

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ИНТЕНСИВНОСТИ ИХ МЕЖМУЛЬТИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Е. Б. Дунина¹, Л. А. Фомичева², А. А. Корниенко^{1*}, М. В. Григорьева¹

УДК 535.34:546.65

¹ Витебский государственный технологический университет,
210035, Витебск, Московский просп., 72, Беларусь; e-mail: a_a_kornienko@mail.ru

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

(Поступила 8 декабря 2017)

На примере ионов Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} выполнен анализ волновых функций и влияния конфигурационного взаимодействия на интенсивности полос поглощения. Обращено внимание на тот факт, что из-за сильного спин-орбитального взаимодействия волновые функции редкоземельных ионов представляют собой многокомпонентные суперпозиции из “чистых” мультиплетов $^{2S+1}L_J$ с разными значениями S , L и одинаковыми значениями момента J . По этой причине влияние конфигурационного взаимодействия зависит не только от энергетического зазора до возбужденных конфигураций, но и от наличия компонент $^{2S+1}L_J$ с большими энергиями. Присутствие таких компонент обеспечивает сильное влияние конфигурационного взаимодействия даже на глубоколежащие уровни. Другое следствие многокомпонентного состава волновых функций — образование групп сильно взаимосвязанных состояний. При недостаточном полном учете конфигурационного взаимодействия ошибка в описании сил осцилляторов распределяется между всеми состояниями группы, а низкая общая точность описания не воспринимается как противоречие теории. Для подтверждения выдвинутых предположений выполнено описание сил осцилляторов абсорбционных переходов лазерных материалов, активированных ионами Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , по модифицированной теории Джадда—Офельта.

Ключевые слова: редкоземельные ионы, конфигурационное взаимодействие, модифицированная теория Джадда—Офельта.

We present the analysis of wave functions and the effect of configuration interaction on the intensity of absorption bands for Pr^{3+} , Tm^{3+} , and Er^{3+} ions. It is shown that due to the strong spin-orbit interaction the wave functions of rare-earth ions are multicomponent superpositions of “pure” $^{2S+1}L_J$ multiplets with different values of S and L and the same values of the angular momentum J . For this reason, the effect of configurational interaction depends not only on the energy gap up to excited configurations, but also on the presence of high-energy $^{2S+1}L_J$ components. The presence of such components yields a strong influence on the configuration interaction even at the deep layers. Another consequence of the multicomponent composition of the wave functions is the formation of groups of strongly interrelated states. When the configuration interaction is not fully taken into account, the error in describing the oscillator strengths is distributed among all the states of the group, and the low overall accuracy of the description is not perceived as a contradiction to the theory. To confirm the proposed assumptions, the oscillator strengths of the absorption transitions of laser materials activated by Pr^{3+} , Tm^{3+} , and Er^{3+} ions are described using the modified Judd–Ofelt theory.

Keywords: rare-earth ions, configuration interaction, modified Judd–Ofelt theory.

EFFECT OF CONFIGURATION INTERACTION OF RARE-EARTH ION STATES ON THE INTENSITY OF INTERMULTIPLY TRANSITIONS

Е. Б. Дунина¹, Л. А. Фомичева², А. А. Корниенко^{1*}, М. В. Григорьева¹ (¹ Vitebsk State Technological University, 72 Moscow Prosp., Vitebsk, 210035, Belarus; e-mail: a_a_kornienko@mail.ru; ² Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus)

Введение. Лазерные материалы — стекла и кристаллы, активированные редкоземельными ионами, — находят широкое применение в оптоволоконных линиях связи, различного рода лазерах, преобразователях электромагнитного излучения и современных устройствах освещения. Неудивительно, что наблюдается бурный рост числа работ, посвященных синтезу и экспериментальному исследованию спектроскопических свойств новых лазерных материалов. Понимание экспериментальных результатов, их описание, расчет трудно наблюдаемых характеристик невозможны без корректной теории. Важную информацию о свойствах лазерных материалов несут сведения о расщеплении уровней энергии редкоземельного иона (РЗИ) в кристаллической решетке и интенсивностях полос поглощения и излучения. Известно много экспериментальных свидетельств существенного влияния конфигурационного взаимодействия на спектроскопические характеристики лазерных материалов, вместе с тем до конца не выяснены вопросы о механизмах конфигурационного взаимодействия.

В данной работе рассматривается влияние конфигурационного взаимодействия на интенсивности межмультиплетных электрических дипольных переходов с точки зрения электронного строения состояний. На примере ионов Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} показано, что из-за сильного спин-орбитального взаимодействия волновые функции представляют собой сложные многокомпонентные суперпозиции состояний $^{2S+1}L_J$. По результатам анализа волновых функций можно выделить группы сильно взаимосвязанных состояний. Такой подход помогает понять, почему действие конфигурационного взаимодействия легко обнаружить при описании интенсивностей полос поглощения иона Pr^{3+} в лазерных материалах и это взаимодействие кажется менее существенным для других РЗИ.

