то время как для электронных переходов тензор может стать антисимметричным.

В настоящее время имеется множество кристаллов соединений, которые содержат редкоземельные ионы, и если необходимо отделить фоновый спектр КР от электронных эффектов, то требуется исследование элементов тензора рассеяния.

В 1966 г. автор настоящей статьи начал программу, посвященную возбуждению КР на электронных уровнях редкоземельных ионов в некоторых кристаллах с помощью излучения гелий-неонового лазера при 6328 Å. К тому времени стало ясно, что отдельные элементы тензора КР для колебательных переходов могут быть измерены и была надежда, что измерения такого типа могут быть выполнены и для электронных переходов. Гелий-неоновый лазер был выбран в силу того, что, как видно из диаграммы энергетических уровней ионов лантанидов, только некоторые из ионов имеют возбужденные состояния с энергиями, равными энергии лазерного излучения (см. рис. 1). Применяя более чувствительную систему регистрации, нам удалось в 1966 г. возбудить КР для ряда трехвалентных редкоземельных ионов в решетке иттрий-галлиевого граната^{6, 7}; за этим последовала серия экспериментов для этих же ионов в других кристаллах⁸⁻¹².

В теории поляризуемости Плачека для КР на колебательных уровнях главное внимание уделено поляризуемости основного состояния молекулы, а роль промежуточных состояний в значительной мере ограничена. В выражении для элемента тензора рассеяния появляются матричные элементы оператора электрического дипольного момента для переходов между основными и промежуточными состояниями. В общем случае наших знаний о волновых функциях этих состояний недостаточно для вычисления матричных элементов, а, следовательно, и для вычисления элемента тензора рассеяния для колебательных переходов. Это положение почти полностью изменяется для трехвалентных редкоземельных ионов. Волновые функции состояний ионов лантанидов — свободных или в окружении заданной симметрии — были рассчитаны, и Эйкс¹³ использовал эти волновые функции при расчете абсолютных интенсивностей КР на электронных переходах для некоторых ионов лантанидов. При этих расчетах пренебрегали влиянием антисимметричности тензора рассеяния.

Однако Мортенсен и Конингстайн¹⁴ показали, что для многих ионов можно ожидать большого вклада в полные интенсивности от антисимметричных тензоров. Действительно, в некоторых случаях вклад антисимметричных тензоров больше вклада симметричных тензоров, и был найден по крайней мере один случай, когда переходы в КР обязаны полностью антисимметричному тензору⁹. Помимо абсолютных интенсивностей было также рассчитано отношение интенсивности релеевского рассеяния к интенсивности КР на электронных уровнях всех лантанидов¹⁵, а в последующих публикациях была установлена связь между силой и симметрией кристаллического поля и поляризационными характеристиками полных электронных спектров КР^{16, 17}.

С появлением аргонового и криптонового ионных лазеров к концу 1970 г. были получены более подробные экспериментальные данные¹⁸, наблюдалось КР на электронных уровнях всех ионов лантанидов за исключением двух^{19, 20}. Экспериментальные результаты подтвердили теоретические предсказания о том, что интенсивность электронных ли-

ний КР меньше, чем интенсивность рассеяния на фононах кристалла-матрицы. Отмечено также, что интенсивности сильно зависят от электронной конфигурации ионов. Однако, вклад антисимметричных тензоров в интенсивность менее выражен за исключением иона Eu^{3+} , где рассея-

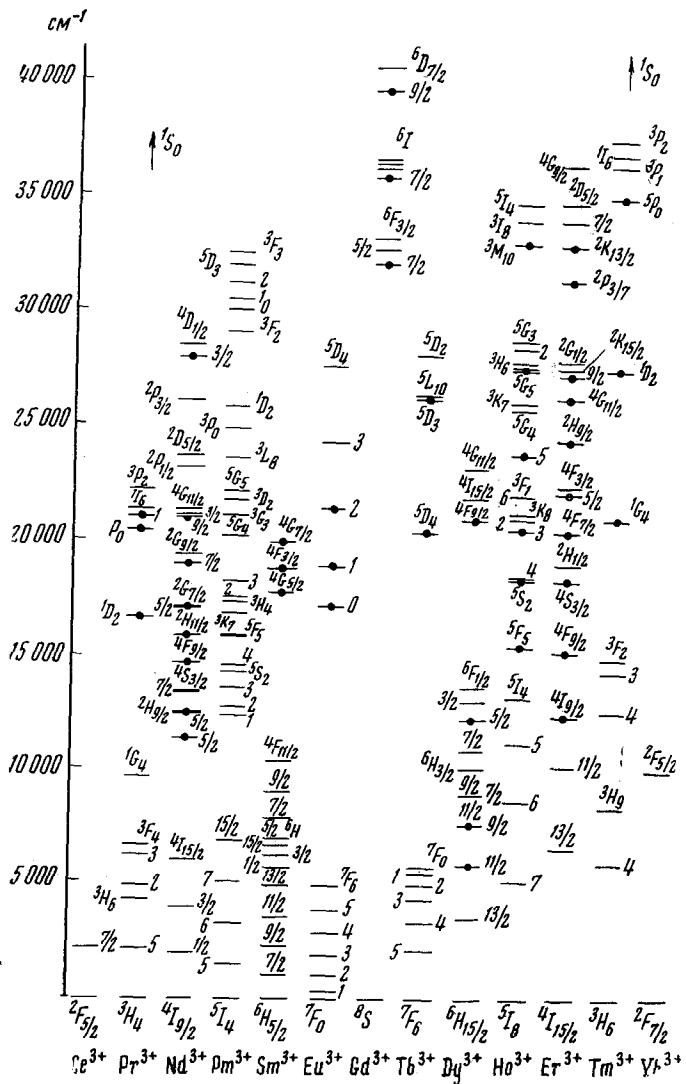


Рис. 1. Диаграмма уровней энергий трехвалентных редкоземельных ионов. Энергия излучения $\text{He}-\text{Ne}$ и Ar^+ лазеров лежит между 15 000 и 22 000 cm^{-1} . Некоторые редкоземельные ионы поглощают это излучение, что приводит к появлению флуоресценции, делающей невозможным наблюдение электронного КР

ние полностью обусловлено антисимметричным тензором²¹. Появление такого тензора уникально для физики и химии, а в спектроскопии КР является результатом глубоких изменений в правилах отбора.

При взгляде на диаграмму энергетических уровней (рис. 1) видно, что многие уровни помечены квантовым числом J кратным $1/2$. Это означает, что для исследования симметрии уровней в кристаллическом поле

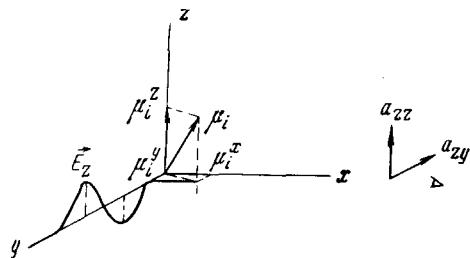
и компонент тензора рассеяния должны быть применены представления двойных групп. Главный результат состоит в том, что тензоры для электронных и колебательных переходов всех кристаллов совершенно различны²².

Мы заканчиваем введение общим замечанием относительно правил отбора для КР²³. Все состояния, возникающие из одной и той же электронной конфигурации, имеют одинаковую четность — или четные, или нечетные. Оператор рассеяния $\hat{\alpha}_{\rho\sigma}$ (где $\rho = x, y, z$) является четным оператором и интеграл $\int \Psi_n \hat{\alpha}_{\rho\sigma} \Psi_m d\tau \neq 0$, если Ψ_n и Ψ_m — волновые функции этих состояний. Таким образом, подобно рассеянию на колебательных и вращательных уровнях рассеяние на электронных уровнях формально разрешено.

II. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЯХ^{14, 15}

Предположим, что поток фотонов падает на атомы, молекулы или кристалл. Большая часть фотонов не будет взаимодействовать с частицами, однако некоторые из них — менее, чем 1% — будут упруго взаимодействовать. Частота электромагнитного излучения при этом не изменяется и упругое взаимодействие приводит к так называемому релеевскому рассеянию. Гораздо меньшее число фотонов, однако, рассеивается

Рис. 2. КР для кубического кристалла, оси которого a, b и c параллельны осям декартовой системы координат. Лазерное излучение входит в кристалл по направлению оси y , а КР наблюдается вдоль оси x . Показан индуцированный дипольный момент μ_i и его компоненты $\mu_i^z, \mu_i^y, \mu_i^x$. Помещая перед монохроматором анализатор, можно разделить компоненты a_{zz} и a_{zy} . Они проявляются в поляризационных спектрах КР $y(zz)x$ и $y(zy)x$



неупруго. Атом, ион или молекула могут быть возбуждены из основного состояния на первое или второе возбужденное состояние, и если это случилось, то непосредственно из закона сохранения энергии видно, что рассеянные фотоны имеют энергию, а следовательно и частоту, слегка отличающуюся от частоты падающих фотонов. Конечно, возможно и то, что частица будет возвращаться из возбужденного состояния на основное состояние, в этом случае энергия добавляется к энергии падающих фотонов, что приводит к уменьшению длины волны рассеянного излучения. Таким образом, спектр КР проявляется в виде линий испускания расположенных в области больших и меньших энергий по отношению к несмещенной линии релеевского рассеяния. В силу того, что в возбужденном состоянии будет находиться меньшее число частиц по сравнению с числом частиц в основном состоянии, интенсивность так называемых антистоксовых линий КР слабее интенсивности стоксовых линий КР. Отношение интенсивностей этих линий задается законом распределения Больцмана. Для того чтобы получить ясную картину при описании интенсивности КР, необходимо, однако, рассмотреть этот процесс более детально. На рис. 2 приведен случай, когда падающее излучение распространяется вдоль одной из осей прямоугольной системы координат, а рассеянное излучение наблюдается в направлении, перпендикулярном направлению распространения падающей световой волны. Предположим, что в начале прямоугольной системы координат находится монокристалл

кубической симметрии и что макроскопические оси кристалла совпадают с осями x , y и z прямоугольной системы координат. Электрическое поле падающей волны может индуцировать в атоме или молекуле кристалла дипольный момент. В общем случае направление этого индуцированного момента не будет параллельно электрическому вектору падающей волны. Комбинационное рассеяние можно описывать тензором:

$$\mu^i = (\alpha) E,$$

где

$$\begin{aligned}\mu_x^i &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ \mu_y^i &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ \mu_z^i &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z\end{aligned}\quad (1)$$

В каждом частном случае различные компоненты тензора рассеяния можно определить с помощью подходящего выбора направления поляризации падающего излучения, ориентации кристалла и направления наблюдения рассеянного излучения. До настоящего момента тип КР еще не обсуждался. Спектроскопия КР оказалась очень удачным методом для определения структуры молекул в газовой фазе, жидкостях и кристаллах по вращательным или колебательным спектрам.

Индуктированный момент для КР на колебательных уровнях является моментом перехода между основным состоянием и возбужденными колебательными состояниями. Для того, чтобы связать интенсивность линий КР с элементами тензора рассеяния, поляризуемость молекулы в основном состоянии ($\alpha_{\rho\sigma}$) записывается в виде разложения по координатам нормальных колебаний молекулы. Интенсивность линии КР связана с производной поляризуемости²⁴ молекулы в основном состоянии по нормальной координате (Q). Недавно была предложена другая модель²⁵ для КР на колебательных уровнях. Было использовано следующее выражение, полученное для компоненты тензора рассеяния ($\alpha_{\rho\sigma})_{kn}$ (где ρ и $\sigma = x, y, z$) для перехода между состояниями k и n системы

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{kn} = h^{-1} \sum_r \frac{\langle n | e\sigma | r \rangle \langle r | e\rho | k \rangle}{v_0 - v_{kn}} + \frac{[\rho \leftrightarrow \sigma]}{v_0 + v_{kn}} \quad (2)$$

Индексы k и n в уравнении (2) указывают на то, что КР начинается из состояния k и заканчивается на состоянии n , v_0 — частота падающего света, $\langle n | e\sigma | r \rangle$ — матричный элемент электрического дипольного момента, а суммирование r производится по всем возбужденным состояниям системы. Электрический дипольный момент можно записать в следующем виде:

$$\int \Psi_n^* e\sigma \Psi_r d\tau$$

В общем случае волновая функция Ψ_n представляет собой произведение электронной волновой функции $\Psi_n(\mathbf{r}Q)$ и колебательной волновой функции $\varphi_v(Q)$, где n — электронное квантовое число, v — колебательное квантовое число, и Q — нормальная координата. Движения электронов могут быть чувствительными к движению ядер в молекуле. Предполагая это взаимодействие малым, для гамильтонiana (\mathcal{H}) можно написать следующее выражение

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \dots$$

и волновая функция

$$\Psi_n(\mathbf{r}, Q) = \Psi_n^0(\mathbf{r}, Q=0) + \\ + \sum_{l \neq n} \frac{\int \Psi_l^0(\mathbf{r}, Q=0) \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \Psi_n^0(\mathbf{r}, Q=0) Q d\tau}{E_l^0 - E_n^0} \Psi_l^0(\mathbf{r}, Q=0) \quad (3)$$

Здесь \mathcal{H}_0 — гамильтониан колеблющейся молекулы для равновесной конфигурации, а E_l^0 — энергия первого электронного состояния молекулы.

