# РАСЧЕТ ФОРМЫ *R*-ЛИНИИ ИОНА Mn<sup>4+</sup> В ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВОМ ГРАНАТЕ

С. В. Булярский, А. В. Жуков<sup>\*</sup>, А. М. Зюзин, В. В. Приходько

Ульяновский государственный университет 432700, Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2002 г.

Предложена модель описания спектров люминесценции и возбуждения парамагнитных ионов с электронной конфигурацией  $3d^3$  в кристаллах с гадолинием, опирающаяся на приближение сильного магнитного взаимодействия парамагнитных ионов переходных металлов с ионами Gd<sup>3+</sup>. Данная модель удовлетворительно описывает аномально большую ширину *R*-линии иона Mn<sup>4+</sup> в гадолиний-галлиевом гранате. Показано, что большая величина стоксова сдвига спектра люминесценции иона Mn<sup>4+</sup> в гадолиний-галлиевом гранате по отношению к спектрам возбуждения связана с присутствием эффекта расщепления термов в результате магнитного взаимодействия. Разработан алгоритм расчета спектральной формы *R*-линии Mn<sup>4+</sup> в гадолиний-галлиевом гранате. Показана возможность определения из анализа ширины *R*-линии степени уширения подуровней, обусловленного присутствием неоднородностей в кристалле и тепловыми колебаниями, а также постоянной обменного взаимодействия.

PACS: 78.55.-m

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве материалов *R*-линии в спектрах люминесценции парамагнитных ионов с электронной конфигурацией 3d<sup>3</sup> представляют собой узкие линии с полушириной порядка 1 см<sup>-1</sup> при температуре жидкого азота [1-6]. Так, в литературе приводятся следующие результаты для ширины *R*-линии четырехвалентного иона марганца в различных материалах с октаэдрическим лигандным окружением: MgO: Mn<sup>4+</sup> –  $\Delta \approx 10 \text{ см}^{-1}$ (T = 77 K) [7], Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Mn<sup>4+</sup> –  $\Delta \approx 10 \text{ см}^{-1}$ (T = 80 K) [8],  $\text{Li}_4 \text{Ge}_5 \text{O}_{12}$ :  $\text{Mn}^{4+} - \Delta \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ (T = 50 K) [9]. Уширение такого порядка объясняется неоднородностями энергетического положения иона из-за наличия дефектов в решетке. В кристаллах, в состав решетки которых входит гадолиний, существует особый (аномальный) механизм уширения. Для сравнения, ширина *R*-линии иона Mn<sup>4+</sup> в гадолиний-галлиевом гранате (ГГГ) при температуре 10 К достигает 60 см<sup>-1</sup> [10]. Аномальное уширение R-линии изучалось в GdAlO<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup> [11],  $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}: Cr^{3+}$  [12],  $Gd_3Ga_5O_{12}: Cr^{3+}$  [13] и  ${
m Gd}_3{
m Ga}_5{
m O}_{12}$ : Mn<sup>4+</sup> [10,14]. Бренье с соавторами [14] связывали уширение R-линии с сильным электрон-фононным взаимодействием ( $\hbar\omega = 8~{
m cm}^{-1}$ , фактор Хуанга–Риса S = 4.2), однако позже [10] авторы отказались от этой точки зрения, предположив, что причиной является аномальное уширение R-линий в этих кристаллах в магнитном взаимодействии парамагнитных ионов переходных металлов с ионами гадолиния  ${
m Gd}^{3+}$ .

Кроме значительного уширения *R*-линии отмечается также аномально большой стоксовский сдвиг спектра излучения по отношению к спектру возбуждения иона Mn<sup>4+</sup> в ГГГ [14].

В настоящей работе предложена модель описания спектров люминесценции и возбуждения парамагнитных ионов с электронной конфигурацией  $3d^3$ в кристаллах с гадолинием, опирающаяся на приближение сильного магнитного взаимодействия парамагнитных ионов переходных металлов с ионами гадолиния  $\mathrm{Gd}^{3+}$ . Предложенная модель удовлетворительно описывает аномально большую ширину *R*-линии иона  $\mathrm{Mn}^{4+}$  в ГГГ. Показано, что большая величина стоксового сдвига спектра люминесценции иона  $\mathrm{Mn}^{4+}$  в ГГГ по отношению к спектрам возбуждения также связана с присутствием эффекта

<sup>\*</sup>E-mail: avg@ulsu.ru

расщепления термов в результате магнитного взаимодействия. На основе анализа спин-спинового взаимодействия иона марганца и шести окружающих его ионов гадолиния разработан алгоритм расчета спектральной формы *R*-линии ГГГ : Mn<sup>4+</sup>. Развитая модель позволяет из анализа ширины *R*-линии оценить степень уширения подуровней, обусловленного присутствием неоднородностей в кристалле и тепловыми колебаниями, а также определить постоянную обменного взаимодействия.