Приближение слабого конфигурационного взаимодействия. Для описания интенсивностей полос поглощения и расчета времени жизни возбужденных состояний практически без исключения применяют теорию Джадда—Офельта [1, 2], сила линии межмультиплетных электрических дипольных переходов в которой описывается простой формулой:

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma[SL]J \| U^k \| \gamma'[S'L']J' \rangle^2. \quad (1)$$

Здесь Ω_k — параметры интенсивности; $\langle \gamma[SL]J \| U^k \| \gamma'[S'L']J' \rangle$ — матричные элементы неприводимых тензоров U^k , вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона.

Можно считать, что формула (1) получена в приближении слабого конфигурационного взаимодействия и справедлива при выполнении следующих условий: 1) конфигурация f^N полностью вырождена; 2) полностью вырождена каждая возбужденная конфигурация; 3) энергетический зазор между конфигурацией f^N и любой возбужденной конфигурацией намного больше энергии уровней, включенных в переход. Для всех РЗИ, за исключением Ce^{3+} и Yb^{3+} , третье условие не выполняется для мультиплетов, расположенных вблизи верхней границы окна прозрачности лазерного материала. Однако явные противоречия в применении теории Джадда—Офельта обнаружены и подтверждены только для иона Pr^{3+} [3]. Анализируя результаты более чем полувекового опыта применения этой теории, можно найти случаи описания интенсивностей полос поглощения с неудовлетворительной точностью и для других РЗИ, например Tm^{3+} [4, 5], Er^{3+} [6, 7], Nd^{3+} [8, 9], Eu^{3+} [10—13], Ho^{3+} [14, 15], Dy^{3+} [16].

Приближение аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Ион Eu^{3+} . Серьезные трудности встречаются при применении теории Джадда—Офельта к спектрам поглощения иона Eu^{3+} . Дело в том, что абсорбционные переходы осуществляются с основного уровня 7F_0 и частично заселенного уровня 7F_1 . Согласно правилам отбора, для матричных элементов $\langle ^7F_0 \| U^k \| ^{2S+1}L_J \rangle$ переходов с основного уровня $k = J$ для любых J и для матричных элементов $\langle ^7F_1 \| U^k \| ^{2S+1}L_J \rangle$ переходов с уровня 7F_1 $k = J$ для четных J . Сила линии (1) таких переходов зависит только от одного параметра интенсивности — $\Omega_{k=J}$, и он должен быть одинаковым для всех переходов с равными J . Однако параметры интенсивности одинакового ранга, определенные отдельно по каждой силе линии перехода, могут различаться в несколько раз, например $\Omega_6(^7F_0 \rightarrow ^7L_6) / \Omega_6(^7F_0 \rightarrow ^7F_6) = 3.8$ для иона Eu^{3+} в $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$. Вероятно, это свидетельствует о сильном влиянии возбужденных конфигураций на некоторые состояния, учесть которое можно с помощью теории интенсивностей в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [17, 18]:

$$S_{JJ'}^{ED} = \frac{e^2}{4} \sum_{k=2,4,6} \left\langle \gamma[LS]J \| U^k \| \gamma'[L'S']J' \right\rangle^2 \times \left[O_{dk} \left(\frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d}{\Delta_d - E_{J'}} \right) + O_{ck} \left(\frac{\Delta_c}{\Delta_c - E_J} + \frac{\Delta_c}{\Delta_c - E_{J'}} \right) \right]^2. \quad (2)$$

Здесь параметры O_{dk} и энергия Δ_d соответствуют возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$; параметры O_{ck} , Δ_c обусловлены эффектами ковалентности или возбужденными

конфигурациями с переносом заряда; параметры O_{dk} , O_{Ck} — сложные функции параметров кристаллического поля нечетной симметрии и параметров ковалентности. Поэтому O_{dk} , O_{Ck} и Δ_d , Δ_C при описании экспериментальных данных рассматривались как свободно варьируемые параметры. Успешное применение данной теории продемонстрировано в работах [10—13].

Приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия. Ион Pr^{3+} . Спин-орбитальное взаимодействие перемешивает различные состояния $^{2S+1}L_J$ с одинаковым полным моментом J , и волновая функция РЗИ состоит из суперпозиции волновых функций термов $^{2S+1}L_J$. Поэтому состояния имеют определенное значение полного момента J и не имеют определенного значения суммарного S и L . Однако часто состояния называют мультиплетом и обозначают $^{2S+1}L_J$ по главной компоненте суперпозиции.