Электронные волновые функции в виде ряда [ур. (3)] могут быть теперь подставлены в выражение для матричных элементов электрического дипольного момента, который входит в компоненту тензора рассеяния, приведенную в равенстве (1). К счастью, можно произвести некоторые упрощения и получить следующие соотношения:

I. Комбинационное рассеяние на электронных уровнях ($n; v=0 \rightarrow k; v=0$):

$$(a_{\rho\sigma})_{nv=0; kv=0} = h^{-1} \sum_r \left\{ \frac{(M_\rho)_{nr}(M_\sigma)_{rk}}{\nu_{rk} - \nu_0} + \frac{[\rho \rightarrow \sigma]}{\nu_{rn} + \nu_0} \right\}. \quad (4a)$$

II. Комбинационное рассеяние на электронно-колебательных уровнях ($n; v \rightarrow k; v'$):

$$(a_{\rho\sigma})_{nv; nv'} = h^{-1} \langle \varphi_{v'} | Q | \varphi_v \rangle \sum_r \left\{ \frac{(M_\rho)_{kr} [(M_\sigma)_{rl} h_{ln}^Q + (M_\rho)_{ln} h_{lr}^{Q*}]}{\nu_{rk} - \nu_0} + \dots \right\} \quad (4b)$$

Постоянная h_{ln}^Q определяется интегралом

$$\int \Psi_l^0(\mathbf{r}, Q=0) (\partial \mathcal{H} / \partial Q)_{Q=0} \Psi_n^0(\mathbf{r}, Q=0) d\tau / (E_l^0 - E_n^0).$$

Если электронно-колебательное взаимодействие мало, то автоматически следует, что постоянные h_{ln}^Q малы. В результате получается, что главный вклад в интенсивность КР на электронных уровнях дают элементы тензора рассеяния $(a_{\rho\sigma})_{n; v=0 \rightarrow k; v=0}$. Комбинационное рассеяние на электронно-колебательных уровнях, по-видимому, не существенно по сравнению с более интенсивным КР на электронных уровнях при переходе между состояниями k и n .

Интересно заменить в уравнениях (4a) и (4b) квантовое число n на k . Первое из этих уравнений обращается в выражение для релеевского рассеяния света. Замена n на k в уравнении (4b) приводит к соотношению:

$$(a_{\rho\sigma})_{nv; nv'} = h^{-1} \langle \varphi_{v'} | Q | \varphi_v \rangle \sum_r \left\{ \frac{(M_\rho)_{nr} [(M_\sigma)_{rl} h_{ln}^Q + (M_\rho)_{ln} h_{lr}^{*Q}]}{\nu_{rn} - \nu_0} + \dots \right\} \quad (5)$$

определяющему элемент тензора КР для перехода между колебательными уровнями v и v' , связанными с одним и тем же основным электронным состоянием n . Таким образом, теперь комбинационное рассеяние на колебательных уровнях описано в рамках модели, где введено взаимодействие с колебаниями. Модель, включающая электронно-колебательное взаимодействие, была, как уже указывалось, предложена Олбрехтом²⁵, который показал также, что правила отбора для КР могут

быть получены при рассмотрении условий, при которых постоянные h_{nl}^Q и h_{lk}^Q , не равны нулю.

Выражение (4а) и (5) можно непосредственно использовать для исследования симметрии тензора рассеяния. Тензор симметричен, если элемент $(\alpha_{\rho\sigma})_{nk}$ равен элементу $(\alpha_{\rho\sigma})_{nk}$. Для КР на колебательных уровнях тензор симметричен, однако для случая КР на электронных уровнях получается, что это не является необходимым. Вероятно, здесь стоит отметить, что антисимметрия тензора рассеяния на колебательных уровнях может также иметь место, если: а) волновые функции, входящие в матричные элементы оператора электрического дипольного момента, не являются действительными или б) основное электронное состояние молекулы вырождено. Колебательная модель теряет силу в случае вырожденного основного состояния, и рассуждения, которые использовались для получения выражений в случае невырожденного основного состояния, здесь неприменимы.

Переход между состояниями k и n разрешен при КР, если матричный элемент $\langle k | \hat{\alpha}_{\rho\sigma} | n \rangle \neq 0$. Оператор $\hat{\alpha}_{\rho\sigma}$ может быть записан в следующем виде

$$(\hat{\alpha}_{\rho\sigma})_{kn} = \sum_r \frac{|\epsilon\sigma | r\rangle \langle r| \epsilon\rho]}{v_0 - v_{kn}} + \frac{[\rho \rightarrow \sigma]}{v_0 + v_{kn}} \quad (6)$$

Для того чтобы найти условия, при которых матричный элемент не обращается в нуль, необходимо знать трансформационные свойства волновых функций состояний k и n и свойства симметрии самого тензора рассеяния. Матричный элемент не обращается в нуль, если в прямом произведении неприводимых представлений волновых функций k и n и тензора содержится полносимметричное представление точечной группы. Свойства симметрии электронных уровней могут быть получены, например, из расчетов кристаллического поля. Трансформационные свойства элементов тензора рассеяния иногда приводятся в таблицах характеров различных точечных групп. Однако эти сведения относятся только к специальному случаю КР на колебательных или вращательных уровнях, а выше было показано, что в этом случае тензор симметричен. Таким образом, возникает вопрос, каковы изменения в трансформационных свойствах, если тензор становится антисимметричным.

III. ТЕНЗОР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Трансформационные свойства антисимметричной части тензора рассеяния задаются симметрией комбинаций $\alpha_{\rho\sigma} - \alpha_{\sigma\rho}$ ($\sigma, \rho = x, y, z$). Трансформационные свойства этих комбинаций непосредственно не приведены в таблицах характеров различных точечных групп. Можно показать, что антисимметричные комбинации при всех поворотах преобразуются, как обычный вектор, а при инверсии скорее всего как аксиальный, чем полярный вектор. То же самое справедливо для трансформационных свойств вращений относительно осей прямоугольной системы координат (R_z, R_y и R_x), так что трансформационные свойства преобразования антисимметричной части тензора рассеяния и вращений R_z, R_y и R_x аналогичны. Они могут быть непосредственно найдены из приведенных, например, Вильсоном и др.²⁶, таблиц характеров.

Ионы в кристаллах занимают положения с определенной симметрией. Таким образом, компоненты тензора и волновые функции электронных состояний могут быть обозначены в соответствии с представлением одной из известных точечных групп. Однако, в частности, угловая часть

электронных волновых функций записывается с помощью полярных координат r , θ и φ . Рассмотрение же симметрии тензора было выполнено выше для декартовых координат.

Интенсивность КР на электронном переходе пропорциональна квадрату матричного элемента $\langle n | \alpha_{\rho\sigma} | m \rangle$. Однако волновые функции n и m и оператор $\alpha_{\rho\sigma}$ еще не определены в одной и той же системе координат.

Тензор $(\alpha_{\rho\sigma})$ можно преобразовать к сферическим координатам. Эти новые тензоры являются неприводимыми, их компоненты обозначаются a_Q^K . Различие между декартовыми и неприводимыми тензорами состоит в том, что компоненты последних могут быть объединены в три отдельных набора. При произвольном повороте члены каждого набора преобразуются друг в друга (или в свои комбинации); это не имеет места для компонент тензора в декартовых координатах. Связь $a_{\rho\sigma}$ с a_Q^K отражена в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Соотношение между компонентами тензора в декартовой системе координат и компонентами неприводимых тензоров

$a_0^0 = -(1/\sqrt{3})(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$	$a_2^2 = \frac{1}{2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy} + i\alpha_{xy} + i\alpha_{yz}),$
$a_1^1 = \frac{1}{2}(-\alpha_{xz} + \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}),$	$a_1^2 = -\frac{1}{1}(\alpha_{xz} + \alpha_{zx} + i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}),$
$a_0^1 = (1/\sqrt{2})(i\alpha_{xy} - i\alpha_{yx}),$	$a_0^2 = (1/\sqrt{6})(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}),$
$a_{-1}^{-1} = -\frac{1}{2}(\alpha_{xz} - \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} + i\alpha_{zy}),$	$a_{-1}^{-2} = \frac{1}{2}(\alpha_{xz} + \alpha_{zx} - i\alpha_{yz} - i\alpha_{zy}),$
	$a_{-2}^{-2} = \frac{1}{2}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy} - i\alpha_{xy} - i\alpha_{yx}).$

Полезно сопоставить три набора тензоров неприводимых компонент и s , p и d -орбитали, которые определены в полярных координатах. Подобно s -орбитали неприводимого компонента тензора a_0^0 полностью инвариантна при всех вращениях, в то время как компоненты $a_{1, 0, -1}^1$ в основном преобразуются подобно p -орбиталям: p_x , p_y и p_z . Однако есть небольшое различие: последние изменяют знак при инверсии системы координат, в то время как тензорные компоненты инвариантны при этой операции. Имеется также аналогия между трансформационными свойствами d -орбиталей и пяти компонент a_Q^K ($Q=2, 1, 0, -1, -2$).

Пусть, например, электронный комбинационный переход индуцирован между состояниями 1S и 3P электронной конфигурации $(p)^2$. Мы предполагаем, что атом или ион находится в кристалле в положении, где симметрия очень высока, например, O_h . Необходимым условием для того, чтобы КР на электронном переходе было разрешено, является то, что полносимметричное представление точечной группы содержится в прямом произведении представлений

$$\Gamma_i \times \Gamma_{a_Q^K} \times \Gamma_t$$

Состояние (i), которое является нижним при КР, преобразуется как полносимметричное представление точечной группы, и, таким образом, видно, что не обращающиеся в нуль компоненты тензора рассеяния пре-

образуются подобно представлениям, к которым принадлежит конечное состояние (l). Это конечное состояние является спектроскопическим P -состоянием ($l=1$), и не обращаются в нуль те компоненты тензора рассеяния a_Q^k , которые преобразуются подобно p -орбиталам. Компоненты a_Q^1 представляют антисимметричную часть тензора рассеяния (см. табл. 1); комбинационное рассеяние на переходе между этими состояниями связано с тензором рассеяния, который содержит некоторую асимметрию. Компоненты неприводимых тензоров могут быть использованы не только для установления правил отбора, они имеют также важное значение при вычислении абсолютных интенсивностей КР.

В случае КР на колебательных уровнях такое вычисление сильно затруднено, так как в выражении для элемента тензора [равенство (1)] необходимо выполнить суммирование по всем состояниям (r) системы. Для КР на электронных уровнях эти состояния — чисто электронные, а не колебательные состояния. Это упрощает вычисления. Если среднее значение частоты $\bar{v}_{\chi k}$ определяется центром тяжести энергии $\hbar \bar{v}_{\chi k}$ одной определенной возбужденной конфигурации, то знаменатель равенства (1) принимает вид

$$(v_{kr} - v_0)^{-1} = (\bar{v}_{\chi k} - v_0)^{-1} (1 + x + x^2 + \dots), \quad (7)$$

где

$$x = (\bar{v}_{\chi k} - v_{rk}) / (\bar{v}_{\chi k} - v_0).$$

Переход $4f - 5d$ Ce³⁺ имеет частоту $\sim 50000 \text{ см}^{-1}$. Если спектры КР возбуждаются частотой $v_0 = 20000 \text{ см}^{-1}$, то $x < 1$, так как все состояния r имеют почти одну и ту же энергию. Более того, частотная зависимость суммирования теперь находится по членам v_{rk} , где r — состояния отдельной электронной конфигурации.

Теперь:

$$\langle r | [\mathcal{H}\sigma] | k \rangle = \langle \mathcal{H}r | \sigma | k \rangle - \langle r | \sigma \mathcal{H} | k \rangle = (v_{rk}/\hbar) \langle r | \sigma | k \rangle \quad (8)$$

где \mathcal{H} — гамильтониан системы, а σ — оператор электрического дипольного момента. Комбинация равенств (7) и (8) с (4a) дает

$$(a_{\rho\sigma})_{kn} \approx \sum_r \frac{1}{\hbar} \frac{\bar{v}_{\chi k} \langle n | \rho | r \rangle \langle r | [\mathcal{H}\sigma] | k \rangle}{\bar{v}_{\chi k} - v_0} + \frac{\bar{v}_{\chi n} \langle n | [\mathcal{H}\sigma] | r \rangle \langle r | \rho | k \rangle}{\bar{v}_{\chi n} + v_0}. \quad (9)$$

Если теперь интенсивность КР задается интегралом $\langle k | a_{\rho\sigma} | n \rangle$, то оператор $\hat{a}_{\rho\sigma}$ равен:

$$\hat{a}_{\rho\sigma} \approx \sum_r \frac{\bar{v}_{\chi k} \{ | \rho | r \rangle \langle r | [\mathcal{H}\sigma] | \}}{\bar{v}_{\chi k} - v_0} + \frac{v_{\chi n} \{ | [\mathcal{H}\sigma] r \rangle \langle r | \rho | \}}{\bar{v}_{\chi n} + v_0} \quad (10)$$

Волновые функции $|r\rangle$ и $|n\rangle$ трехвалентных ионов в общем случае характеризуются квантовыми числами $nLSJJ_z$. Под влиянием кристаллического поля наборы LSJ расщепляются на $2J+1$ компонент, в результате чего состояния кристаллического поля не являются больше чистыми J_z -подсостояниями, а представляют собой смесь J_z -подсостояний подобную

$$|\Psi\rangle = a_{nLSJJ_z} |J, J_z\rangle + a_{nLSJJ'_z} |J, J'_z\rangle + \dots + a_{nLSJ-J_z} |J, -J_z\rangle \quad (11)$$

$$\sum_{J_z} a_{nLSJJ_z}^2 = 1.$$

Если в равенства (9) или (10) ввести коэффициенты a , то единственное суммирование по состояниям r принимает вид

$$\sum_{nLSJJ_z} \sum_{nLSJJ'_z} \sum_{n''L''S''J''J''_z} a(nLSJJ_z) a(nLSJJ'_z) a^2(n''L''S''J''J''_z), \quad (12)$$

где все волновые функции нормированы. Следовательно, подобно равенству (11)

$$\sum_{J_z \in \chi} a^2(n''L''S''J''J''_z) = 1 \quad (13)$$

Теперь можно ввести компоненты неприводимых тензоров и воспользоваться правилом сумм Джэда, так как в операторе $a_{\rho\sigma}$ [равенство (10)] появляются два оператора ρ и $[H\sigma]$. Получаем следующее окончательное выражение для элемента a_Q^K

$$\begin{aligned} \hat{a}_{kn\rho}^{'K} = & \sum_{\gamma SLJM} \sum_{\gamma' SL'J'M'} a^*(n; \gamma' SL'J'M') a(k; \gamma SLJM) \langle \gamma' SL'J'M' | U_Q^K | \gamma SLJM \rangle + \\ & + \sum_{\chi} \left[\sum_{i=0}^p \binom{p}{i} \left(-\frac{1}{h} \right)^i \left\{ \frac{(\bar{v}_{\chi k})^{p-i}}{(\bar{v}_{\chi k} - v)^{p+1}} (nl|r|n'l') (n'l' \| [H^i r] \| nl) \times \right. \right. \\ & \times (-1)^i \frac{(\bar{v}_{\chi n})^{p-i}}{(\bar{v}_{\chi n} + v)^{p+1}} (-1)^K (nl \| [H^i r] \| n'l') (n'l' \| r \| nl) \left. \right\} \times \\ & \times (2K+1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} 1 & K & 1 \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} (-1)^K \end{aligned} \quad (14)$$

и для матричного элемента

$$\begin{aligned} \langle \gamma' SL'J'M' | U_Q^K | \gamma SLJM \rangle = & (-1)^{J'-M'} \left(\begin{matrix} J' & K & J \\ -M' & Q & M \end{matrix} \right) \times \\ & \times \langle \gamma' SL'J' \| U^K \| \gamma SLJ \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

Комбинационное рассеяние теперь записано для переходов между состояниями кристаллического поля $|SLJJ_z\rangle$ и $|SL'J'J'_z\rangle$; здесь $|n'l'\rangle$ — волновые функции возбужденной конфигурации,

$$(nl|r|n'l') = \int R_{nl}(r) R_{n'l'} dr,$$

значения матричных элементов $\langle n'SL' \| U^K \| nSL \rangle$ даны Нильсеном и Костером²⁷.

