

---

 XV МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
 ФЕОФИЛОВСКИЙ СИМПОЗИУМ
 

---

УДК 539.192

**ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТИ  
 ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
 РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ**

© 2014 г. Е. Б. Дунина, А. А. Корниенко

*Витебский государственный технологический университет, 210035 Витебск, Беларусь**E-mail: L.dun@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.

Предложено усовершенствование теории вынужденных электрически дипольных переходов у редкоземельных ионов в кристаллах и стеклах с учетом эффектов третьего порядка теории возмущения по энергиям виртуальных возбуждений  $4f$ -электронов в  $5d$ -состояния. Так как области энергий возбужденных  $4f^{N-1}5d$ -состояний обычно перекрываются с полосами переноса заряда, в рассмотрение включены также эффекты, обусловленные виртуальными переносами электрона из внешних оболочек ионов окружения (лигандов) в незаполненные оболочки  $4f^N$ . В качестве примера рассмотрены ионы  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ . Найдено, что ряд трудностей, присущих схеме расчета Джадда–Офельта, успешно преодолеваются. Согласие расчета с экспериментальными данными улучшается.

DOI: 10.7868/S0030403414050080

**ВВЕДЕНИЕ**

Анализ спектроскопических свойств кристаллов и стекол, активированных редкоземельными ионами, очень важен из-за их широкого практического применения. В теории интенсивностей переходов  $f$ – $f$  общепризнанной является модель, предложенная в 1962 г. Джаддом и Офельтом [1, 2]. Имеется большое количество работ по применению их схемы расчета к описанию вынужденных электрических дипольных переходов соединений, активированных  $f$ -элементами. Наряду с успехами схемы Джадда–Офельта выявились и недостатки. Например, в работах [3, 4], выполненных на основе теории Джадда–Офельта, значение параметра интенсивности  $\Omega_2$  принимает отрицательное значение для иона  $\text{Pr}^{3+}$ , что противоречит основным принципам теории и приводит к абсурдным результатам при вычислении времени жизни и коэффициентов ветвления люминесценции с возбужденных мультиплетов. Проблемы  $\Omega_2 < 0$  можно избежать, изменив процедуру подгонки параметров теории Джадда–Офельта [5, 6], т.е. применив метод наименьших квадратов к функционалу, составленному из относительных отклонений вычисленных сил осцилляторов от соответствующих экспериментальных значений. При таком подходе слабые и высокоинтенсивные переходы будут играть равноправную роль в определении параметров интенсивности. Это позволяет иногда избавиться от “проблемы отрицательного  $\Omega_2$ ”, но не устраняет основную трудность — экспериментальное значение силы

осциллятора перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  почти во всех лазерных материалах значительно больше силы осциллятора, предсказываемого теорией Джадда–Офельта.

Схема расчета, развитая Джаддом–Офельтом, соответствует второму порядку теории возмущений по энергиям виртуальных переходов электрона  $4f$  в состояния противоположной четности ( $5d$ ,  $6s$ ). Логично попытаться усовершенствовать их схему, включив в нее эффекты третьего порядка теории возмущений. В пользу этого указывают накопившиеся данные о проблеме. Так, заниженное теоретическое значение силы осциллятора перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  у иона  $\text{Pr}^{3+}$  можно связать с тем, что мультиплет  ${}^3P_2$  имеет большую энергию и находится вблизи границы окна прозрачности лазерного материала, т.е. вблизи возбужденной конфигурации с переносом заряда и вблизи нижних состояний возбужденной конфигурации противоположной четности. Поэтому влияние возбужденных конфигураций на этот мультиплет более существенно, чем на другие нижележащие мультиплеты. Эта важная специфика энергетического спектра лазерных материалов, активированных редкоземельными ионами, не учитывается в схеме расчета [1, 2, 5, 6], в которой энергетический интервал между состояниями  $4f^N$  и  $4f^{N-1}5d$  конфигураций считается одинаковым в ряду теории возмущений и выносится за знак суммы. Кроме того, как уже указывалось в ряде работ [7], области энергий возбужденных состояний  $4f^{N-1}5d$  обычно перекрываются с полосами

переноса заряда. Поэтому логично включить в рассмотрение также эффекты, обусловленные виртуальными переносами электрона из внешних оболочек ионов окружения (лигандов) в незаполненные оболочки  $4f^N$ . В этом случае эффективный электрический дипольный момент у редкоземельного центра индуцируется из-за асимметрии в перекрывании электронных оболочек электрона  $4f$  с оболочками окружающих ионов [8] и асимметрии амплитуд вероятности виртуальных переносов электронов от лигандов в оболочку  $4f$  (параметров ковалентности).

## ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И СХЕМА РАСЧЕТА

Одной из основных характеристик интенсивности переходов  $f-f$  является вероятность спонтанного излучения из возбужденного состояния  $J$  [9]:

$$A_{JJ'} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 \sigma^2}{mc} f_{JJ'},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n$  – показатель преломления среды,  $\sigma$  – среднее волновое число в  $\text{см}^{-1}$ ,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света.

Безразмерная величина  $f_{JJ'}$ , называемая силой осциллятора перехода, определяется через силу линии перехода  $S_{JJ'}$  следующим образом:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3(2J+1)he^2} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{ed} + n S_{JJ'}^{md} \right].$$

Сила линии магнитных дипольных переходов  $S_{JJ'}^{md}$  однозначно определяется выражением

$$S_{JJ'}^{md} = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m^2 c} \langle \gamma [LS] J \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| \gamma' [L'S'] J' \rangle^2.$$

Здесь  $|\gamma [LS] JM\rangle$  – волновая функция редкоземельного иона,  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  – орбитальный момент и спин редкоземельного иона. Для магнитных дипольных переходов справедливы следующие правила отбора:

$$|J - J'| = 0, \pm 1, \quad \Delta L = 0, \quad \Delta S = 0 \quad \text{и} \quad \Delta I = 0.$$

Силы линий электрических дипольных переходов существенно зависят от окружения редкоземельного иона и расчет по формуле

$$S_{JJ'}^{ed} = \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2$$

в разных моделях может приводить к различным выражениям.

Матричные элементы  $\langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle$  между состояниями одинаковой четности равны нулю.

Поэтому электрические дипольные переходы  $f-f$  запрещены. Запрет частично снимается под влиянием кристаллического окружения, которое можно учесть по теории возмущений:

$$\langle \gamma JM | = \langle \gamma [LS] JM | + \sum_{\psi} \frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi |}{E_{\gamma J} - E_{\psi}}, \quad (1)$$

$$|\gamma' J' M'\rangle = |\gamma' [L'S'] J' M'\rangle + \sum_{\psi} \frac{|\psi\rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M'\rangle}{E_{\gamma' J'} - E_{\psi}}, \quad (2)$$

где  $\psi$  введено для обозначения возбужденных конфигураций противоположной четности типа  $4f^{N-1}5d$  и конфигураций с переносом заряда.

Матричный элемент дипольного момента на функциях (1), (2) имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \gamma JM | D_{\pi}^1 | \gamma' J' M' \rangle &= \underbrace{\langle \gamma [LS] JM | D_{\pi}^1 | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}_{=0} + \\ &+ \sum_{\psi} \left[ \frac{\langle \gamma [LS] JM | D_{\pi}^1 | \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma J'} - E_{\psi}} + \right. \\ &\left. + \frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi | D_{\pi}^1 | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma J} - E_{\psi}} \right]. \end{aligned}$$

Преобразуем вторую строку

$$\begin{aligned} \langle \gamma JM | D_{\pi}^1 | \gamma' J' M' \rangle &= \\ &= \sum_{\psi} \left[ \frac{\langle \gamma [LS] JM | D_{\pi}^1 | \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma' J'} - E_{\psi}} + \right. \\ &\left. + \frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi | D_{\pi}^1 | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{E_{\gamma J} - E_{\psi}} \right] = \quad (3) \\ &= \sum_{\psi} \frac{\Delta_{\psi}}{E_{\gamma' J'} - E_{\psi}} \frac{\langle \gamma [LS] JM | D_{\pi}^1 | \psi \rangle \langle \psi | V | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{\Delta_{\psi}} + \\ &+ \sum_{\psi} \frac{\Delta_{\psi}}{E_{\gamma J} - E_{\psi}} \frac{\langle \gamma [LS] JM | V | \psi \rangle \langle \psi | D_{\pi}^1 | \gamma' [L'S'] J' M' \rangle}{\Delta_{\psi}}. \end{aligned}$$