Рассмотрим волновые функции иона Pr^{3+} с полным моментом $J = 2$. В табл. 1 выделены коэффициенты, важные с точки зрения анализа электронного строения состояния. Диагональные элементы по модулю намного больше недиагональных. Поэтому состояния с $J = 2$ слабо связаны друг с другом. Уровень 3P_2 расположен вблизи верхнего края окна прозрачности, имеет наименьший энергетический зазор с возбужденными конфигурациями и будет испытывать сильное влияние конфигурационного взаимодействия. Если для описания экспериментальных интенсивностей полос поглощения применяется теория интенсивностей Джадда—Офельта, учитывающая конфигурационное взаимодействие недостаточно полно, то погрешность в описании абсорбционного перехода на уровень 3P_2 наибольшая. Такая ситуация наблюдается практически для всех лазерных материалов, активированных ионами Pr^{3+} .

Т а б л и ц а 1. Волновые функции состояний с $J = 2$ иона Pr^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см ⁻¹	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$		
		3F_2	1D_2	3P_2
$[^3F_2]$	4689	0.9871	0.1595	-0.0149
$[^1D_2]$	15763	0.1576	-0.9504	0.2681
$[^3P_2]$	21684	0.0286	-0.2670	-0.9633

Существенно улучшить точность описания можно, применив теорию интенсивностей в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия [18, 19]:

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[1 + 2R_k (E_J + E_{J'} - 2E_f^0) \right]}_{\bar{\Omega}_k} \left\langle \gamma J \left\| U^k \right\| \gamma' J' \right\rangle^2, \quad (3)$$

где R_k — параметры, обусловленные конфигурационным взаимодействием; параметры $\bar{\Omega}_k$ зависят по линейному закону от энергии E_J и $E_{J'}$ мультиплетов, включенных в переход; E_f^0 — энергия центра тяжести конфигурации $4f^N$.

Если параметры R_2 , R_4 , R_6 значительно различаются по величине или имеют разный знак, то это свидетельствует о существенном влиянии на силы линий переходов нескольких возбужденных конфигураций. Широкое распространение для описания интенсивностей полос поглощения иона Pr^{3+} получила так называемая модифицированная теория Джадда—Офельта [18, 19]:

$$S_{JJ'}^{ED} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left[1 + 2\alpha (E_J + E_{J'} - 2E_f^0) \right] \left\langle \gamma J \left\| U^k \right\| \gamma' J' \right\rangle^2. \quad (4)$$

Она справедлива при условии, что существенное влияние оказывает только возбужденная конфигурация противоположной четности $4f^{N-1}5d$, тогда $R_2 = R_4 = R_6 = \alpha \approx (2\Delta)^{-1}$ и формула (3) переходит в (4). Условия, при которых существенное влияние оказывает только одна возбужденная конфигурация, реализуются очень редко. Поэтому хорошие результаты можно получить, рассматривая в качестве варьируемых четыре параметра — Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , α .

В табл. 2 приведены волновые функции состояний иона Pr^{3+} с полным моментом $J = 4$. Недиagonalные компоненты в волновых функциях состояний 3F_4 и 1G_4 по абсолютной величине сравнимы с диагональными. Поэтому состояния 3F_4 и 1G_4 сильно взаимосвязаны и при некорректном учете важных возбужденных конфигураций погрешность в описании будет распределяться между ними. При описании экспериментальных данных этот эффект трудно обнаружить, так как сила линии абсорбционного перехода $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ значительно меньше силы линии перехода $^3H_4 \rightarrow ^1F_4$ и, хотя относи-

тельная погрешность в описании перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ часто большая, это не рассматривается как противоречие теории.

Типичные проблемы, встречающиеся при описании экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов иона Pr^{3+} , можно увидеть, анализируя данные табл. 3. Безразмерные силы осцилляторов связаны с силами линий переходов соотношением:

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3(2J+1) h e^2} \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{JJ'}^{ED} + n S_{JJ'}^{md} \right],$$

где e — заряд электрона; n — показатель преломления среды; σ — среднее волновое число, см^{-1} ; m — масса электрона; c — скорость света.

Т а б л и ц а 2. Волновые функции состояний с $J = 4$ иона Pr^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах ${}^{2S+1}L_J$		
		3H_4	3F_4	1G_4
$[{}^3H_4]$	0	0.9835	−0.0330	0.1778
$[{}^3F_4]$	6319	0.1424	0.7471	−0.6492
$[{}^1G_4]$	9092	−0.1114	0.6638	0.7395

Т а б л и ц а 3. Экспериментальные [20] и вычисленные силы осцилляторов абсорбционных переходов иона Pr^{3+} в фосфатных стеклах в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI) (3), модифицированной теории Джадда—Офельта (М-Ј-О) (4) и стандартной теории Джадда—Офельта (Ј-О) (1)

Переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ [20]	$f_{\text{расч}} \cdot 10^6$		
			Ј-О (1)	М-Ј-О (4)	ICI (3)
3F_2	5116	3.925	3.436	3.949	3.930
3F_3	6497	8.029	10.475	6.738	8.017
3F_4	6880	3.051	6.659	4.951	3.025
1G_4	9833	0.539	0.393	0.403	0.385
1D_2	16910	2.930	2.057	3.211	3.231
3P_0	20821	3.319	3.957	3.131	3.198
${}^1I_6 + {}^3P_1$	21365	6.478	6.107	6.793	6.587
3P_2	22486	13.629	6.622	13.391	13.564
δ_{RMS}			3.407	1.055	0.221
$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			−0.185	16.532	16.641
$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			6.081	4.416	6.289
$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			10.484	19.503	19.097
$\alpha \cdot 10^4, \text{см}$				0.247	
$R_2 \cdot 10^4, \text{см}$					0.489
$R_4 \cdot 10^4, \text{см}$					−0.601
$R_6 \cdot 10^4, \text{см}$					0.336

В теории Джадда—Офельта (1) наибольшее отклонение вычисленных сил осцилляторов от экспериментальных получено для переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^1F_4$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$. Отметим, что при анализе табл. 1 и 2 именно состояния 3F_4 и 3P_2 вызывают интерес с точки зрения конфигурационного взаимодействия. Параметр $\Omega_2 = -0.185$ — отрицательный, что противоречит основным принципам теории, согласно которым параметры интенсивности должны удовлетворять соотношению $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6 \geq 0$. Чтобы избежать этого противоречия, переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ в работе [20] исключен из процедуры наименьших квадратов. При более адекватном учете конфигурационного взаимодействия по модифицированной теории Джадда—Офельта (4) и в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (3) не только существенно уменьшается среднеквадратичное отклонение, но и устраняются все противоречия.

Среднеквадратичное отклонение вычисленных сил осцилляторов от экспериментальных определено по формуле

$$\delta_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (f_{\text{эксп}}(i) - f_{\text{расч}}(i))^2}{N - N_p}},$$

где N — количество экспериментальных значений; N_p — число подгоночных параметров.

Ион Tm^{3+} . В табл. 4 приведены волновые функции иона Tm^{3+} с полным суммарным моментом $J=2$. Из этих данных следует, что состояния 1D_2 и 3P_2 сильно взаимосвязаны и должны испытывать существенное влияние конфигурационного взаимодействия вследствие малого энергетического зазора до возбужденных конфигураций. В окне прозрачности лазерных материалов находится обычно только переход $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$. Взаимосвязь между состояниями 3F_2 и 1D_2 более слабая, чем между 1D_2 и 3P_2 . Можно ожидать, что из-за достаточно большого энергетического зазора и слабой взаимосвязи с состоянием 1D_2 влияние возбужденных конфигураций на 3F_2 менее существенное, чем на состояние 1D_2 .

В табл. 5 представлены волновые функции иона Tm^{3+} с полным суммарным моментом $J=4$. Волновые функции состояний 3F_4 , 3H_4 и 1G_4 содержат недиагональные коэффициенты, сравнимые по величине с диагональными. Все три состояния сильно взаимосвязаны, и через состояние 1G_4 влияние возбужденных конфигураций передается на 3F_4 и 3H_4 . При некорректном учете влияния конфигурационного взаимодействия погрешность в описании интенсивностей распределяется между переходами $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$, 3H_4 , 1G_4 и явное противоречие в теории не обнаруживается.

Результаты описания сил осцилляторов абсорбционных переходов иона Tm^{3+} в GdVO_4 с учетом конфигурационного взаимодействия приведены в табл. 6. Вывод о сильном влиянии конфигурационного взаимодействия на состояния 3F_4 , 3H_4 и 1G_4 полностью подтверждается. Вычисленные в методе Джадда—Офельта силы осцилляторов абсорбционных переходов $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$, 3H_4 , 1G_4 существенно отличаются от экспериментальных значений. В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (3) отклонение рассчитанных сил осцилляторов от измеренных не превышает экспериментальной погрешности. В этом приближении также улучшается описание перехода $^3H_6 \rightarrow ^3D_2$. Среднеквадратичное отклонение уменьшилось от 0.629 в методе Джадда—Офельта до 0.092 в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия, или на 85 %.