Лучшее понимание сути правил отбора для КР дает знание условий отличия от нуля j -символа

$$\left(\begin{matrix} J' & K & J \\ -J'_z & Q & J_z \end{matrix} \right) \quad (16)$$

З j -символ автоматически равен нулю, если одновременно не выполняется условие $-J'_z + Q + J_z$ и $J' + K + J$ не удовлетворяет обычному условию треугольника (при $J=0$, это означает, что $J'=K$). Правила отбора по J выглядят следующим образом $\Delta J \leq 2$, а также $\Delta S=0$ и $\Delta L \leq 2$. Таким образом дополнительные условия при вычислении тензора рассеяния следующие: а) разложение (7) должно быть справедливым, и в) все состояния, участвующие в КР, являются состояниями кристаллического поля, а не состояниями поля лигандов.

IV. ИНТЕНСИВНОСТЬ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Располагая выражением для a_Q^K можно вычислить отношения $a_0^0/(a_Q^1 + a_Q^2)$ и a_Q^1/a_Q^2 . Первое из них представляет собой отношение интенсивности релеевского рассеяния к интенсивности КР, а второе является отношением антисимметричной части тензора КР к симметричной. На рис. 3 приведены отношения интенсивностей релеевского и комбинационного рассеяния для всех редкоземельных ионов, если имеет

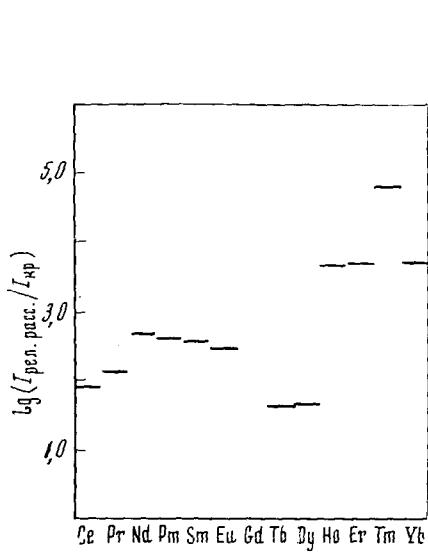


Рис. 3

Рис. 3. Отношение интенсивности релеевского рассеяния к интенсивности КР на электронных уровнях трехвалентных редкоземельных ионов. КР происходит между совокупностью уровней основного состояния и первой более высоколежащей совокупностью уровней. Для Yb^{3+} разность энергий этих уровней $\sim 10\ 000\ cm^{-1}$, что объясняет большую величину отношения интенсивности релеевского рассеяния к интенсивности КР, так как интенсивность линий КР (стоковых линий) пропорциональна $(v_0 - v_{k,n})^4$.

Рис. 4. Рассчитанная степень антисимметрии тензора рассеяния для КР на электронных уровнях трехвалентных редкоземельных ионов

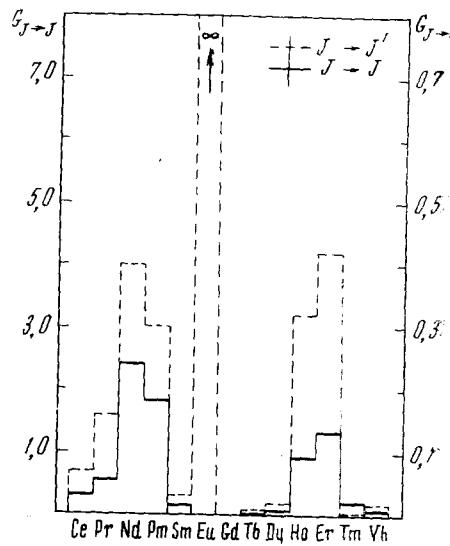


Рис. 4

место переход между низшим и последующими LsJ многообразиями состояний свободного иона. Эти многообразия для Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb и Dy имеют энергию на $< 2500\ cm^{-1}$ выше основного состояния, однако для Tm и Yb, эта энергия $< 10\ 000\ cm^{-1}$. В общем случае это отношение равно 10^{2-3} , т. е. приблизительно такое же, как и для КР на колебательных переходах.

В табл. 2 приведены сечения рассеяния для некоторых электронных эффектов. Абсолютную величину $10^{-32}\ cm^2$ для рассеяния на электронных уровнях можно сравнить со значениями $10^{-28}\ cm^2$ (экспериментальное значение для линии $v_1 C_6H_6$ при $992\ cm^{-1}$) при КР на колебательных уровнях²⁸. Таким образом, интенсивность электронных переходов слабее, чем интенсивность большинства колебательных полос КР. Тот факт, что нельзя пренебречь антисимметрией тензора рассеяния, становится очевидным при сравнении теоретических результатов, приведенных на рис. 4. Степень антисимметричности уменьшается, если переход происходит между состояниями с различными значениями J ; однако ионы ред-

кодемельных элементов с числом f -электронов менее семи обнаруживают большую антисимметричность. В разд. III показано, что переход, связанный с тензорной комбинацией $a_{\rho\rho} - a_{\sigma\rho}$ ($\alpha_Q^{-1} S$), возможен при КР на электронных переходах.

Связь переходов при КР на электронных уровнях с симметрией кристаллического поля, которая проявляется для ионов в твердых телах,

ТАБЛИЦА 2

Абсолютные сечения ^a релеевского и комбинационного рассеяния на электронных уровнях ионов Pr^{3+} и Tm^{3+}

Ион	Релеевское рассеяние, см^2	Комбинационное рассеяние	Переход при комбинационном рассеянии
Pr^{3+}	$0,9 \cdot 10^{-29}$	$0,6 \cdot 10^{-31}$	${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$
Tm^{3+}	$1,3 \cdot 10^{-30}$	$0,2 \cdot 10^{-39}$	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

^a Расчет выполнен для возбуждающего излучения с длиной волны 6328 \AA .

также задается уравнением (14). Линейная комбинация подсостояний J_z , которые являются волновыми функциями уровней кристаллического поля [уравнение (10)], на самом деле определяется симметрией кристаллического поля, а сила и симметрия поля проявляется в величинах коэффициентов смешивания a .

Эти коэффициенты и, таким образом, правильные волновые функции могут быть найдены при диагонализации матрицы из элементов $\langle J, J_z | H_{CF} | J', J'_z \rangle$, где H_{CF} обозначен эффективный потенциал, создаваемый соседними ионами на месте j -ного электрона редкоземельного иона, расположенного в центре. H_{CF} можно представить в таком виде:

$$H_{CF} = -e \sum_j V(r_j, Q_j, \varphi_j) \quad (17)$$

Обычно при вычислении кристаллического поля гамильтониан возмущения выражают следующим образом:

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_n \sum_{m=-n}^n \sum_j B_n^m r_j^m Y_j^m(\theta_j, \varphi_j) \quad (18)$$

Величины B_n^m являются постоянными, и их значения в принципе задаются положением и зарядами ионов, которые окружают редкоземельные ионы, r_j -ожидаемая величина радиуса j -го $4f$ -электрона, и Y_n^m -сферические гармонические функции. Для f -электронов разложение должно включать члены до $n \leq 6$, при условии, что $n \leq 2J$.

Собственные векторы, собственные значения, величины α_Q^K и элементы тензора в декартовых координатах для трехвалентного иона европия в кристаллическом поле тетрагональной симметрии, определяемые параметрами B_2^0, B_4^0, B_4^4 и B_6^0 , приведены в табл. 3. На рис. 5, 6 и 7 показаны рассчитанные поляризованные спектры этого иона в некоторых кристаллических полях.

Электронными переходами при КР являются переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($< 600 \text{ см}^{-1}$) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($> 600 \text{ см}^{-1}$). Все тензоры для переходов $J=0 \rightarrow J=1$ полностью антисимметричны, а все тензоры для переходов $J=0 \rightarrow J=2$ — полносимметричные. Такие тензоры можно отнести один от другого путем поворота всего кристалла вокруг оси четвертого порядка, различия в интенсивностях спектра КР при условиях наблюдения

ТАБЛИЦА 3

Собственные значения, собственные векторы и тензоры рассеяния для иона Eu^{3+}
в тетрагональном кристаллическом поле^{a, b}

Собственное значение	Собственный вектор	Определяющий элемент $\frac{K}{a_Q} / F(K, v)$	Значения $K / F(K, v)$	Тензор рассеяния
$2\alpha A_2 + \beta (A_4^0 - A_4^4)$	$(1/\sqrt{2})(2,2\rangle - 2,-2\rangle)$	α_{-2}^2	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_2}{+(1/70)^{1/2}}$	$\begin{bmatrix} 1/2 & -i/2 & 0 \\ -i/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$2\alpha A_2^0 + \beta (A_4^0 + A_4^4)$	$1/\sqrt{2}(2,2\rangle - 2,-2\rangle)$	α_2^2	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_2}{+(1/70)^{2/2}}$	$\begin{bmatrix} +1/2 & -i/2 & 0 \\ -i/2 & -i/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$-\alpha A_2^0 + 4\beta A_4^0$	$1(2,1\rangle)$	α_1^2	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_1}{-(1/35)^{1/2}}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & -i/2 \\ -1/2 & -i/2 & 0 \end{bmatrix}$
$-\alpha A_2^0 - 4\beta A_4^0$	$1(2,-1\rangle)$	α_{-1}^2	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_1}{+(1/35)}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & -i/2 \\ -1/2 & -i/2 & 0 \end{bmatrix}$
$-2\alpha A_2^0 + 6\beta A_4^0$	$1(2,0)$	α_0^2	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_1}{-(1/35)}$	$\begin{bmatrix} -2/\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & -1/\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 2/\sqrt{6} \end{bmatrix}$
$-2\alpha A_2^0$	$1(1,0\rangle)$	α_0^1	$\frac{7F_0 \rightarrow 7F_1}{-(1/21)^{1/2}}$	$\begin{bmatrix} 0 & i/\sqrt{2} & 0 \\ -i/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

^a Для $7F_2$ $\alpha = -11/315$, $\beta = 2/189$. Для $7F_1$ $\alpha_1 = -\frac{1}{2}$

^b Все A_n^m в см^{-1}

ТАБЛИЦА 4

Собственные значения, собственные векторы и интенсивности линий КР для совокупности уровней $2F_{5/2}$ в гексагональном кристаллическом поле

Переход $J_z - J_z'$	Энергия	Определяющий элемент $\frac{K}{a_Q} / F(K, v)$	Значение $\frac{K}{a_Q} / F(K, v)$	Матрица для интенсивности
$-\frac{5}{2} - \frac{5}{2}$	$\frac{2}{3} \frac{4}{5} A_2^0 - \frac{3}{2} \frac{2}{1} A_4^0$	$\alpha_1^1 \alpha_1^2$	$-\frac{2}{7} \sqrt{10/21}$	$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} (a-b)^2 & \frac{1}{2} (a-b)^2 \\ \frac{1}{2} (a+b)^2 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} (a+b)^2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$\frac{2}{3} \frac{4}{5} A_2^0 - \frac{3}{2} \frac{2}{1} A_4^0$	$\alpha_{-1}^1 \alpha_{-1}^2$	$-\frac{2}{7} \sqrt{10/21}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} (a+b)^2 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} (a+b)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$-\frac{5}{2} - \frac{1}{2}$	$\frac{4}{3} \frac{6}{5} A_2^0 + \frac{3}{2} \frac{4}{1} A_4^0$	α_2^2	$\frac{3}{7} \sqrt{1/7}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{4} c^2 & \frac{1}{4} c^2 & 0 \\ \frac{1}{4} c^2 & \frac{1}{4} c^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\frac{5}{2} + \frac{1}{2}$	$\frac{4}{3} \frac{6}{5} A_2^0 + \frac{2}{2} \frac{4}{1} A_4^0$	α_{-2}^2	$\frac{3}{7} \sqrt{1/7}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{4} c^2 & \frac{1}{4} c^2 & 0 \\ \frac{1}{4} c^2 & \frac{1}{4} c^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