Используя методы квантовой теории углового момента и техники приближенного вторичного квантования [10, 11], находим вид эффективного оператора электрического дипольного момента (3) через единичные неприводимые тензорные операторы:

$$\begin{aligned}
 (D_{ef})_{\pi}^1 = & \sum_{k=2,4,6} \sum_{p,t,q} (2p+1)^{1/2} (-1)^{k+\pi} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & q & -t \end{pmatrix} U^{-q} \frac{1}{2} \sum_l S_t^{(1k)p}(l) \left( \frac{\Delta_l}{\Delta_l - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta_l}{\Delta_l - E_{\gamma' J'}} \right) + \\
 & + \underbrace{\sum_{\lambda=1,3,5} \sum_{p,t,q} (2p+1)^{1/2} (-1)^{\lambda+\pi} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & p \\ \pi & q & -t \end{pmatrix} U^{-q}}_{SMALL} \times \sum_l S_t^{(1\lambda)p}(l) \left( \frac{\Delta_l}{\Delta_l - E_{\gamma J}} - \frac{\Delta_l}{\Delta_l - E_{\gamma' J'}} \right). \tag{4}
 \end{aligned}$$

Здесь  $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$  – 3j-символы, сумма по  $l$  включает конфигурации противоположной четности типа  $4f^{N-1}5d$  и конфигурации с переносом заряда. Параметры  $S_t^{(1k)p}(l)$  и  $S_t^{(1\lambda)p}(l)$  зависят от параметров ковалентности и параметров кристаллического поля нечетной симметрии. Например, для  $l = 4f^{N-1}5d$

$$\begin{aligned}
 S_t^{(1k)p}(d) = & \frac{e(2k+1)}{(2p+1)^{1/2} \Delta_l} \left\{ \begin{matrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{matrix} \right\} \times \\
 & \times B_t^{p*}(d) \langle f|r|d \rangle \langle f||c^1||d \rangle \langle d||c^p||f \rangle,
 \end{aligned}$$

где выражение в фигурных скобках – 6j-символ,  $B_t^p(d)$  – параметры кристаллического поля нечетной симметрии,  $\langle f||c^1||d \rangle$ ,  $\langle d||c^p||f \rangle$  – приведенные матричные элементы одноэлектронного сферического тензора, не равные нулю только для четных сумм  $f+1+d$ ,  $d+p+f$ . Эти матричные элементы определяются [9] следующим образом:

$$\langle l||c^k||l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Было замечено, что слагаемые с тензорными операторами нечетных рангов  $U^\lambda$ ,  $\lambda = 1, 3, 5$  в выражении (4) дают значительно меньший вклад, чем слагаемые с тензорами четных рангов. Поэтому в дальнейших вычислениях эти слагаемые не учитываются.

После достаточно громоздких преобразований для вычисления силы линий электрических дипольных переходов получается следующее выражение [12]:

$$\begin{aligned}
 S_{JJ'}^{ed} = & \frac{e^2}{4} \sum_{k=2,4,6} \langle \gamma[LSJ]||U^k||\gamma'[L'S'J'] \rangle^2 \times \\
 & \times \left| O_{dk} \left( \frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_{J'}} \right) + \right. \\
 & \left. + O_{ck} \left( \frac{\Delta_c}{\Delta_c - E_J} + \frac{\Delta_c}{\Delta_c - E_{J'}} \right) \right|^2. \tag{5}
 \end{aligned}$$