### 2. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА Mn<sup>4+</sup> С ИОНАМИ Gd<sup>3+</sup> В ГГГ : Mn<sup>4+</sup>

Рассмотрение магнитного взаимодействия иона марганца и шести окружающих его ионов гадолиния облегчается равенством нулю орбитального момента иона Gd<sup>3+</sup>. Действительно, анализ строения незаполненных оболочек ионов Mn<sup>4+</sup> и Gd<sup>3+</sup> свидетельствует о возможности использования схемы Рассела–Саундерса, для которой орбитальные  $l_i$  и спиновые  $s_i$  моменты количества движения можно считать суммирующимися независимо и образующими результирующие орбитальные L и спиновые Sмоменты оболочки в целом. Полный момент количества движения оболочки находится как сумма последних. Основным термом иона Gd<sup>3+</sup>, согласно правилу Хунда, является  ${}^{8}S$  (L = 0, S = 7/2), основным термом иона  $Mn^{4+}$  является  ${}^{4}F$  (L = 3, S = 3/2), а первым возбужденным —  ${}^{2}G$  (L = 4, S = 1/2). В результате магнитные свойства этих ионов определяются, главным образом, спиновыми моментами.

В качестве основы для расчета формы *R*-линии в спектрах люминесценции ГГГ:Mn<sup>4+</sup> использовалась модель изотропного спин-спинового взаимодействия [11]. Обоснованием применимости данного приближения является симметрия окружения, при которой ионы гадолиния расположены по узлам октаэдра, в центре которого находится ион марганца (или хрома [11]). Такая симметрия обладает многими свойствами сферической симметрии. Более того, гадолиний-галлиевый гранат, в отличие от других редкоземельных гранатов, имеет абсолютную магнитную изотропию [15], что обусловливает уникальные свойства этого материала, в частности, отсутствие дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 25 мК [16].

Изотропное спин-спиновое взаимодействие можно представить следующим гамильтонианом [11]:

$$H = -J\mathbf{S}_{\mathrm{Mn}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}.$$
 (1)

Здесь J — интеграл перекрытия,  $\mathbf{S}_{\mathrm{Mn}}$  и  $\mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}$  — соответственно спин иона марганца и полный спин окружающих его ионов гадолиния. Интеграл перекрытия для  $\mathrm{Mn}^{4+}$  в ГГГ рассчитан в [10] из анализа эффекта Зеемана,  $J = 1.9 \ \mathrm{cm}^{-1}$ . Полный спин  $\mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}$  представляет собой векторную сумму  $\mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}^k$  шести спинов атомов гадолиния, окружающих атом марганца. При температурах выше примерно 3 К спины можно считать независимыми [15, 17] и гамильтониан (1) распадается на шесть независимых слагаемых вида  $H = -J\mathbf{S}_{\mathrm{Mn}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}^k$ . Собственные значения этих операторов равны

$$E_{k} = -\frac{J}{2} \left[ S^{k} (S^{k} + 1) - S^{k}_{\mathrm{Gd}} (S^{k}_{\mathrm{Gd}} + 1) - - S_{\mathrm{Mn}} (S_{\mathrm{Mn}} + 1) \right], \quad (2)$$

где  $S^k(S^k + 1)/2$  — собственное значение оператора  $(\mathbf{S}^k)^2 = (\mathbf{S}_{\mathrm{Mn}} + \mathbf{S}_{\mathrm{Gd}}^k)^2$ . Поскольку  $S_{\mathrm{Gd}}^k = 7/2$ , а спин иона марганца в состоянии  ${}^4A_2$  равен  $S_{\mathrm{Mn}}({}^4A_2) = 3/2$ , а в состоянии  ${}^2E - S_{\mathrm{Mn}}({}^2E) = 1/2$ , то  $S^k({}^4A_2)$  может принимать значения 2, 3, 4 или 5, а  $S^k({}^2E)$  — соответственно 3 или 4.