$z(xy)x$ для симметричного тензора и полностью антисимметричного тензора приведены на рис. 8. Из табл. 3 видно, что коэффициенты a совершенно не зависят от значений параметров кристаллического поля, и, следовательно, число линий КР в спектрах, полученных при различных поляризациях, одно и то же для всех кристаллических полей тетрагональ-

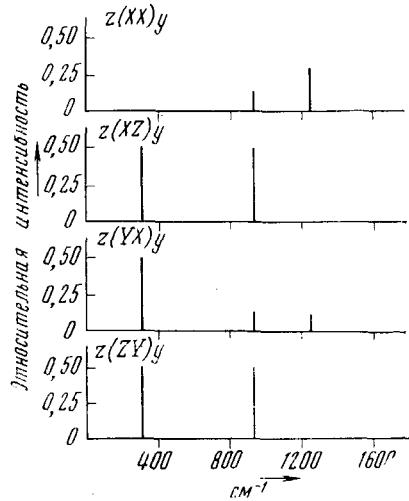


Рис. 5

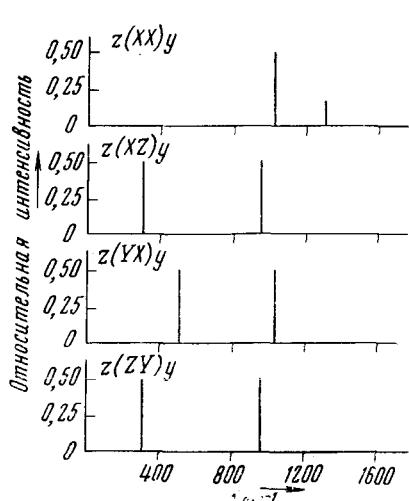


Рис. 6

Рис. 5. Рассчитанные спектры трехвалентного иона европия в кристаллическом поле кубической симметрии при различных поляризациях. Интенсивности линий спектров КР с частотами $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ на рис. 5 и 6 нужно разделить на 30, если первая возбужденная электронная конфигурация имеет энергию $\sim 110\,000 \text{ см}^{-1}$. Значения параметров кристаллического поля равны $A_4^0 = -250 \text{ см}^{-1}$ и $A_4^4 = 5A_4^0$, где $A_n^m = \langle r^n \rangle B_r^m$.

Рис. 6. Спектры КР иона Eu^{3+} в поле гексагональной симметрии при различных поляризациях. Параметры кристаллического поля равны $A_2^0 = 250$ и $A_4^0 = -250 \text{ см}^{-1}$

Рис. 7. Спектры КР иона Eu^{3+} в кристаллическом поле тетрагональной симметрии при различных поляризациях. Значения параметров равны $A_2^0 = 250$, $A_4^0 = -250$ и $A_4^4 = -1000 \text{ см}^{-1}$

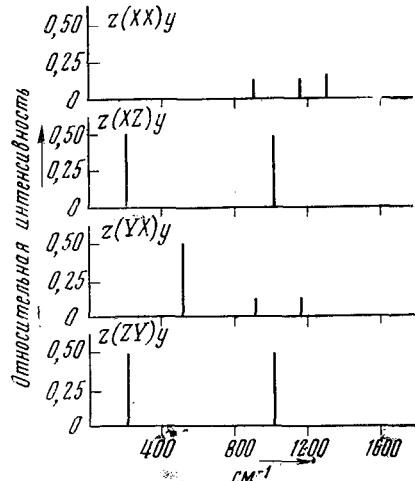


Рис. 7

ной симметрии, однако частота линий КР во всех случаях зависит от величины параметров B_n^m .

Для редкоземельных ионов с нечетным числом электронов наблюдается осложнение. Отнесение по симметрии элементов тензора рассеяния и волновых функций уровней кристаллического поля производится теперь согласно неприводимым представлениям двойных групп. Все уровни кристаллического поля представляют собой крамерсовые пары и двойное вырождение может быть снято, если ионы помещаются в магнитное поле. В табл. 4 приведены тензоры и обозначены проявляющиеся линии КР для двух переходов Ce^{3+} в CeCl_3 — одного с уровня $J_z = \pm \frac{5}{2}$

на уровень $J'_z = \pm \frac{3}{2}$ и другого с уровнем $J_z = \pm \frac{5}{2}$ на уровень $J'_z = \pm \frac{1}{2}$.

Таким образом, если накладывается поле, то могут быть видны отдельные компоненты, и спектры при различных поляризациях могут быть построены по вкладам тензоров рассеяния для отдельных переходов. Для одного из переходов в нулевом поле тензор содержит некоторую асимметрию. Частотная зависимость степени антисимметрич-

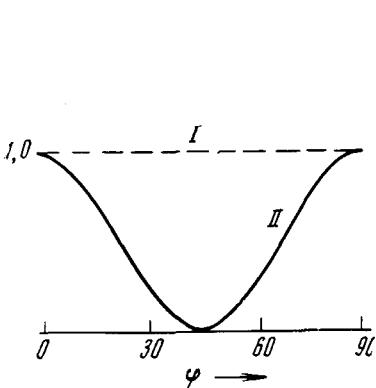


Рис. 8

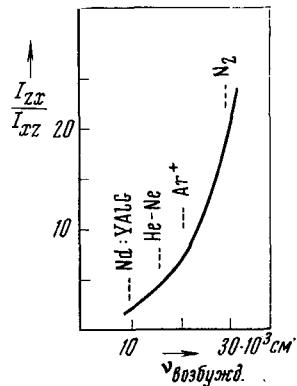


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость интенсивности линии КР, определяющейся элементом тензора α_{yz} , от угла поворота φ° вокруг оси z кристалла. Кривая I для асимметричного тензора $\begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ -a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, а кривая II — для симметричного тензора $\begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Рис. 9. Отношение интенсивностей I_{zx} (связано с элементом α_{zz}) и I_{xz} (связано с элементом α_{xz}) для комбинационного рассеяния на электронных переходах иона Ce^{3+} в CeCl_3 при различных частотах возбуждающего излучения,

ности для иона Ce^{3+} в CeCl_3 была рассчитана²⁹. Эта зависимость показана на рис. 9. Результаты сильно зависят от положения $\tilde{\nu}_{\chi k}$, в нашем случае это $\nu_{4f/5d}$. Именно наличие крамерсовых пар приводит к тензору рассеяния, который отличается от нормальных тензоров. В табл. 5 приведены характеры представлений двойной группы D_2 . Все состояния кристаллического поля расщепленного многообразия LST редкоземельного иона с нечетным числом f -электронов принадлежат к представлению Γ_5 . Таким образом, трансформационные свойства неприводимых тензоров Γ_Q^k содержатся в прямом произведении представлений $\Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$. Итак, результирующий общий тензор более сложен, чем тензор для колебательного перехода системы, которая принадлежит к обычной точечной группе D_2 .

Приведенный здесь расчет спектра КР при определенной поляризации предполагает, что в элементарной кристаллической ячейке находится один редкоземельный ион и что локальные оси этого иона параллель-

ны макроскопическим осьм кристалла. В большинстве случаев положение более сложное: в элементарной ячейке может содержаться более одного иона и они могут занимать различные места со своей симметрией кристаллического поля.

Легко видеть, что характеристики рассеяния редкоземельными ионами для всего кристалла получаются путем преобразования тензоров рассеяния $(\alpha_{\rho\sigma})_{kn}^S$ каждого из ионов, занимающих различные места S

ТАБЛИЦА 5

Активные представления для двойной группы D_2

Представления	Компоненты в декартовых координатах	Неприводимые компоненты
Γ_1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	α_0^2, α_0^0
Γ_2	$\alpha_{xy} \pm \alpha_{yx}$	$\alpha_2^2 - \alpha_{-2}^2, \alpha_0^1$
Γ_3	$\alpha_{xz} \pm \alpha_{zx}$	$\alpha_1^2 + \alpha_{-1}^2, \alpha_1^1$
Γ_4	$\alpha_{yz} \pm \alpha_{zy}$	$\alpha_{-1}^2 + \alpha_{-1}^2, \alpha_{-1}^1$
Γ_5	Все уровни кристаллического поля многообразия LSJ	

в кристалле, в лабораторную систему координат. Это можно сделать с помощью применения матриц для вращения R_s и R_s^{-1} , последующего возвведения в квадрат отдельных тензорных компонент и сложения их. Тогда тензор рассеяния кристалла получается следующим образом

$$[(\alpha_{\rho\sigma})_{kn}]_{\text{кристалл}}^2 = \sum_{\text{места}} [R_s (\alpha_{\rho\sigma})_{kn}^S R_s^{-1}]^2.$$

Хотя эта процедура и проста, ясно, что взаимодействие между различными лантанидными ионами здесь не принимается во внимание. Действительно, можно рассматривать этот случай, как случай некогерентного рассеяния ионами в противоположность случаю когерентного рассеяния. Тогда, как это было показано в работе¹², важно учесть некое подобие фактор-группового взаимодействия и корреляцию между различными фазами рассеивающих центров — ионов редкоземельных элементов.

Пусть \mathcal{H}_0 — гамильтониан иона, имеющего определенную локальную симметрию, Φ_{ks} — его волновая функция для состояния k , а H_i — гамильтониан возмущения, описывающий межионную энергию. При операциях симметрии пространственной группы H_i преобразуется так же, как и H_0 . Собственные функции Ψ_k для $H_0 + H_i$ состояний с $k=0$, которые только и важны и представляют интерес в случае КР первого порядка, рассматриваются здесь, принадлежащим к некоторому неприводимому представлению фактор-группы. В нулевом приближении эти волновые функции имеют вид

$$\Psi_k = (1/N) \sum_s A_{ks} \Phi_{ks}$$

Обозначения за исключением A_{ks} имеют свой обычный смысл. A_{ks} являются постоянными, и они выбраны таким образом, чтобы волновые функции Ψ_k преобразовались по представлениям фактор-группы. Очевидно, что нахождение A_{ks} имеет первостепенную важность.

ТАБЛИЦА 6

Связь между локальными неприводимыми представлениями и представлениями фактор-группы для редкоземельных ионов в гранатах

Представления D_2	Представления O_h^a	Представления D_2	Представления O_h^a
A	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$	B_2	$T_{2g} + T_{1g}$
B_1	$E_g + T_{1g}$	B_3	$T_{2g} + T_{1g}$

* Приведены только трансформационные свойства тензора КР.

Например, из табл. 6 следует, что имеется единственная связь представлений локальной группы D_2 с представлениями фактор-группы O_h , поскольку представления группы O_h появляются по одному разу. Это позволяет строить волновые функции Ψ_k лишь на основе одних рассуждений о симметрии. Если неприводимое представление γ является одномерным, то A_{ks} будет характером γ , относящимся к элементам симметрии, которые преобразуют место k в место s . Для случая представления размерности два или три необходимо воспользоваться правилами нахождения координат симметрии, применяющимися в молекулярной физике¹⁷.

Если воспользоваться волновыми функциями Ψ_k для вычисления обычным способом (интеграл $\langle \Psi_n | a | \Psi_k \rangle \neq 0$) компонент тензора рассеяния, то тензор для элементарной кристаллической ячейки можно рассчитать с помощью суперпозиции тензоров мест, однако теперь принимаются во внимание различные фазовые множители. Здесь должна также рассматриваться и ориентация локальных осей, так что получается следующее выражение для интенсивности КР

$$[(\alpha_{\rho\sigma})_{kn}]_{\text{кристалл}}^2 = \left[\sum_{\text{места}} A_{ns}^* A_{ks} R_s \times (\alpha_{\rho\sigma})_{kn}^s R_s^{-1} \right]^2.$$

Углы поворота, важные для матриц R_s и R_s^{-1} различных мест элементарной ячейки, наиболее просто получаются, если известно направление локальных осей.

Расчет тензора некогерентного и когерентного рассеяния в общем приводит к одному и тому же результату, однако есть и отличие. В первом случае в результате получается, что тензор для линии КР определяется тензорами, принадлежащими к определенным представлениям фактор-группы. При этом невозможно получить информацию о тензорах мест. С другой стороны, для случая когерентного рассеяния такая информация может быть получена, существует связь между элементами матрицы рассеяния кристалла и аналогичными величинами для мест.

V. НАРУШЕНИЕ ПРАВИЛ ОТБОРА

В предыдущих разделах указывалось на то, что низколежащие электронные уровни трехвалентного иона европия принадлежат к состояниям 7F_J , где $J=0, 1, 2, \dots, 6$. Состояние 7F_0 является самым низколежащим, а состояния ${}^7F_1, {}^7F_2$ и 7F_3 находятся при $\sim 300, 900$ и 1800 см^{-1} соответственно.

Правила отбора для КР на электронных уровнях редкоземельных ионов выглядят следующим образом^{4, 5}: $\Delta S=0$, $\Delta L \leq 2$ и $\Delta J \leq 2$, согласно правилу $\Delta J \leq 2$ ⁴ переход ${}^7F_0 - {}^7F_3$ запрещен. Однако, это правило оговаривает справедливо только в том случае, если J еще можно рассматривать,

как «хорошее» квантовое число, то есть в тех случаях, когда расстояния между компонентами кристаллического поля малы по сравнению с расстояниями между энергетическими уровнями для состояний свободного иона. Для сильных кристаллических полей «хорошие» квантовые числа дают только представления локальных групп симметрии, таким образом, различные значения J могут смешиваться в одном собственном состоянии. Однако смешение значений J зависит не только от силы кристаллического поля, но и от его симметрии, так как определенные значения J не могут смешиваться в кристалле, если симметрия кристаллического поля достаточно высока (например, при симметрии D_4 не могут смешиваться состояния с $J=0$ и $J=3$). Таким образом, хорошим примером нарушения правила $\Delta J \leq 2$ может служить кристалл с сильным кристаллическим полем и низкой локальной симметрией редкоземельного иона. Из всех ионов лантанидов, свободный ион Eu^{3+} имеет наиболее близкие низколежащие уровни, здесь смешение значений J может достигаться наиболее легко. С другой стороны, алюминатная кристаллическая матрица дает сильное кристаллическое поле с точечной группой симметрии C_s для положения редкоземельного иона⁶. Из табл. 7 видно, что состоя-

ТАБЛИЦА 7
Свойства симметрии уровней кристаллического поля для совокупностей 7F_J EuAlO_3

Совокупность 7F	Представления групп C_s	Совокупность 7F	Представления групп C_s
0	A'	2	$2A' + 3A''$
1	$A' + 2A''$	3	$3A' + 4A''$
$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ и α_{xy} входят в A' . α_{yz}, α_{xz} входят в A'' .			