Здесь  $\langle \gamma[LSJ]||U^k||\gamma'[L'S'J'] \rangle^2$  – приведенные матричные элементы единичного тензора  $U^k$ , параметры  $O_{dk}$  и средняя энергия  $\Delta_d$  соответствуют возбужденной конфигурации противоположной четности  $4f^{N-1}5d$ , а параметры  $O_{ck}$ ,  $\Delta_c$  обусловлены эффектами виртуальных перебросов электрона из внешних оболочек окружающих ионов (лигандов) в оболочку  $4f$  (ковалентность). Величины  $O_{dk}$ ,  $O_{ck}$  являются функциями параметров кристаллического поля нечетной симметрии и параметров ковалентности. Ниже  $O_{dk}$ ,  $O_{ck}$  и  $\Delta_d$ ,  $\Delta_c$  при описании экспериментальных данных рассматривались как свободно варьируемые параметры. Таким образом, в рассматриваемой схеме будет восемь подгоночных параметров. Множитель, стоящий после приведенного матричного элемента  $\langle \gamma[LSJ]||U^k||\gamma'[L'S'J'] \rangle$  в уравнении (5), можно рассматривать как обобщенный параметр интенсивности. Эти параметры зависят от энергии мультиплетов и энергии возбужденных конфигураций, их явный вид приведен в [12]. Выражение (5) успешно было применено при интерпретации экспериментальных данных по интенсивностям абсорбционных и люминесцентных переходов ионов  $Nd^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в оксидных соединениях [13–15]. В этом случае возбужденные конфигурации с переносом заряда оказывают существенное влияние наряду с возбужденной конфигурацией противоположной четности.

Если возбужденные конфигурации имеют одинаковую среднюю энергию  $\Delta_d = \Delta_c = \Delta$ , тогда получается [16] более простая формула:

$$\begin{aligned}
 S_{JJ'}^{ed} = & e^2 \frac{1}{4} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left( \frac{\Delta}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{J'}} \right)^2 \times \\
 & \times \langle \gamma[LSJ]||U^k||\gamma'[L'S'J'] \rangle^2. \tag{6}
 \end{aligned}$$

Если энергии мультиплетов много меньше энергии возбужденных конфигураций  $E_J, E_{J'} \ll \Delta$ , то можно выполнить разложение в ряд

$$\Delta/(\Delta - E_J) = 1/(1 - E_J/\Delta) \approx 1 + E_J/\Delta,$$

и получить [17]

$$S_{JJ'}^{\text{ed}} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k [1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)]}_{\Omega_k} \times \langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle^2. \quad (7)$$

Здесь  $R_k$  – параметры, обусловленные конфигурационным взаимодействием. В этом приближении параметры  $\Omega_k$  зависят по линейному закону от энергий  $E_J$  и  $E_{J'}$  мультиплетов, включенных в переход. Для некоторых кристаллов и стекол, активированных редкоземельными ионами, формула (7) позволяет достаточно корректно учитывать разную степень влияния возбужденных конфигураций на мультиплеты, имеющие различные энергии.

Если существенное влияние оказывает только возбужденная конфигурация противоположной четности  $4f^{N-1}5d$ , то  $R_2 = R_4 = R_6 = \alpha \approx 1/2\Delta$ , и выражение (7) приобретает [17] вид

$$S_{JJ'}^{\text{ed}} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k [1 + 2\alpha (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)] \times \langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle^2. \quad (8)$$

Это приближение часто называют модифицированной теорией Джадда-Офельта [18]. В этом случае имеются четыре варьируемых параметра  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6, \alpha$ . Выражение (8) успешно применяется рядом авторов для описания интенсивности абсорбционных и люминесцентных переходов в кристаллах и стеклах, активированных ионами празеодима. Хотя условия, при которых влияние возбужденной конфигурации противоположной четности на интенсивности электрических дипольных переходов существенно, а влияние возбужденных конфигураций с переносом заряда – нет, реализуются очень редко.