Суммирование шести значений  $E_k$  дает набор возможных значений энергии подуровней термов  ${}^4A_2$  и  ${}^2E$  с неодинаковыми значениями статистического веса. Действительно, например, E = -59.85 см<sup>-1</sup> может реализоваться при единственной комбинации спинов шести ионов гадолиния и иона марганца, а именно при их параллельной направленности. В то же время значение E = 6.65 см<sup>-1</sup> реализуется при ста восьмидесяти комбинациях векторов.

Для нахождения статистических весов подуровней каждой паре Gd–Mn сопоставлялась случайная величина, распределенная равномерно и принимающая четыре дискретных значения (2). Соответствующее выражение для плотности вероятности будет иметь следующий вид:

$$p^{k}(E) = \frac{1}{4} \sum_{i=0}^{3} \delta_{E_{i},E}, \qquad (3)$$

где  $\delta_{i,j}$  — символ Кронекера.

Случайная величина, соответствующая всем возможным значениям энергии подуровней, является суммой шести случайных величин, распределенных по закону (3). Для дальнейшего анализа важное значение имеет свойство независимости этих случайных величин. Физически это соответствует ситуации, при которой отсутствует упорядочение спинов. Такая ситуация реализуется при температурах выше точки Кюри, когда кристалл становится парамаг-



**Рис.1.** Рассчитанное расщепление термов <sup>4</sup>A<sub>2</sub> (a) и <sup>2</sup>E (б) иона Mn<sup>4+</sup> в ГГГ, обусловленное спин-спиновым взаимодействием

нитным. Тогда, согласно теории вероятностей, плотность вероятности суммы независимых случайных величин представима в виде [18]

$$p(E) = p^{k}(E) * p^{k}(E) * p^{k}(E) * p^{k}(E) * p^{k}(E) * p^{k}(E) * p^{k}(E),$$

где знак \* обозначает операцию свертки.

Расчет значений p(E) для термов  ${}^{4}A_{2}$  и  ${}^{2}E$  приведен в Приложении.

## 3. РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНОЙ ФОРМЫ *R*-ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ИОНА Mn<sup>4+</sup> В ГГГ:Mn<sup>4+</sup>

Выражения (П.5) и (П.6) Приложения значительно облегчают расчет статистических весов. В соответствии с ними и (2) было рассчитано расщепление уровней термов <sup>4</sup> $A_2$  и <sup>2</sup>E. Положения подуровней этих термов и их статистические веса  $C_i$ представлены на рис. 1. Рисунок наглядно отражает близость распределения статистических весов к нормальному, что находится в согласии с центральной предельной теоремой [18]. Тем не менее нельзя не отметить существенное различие в картине расщепления состояний <sup>4</sup> $A_2$  и <sup>2</sup>E. В первом случае наблюдаются 57 подуровней, распределенных достаточно хаотично в интервале от -59.85 до 76.95 см<sup>-1</sup>, во втором случае — семь подуровней, равноотстоящих друг от друга в интервале от -19.95 до 25.65 см<sup>-1</sup>. Общим для обоих случаев является то, что максимумы распределений сдвинуты в коротковолновую сторону: на 2.85 см<sup>-1</sup> для терма <sup>4</sup>  $A_2$  и на 12.35 см<sup>-1</sup> для терма <sup>2</sup>E. Этот факт существен, поскольку его игнорирование может привести к неверной интерпретации данных спектроскопических исследований, используемых при расчете параметров кристаллического поля.

Заселенность каждого подуровня пропорциональна  $f(E_i) = C_i \rho(E_i),$  где

$$\rho(E_i) = \exp(-E_i/kT) \tag{4}$$

 — функция Больцмана. Таким образом, зная положение и заселенность подуровней, можно найти форму линии оптического перехода, общее выражение для которой имеет вид

$$I(\hbar\omega) = \sum_{ij} \rho(E_i) C_i C_j M_{ij}^2 \delta(\hbar\omega - E_i + E_j), \qquad (5)$$

где *i* нумерует подуровни начального состояния, j — конечного,  $M_{ij}$  — матричный элемент перехода i-j. Хорошим приближением будет считать  $M_{ij}$  постоянной величиной:  $M_{ij} = M$ . В том случае, когда индекс *i* соответствует терму <sup>2</sup>*E*, а  $j - {}^{4}A_{2}$ , уравнение (5) описывает спектр люминесценции, в обратном случае получается спектр возбуждения.