ния кристаллического поля с $J=3$ принадлежат к представлениям A'^3 и A''^4 , но можно ожидать, что волновые функции этих состояний содержат примесь состояний с другими значениями J (особенно с $J=2$). В силу этого комбинационное рассеяние на электронном переходе $^7F_0 - ^7F_3$ становится разрешенным, не равные нулю компоненты тензора рассеяния снова принадлежат представлениям A' и A'' группы C_s . Подобным же образом можно показать, что комбинационное рассеяние на электронных переходах $^7F_0 - ^7F_4$ также разрешено, однако можно ожидать, что интенсивность этих переходов будет намного меньше в силу того, что 1) различие энергий уровней 7F_2 и 7F_4 теперь $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, и смешение состояний происходит в меньшей степени, чем в случае 7F_3 и 7F_2 уровней, где $\Delta E \approx 800 \text{ см}^{-1}$, и что 2) интенсивность КР пропорциональна четвертой степени частоты испускаемого излучения.

Влияние смешения J -состояний имеет также некоторые интересные последствия в случае антисимметричных и изотропных тензоров. Ионы Eu^{3+} являются хорошим примером первого из них. Согласно теории, переходы $^7F_0 - ^7F_1$ приводят к полностью антисимметричным тензорам, а переходы $^7F_0 - ^7F_2$ связаны с более привычными симметричными тензорами. Если волновые функции состояний 7F_1 и 7F_2 смешиваются, то очевидно, что тензоры рассеяния для переходов $^7F_0 - ^7F_1$ теперь становятся частично антисимметричными, и, соответственно, некоторые из тензоров для переходов $^7F_0 - ^7F_2$ могут превратиться из симметричных в частично антисимметричные. Степень антисимметричности зависит от процента примеси соответствующих состояний. Изотропный тензор рас-

сияния α_0^0 не может давать вклада в переходы для свободного иона ни в пределах одной конфигурации, ни в межконфигурационные переходы. Это следует из рассмотрения условия неравенства нулю $3j$ -символа, введенного ранее. Но подобно случаю нарушения правила отбора для переходов с $\Delta J=3, 4$ при КР, изотропный тензор может также под влиянием смешивания J -состояний давать вклад в интенсивности. С теоретической точки зрения полезно напомнить, что по абсолютной величине $|\alpha_0^0| > |\alpha_Q^{1,2}|$ примерно на два порядка, и в случае ${}^7F_0 - {}^7F_2$ -переходов легче обнаружить наличие изотропного тензора, чем антисимметричного.

При записи выражения для тензора рассеяния предполагалось, что частота падающего излучения (v_0) сильно сдвинута по отношению к частоте полосы поглощения системы. Для того случая, когда v_0 близка к полосе поглощения редкоземельного иона, интенсивность КР для перехода между основным состоянием g и конечным состоянием e определяется тензором рассеяния следующего вида:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{gl} = \sum_r \frac{\langle e | \rho | r \rangle \langle r | \sigma | g \rangle}{hv_0 - hv_{gr} + i\gamma_r} + \frac{[\rho \leftrightarrow \sigma]}{hv_0 + hv_{rl} + i\gamma_r} \quad (19)$$

Здесь $\langle e | \rho | r \rangle$ и $\langle r | \sigma | g \rangle$ — матричные элементы операторов ρ и σ электрического дипольного момента ($\rho, \sigma = x, y, z$; γ — оператор затухания, связанный с шириной линии электрического дипольного перехода из состояния g в состояние r). При вычислении выражения (19) мы должны считать, что матричные элементы дипольного оператора обращаются в нуль для переходов между состояниями одной четности. Таким образом, дают вклад только переходы между состояниями конфигурации $4f^n 5s^2 5p^6$, так как из-за кристаллического поля примешиваются состояния конфигураций другой четности, подобных $4f^{n-1} 5s^2 5p^6 5d$. Если мы обозначим через $|\alpha\rangle$ самую низкую (по энергии) конфигурацию $|4f^n 5s^2 5p^6\rangle$, а через $|\beta\rangle$ — первую из лежащих выше конфигураций $|4f^{n-1} 5s^2 5p^6 5d\rangle$ противоположной четности, то для низколежащих состояний кристаллического поля можно записать:

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= a_1 |\alpha\rangle + b_1 |\beta\rangle + \dots, \\ |\Psi_2\rangle &= a_2 |\alpha\rangle + b_2 |\beta\rangle + \dots, \end{aligned}$$

где $a_1 \approx a_2 \approx 1$ и $b_1 \approx b_2 \approx V_c / (E_\beta - E_\alpha)$. V_c — определяет силу кристаллического поля, а $E_\alpha - E_\beta$ — разность энергий двух конфигураций, равную примерно 10^5 см^{-1} . Здесь мы имеем дело со случаями, когда V_c лежит в пределах от 10^2 до 10^3 см^{-1} . Тогда значения b_1 и b_2 находятся где-то между 10^{-3} и 10^{-2} см^{-1} .

Оценка матричного элемента оператора дипольного момента дает:

$$\langle \Psi_1 | \rho | \Psi_2 \rangle \approx (a_1 b_2 + b_1 a_2) \langle \alpha | \rho | \beta \rangle \approx 10^{-2} \div 10^{-3} \langle \alpha | \rho | \beta \rangle.$$

Резонанс означает, что $v_0 \approx v_{gr}$ и если считать, что знаменатель первого слагаемого в (19) становится равным примерно 10, то порядок величины этого слагаемого лежит где-то между 10^{-5} и 10^{-7} в единицах $|\langle \alpha | \rho | \beta \rangle|^2$. Вторым членом в (19) можно пренебречь.

Если мы рассматриваем часть суммы, для которой промежуточное состояние $|r\rangle$ принадлежит к конфигурации $4f^{n-1} 5s^2 5p^6 5d$, то зависящий от энергии знаменатель будет иметь значение 10^6 и для вклада этой части суммы мы получим величину 10^{-5} в единицах $|\langle \alpha | \rho | \beta \rangle|^2$. Отсюда мы можем видеть, что хотя матричные элементы $\langle \Psi_1 | \rho | \Psi_2 \rangle$ и очень малы, они могут оказывать заметное влияние в случае резонанса. Можно получить два следующих вывода:

1. Резонансный эффект зависит от величины примеси состояний другой четности к состояниям наиболее низколежащей конформации кристаллического поля, и, следовательно, он должен быть сильнее для более сильных кристаллических полей:

2. В случае, когда точечная группа симметрии содержит центр инверсии, не должно быть резонансного эффекта, так как кристаллическое поле такого типа не смешивает конфигурации различной четности.

Матричный элемент $\langle \Psi_1 | \rho | \Psi_2 \rangle$ зависит еще и от того, является ли ρ x , y или z . Таким образом, свойства поляризации перехода из основного состояния в состояние, находящееся в резонансе, оказывают непосредственное влияние на тензор КР. В частном случае, когда прямой переход между двумя состояниями запрещен, мы не будем наблюдать никакого резонансного эффекта. Но тогда, конечно, не будет и соответствующей линии поглощения.

VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Схема установки для исследования КР приведена на рис. 10. Видно, что направление распространения лазерного излучения перпендикулярно направлению рассеянного света. В общем случае лазер фокусируется в очень узкий пучок внутрь кристалла. Оценка диаметра пучка в наших опытах дала значение ~ 150 — 200 мк. Кристалл помещался на вершине охлаждаемого пальца гелиевого исследовательского сосуда Дьюара, снабженного необходимыми окнами для освещения образца и наблюдения рассеянного света. Лазерный пучок внутри кристалла отображался на щель двойного монохроматора. В настоящее время в спектроскопии КР применяются двойные монохроматоры, так как они особенно эффективно устраняют рассеянный свет и позволяют наблюдать линии КР, сдвинутые менее чем на 10 см $^{-1}$ от несмещенной релеевской линии. В большинстве случаев приемником служит фотоумножитель; в наших опытах использовался фотоумножитель с катодом $S=20$. Сигнал с фотоумножителя поступал на интегрирующий цифровой вольтметр, постоянная времени вольтметра устанавливалась в пределах от 1 до 60 сек. При уменьшении скорости сканирования монохроматора до $1,25$ Å/мин, можно было работать с постоянными временем ~ 20 сек. Для этого, чтобы не искажать форму линии излучения, ширина щели (S), постоянная времени (t) и скорость сканирования (v) должны быть связаны друг с другом следующим соотношением: $t \cdot v / S = 1/2$. Схема деталей приемника приведена на рис. 10. В опытах применялся фотоумножитель типа ЕМІ 9558 В. Соленоид окружал непосредственно фотокатод; свет, выходящий из выходной щели монохроматора, фокусировался линзами на небольшой участок фотокатода. Магнитные силовые линии, создаваемые соленоидом, не давали возможности попадать на первый динод фотоэлектронам, выбытым из различных областей фотокатода за исключением его центра, куда попадал рассеянный свет. Это давало эффективное увеличение отношения сигнал — шум примерно в 6 раз по сравнению со случаем, когда магнитное поле было выключено и освещалась вся площадь фотокатода. Кристаллы, использовавшиеся в опытах, были очень маленькими, длина пути лазерного пучка внутри кристалла почти во всех случаях не превышала 4 мм. Хорошо известно, что ширина электронных уровней сильно зависит от температуры образца. Чем ниже температура, тем меньше ширина электронного уровня. По этой причине переходы между электронными уровнями исследовались при низких температурах.

Имеется, однако, один недостаток при таких исследованиях заключающийся в том, что основная особенность спектра КР — в наличии анти-

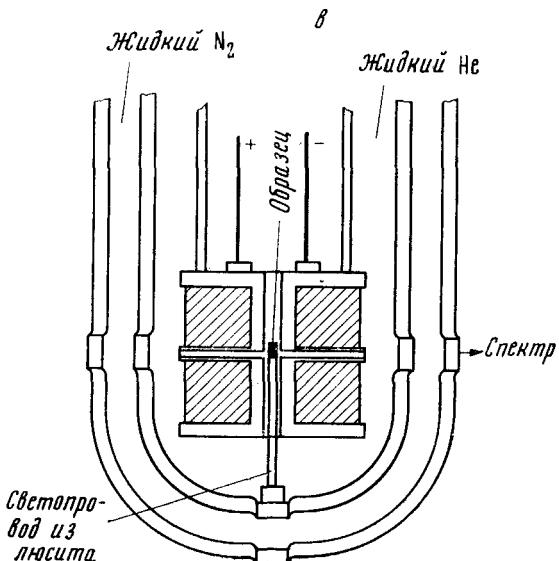
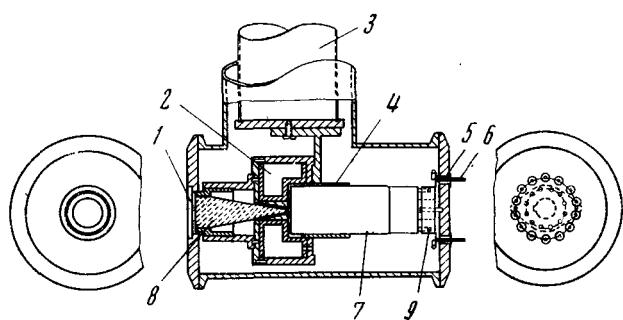
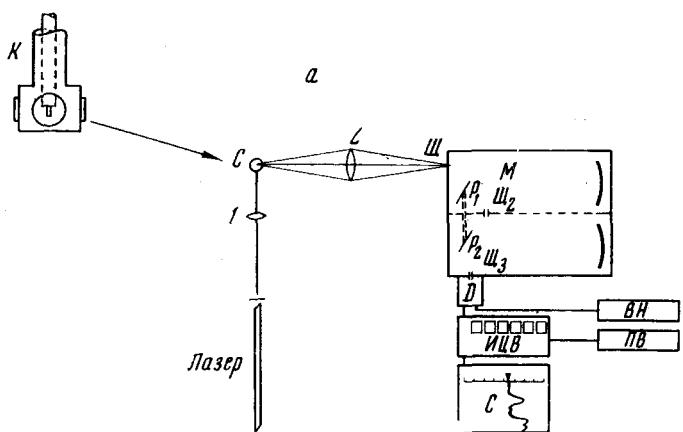


Рис. 10. а — Схема установки для получения спектров КР при лазерном возбуждении: С — сосуд Дьюара, в который помещается монокристалл, лазерное излучение фокусируется линзой (1) внутрь кристалла; Д — детектор, ВН — источник высокого напряжения, ИЦВ — интегрирующий цифровой вольтметр, С — самописец, ПВ — устройство для контроля за постоянной времени вольтметра; М — двойной монохроматор К — кювета, щ — щель; р — реплики.

б — Приемник с системой охлаждения и магнитной дефокусировкой: 1 — окно из пирекса; 2 — катушка; 3 — к сосуду Дьюара; 4 — медная труба; 5 — уплотненное стекло—металл; 6 — штырьки фотоумножителя; 7 — фотоумножитель; 8 — светопровод из пирекса.