Как и следовало ожидать, при больших значениях энергии возбужденной конфигурации, когда можно предположить, что  $\Delta \rightarrow \infty$ ,  $R_2 = R_4 = R_6 \rightarrow 0$ , формула (8) в точности соответствует схеме расчета, развитой Джаддом и Офельтом:

$$S_{JJ'}^{\text{ed}} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle^2. \quad (9)$$

Для определения параметров интенсивности в различных схемах расчета (5)–(9) используется процедура минимизации функционала ошибки, составленного из суммы квадратов отклонений вычисленных сил линий от соответствующих экспериментальных значений. Критерием выбора наиболее адекватной схемы параметризации является положительное значение параметров  $\Omega_k$ , а

также минимальное значение среднего квадратичного отклонения

$$\sigma = \sqrt{\sum_{J'} (S_{JJ'}^{\text{exp}} - S_{JJ'}^{\text{calc}})^2 / (N - N_p)}, \quad (10)$$

где  $N$  – количество экспериментальных сил линий  $S_{JJ'}^{\text{exp}}$ ,  $N_p$  – количество независимых параметров, определяющих теоретические значения сил линий  $S_{JJ'}^{\text{calc}}$ .

Вычисленные по спектрам поглощения параметры интенсивности можно использовать для определения излучательного времени жизни возбужденных мультиплетов:

$$1/\tau_J = \sum_{J'} A_{JJ'}$$

и коэффициентов ветвления люминесценции с уровня  $J$ :

$$\beta_{JJ'} = \tau_J A_{JJ'}$$

## СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Спектроскопические свойства кристалла  $\text{LaF}_3$ , активированного ионами трехвалентного празеодима, хорошо изучены. Однако интерес к этому кристаллу снова возрос после экспериментального измерения времени жизни мультиплета  $^1S_0$  [19]. Дело в том, что это наиболее высоко расположен мультиплет конфигурации  $4f^2$ . Его энергия составляет  $48\,300 \text{ см}^{-1}$ . Он ближе всего из всех мультиплетов расположен к нижним компонентам возбужденной конфигурации противоположной четности  $4f5d$  и конфигурации с переносом заряда. Например, на диаграмме уровней энергии иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiLuF}_4$  [20] ниже состояние конфигурации  $4f5d$  имеет энергию  $\approx 47\,500 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому влияние этих возбужденных конфигураций на время жизни мультиплета  $^1S_0$  и коэффициенты ветвления люминесценции с него должно быть очень существенным. Результаты описания сил осцилляторов абсорбционных переходов иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  по формулам (7) и (8) представлены в табл. 1.

Применение приближения (7) и модифицированной теории Джадда–Офельта (8) позволило уменьшить среднеквадратичное отклонение на 60% по сравнению с теорией Джадда–Офельта (6). Наибольшая неадекватность теории Джадда–Офельта наблюдается в описании перехода  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ . Мультиплет  $^3P_2$  ближе всех расположен к возбужденным конфигурациям, и их влияние на него более существенно, чем на другие ниже лежащие мультиплеты. Оптимальные значения параметров  $R_2, R_4, R_6$  значительно отличаются друг от друга. Это свидетельствует, что даже во

**Таблица 1.** Экспериментальные [19] и вычисленные силы осцилляторов абсорбционных переходов иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  в приближении (7), модифицированной теории Джадда–Офельта (8) и стандартной теории (9)

Переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{exp}} \times 10^6$ [19]	$f_{\text{calc}} \times 10^6$		
			(9)	(8)	(7)
${}^3F_2$	5140	0.930	1.458	1.002	0.931
${}^3F_3$	6450	4.630	5.482	4.482	4.559
${}^3F_4$	6860	2.960	3.570	3.107	2.988
${}^1G_4$	9800	0.100	0.196	0.192	0.192
${}^1D_2$	16840	0.970	1.074	1.370	1.382
${}^3P_0$	20750	0.940	1.524	1.531	1.493
${}^3P_1 + {}^1I_6$	21430	3.320	2.538	2.874	2.903
${}^3P_2$	22570	5.420	3.539	5.409	5.400
Параметры					
$\Omega_2 \times 10^{20}, \text{см}^2$			0.000	0.174	2.167
$\Omega_4 \times 10^{20}, \text{см}^2$			2.071	1.911	2.017
$\Omega_6 \times 10^{20}, \text{см}^2$			5.144	7.078	7.026
$\alpha \times 10^4, \text{см}$				0.161	
$R_2 \times 10^4, \text{см}$					0.504
$R_4 \times 10^4, \text{см}$					0.011
$R_6 \times 10^4, \text{см}$					0.175
$\sigma$			0.991	0.391	0.471

фторидах ковалентные эффекты оказывают такое же существенное влияние, как и возбужденные конфигурации противоположной четности.