Отметим, что на рис. 1 и в выражении (5) подуровни представлены  $\delta$ -пиками. Как показыва-



Рис. 3. Рассчитанная форма *R*-линий ГГГ : Мп<sup>4+</sup> в спектрах возбуждения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2) при температуре 10 К

рах рассчитанная R-линия имеет минимальную ширину около 45 см<sup>-1</sup>, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [10, 14, 20].

В работе [21] гауссовская форма *R*-линии  $\Gamma\Gamma\Gamma$ :  $Cr^{3+}$  при T = 10 K связывалась с неоднородным уширением. Наши результаты показывают, что при таких температурах основной вклад в ширину линии дает расщепление терма <sup>4</sup>A<sub>2</sub>. Гауссовская форма линии связана с многократной сверткой случайных величин Е<sub>k</sub>. Однако следует отметить, что при низких температурах форма линий излучения и поглощения является асимметричной (рис. 3). На рис. 2 для сравнения приведен экспериментальный спектр люминесценции ГГГ : Mn<sup>4+</sup>, измеренный при T = 100 K [20] (кривая 3). Отличие в полуширинах кривых 1 и 3 указывает на присутствие дополнительного уширения, связанного с неоднородностями кристалла и колебаниями решетки. Использование выражения (6) вместо (5) позволяет учесть этот эффект. Так, на рис. 2 (кривая 2) показана рассчитанная форма *R*-линии, в наилучшей степени соответствующая эксперименту. При этом для получения наблюдаемой ширины  $\Delta = 84$  см<sup>-1</sup>, в уравнении (6) использовалось значение  $\sigma = 20 \text{ см}^{-1}$ .



Рис. 2. Рассчитанная по формуле (6) при  $\sigma = 0 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1) и  $\sigma = 20 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2) *R*-линия ГГГ :  $\text{Mn}^{4+}$  и экспериментально измеренный спектр люминесценции при температуре 100 К (кривая 3)

ет опыт, в реальных кристаллах всегда существуют неоднородности, которые проявляются в том, что уровни имеют некоторое распределение по энергии (уширение). Поэтому на практике вместо  $\delta$ -функции в уравнении (5) следует использовать распределение Гаусса с некоторым стандартным отклонением  $\sigma$ , обусловленным присутствием неоднородностей в кристалле и тепловыми колебаниями. В этом случае выражение (5) можно переписать следующим образом:

$$I(\hbar\omega) = M^2 \int \rho(E) f_1(E - \hbar\omega) f_2(E) \, dE, \qquad (6)$$

где

$$f_{1,2}(E) = \sum_{i} \frac{C_i}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Величина среднеквадратичного отклонения *σ* определяется качеством кристалла и температурой [19].

На рис. 2 (кривая 1) показана форма R-линии оптического перехода  ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ , рассчитанная по формуле (5). При низких температурах ширина линии обусловлена главным образом расщеплением терма  ${}^{4}A_{2}$  и имеет слабую зависимость от температуры, определяемую температурной зависимостью распределения Больцмана. При самых низких температу-

| T, K | $\Delta(T),  \mathrm{cm}^{-1}$ | $\Delta_0,  \mathrm{cm}^{-1}$ | $\Delta_V(T),  \mathrm{cm}^{-1}$ | $\sigma$ , cm <sup>-1</sup> | $a_0 = \sigma / \Delta_V(T)$ |
|------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 100  | 84                             | 52                            | 66                               | 20                          | 0.303                        |
| 125  | 101                            | 52                            | 87                               | 27                          | 0.31                         |
| 150  | 123                            | 52                            | 111                              | 34                          | 0.306                        |
| 175  | 149                            | 53                            | 139                              | 42                          | 0.302                        |
| 200  | 176                            | 53                            | 168                              | 50                          | 0.298                        |
| 225  | 210                            | 53                            | 204                              | 61                          | 0.299                        |

Температурные зависимости ширины *R*-линии и уширения подуровней иона Mn<sup>4+</sup> в ГГГ