Т а б л и ц а 4. Волновые функции состояний с $J=2$ иона Tm^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$		
		3F_2	1D_2	3P_2
$[^3F_2]$	14820	0.8751	-0.4633	-0.1398
$[^1D_2]$	27597	0.4399	0.6411	0.6289
$[^3P_2]$	37730	0.2017	0.6118	-0.7648

Т а б л и ц а 5. Волновые функции состояний с $J=4$ иона Tm^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$		
		3F_4	3H_4	1G_4
$[^3F_4]$	5538	0.7868	-0.2851	0.5474
$[^3H_4]$	12475	0.5300	0.7666	-0.3626
$[^1G_4]$	21025	-0.3162	0.5754	0.7542

Т а б л и ц а 6. Экспериментальные [21] и вычисленные силы осцилляторов абсорбционных переходов иона Tm^{3+} в GdVO_4 в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (ICI) (3), модифицированной теории Джадда—Офельта (М-Ј-О) (4) и стандартной теории Джадда—Офельта (Ј-О) (1)

Переход $^3H_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{эксп}} \cdot 10^6$	$f_{\text{расч}} \cdot 10^6$		
			Ј-О (1)	М-Ј-О (4)	ICI (3)
3F_4	5715.9	6.76	6.295	6.616	6.762
3H_5	8295.3	3.80	3.711	3.834	3.841
3H_4	12500	6.10	6.856	6.560	6.125
3F_3	14342	4.57	4.123	4.253	4.777

Продолжение табл. 6

Переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{эксп}} \cdot 10^6$	$f_{\text{расч}} \cdot 10^6$		
			J-O (1)	M-J-O (4)	ICI (3)
3F_2	14842.5	0.78	0.889	0.851	0.546
1G_4	21130.5	3.00	2.289	2.054	2.929
1D_2	27643.4	2.91	3.317	3.229	2.929
δ_{RMS}			0.629	0.656	0.092
$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			8.785	6.684	13.682
$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			1.595	1.567	1.161
$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			1.249	1.005	0.846
$\alpha \cdot 10^4, \text{см}$				-0.064	
$R_2 \cdot 10^4, \text{см}$					0.130
$R_4 \cdot 10^4, \text{см}$					-0.704
$R_6 \cdot 10^4, \text{см}$					0.032

Ион Er^{3+} . Следующая по сложности конфигурация после $4f^2$ ($4f^{12}$) принадлежит ионам $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ и $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$. Проанализируем действие конфигурационного взаимодействия на интенсивности полос поглощения иона Er^{3+} , так как у него меньше перекрытие полос от переходов на разные мультиплеты, чем у иона Nd^{3+} , и можно сделать более однозначный вывод о влиянии возбужденных конфигураций. В табл. 7—10 приведены волновые функции иона эрбия, где выделены коэффициенты, важные с точки зрения анализа конфигурационного взаимодействия. На основе данных табл. 7 можно сделать вывод, что сильно связаны между собой состояния ${}^4I_{11/2}$ (10175 см^{-1}), ${}^2H_{11/2}$ (19376 см^{-1}), ${}^4G_{11/2}$ (26846 см^{-1}). Вследствие небольшого энергетического зазора между возбужденными конфигурациями и состоянием ${}^4G_{11/2}$ и довольно сильной взаимосвязью этого состояния с более высоко лежащим состоянием ${}^2I_{11/2}$ (41445 см^{-1}) влияние конфигурационного взаимодействия на состояния ${}^2I_{11/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$ будет существенным.

Анализируя данные табл. 8, можно выделить две группы сильно взаимосвязанных состояний ${}^4I_{9/2}$ (12403 см^{-1}), ${}^4F_{9/2}$ (15470 см^{-1}), ${}^2G_{19/2}$ (24715 см^{-1}) и ${}^4G_{9/2}$ (27905 см^{-1}), ${}^2H_{29/2}$ (36808 см^{-1}), ${}^2H_{19/2}$ (48275 см^{-1}). Кроме того, через состояние ${}^2H_{29/2}$ эти группы связаны между собой. Небольшой энергетический зазор между состояниями ${}^2G_{19/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^2H_{29/2}$ и возбужденными конфигурациями способствует сильному влиянию конфигурационного взаимодействия на обе группы состояний.

Т а б л и ц а 7. Волновые функции состояний с $J = 11/2$ иона Er^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах ${}^{2S+1}L_J$				
		${}^4I_{11/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4G_{11/2}$	${}^2I_{11/2}$	${}^2H_{11/2}$
$[{}^4I_{11/2}]$	10175	-0.9058	-0.3883	-0.1126	-0.0631	0.1101
$[{}^2H_{11/2}]$	19376	-0.3943	0.7016	0.5704	0.0554	-0.1545
$[{}^4G_{11/2}]$	26846	0.1514	-0.4905	0.7964	-0.0189	0.3193
$[{}^2I_{11/2}]$	41445	-0.0321	0.1326	-0.1146	0.8138	0.5531
$[{}^2H_{11/2}]$	51497	-0.0110	-0.3143	0.1211	0.5747	-0.7457