в — Схема расположения образца в сверхпроводящем магните

стоксовых и стоксовых линий пропадает, если образец охлаждается до очень низких температур. Тем не менее, для электронных уровней в области до 150 см^{-1} даже при температурах образца ниже 77°K , имеются возбужденные уровни еще достаточной населенности, чтобы давать заметную интенсивность антистоксового спектра. Для того, чтобы определить, какая линия в спектре КР кристалла обусловлена КР на электронном переходе, фононный спектр решетки-матрицы сравнивался, например, со спектром редкоземельного соединения. Появление в последнем новых линий могло быть указанием на то, что имеет место КР на электронных переходах. Однако исследование фононных спектров редкоземельных соединений типа гранатов показало, что наблюдаются сильные изменения в положении фононных полос для различных редкоземельных гранатов. Это означает, что не обязательно дополнительные линии, найденные в редкоземельных соединениях, являются электронными линиями КР. Надежным способом установления, какие линии в спектре КР относятся к электронным переходам, является помещение образца в сильные магнитные поля. Низколежащие электронные уровни редкоземельных ионов в кристалле чувствительны к воздействию внешних магнитных полей; это, конечно, не имеет места для фононных линий. На рис. 10, в приведены детали экспериментальной установки, в которой кристалл помещен внутрь сверхпроводящего магнита, снабженного необходимыми отверстиями, дающими возможность освещать кристалл светом лазера и наблюдать рассеянное излучение в направлении, перпендикулярном направлению распространения лазерного пучка. Теперь образец погружен в жидкий гелий, и не стоит говорить о том, что при такой низкой температуре антистоксовые линии КР не должны быть видны. Преимуществом проведения экспериментов при таких температурах является конечно то, что электронные уровни в этих условиях очень узкие. Необходимо позаботиться об экранировании фотоумножителя от магнитного поля, создаваемого сверхпроводящим магнитом.

Обсудив теорию и условия эксперимента для исследования КР на электронных уровнях, мы теперь переходим к разделу VII, в котором обсуждаются экспериментальные аспекты спектроскопии КР на электронных уровнях.

VII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ *

В этом разделе обсуждаются спектры КР редкоземельных ионов в монокристаллах. Следовательно, помимо возбуждения электронных уровней известную роль будут играть фононы кристалла-матрицы. В теоретическом разделе IV было показано, что сечение рассеяния для электронных переходов меньше, чем для КР на колебательных уровнях, в связи с этим оказывается более выгодным исследовать соединения редкоземельных элементов, которые содержат большой процент ионов лантанидов. Такие системы могут быть найдены в рядах хлоридов редкоземельных элементов (RECl_3)^{3,30} или их алюминатов (REAlO_3). Фононы для последней решетки-матрицы проявляются при частотах $< 600 \text{ см}^{-1}$, и на рис. 11 показана часть спектра SmAlO_3 , содержащая линии КР в области $1000\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с диаграммой энергетических уровней, приведенной на рис. 1, в этой области ожидаются переходы типа $^6H_{5/2} - ^6H_{7/2}$. Ширина этих переходов зависит от температуры кристалла, в этом состоит их отличие от фононов, и дан-

* Результаты, приведенные в этом разделе, выбраны из того, что до сих пор опубликовано (см. 3, 10, 18, 19, 21, 23).

ные, приведенные на рис. 11, позволяют сразу установить положение четырех компонент кристаллического поля для $J=7/2$. Комбинационное рассеяние на электронных переходах в пределах конфигурации $^6H_{5/2}$ нельзя обнаружить, так как их положение совпадает с сильными фононами кристалла алюмината. Другой пример таких систем найден в

рядах кристаллов RE_2O_3 ³¹. Были исследованы соединения Yb_2O_3 и Er_2O_3 , и для соединения эрбия были найдены электронные переходы с частотой $\sim 41 \text{ cm}^{-1}$. Фононы кристаллов Yb_2O_3 и Er_2O_3 отличаются также своей шириной, что может указывать на наличие электрон-фононного взаимодействия. Кристаллы оксидов редкоземельных элементов являются кубическими, другой ряд кристаллов такой же симметрии — это гранаты редкоземельных элементов. Здесь мы интересуемся редкоземельными алюминиевыми и галлиевыми гранатами. Общая их формула $RE_3Al_5O_{12}$ или $RE_3Ga_5O_{12}$. В элементарной кристаллической ячейке находится 80 атомов и 237 степеней свободы частиц могут приводить к сложному спектру. В силу кубической симметрии кристалла в спектре ожидается появление только 21 колебаний активных в КР; соответствующие линии наблюдались в спектрах многих кристаллов, содержащих алюминий и галлий, в области спектра $40-900 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, подобно случаю алюминатов и здесь удобно исследовать электронные эффекты вне фононной области.

На рис. 12 приведены спектры соединения $Tb_3Al_5O_{12}$ кубической симметрии при различных поляризациях. Спектр образуется переходами из основного состояния (которое является одним из уровней типа

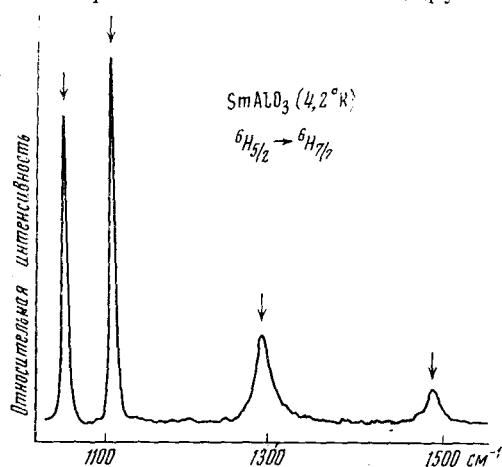


Рис. 11. Низкотемпературный спектр КР неориентированного монокристалла $SmAlO_3$; стрелками указаны электронные переходы $^6H_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$

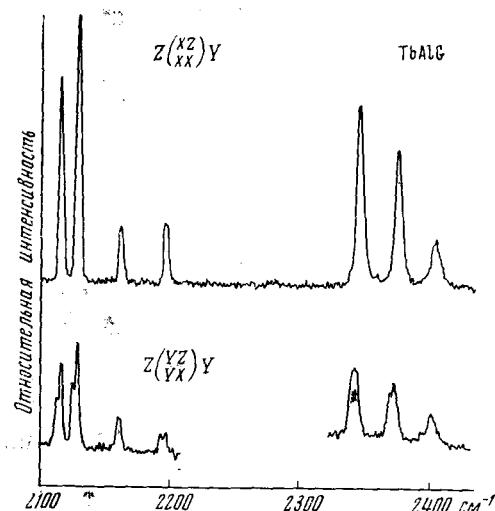


Рис. 12. Спектр КР тербий-алюминиевого граната при $4,2^\circ\text{K}$. Нижний спектр принадлежит кристаллу, помещенному в магнитное поле $\sim 2,5 \text{ кг/см}^2$.

7F_6) на уровне типа 7F_5 . Локальная симметрия лантанидных ионов в кристаллах гранатов определяется точечной группой симметрии D_2 , так что все уровни принадлежат к одному из представлений A , B_1 , B_2 или B_3 этой группы. Для перехода типа $A(^7F_6) - A(^7F_5)$ тензор определяется компонентами, преобразующимися согласно представлениям $A_{1g} + E_g + T_{2g}$, таков же тензор и для переходов между уровнями симметрии

$B_1(^7F_6)$ и $B_1(^7F_5)$ и т. д.* Однако, в силу того, что известна симметрия кристаллического поля, можно предсказать сколько раз появляются тензоры типа $A_{1g}+E_g+T_{2g}$, E_g+T_{1g} и $T_{2g}+T_{1g}$. С помощью изменения условий освещения можно установить, что симметрия основного состояния A или B_1 .

Имея полученные таким образом два возможных набора для отнесения состояний типа 7F_5 в кристаллическом поле с симметрией D_2 , можно теперь воспользоваться математическим аппаратом, применяемымся при расчетах кристаллического поля. При этих расчетах предполагалось, что основное состояние имеет симметрию A , а возбужденное состояние с симметрией B_1 , выше основного состояния не больше, чем на 10 см^{-1} . Наиболее удобно произвести отнесение электронных уровней по симметрии с помощью техники спектроскопии КР на электронных уровнях. Переходы при люминесценции или поглощении обычно большей частью по своей природе связаны с электрическими дипольными моментами, а моменты в направлениях x , y или z для кубического кристалла нельзя отличить друг от друга. Оператор дипольного момента преобразуется по одному из представлений фактор-группы, и, следовательно, нельзя получить отнесение по симметрии для уровней кристаллического поля. Электронные переходы для уровней 7F_5 при КР имеют частоты ниже 600 см^{-1} , в этой области находятся также фононы кристалла граната. Комбинационное рассеяние на электронных уровнях может быть отделено от фонового спектра путем сравнения спектра, приведенного на рис. 13 со спектром иттрий-алюминиевого граната. Положение соответствующих фононов для двух кристаллов устанавливается с помощью одинаковых поляризационных измерений в спектрах КР. Несколько удивляют сильные интенсивности электронных переходов в области от 60 до 90 см^{-1} . Общий вывод из данных для TbAlG состоит в том, что наблюдаются не все возможные электронные переходы. Видно, что ширина переходов становится все больше и больше, если возрастает разность энергий электронных уровней, измеренная от наиболее низколежащей совокупности уровней. Таким образом, для уровней возбужденных состояний, далеко удаленных от самого низколежащего уровня, ширина может быть настолько большой, что обнаружение переходов становится затрудненным, особенно, если присутствуют фононы кристалла-матрицы.

Сказанное выше демонстрируется также данными, приведенными на рис. 14. Подобно основной совокупности уровней Tb^{3+} , ион Tm^{3+} также имеет в основном состоянии квантовое число $J=6$. Таким образом, для кристаллического поля с симметрией D_2 имеется 13 компонент кристал-

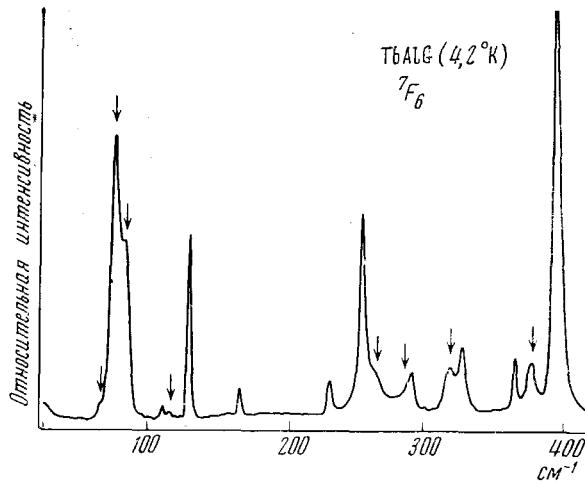


Рис. 13. КР в TbAlG на межконфигурационных электронных переходах типа 7F_6 .

* См. также табл. 6

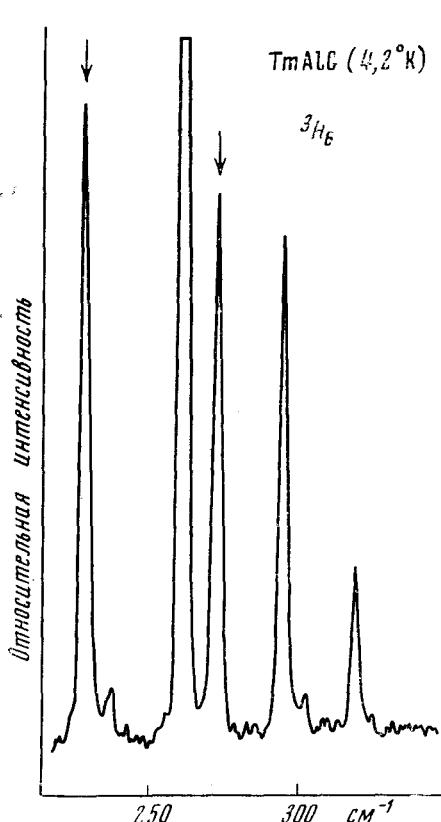


Рис. 14

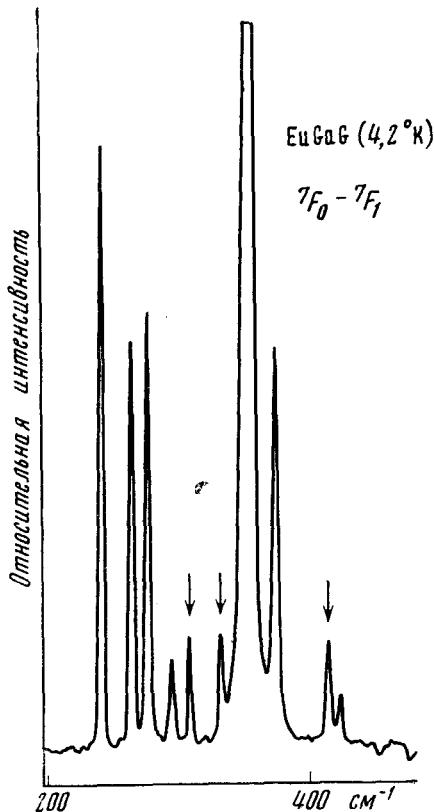


Рис. 16

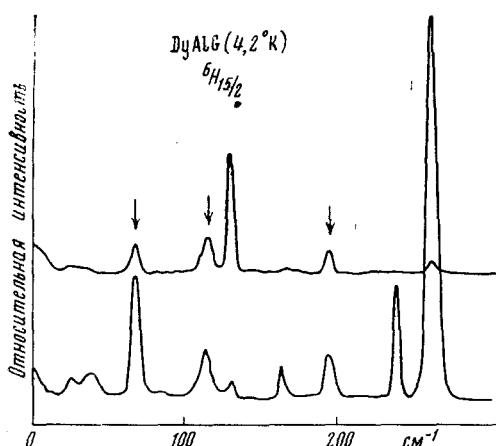


Рис. 15

лического поля, но для $TmAlG$ обнаружено только два перехода. При одних и тех же условиях эксперимента (мощность лазера, качество кристалла, регистрирующая система и т. д.) получено, что рассеяние на электронных уровнях иона Tm^{3+} определенно меньше, чем для иона Tb^{3+} в кристалле алюминиевого граната. Это находится по крайней мере в соответствии с расчетами *ab initio* абсолютных сечений рассеяния, приведенными в табл. 2.