# 4. АНАЛИЗ ФОРМЫ R-ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ИОНОВ $Mn^{4+}$ И $Cr^{3+}$ В ГГГ

Для исследования зависимости формы линии оптического перехода от степени уширения подуровней при нескольких значениях  $\sigma$  в интервале от 20 до 60 см<sup>-1</sup> проводился расчет формы линии оптического перехода и определялась полуширина. Полученные таким образом значения для систем ГГГ: Mn<sup>4+</sup> и ГГГ: Cr<sup>3+</sup> представлены соответственно в таблице и на рис. 4. Для описания наблюдаемых нелинейных зависимостей ширина *R*-линии была представлена в



Рис.4. Расчетная зависимость ширины R-линии ГГГ: Сг<sup>3+</sup> от величины уширения подуровней, обусловленного неоднородностями в кристалле (J = 0.24 см<sup>-1</sup>). Штрихами отмечены экспериментально наблюдаемая в [11] ширина R-линии  $\Delta = 6.8$  см<sup>-1</sup>, а также уширение подуровней  $\delta = 0.8$  см<sup>-1</sup>

виде

$$\left[\Delta(T)\right]^2 = \Delta_0^2 + \left[\Delta_V(T)\right]^2$$

где  $\Delta_0$  — минимальная ширина, обусловленная спин-спиновым взаимодействием,  $\Delta_V(T)$  — вклад, определяемый колебаниями решетки. Эти величины были рассчитаны и представлены в таблице. Кроме вышеперечисленных величин в таблице представлены также значения  $\sigma$ , при которых достигалась экспериментально наблюдаемая ширина *R*-линий (рис. 5). В последней колонке таблицы дано отношение величин  $\sigma$  и  $\Delta_V$ , из которого отчетливо видна их прямая пропорциональность друг другу с коэффициентом пропорциональности  $a_0 \approx 0.3$ . Последнее позволяет оценить  $\sigma$  по известной ширине *R*-линии по формуле

$$\sigma(T) = a_0 \sqrt{\Delta^2(T) - \Delta_0^2},$$

где величину  $\Delta_0$  в широком интервале температур можно считать равной 50 см<sup>-1</sup>.

Предложенная модель расщепления уровней позволяет определить такую фундаментальную характеристику, как константа обменного взаимодействия J, при условии, что известны ширина R-линии и уширение отдельных подуровней, а также получить информацию об уширении  $\delta$  одиночных подуровней, образованных в результате спин-спинового взаимодействия.

Обычно величину J находят из измерения спектра люминесценции в сильном магнитном поле при низких температурах. Так, в [10] образцы ГГГ :  $Mn^{4+}$  помещались в магнитное поле напряженностью до 20 Тл, в результате чего при температуре 2.2 К в спектре наблюдался набор узких линий, положения которых определялись как обменным взаимодействием, так и эффектом Зеемана, что осложняет идентификацию отдельных линий. В случае ГГГ :  $Mn^{4+}$  идентификация оказывается возможной благодаря аномально большой величине J, так что



Рис.5. Спектр излучения перехода  ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$  в ГГГ: Сr<sup>3+</sup> при T = 4.2 К [11]: 1 — возбуждение в полосу перехода  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ; 2 — резонансное возбуждение (спектры 1 и 2 измерены в отсутствие магнитного поля); 3 — резонансное возбуждение в поле 4.6 Тл

обменное расщепление во много раз превышает зеемановское. В случае ГГГ :  $Cr^{3+}$  в поле 4.6 Тл, достигнутом в [13], соответствующие величины расщепления сравнимы, что не позволило выделить компоненту обменного взаимодействия. Однако в последней работе приводятся значения ширины *R*-линии и отдельного подуровня при температуре T = 4.2 K, показанные на рис. 5.

Эти данные дали нам возможность рассчитать константу обменного взаимодействия, используя развитую в настоящем разделе теорию формы R-линии. С учетом выражения (6) были рассчитаны зависимости ширины  $\Delta$  R-линии ГГГ : Cr<sup>3+</sup> от величины уширения  $\delta$  подуровней при различных J. На рис. 4 показана кривая, построенная при J = 0.24 см<sup>-1</sup>. Именно при этом значении наблюдается согласие с экспериментальными данными, а именно,  $\delta = 0.8$  см<sup>-1</sup> соответствует  $\Delta = 6.8$  см<sup>-1</sup>. При других значениях J кривые располагаются выше либо ниже изображенной на рис. 4.