Т а б л и ц а 8. Волновые функции состояний с $J = 9/2$ иона Er^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах ${}^{2S+1}L_J$						
		${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^2G_{19/2}$	${}^4G_{9/2}$	${}^2H_{29/2}$	${}^2H_{19/2}$	${}^2G_{29/2}$
$[{}^4I_{9/2}]$	12403	0.7283	-0.2804	-0.3491	-0.0111	0.4236	-0.1971	0.2252
$[{}^4F_{9/2}]$	15470	0.5072	0.7671	0.2981	0.0908	0.0803	0.0015	-0.2253
$[{}^2G_{19/2}]$	24715	0.3585	-0.5010	0.4302	0.2194	-0.4107	0.2643	-0.3856
$[{}^4G_{9/2}]$	27905	-0.2143	0.0337	-0.0375	0.8914	0.3785	-0.0924	-0.0721
$[{}^2H_{29/2}]$	36808	0.1923	-0.4873	0.1914	0.3722	-0.5604	0.2874	0.3921
$[{}^2H_{19/2}]$	48275	0.0301	-0.0807	0.0001	0.0871	-0.4268	-0.8813	-0.1618
$[{}^2G_{29/2}]$	70617	-0.0034	-0.6343	0.0260	-0.0532	0.0768	0.1535	-0.7514

Т а б л и ц а 9. Волновые функции состояний с $J = 7/2$ иона Er^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$						
		$^4F_{7/2}$	$^2G_{17/2}$	$^4G_{7/2}$	$^4D_{7/2}$	$^2F_{27/2}$	$^2G_{27/2}$	$^2F_{17/2}$
$^4F_{7/2}$	20795	-0.9590	-0.2180	-0.0307	-0.0120	-0.0556	0.1621	-0.0484
$^2G_{17/2}$	28263	0.2053	-0.5228	-0.5248	0.0600	0.1511	0.4945	0.1522
$^4G_{7/2}$	34443	0.1615	-0.5115	0.7512	-0.0427	-0.0414	0.3761	-0.0552
$^4D_{7/2}$	39951	-0.0405	0.0353	0.1117	0.9704	0.1067	-0.0097	0.1773
$^2F_{27/2}$	54622	-0.1021	0.1349	0.1741	-0.2196	0.7223	0.0235	0.6087
$^2D_{27/2}$	66437	-0.0061	0.6248	0.0390	-0.0057	-0.1783	0.7585	0.0295
$^2F_{17/2}$	97041	0.0010	-0.0876	0.0108	-0.0667	-0.6383	-0.1084	0.7541

Т а б л и ц а 10. Волновые функции состояний с $J = 3/2$ иона Er^{3+}

Приближенное обозначение состояния	Энергия, см^{-1}	Коэффициенты функции при компонентах $^{2S+1}L_J$					
		$^4S_{3/2}$	$^4F_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2D_{13/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{23/2}$
$^4S_{3/2}$	18832	0.8191	0.2379	-0.4341	-0.2859	0.0427	-0.0213
$^4F_{3/2}$	22808	0.4181	-0.7858	0.0614	0.4515	0.0029	-0.0050
$^2P_{3/2}$	32062	-0.3485	-0.4946	-0.5999	-0.4597	0.1726	-0.1816
$^2D_{13/2}$	42885	-0.1082	0.2547	-0.3854	0.5906	0.6460	-0.0938
$^2D_{13/2}$	43566	0.1431	-0.0568	0.5264	-0.3123	0.5695	-0.5267
$^4D_{23/2}$	55746	0.0260	-0.1148	0.1494	-0.2382	0.4762	0.8248

На основе табл. 9 можно сделать вывод, что сильно взаимосвязаны состояния $^2G_{17/2}$ (28263 см^{-1}), $^4G_{7/2}$ (34443 см^{-1}), $^2D_{27/2}$ (66437 см^{-1}). В окне прозрачности материала обычно находятся уровни $^2G_{17/2}$, $^4G_{7/2}$. Для этих состояний можно обнаружить действие конфигурационного взаимодействия.

Из табл. 10 следует, что взаимосвязаны состояния $^4S_{3/2}$ (18832 см^{-1}), $^4F_{3/2}$ (22808 см^{-1}), $^2P_{3/2}$ (32062 см^{-1}), $^2D_{13/2}$ (42885 см^{-1}). При описании достаточно подробных и точных экспериментальных данных по интенсивностям полос поглощения проявление конфигурационного взаимодействия можно заметить по абсорбционным переходам именно на эти уровни.