Рис. 14. КР на двух электронных переходах туллий-алюминиевого граната

Рис. 15. Поляризованный спектр КР ориентированного кристалла диспрозий-алюминиевого граната. Различие поляризационных характеристик для электронных (\downarrow) и фононных переходов становится ясным, если сравнить верхнюю и нижнюю спектрограммы.

Рис. 16. КР на электронных переходах Eu^{3+} в европий-галлиевом гранате, которое соответствует полностью антисимметричным тензорам

Изменения в спектрах, возникающие в результате принадлежности уровней и компонент тензора к представлениям двойных групп, наиболее хорошо демонстрируется на примере $DyAl_5O_{12}$. Тензоры для фононов этого соединения принадлежат к фактор-группе O_h . Пространственная группа гранатов O_h^{10} . На рис. 15 приведена часть низкотемпературного спектра КР $DyAlG$. Исследования показали, что верхний спектр обусловлен фононными (и электронными) уровнями только с симметрией E_g . На нижнем спектре КР проявляются переходы только с симметрией T_{2g} . Видно, что фононы имеют симметрию E_g или T_{2g} .

Тензор для электронных переходов содержится в следующем представлении $\Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$ двойной группы D_2 (см. также табл. 5). Таким образом, в результате получаем, что тензор для переходов между электронными уровнями с симметрией Γ_5 больше не принадлежит ни к представлению E_g , ни к представлению T_{2g} . Этот тензор более сложен, и спектры, приведенные на рис. 15, подтверждают предсказания теории. Данные по КР на электронных переходах $DyAlG$ были использованы также для определения силы кристаллического поля, выраженной через коэффициенты A_n^m . Результаты расчета кристаллического поля с использованием данных КР на электронных уровнях важны не только для предсказания на основе параметров кристаллического поля положения уровней кристаллического поля, но и для установления симметрии состояний. Таким образом, имеется большее число экспериментальных данных, чем определяемых параметров, и в настоящее время эти данные используются для нахождения параметров всех возможных гранатов редкоземельных элементов. На рис. 16 приведена часть спектра КР $EuGa_5O_{12}$ (европий-галлиевого граната). Отмечены электронные переходы типа ${}^7F_0 - {}^7F_1$, в соответствии с теорией они обусловлены полностью антисимметричным тензором. Для кубических кристаллов имеется несколько методов установления симметрии тензора. Нельзя отличить симметричный тензор от антисимметричного, когда кристалл ориентирован таким образом, что возбуждающее излучение распространяется вдоль оси a кристалла, а рассеянное излучение наблюдается вдоль осей b и c кристалла граната. Это положение в корне отличается от того случая, когда кристалл повернут вокруг оси c на 45° , так что направление распространения падающего излучения составляет угол 45° с осями a и b , а направление наблюдения рассеянного света перпендикулярно им, как во всех обычных случаях.

Редкоземельные ионы занимают места с симметрией D_2 , в элементарной кристаллической ячейке имеется шесть таких мест. Следуя теории тензоров КР для некогерентного и когерентного рассеяния можно построить соответствующие матрицы с учетом поворотов; они приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8
Матрицы рассеяния для ориентированного кристалла $EuGaG$

Симметрия тензора	Матрица рассеяния	Симметрия тензора	Матрица рассеяния
A_{1g}	$\begin{bmatrix} a^2 & & \\ & a^2 & \\ & & a^2 \end{bmatrix}$	T_{2g}	$\begin{bmatrix} c^2 & 0 & c^2 \\ 0 & c^2 & c^2 \\ c^2 & c^2 & 0 \end{bmatrix}$
E_g	$\begin{bmatrix} b^2 & 3b^2 & 0 \\ 3b^2 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 4b^2 \end{bmatrix}$	T_{1g}	$\begin{bmatrix} 0 & d^2 & d^2 \\ d^2 & 0 & d^2 \\ d^2 & d^2 & 0 \end{bmatrix}$

Видно, что если вся интенсивность внутренне связана с фононом симметрии E_g , то отношение интенсивностей $R = I_{yx+yz}/I_{rx+zz}$ принимает значение, равное нулю для линии КР с симметрией A_g , $R = \frac{8}{3}$ для линии с симметрией T_{1g} (антисимметричные тензоры) и $R = \frac{4}{3}$ для линии с симметрией T_{2g} (симметричные тензоры). Тензоры, преобразующиеся по представлению T_{1g} фактор-группы, имеют вид $(\alpha_{xy} - \alpha_{yx}, \alpha_{yz} - \alpha_{zy}, \alpha_{xz} - \alpha_{zx})$, а преобразующиеся по представлению T_{2g} — $(\alpha_{xy} + \alpha_{yx}, \alpha_{yz} + \alpha_{zy}, \alpha_{xz} + \alpha_{zx})$.

Для линии с частотой 308 см^{-1} экспериментально найдено, что $R = -2,6 \pm 7\%$, а для линии с частотой 329 см^{-1} $R = 2,6 \pm 10\%$. Из-за наличия фонона с симметрией T_{2g} , близкого к электронному переходу при 411 см^{-1} , в этом случае нельзя определить отношение R . Экспериментальные результаты указывают на то, что два из переходов $^7F_0 - ^7F_1$ действительно связаны с антисимметричными тензорами. Первым электронным спектром КР при лазерном возбуждении был спектр иттрий-галлиевого граната, легированного европием⁶, так что теперь оказалось, что уже в 1966 г. были зарегистрированы переходы, обусловленные антисимметричным тензором.

Наблюдалось также КР на электронных переходах типа $^7F_0 - ^7F_2$; в согласии с теорией, эти переходы связаны с симметричными тензорами. Низколежащие энергетические уровни EuGaG, полученные из данных по КР, приведены на рис. 17. Наличие уровня с симметрией B_1 в промежутке между уровнями с симметрией B_3 и B_2 для 7F_1 говорит о том, что кристаллическое поле является орторомбическим, и отклонение от тетрагональной симметрии велико. Таким образом, хотя кристалл и является кубическим, ион европия находится в кристаллическом поле, которое определяется локальной орторомбической симметрией. Используя при анализе математический аппарат теории кристаллического поля, можно вычислить собственные векторы уровней кристаллического поля; результаты расчета приведены в табл. 9.

Расчет спектров КР для всех линий предполагает, как указывалось в теоретическом разделе, полный анализ диаграммы энергетических уровней совокупности 7F_J .

Правило отбора $\Delta J \leq 2$ для электронных переходов не выполняется ни в случае EuGaG, ни в случае EuAlO₃. Результаты исследования спектров КР и спектров флуоресценции EuAlO₃ приведены в табл. 10; на рис. 18 приведены также спектры и диаграмма энергетических уровней.

Нарушение правила отбора $\Delta J \leq 2$ происходит в силу смешивания J -состояний, так как ион европия в кристаллах граната и алюмината испытывает воздействие сильных кристаллических полей. Теория расчета интенсивностей КР была применена к кристаллам CeCl₃ и PrCl₃. Для CeCl₃ получено хорошее согласие с опытом. Найдено, что одна из линий КР связана с частично асимметричным тензором. Рассчитанная степень асимметрии хорошо согласуется с экспериментальными данными, причину этого можно искать в простоте схемы энергетических уровней Ce³⁺. Неплохое согласие теории и эксперимента имеет место и для PrCl₃. Расчеты просты, так как кристаллическое поле определяется малым числом параметров.

Теперь мы обратим внимание на результаты исследования резонансного КР и Зееман-эффекта при КР.

Наблюдение резонансного КР на электронных уровнях обычно связано с серьезными экспериментальными трудностями. Во-первых, необходимо найти систему, где, по крайней мере, одна из электронных полос поглощения совпадает с имеющимися лазерными линиями. Боль-

шинство спектров поглощения для кристаллов редкоземельных ионов содержит значительное число линий в зеленой и синей области видимого спектра, следовательно, совпадение с линией излучения аргонового лазера имеет некоторую вероятность. Действительно, было найдено достаточное число таких случаев, однако только некоторые из них пригодны для исследования резонансного КР.

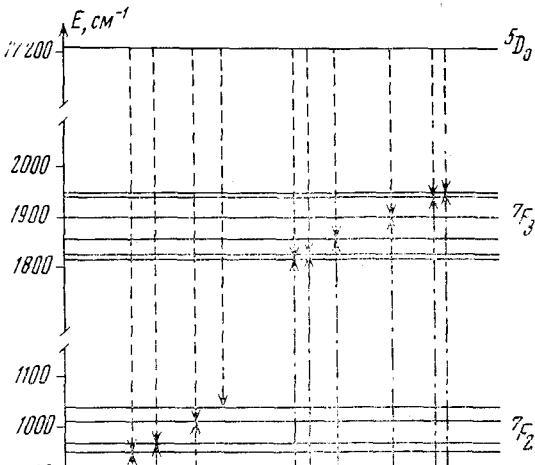


Рис. 17. Низколежащие энергетические уровни Eu^{3+} в EuGaG .

Рис. 18. Переходы при флуоресценции и КР в алюминате европия

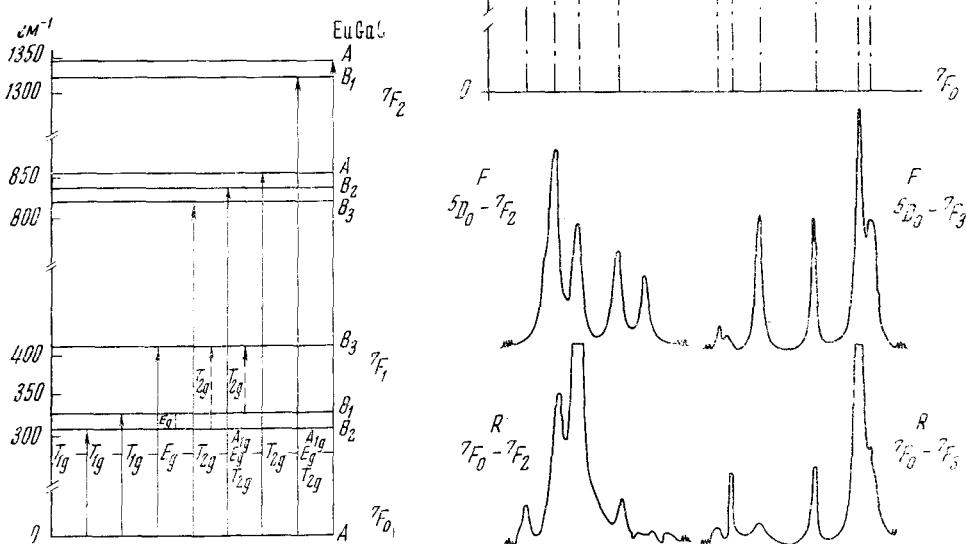


Рис. 17

Рис. 18

Оказывается, что при этом не только частоты, но и сила осциллятора для выбранного перехода должна удовлетворять специальным требованиям. Если сила осциллятора будет слишком мала, то не будет взаимодействия и, следовательно, будет слабое увеличение интенсивности КР, в противоположном случае весь возбуждающий свет лазера будет поглощаться в небольшом слое на поверхности кристалла. Хотя при этом резонансный эффект и может иметь место, однако КР будет слишком слабым для того, чтобы быть обнаруженным. Таким образом,

ТАБЛИЦА 9

Энергии, отнесение по симметрии и волновые функции низколежащей совокупности уровней 7F для EuGaG

Состояние 7F_J	Поглощение или флуоресценция	Частота линий комбинационного рассеяния, см^{-1}	Расчет ^a	Симметрия	Симметрия в обозначениях базисных функций входящих функций в $ V_gJ_z\rangle$
7F_1	305	308	308	B_2	$(1/\sqrt{2})(1_g1\rangle + 1_g-1\rangle)$
	328	329	330	B_1	$ 1_g0\rangle$
	407	411	412	B_3	$(1/\sqrt{2})(1_g1\rangle - 1_g-1\rangle)$
7F_2		819	854	B_2	$(1/\sqrt{2})(2_g1\rangle - 2_g-1\rangle)$
	833	834	869	B_3	$(1/\sqrt{2})(2_g1\rangle + 2_g-1\rangle)$
	870	855	899	A	$ 20\rangle, (1/\sqrt{2})(2_g2\rangle + 2_g-2\rangle)$
7F_3	1294 ^b				
	1324	1324	1265	B_1	$(1/\sqrt{2})(2_g2\rangle - 2_g-2\rangle)$
	1343	1341	1286	A	$ 20\rangle, (1/\sqrt{2})(2_g2\rangle + 2_g-2\rangle)$
7F_4	1830 ^b	1832			
	1851 ^b	1853			
	1894 ^b	1896			
	1925 ^b	1929			
	1977 ^b	1982			
7F_5	2068 ^b	1982			

^a Расчет без учета смешивания J -состояний при следующих значениях параметров: $A_2^0 = -50$, $A_2^2 = 260$, $A_4^0 = -330$, $A_4^2 = 275$, $A_4^4 = 1400$.

^b По данным¹⁴.