Рассчитанная константа обменного взаимодей-

ствия J = 0.24 см<sup>-1</sup> близка к полученному в [12] значению J = 0.25 - 0.33 см<sup>-1</sup> для ГГГ :  $Cr^{3+}$ .

Значительный стоксовый сдвиг *R*-линии в спектрах люминесценции по отношению к спектрам возбуждения, на который указывается в работах [10,14], также может быть объяснен в терминах спин-спинового взаимодействия. Как уже упоминалось, уравнение (6) позволяет рассчитать не только спектр люминесценции, но и спектр возбуждения. Были рассчитаны соответствующие формы спектральных линий при различных температурах. Так, на рис. 3 показаны спектры возбуждения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2)  $\Gamma\Gamma\Gamma$  :  $Mn^{4+}$ , рассчитанные для температуры T = 10 К. Модельные спектры находятся в отличном согласии с экспериментально измеренными (см. [10], рис. 8). Разница между положениями максимумов при этой температуре составляет 68 см<sup>-1</sup>, что соответствует приведенным в [14] данным.

Спектральный сдвиг обусловлен неоднородным заполнением подуровней термов  ${}^{4}A_{2}$  и  ${}^{2}E$  в соответствии с распределением Больцмана (4). Следствием этого является слабая зависимость стоксового сдвига от температуры: при увеличении температуры сдвиг уменьшается главным образом за счет перемещения максимума в спектре возбуждения. Однако в литературе не отмечено случаев экспериментального исследования этого эффекта.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена модель описания спектров люминесценции и возбуждения парамагнитных ионов с электронной конфигурацией  $3d^3$  в кристаллах с гадолинием. Модель опирается на предположение доминирующей роли магнитного взаимодействия парамагнитных ионов переходных металлов с ионами гадолиния  $\mathrm{Gd}^{3+}$  по сравнению с электрон-фононным или иным другим взаимодействием. Проведенный на основании модели расчет формы *R*-линий в спектрах возбуждения и люминесценции ГГГ :  $\mathrm{Mn}^{4+}$  полностью соответствовал экспериментальным спектрам и значениям ширины *R*-линии и стоксового сдвига, взятым из работ других авторов [10, 14].

Дополнительно показано, что развитая модель позволяет из анализа ширины *R*-линии оценить степень уширения подуровней, обусловленного присутствием неоднородностей в кристалле и тепловыми колебаниями, а также определить постоянную обменного взаимодействия. Последние расчеты, проделанные для ионов Cr<sup>3+</sup> в ГГГ, находятся в согласии с результатами других исследователей [12].

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Покажем, что значения p(E) в случае терма  ${}^{4}A_{2}$ равны коэффициентам при степенях полинома

$$\tilde{P}(x) = (x^{30} + x^{20} + x^{12} + x^6)^6.$$

Сопоставим каждой величине  $E^k$  случайную величину  $\xi_k$ , принимающую с равной вероятностью значения 6, 12, 20 и 30. Тогда величины  $E^k$  выражаются через  $\xi_k$  следующим образом:

$$E^{k} = -\frac{J}{2}(\xi_{k} - 19.5), \qquad (\Pi.1)$$

где число 19.5 есть сумма второго и третьего слагаемых в выражении (2). Плотность вероятности случайной величины  $\xi_k$  может быть записана следующим образом:

$$p(\xi_k) = \frac{1}{4} \sum_{i=2}^{5} \delta_{i(i+1),\xi_k}, \qquad (\Pi.2)$$

где  $\delta_{i,j}$  — символ Кронекера.