Излучательные времена жизни некоторых мультиплетов иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ , вычисленные с помощью параметров интенсивности из табл. 1, представлены в табл. 2. Из результатов этой таблицы следует, что возбужденные конфигурации существенно влияют на излучательное время. Наиболее взаимосогласованное описание абсорбционных переходов и времени жизни мультиплета  ${}^1S_0$  было достигнуто в модифицированной теории Джадда–Офельта (8).

Модифицированная теория Джадда–Офельта (8) применяется другими исследователями исключительно для описания проблемных экспериментальных результатов по спектрам поглощения кристаллов и стекол, активированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . Однако влияние возбужденных конфигураций существенно для спектральных характеристик поглощения и люминесценции и других редкоземельных ионов. В табл. 3 приведены результаты описания сил осцилляторов абсорбционных переходов иона  $\text{Sm}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . В приближении (7) среднеквадратичное отклонение на 52% меньше, чем в теории Джадда–Офельта. Уменьшение среднеквадратичного отклонения прежде всего обусловлено более адекватным описанием силы осциллятора абсорбционной поло-

сы, расположенной вблизи  $20780 \text{ см}^{-1}$ . Оптимальное значение параметра  $R_2$  отличается от  $R_4$  и  $R_6$  даже по знаку. На основании этого можно сделать вывод о сравнимом и взаимодополняющем влиянии возбужденной конфигурации противоположной четности и возбужденных конфигураций с переносом заряда.

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Построен эффективный оператор сил линий межмультиплетных электрических дипольных переходов редкоземельных центров с учетом влияния примеси состояний  $5d$  и возбужденных состояний с переносом заряда. Этот оператор позволяет улучшить описание интенсивностей абсорбционных и люминесцентных переходов и

**Таблица 2.** Экспериментальные [19] и вычисленные времена жизни некоторых мультиплетов иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  в приближении (7), модифицированной теории Джадда–Офельта (8) и стандартной теории (9)

Мультиплет	$\tau_{\text{exp}}, \text{мкс}$	$\tau_{\text{calc}}, \text{мкс}$		
		(9)	(8)	(7)
${}^1D_2$	—	521.9	397.3	231.9
${}^3P_0$	—	44.7	35.0	23.0
${}^1S_0$	0.721	1.6	0.6	0.4

**Таблица 3.** Экспериментальные [21] и вычисленные в приближении (9) и (7) силы осцилляторов абсорбционных переходов иона  $\text{Sm}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ 

Переход ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{exp}} \times 10^6$ [21]	$f_{\text{calc}} \times 10^6$	
			(9)	(7)
${}^6H_{13/2}$	5073	0.383	0.262	0.221
${}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2}, {}^6F_{3/2}, {}^6F_{5/2}$	6678	7.90	7.948	7.913
${}^6F_{7/2}$	7937	4.02	4.940	3.746
${}^6F_{9/2}$	9152	2.69	2.818	3.348
${}^6F_{11/2}$	10490	0.501	0.460	0.690
${}^4G_{5/2}$	17800	0.104	0.029	0.028
${}^4F_{3/2}$	18797	0.054	0.005	0.014
${}^4G_{7/2}, {}^4M_{15/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{15/2}$	20780	3.78	1.406	3.295
${}^4F_{5/2}, {}^4M_{17/2}, {}^4G_{9/2}, {}^4I_{15/2}$	22487	0.294	0.209	0.497
${}^4M_{19/2}, {}^6P_{5/2}, {}^4L_{13/2}, {}^4K_{11/2}, {}^4F_{7/2}, {}^6P_{3/2}$	24150	10.20	10.013	10.212
Параметры				
$\Omega_2 \times 10^{20}, \text{см}^2$			2.138	5.802
$\Omega_4 \times 10^{20}, \text{см}^2$			4.309	11.240
$\Omega_6 \times 10^{20}, \text{см}^2$			1.751	11.926
$R_2 \times 10^4, \text{см}$				-0.012
$R_4 \times 10^4, \text{см}$				0.089
$R_6 \times 10^4, \text{см}$				0.079
$\sigma$			0.969	0.462