Т а б л и ц а 11. Экспериментальные [22] и вычисленные силы осцилляторов абсорбционных переходов иона Er^{3+} в LiNbO_3 в приближении ICI (3), модифицированной теории Джадда—Офельта (4) и стандартной теории Джадда—Офельта (J-O) (1)

Переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$	$E_J, \text{см}^{-1}$	$f_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ [22]	$f_{\text{расч}} \cdot 10^6$		
			J-O (1)	M-J-O (4)	ICI (3)
$^4I_{13/2}$	6630	14.340	10.825	12.405	13.841
$^4I_{11/2}$	10200	6.280	5.436	6.104	6.828
$^4F_{9/2}$	15270	16.400	17.487	18.462	16.295
$^4S_{3/2}$	18340	3.270	3.891	3.810	3.664
$^2H_{11/2}$	19130	93.250	86.100	92.895	93.299
$^4F_{7/2}$	20500	14.140	16.271	15.698	15.058
$^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$	22330	5.985	7.507	6.963	5.985
$^2G_{9/2}$	24550	6.360	5.922	5.355	4.615
$^4G_{11/2}$	26330	148.400	152.511	148.726	148.363
$^4G_{9/2} + ^2K_{15/2}$	27650	19.370	17.479	15.811	19.293
δ_{RMS}			3.651	2.066	1.074
$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			34.410	37.028	36.860
$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			8.301	8.420	9.083
$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$			6.075	5.818	5.355
$\alpha \cdot 10^4, \text{см}$				-0.068	
$R_2 \cdot 10^4, \text{см}$					-0.112
$R_4 \cdot 10^4, \text{см}$					0.231
$R_6 \cdot 10^4, \text{см}$					-0.206

В табл. 11 представлены силы осцилляторов абсорбционных переходов иона Er^{3+} в LiNbO_3 . С учетом влияния возбужденных конфигураций среднееквadraticное отклонение уменьшается от $3.651 \cdot 10^{-6}$ в методе Джадда—Офельта до $1.074 \cdot 10^{-6}$ в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия, или на 71 %. В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия существенное улучшение достигнуто при описании абсорбционных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$. Для этих переходов среднееквadraticное отклонение уменьшается от $4.696 \cdot 10^{-6}$ в методе Джадда—Офельта до 0.337 в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия. Таким образом, в отношении этих переходов выводы, сделанные на основе табл. 7, полностью подтверждаются. Также можно считать, что подтверждаются выводы по данным табл. 10, так как с учетом конфигурационного взаимодействия описание экспериментальных сил осцилляторов абсорбционных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{3/2}$ улучшается. Однако выводы, сделанные после анализа табл. 8 в отношении абсорбционных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{8/2}$, ${}^2G_{19/2}$, не получили подтверждения, так как при учете конфигурационного взаимодействия в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия улучшение описания не достигнуто.

Закключение. Сильное спин-орбитальное взаимодействие, присущее редкоземельным ионам, “перемешивает” состояния с одинаковым значением полного углового момента J . По этой причине волновые функции редкоземельных ионов представляют собой многокомпонентные суперпозиции из “чистых” мультиплетов ${}^{2S+1}L_J$ с разными значениями S , L и одинаковыми значениями момента J . Из-за сложного электронного строения или многокомпонентного состава состояний влияние конфигурационного взаимодействия зависит не только от энергетического зазора до возбужденных конфигураций, но и от наличия компонент ${}^{2S+1}L_J$ с большими энергиями. Присутствие таких компонент обеспечивает сильное влияние конфигурационного взаимодействия даже на глубоколежащие уровни. Другое следствие многокомпонентного состава состояний редкоземельных ионов — образование групп сильно связанных между собой состояний. При недостаточно полном учете конфигурационного взаимодействия ошибка в описании сил осцилляторов распределяется между всеми состояниями группы, а низкая общая точность описания не воспринимается как противоречие теории. У иона Pr^{3+} состояния с $J = 2$ не образуют группу, уровень 3P_2 расположен вблизи верхней границы окна прозрачности лазерного материала и отделен относительно маленьким энергетическим зазором от возбужденных конфигураций, что способствует сильному влиянию конфигурационного взаимодействия. Поэтому при недостаточно полном учете конфигурационного взаимодействия вычисленные силы осцилляторов перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ часто в несколько раз отличаются от экспериментальных.

Сложный многокомпонентный состав и образование групп взаимосвязанных состояний затрудняют обнаружение влияния конфигурационного взаимодействия на интенсивности полос поглощения. Так, нам не удалось найти экспериментальное достаточно убедительное свидетельство влияния конфигурационного взаимодействия на интенсивности полос поглощения иона Nd^{3+} в лазерных материалах. При учете конфигурационного взаимодействия в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия среднееквadraticное отклонение вычисленных сил осцилляторов от экспериментальных уменьшается по сравнению с методом Джадда—Офельта. Интенсивности абсорбционных полос измеряются при комнатной температуре, уровни энергии у иона Nd^{3+} расположены близко друг к другу, поэтому полосы, обусловленные переходами на состояния разных групп, перекрываются и погрешность в описании сил осцилляторов распределяется между всеми этими состояниями. Это обстоятельство делает неоднозначным вывод о том, на какие состояния действие конфигурационного взаимодействия наиболее существенное. Сделанные выводы о конфигурационном взаимодействии частично подтверждаются в работах по изучению штарковского расщепления мультиплетов [23—27].