Исключим из рассмотрения нормировочный множитель 1/4 и представим i(i + 1) в виде f(i). Тогда свертка двух плотностей вида (П.2) может быть записана следующим образом:

$$p(\zeta) = \sum_{\xi,i,j} \delta_{f(i),\xi} \delta_{f(j),\zeta-\xi}, \qquad (\Pi.3)$$

где  $\zeta$  — случайная величина, являющаяся суммой  $\xi + \xi$ . Делая очевидную замену

$$\delta_{f(j),\zeta-\xi} = \delta_{\zeta-f(j),\xi},$$

находим

$$\sum_{\xi} \delta_{f(i),\xi} \delta_{\zeta - f(j),\xi} = \delta_{f(i) + f(j),\zeta}.$$

С учетом этого уравнение (П.3) запишется следующим образом:

$$p(\zeta) = \sum_{i,j} \delta_{f(i)+f(j),\zeta}.$$
 (II.4)

Поскольку большинство значений суммы f(i) + f(j)можно получить при нескольких комбинациях *i* и *j*, каждое значение  $\zeta$  имеет свой статистический вес. Рассмотрим теперь произведение двух сумм вида  $\sum_{i} x^{f(i)} = (x^6 + x^{12} + x^{20} + x^{30}):$ 

$$\sum_{i} x^{f(i)} \sum_{j} x^{f(j)} = \sum_{i} \sum_{j} x^{f(i)+f(j)} =$$
$$= \sum_{k} \sum_{i} \sum_{j} x^{k} \delta_{f(i)+f(j),k} = \sum_{k} a_{k} x^{k}, \quad (\Pi.5)$$

где  $a_k = \sum_{i,j} \delta_{f(i)+f(j),k}$ , что полностью совпадает с выражением (П.4).

Таким образом, доказана эквивалентность свертки случайных величин вида ( $\Pi$ .2) и произведения полиномов вида ( $\Pi$ .5).

Аналогично можно показать, что в случае терма  ${}^{2}E$  значения p(E) соответствуют коэффициентам при степенях полинома

$$\tilde{P}(x) = (x^{20} + x^{12})^6. \tag{\Pi.6}$$

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. С. В. Грум-Гржимайло, Л. Б. Пастернак, Р. К. Свиридова, *Спектроскопия кристаллов*, вып. 65, Наука, Москва (1966).
- 2. B. Struve and G. Huber, Appl. Phys. B 36, 195 (1985).
- В. М. Файн, Я. И. Ханин, Квантовая радиофизика, Советское радио, Москва (1965).
- М. М. Зарипов, Ю. Я. Шамонин, ЖЭТФ 30, 291 (1956).
- 5. С. В. Грум-Гржимайло, Спектроскопия кристаллов, вып. 51, Наука, Москва (1966).
- 6. В. Лоу, в сб. *Лазеры* под ред. М. Е. Жаботинского и Т. А. Шмаонова, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
- B. Henderson and T. P. P. Hall, Proc. Phys. Soc. 90, 511 (1967).
- L. A. Riseberg and M. J. Weber, Sol. St. Comm. 9, 791 (1971).
- A. Suchocki, J. D. Allen, and R. C. Powell, Phys. Rev. B 36, 6729 (1987).
- A. Suchocki, M. Potemski, A. Brenier et al., J. Appl. Spectr. 65, 181 (1995).
- J. Murphy and R. C. Ohlmann, in *Optical Properties* of *Ions in Crystals*, ed. by H. M. Crosswhite, Wiley, New York (1967), p. 239.
- M. Yamaga, Y. Gao, K. P. O'Donnell, and B. Henderson, J. Phys. Condens. Matter 5, 915 (1993).

- 13. A. Monteil, M. Ferrari, and F. Rossi, Phys. Rev. B 43, 3646 (1991).
- 14. A. Brenier, A. Suchocki, C. Pedrini et al., Phys. Rev. B 46, 3219 (1992).
- O. A. Petrenko, D. McK Paul., C. Ritter et al., Physica B 266, 41 (1999).
- 16. A. P. Ramirez and R. N. Kleiman, J. Appl. Phys. 69, 5252 (1991).
- 17. O. A. Petrenko, C. Ritter, M. Yethiraj, and D. McK Paul, Physica B 241, 241 (1997).
- 18. В. С. Королюк, Н. И. Портенко, А. В. Скороход, А. Ф. Турбин, Справочник по теории вероятностей и математической статистике, Наука, Москва (1985).
- A. L. Schawlow, in Advances in Quantum Electronics, Columbia Univ. Press., New York (1961), p. 50.
- **20**. С. В. Булярский, А. В. Жуков, В. В. Приходько, Письма в ЖЭТФ **74**, 616 (2001).
- 21. M. Yamaga, B. Henderson, and K. P. O'Donnell, J. Lumin. 46, 397 (1990).