устранить ряд трудностей, присущих схеме расчета Джадда–Офельта.

Так, например, для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в оксидных кристаллах только с помощью этого оператора удалось получить взаимосогласованное описание сил осцилляторов абсорбционных переходов и времени жизни возбужденных мультиплетов. С помощью модифицированной теории Джадда–Офельта устранено противоречие в описании абсорбционного перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  и времени жизни мультиплета  ${}^1S_0$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ . Найдено, что эффекты перемешивания состояний  $4f^N$  с возбужденными состояниями конфигурации  $4f^{N-1}5d$  и виртуальные процессы переноса электрона от ближайших ионов решетки в незаполненную оболочку  $4f$  вносят сравнимый вклад в интенсивности вынужденных электрически дипольных переходов  $f-f$  в кристаллах без центра инверсии.

В заключение отметим, что развитая теория взаимодействия редкоземельных ионов с электрическим полем может быть использована не только для расчета интенсивностей оптических переходов. В частности, можно надеяться, что она окажется полезной и при анализе электрополевого эффекта в спектрах магнитного резонанса, а также при выяснении микроскопических меха-

низмов, формирующих свойства редкоземельных мультиферроиков.

Авторы благодарны проф. М.В. Еремину за обсуждение настоящей работы и замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Judd B.R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 3. P. 750.
2. Ofelt G.S. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 511.
3. Carnall W.T., Fields P.R., Wybourne B.G. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 11. P. 3797.
4. Weber M.J., Varitimos T.E., Matsinger B.H. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 1. P. 47.
5. Auzel F., Hubert S., Delamoye P. // J. Luminesc. 1982. V. 26. P. 251.
6. Goldner P., Auzel F. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7972.
7. Еремин М. В. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. С. 860.
8. Корниенко А.А., Еремин М.В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 52.
9. Соболев И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
10. Еремин М.В., Корниенко А.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 3024.
11. Еремин М.В. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. В. 1. С. 136.
12. Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A. // Cent. Eur. J. Phys. 2008. V. 6. № 3. P. 407.

13. *Loiko P.A., Yasukevich A.S., Gulevich A.E., Demesh M.P., Kosmyna M.B., Nazarenko B.P., Puzikov V.M., Shekhovtsov A.N., Kornienko A.A., Dunina E.B., Kuleshov N.V., Yumashev K.V.* // J. Luminesc. 2013. V. 137. P. 252.
14. *Loiko P.A., Dashkevich V.I., Bagaev S.N., Orlovich V.A., Yasukevich A.S., Yumashev K.V., Kuleshov N.V., Dunina E.B., Kornienko A.A., Vatnik S.M., Pavlyuk A.A.* // Laser Phys. 2013. V. 23. P. 105811.
15. *Малашкевич Г.Е., Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Мамаджанова Е.Х., Палеари А.* // ЖПС. 2013. Т. 80. С. 551.
16. *Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 5. С. 871.
17. *Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. № 1. P. 267.
18. *Genova R.T., Martin I.R., Rodriguez-Mendoza U.R., Lahoz F., Lozano-Gorriñ A.D., Nunez P., Gonzalez-Platas J., Lavin V.* // J. All. Comp. 2004. V. 380. P. 167.
19. *Wang D., Huang S., You F., Qi S., Peng H.* // Phys. B. 2007. V. 387. P. 86.
20. *Nicolas S., Descroix E., Guyot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 233.
21. *Dominiak-Dzik G.* // J. Alloys & Comp. 2005. V. 391. P. 26.