- [1] B. R. Judd. Phys. Rev., **127**, N 3 (1962) 750—761
- [2] G. S. Ofelt. J. Chem. Phys., **37**, N 3 (1962) 511—520
- [3] M. J. Weber, T. E. Varitimos, B. H. Matsinger. Phys. Rev. B, **8**, N 1 (1973) 47—53
- [4] M. Venkateswarlu, Sk. Mahamuda, K. Swapna, A. Srinivasa Rao, A. Mohan Babu, Suman Shakya, D. Haranath, G. Vijaya Prakash. J. Lumin., **175** (2016) 225—231
- [5] R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, Yoshiharu Urata, Mikio Higuch. Phys. Rev. B, **74** (2006) 035103
- [6] A. Li, L. Sun, Z. Zheng, Q. Lu, W. Wu, W. Liu, Y. Yang, T. Lu. Appl. Phys. B, **90** (2008) 29—34

-
- [7] **I. Pal, S. Sanghi, A. Agarwal, M. P. Aggarwal.** *Mater. Chem. Phys.*, **133** (2012) 151—158
- [8] **Yan Wang, Chaoyang Tu, Zhenyu You, Jianfu Li, Zhaojie Zhu, Guohua Jia, Xiuai Lu, Baichang Wu.** *J. Cryst. Growth*, **285** (2005) 123—129
- [9] **J. H. Choi, A. Margaryan, A. Margaryan, F. G. Shi.** *J. Lumin.*, **114** (2005) 167—177
- [10] **T. Koubaa, M. Dammak, M. C. Pujol, M. Aguilo, F. Diaz.** *J. Lumin.*, **168** (2015) 7—13
- [11] **P. A. Loiko, E. V. Vilejshikova, X. Mateos, J. M. Serres, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, K. V. Yumashev, M. Aguilo, F. Diaz.** *J. Lumin.*, **183** (2017) 217—225
- [12] **P. A. Loiko, V. I. Dashkevich, S. N. Bagaev, V. A. Orlovich, X. Mateos, J. M. Serres, E. V. Vilejshikova, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, S. M. Vatnik, A. A. Pavlyuk.** *J. Lumin.*, **168** (2015) 102—108
- [13] **P. A. Loiko, V. I. Dashkevich, S. N. Bagaev, V. A. Orlovich, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, S. M. Vatnik, A. A. Pavlyuk.** *J. Lumin.*, **153** (2014) 221—226
- [14] **M. Kaczkan, I. Pracka, M. Malinowski.** *Opt. Mater.*, **25** (2004) 345—352
- [15] **M. Malinowski, Z. Frukacz, M. Szuflinska, A. Wnuk, M. Kaczkan.** *J. Alloys Compd.*, **300-301** (2000) 389—394
- [16] **C. K. Jayasankar, P. Babu, Th. Troöster, W. B. Holzapfel.** *J. Lumin.*, **91** (2000) 33—39
- [17] **E. B. Dunina, A. A. Kornienko, L. A. Fomicheva.** *Cent. Eur. J. Phys.*, **6**, N 3 (2008) 407—414
- [18] **E. B. Dunina, A. A. Kornienko.** *Opt. Spectrosc.*, **116**, N 5 (2014) 706—711
- [19] **A. A. Kornienko, A. A. Kaminskii, E. B. Dunina.** *Phys. Status Solidi (b)*, **157**, N 1 (1990) 267—273
- [20] **Subrata Mitra, Samar Jana.** *J. Phys. Chem. Solids*, **85** (2015) 245—253
- [21] **Yanmin Yang, Baoquan Yao, Baojiu Chen, Cheng Wang, Guozhong Ren, Xiaojun Wang.** *Opt. Mater.*, **29** (2007) 1159—1165
- [22] **Yannan Qian, Zhongxiang Xie, Rui Wang, Haiyan Zhang, Qibai Wu.** *Opt. Laser Technol.*, **74** (2015) 173—177
- [23] **M. D. Faucher, P. A. Tanner.** *Mol. Phys.*, **101**, N 7 (2003) 983—992
- [24] **M. D. Faucher, P. A. Tanner, C. S. K. Mak.** *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 5278—5287
- [25] **M. D. Faucher, Ph. Sciau, J.-M. Kiat, M.-G. Alves, F. Bouree.** *J. Solid State Chem.*, **137** (1998) 242—248
- [26] **O. K. Moune, M. D. Faucher, C. K. Jayasankar, A. M. Lejus.** *J. Lumin.*, **85** (1999) 59—70
- [27] **M. D. Faucher, O. K. Moune.** *J. Alloys Compd.*, **250** (1997) 306—309