ТАБЛИЦА 10

Частоты линий флуоресценции при 77°К, спектры КР и отнесение частот для EuAlO₃

Наблюдаемые частоты	Отнесен	Энергия состояния, см^{-1}	Частоты линий КР ($^7F_0 - ^7F_J$)
17 208	$^5D_0 - ^7F_0$	$^7F_0: 0$	
16 944		264	274
16 859	$^5D_0 - ^7F_1$	$^7F_1: 350$	356
16 735		474	476
16 266		942	945
16 240		968	968
16 195	$^5D_0 - ^7F_2$	$^7F_2: 1013$	1009
16 169		1039	1034
15 939		1269	—
15 388		1820	1814
15 382		1826	1824
15 354	$^5D_0 - ^7F_3$	$^7F_3: 1854$	1856
15 306		1902	1900
15 267		1941	1942
15 256		1952	1952

Наилучшие условия можно искать при а) совпадении лазерной линии с полосой поглощения средней интенсивности и б) в том случае, когда в области спектра, где находятся линии КР, образец не поглощает.

В нашем частном случае наиболее серьезная трудность заключалась в том, чтобы быть уверенным, что наблюдаемые линии действительно обусловлены КР на электронных уровнях, а не флуоресценцией. На рис. 19 приведен спектр поглощения Nd^{3+} в NdAlO_3 , который попадает в резонанс с линией 4765 Å аргонового лазера. К счастью, здесь нет полного совпадения. Лазерная линия находится на крыле линии

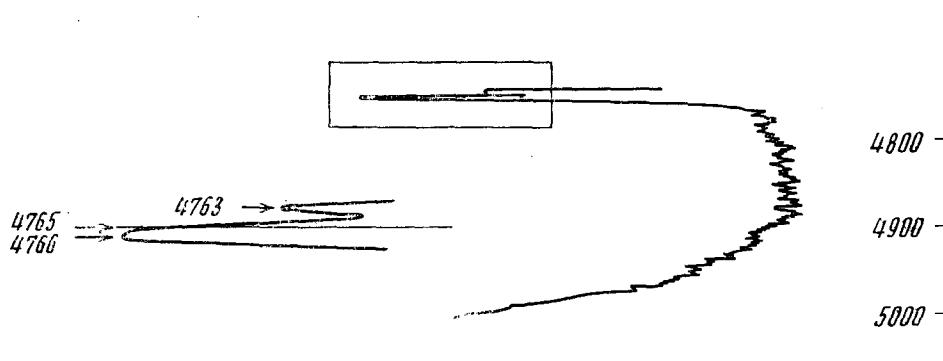


Рис. 19

Рис. 19. Часть спектра поглощения NdAlO_3 в области линии 4765 Å аргонового лазера

Рис. 20. Спектр КР NdAlO_3 , возбужденный линией $\lambda = 4765\text{Å}$ (пунктир) и линией $\lambda = 4880\text{ Å}$

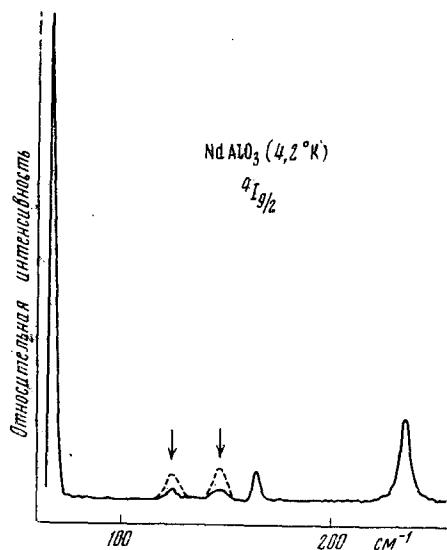


Рис. 20

поглощения со стороны высоких энергий и смешена примерно на 4 cm^{-1} относительно ее центра. Если бы наблюдавшие линии излучения (см. рис. 20) были переходами, обусловленными флуоресценцией с этого уровня на низколежащие уровни, то был бы сдвиг на 4 cm^{-1} по отношению к спектру КР. Такой сдвиг не наблюдался. Положение двух низколежащих уровней было известно из спектра КР, полученного при возбуждении линией 4880 Å лазера, оно было впервые установлено Скоттом⁵. На рис. 19 видно, что имеется окно в спектре поглощения кристалла между 4770 и 4950 Å. Интенсивность линий КР в этой области не изменяется из-за частичного поглощения. Линии КР, возбужденные линиями аргонового лазера с длиной волны 4765 и 4880 Å, которые попадают в эту область, можно поэтому непосредственно сравнивать друг с другом.

На рис. 20 сопоставляются спектры, полученные при резонансе и без него, то есть от лазерных линий с длинами волн 4765 и 4880 Å. Линии при 53 и 147 см^{-1} обусловлены фононами, в то время как линии при 125 и 146 см^{-1} связаны с КР на электронных переходах. Фононные линии можно использовать в качестве стандарта для приведения спектров, изображенных на рис. 20, в одну и ту же шкалу интенсивностей. Действительно, спектр КР возбужденный линией 4765 Å, имеет меньшую интенсивность из-за частичного поглощения лазерного излучения. На рис. 20 можно видеть, что интенсивность электронных линий в случае резонанса возрастает примерно в 5 раз. Такое небольшое возрастание интенсивностей не согласуется с соображениями, приведенными в разделе V. Оказывается, что в случае резонансного КР усиливаются не все компоненты тензора рассеяния. Здесь играет роль симметрия резонирующего возбужденного уровня, однако из-за низкой симметрии кристалла NdAlO₃ и в связи со сложностью тензора рассеяния на электронных переходах (двойные группы!) не было предпринято попыток определить компоненты этого тензора. Резонансное рассеяние наблюдалось также для иона Nd³⁺ в иттрий-галлиевом гранате и для иона Dy³⁺ в кристаллах гранатов. Все данные указывают на то, что дипольные переходы в пределах конфигурации (4f)ⁿ оказывают слабое влияние на величину элементов тензора рассеяния при электронных переходах по сравнению со вкладом имеющих непосредственное отношение к явлению матричных элементов. Случай, когда возбуждающая линия находится в резонансе с межконфигурационным переходом, был обнаружен для иона Ce³⁺ в CaF₂, усиление электронных переходов было более заметным, так как сила осциллятора для полосы поглощения была намного больше, чем для запрещенных по правилу Лапорта 4f—4f-переходов.

Впервые об исследовании Зееман-эффекта при КР сообщалось для трехвалентного иона иттербия в иттрий-галлиевом гранате. Здесь мы рассмотрим влияние этого эффекта на положение очень сильных электронных переходов тербий-алюминиевого граната с центром при 80 см^{-1} (см. рис. 13). Зеемановский спектр КР этой линии приведен на рис. 21, где видно, как при нулевом магнитном поле охлаждение образца от 77° K до 4,2° K изменяет контур линии. Переход B со стороны высоких энергий с частотой 81,5 см^{-1} уменьшается по интенсивности. Так как он имеет большую энергию, чем переход A с частотой 74,6 см^{-1} , то можно сделать выводы о схеме энергетических уровней; их относительное расположение изображено на рис. 21. При наложении магнитного поля расстояние между двумя наиболее низколежащими уровнями кристаллического поля совокупности 7F_6 TbAlG увеличивается. Температура кристалла равна 4,2° K, так как он погружен в жидкий гелий и первое возбужденное состояние незаселено. В соответствии с этим, переход между уровнями симметрии A (в группе D_2) и B_3 или $B_2(D_2)$ пропадает, если поле и расстояние между уровнями возрастают. Единственный переход из основного состояния сдвигается от 74,6 см^{-1} до 79,5 см^{-1} при поле ~ 48 килогаусс. В элементарной кристаллической ячейке кристалла граната имеется шесть мест для редкоземельных ионов, но приведенный выше эксперимент не обнаруживает тонкой структуры. До некоторой степени то же наблюдалось в случае Dy³⁺ в гранатах, и сейчас можно считать, что техника зеемановской спектроскопии КР может иметь существенное значение особенно в том случае, когда необходимо отличить друг от друга фононные и электронные переходы.

* * *

Настоящий обзор касался исключительно вопроса интерпретации и наблюдения рассеяния света на низколежащих электронных уровнях редкоземельных ионов в твердых телах. Этот вид рассеяния света слабее, чем обычное рассеяние на колебательных уровнях, но он имеет некоторые теоретические (и экспериментальные) особенности, которые не встречаются в обычной спектроскопии КР. Все приведенные экс-

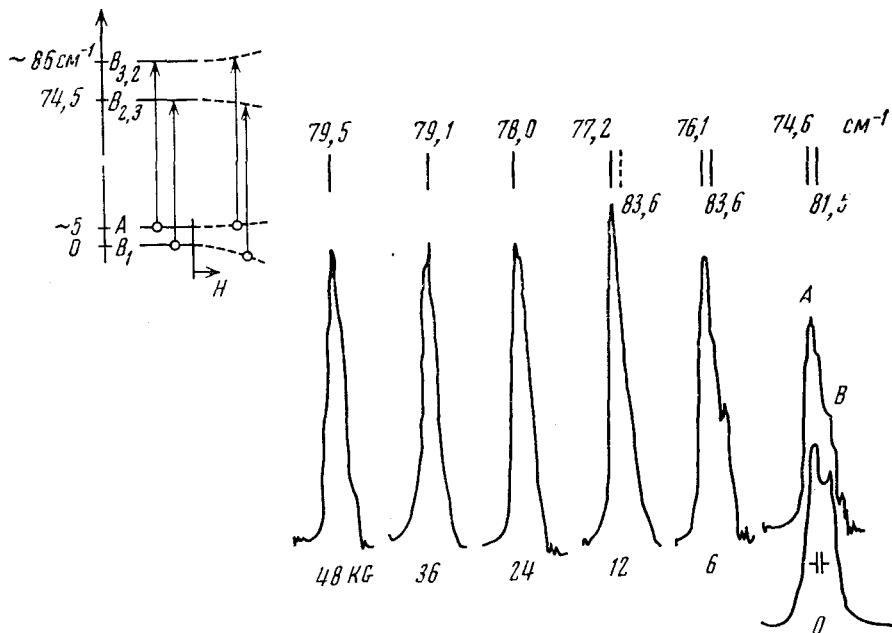


Рис. 21. Зеемановский спектр КР в случае самых сильных электронных эффектов для тербий-алюминиевого граната

периментальные результаты в той или иной мере связаны с воздействием, которое оказывает кристаллическое поле на редкоземельный ион. Установлено, что эти данные имеют особую важность для выяснения природы кристаллического поля некоторых кубических кристаллов. Исследования в настоящее время распространяются на другие области, в частности на исследование кристаллического поля ионов переходных металлов в твердых телах. Здесь имеются лишь ограниченные сведения, но представляется, что основной интерес заключен в магнитных свойствах соединений переходных металлов, проявляющихся в особенностях спектров рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Rasetti, Ztschr. Phys., **66**, 646 (1930).
2. H. Gerding, (частное сообщение).
3. J. Hougen, S. Singh, Phys. Rev. Letters, **10**, 406 (1963).
4. R. J. Elliott, R. Loudon, Там же, **3**, 189 (1963).
5. J. V. H. Chau, J. Chem. Phys., **44**, 1708 (1966).
6. J. A. Koningstein, J. Opt. Soc. Am., **56**, 1405 (1966).
7. J. A. Koningstein, J. Chem. Phys., **46**, 2811 (1967).
8. J. A. Koningstein, O. Sonnich-Mortensen, Phys. Rev. Letters, **18**, 831 (1967).
9. J. A. Koningstein, O. Sonnich Mortensen, Nature, **217**, 445 (1968).
10. J. A. Koningstein, Tao-ning Ng, Canad. J. Chem., **47**, B95 (1969).

11. J. A. Koningstein, Chem. Phys. Letters, **2**, 238 (1968).
12. J. A. Koningstein, G. Schaaack, Phys. Rev., **28**, 1242 (1970).
13. J. D. Axe, Там же, **136**, A42 (1964).
14. O. Sonnich Mortensen, J. A. Koningstein, J. Chem. Phys., **48**, 3971 (1968).
15. J. A. Koningstein, O. Sonnich Mortensen, Phys. Rev., **168**, 75 (1968).
16. J. A. Koningstein, O. Sonnich Mortensen, Chem. Phys. Letters, **2**, 693 (1968).
17. J. A. Koningstein, O. Sonnich Mortensen, J. Opt. Soc. Am., **58**, 1208 (1968).
18. A. Kiel, T. Damen, S. P. S. Porto, S. Singh, F. Varsanyi, Phys. Rev., **170**, 1518 (1969).
19. J. A. Koningstein, Canad. J. Chem., **49**, 2336 (1971).
20. R. L. Walsack, J. L. Lewis, B. E. Argyle, R. K. Chang, Phys. Rev., **3**, 4342 (1971).
21. I. Dabrowski, P. Grunberg, J. A. Koningstein, J. Chem. Phys., **56**, 1264 (1972).
22. J. A. Koningstein, Phys. Rev., **174**, 477 (1968).
23. J. Houggen, S. Singh, Proc. Roy. Soc., (London), **A277**, 193 (1964).
24. G. Placzek, Handbuch der Radiologie, Vol. VI, Part II, p. 205, Akademie Verlags. Leipzig, 1934.
25. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **34**, 1476 (1961).
26. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, N. Y., 1955.
27. C. W. Nielson, G. F. Koster, Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations, M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.
28. T. C. Damen, R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, Phys. Rev. Letters, **14**, 9 (1965).
29. J. A. Koningstein, O. S. Mortensen, Chem. Phys. Letters, **1**, 693 (1968).
30. A. Kiel, S. P. S. Porto, J. Mol. Spectr., **32**, 458 (1969).
31. G. Schaaack, J. A. Koningstein, J. Opt. Soc. Am., **60**, 1110 (1970).

Химический факультет
Карлтонского университета
Оттава, Канада