

УДК 537.5:548

**Л. А. Фомичева,**  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры высшей математики БГУИР;  
**Е. В. Павлова,**  
студент III курса  
конструкторско-технологического факультета ВГТУ;  
**А. А. Корниенко,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры автоматизации технологических  
процессов и производств ВГТУ

## ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ШТАРКОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА $Tm^{3+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $YVO_4$ , $GdVO_4$ И $LuVO_4$

**Введение.** В результате усовершенствования технологии выращивания монокристаллов ортованадатов, активированных редкоземельными ионами, возродился к ним интерес как к перспективным активным средам для твердотельных лазеров. Монокристаллы  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $LuVO_4$ , активированные ионами  $Tm^{3+}$ , имеют излучательные переходы в диапазонах длин волн, актуальных при изготовлении твердотельных лазерных устройств, применяющихся в медицине, оптоэлектронных технологиях, оптических преобразователях. По этой причине в работе [1] выполнено детальное экспериментальное исследование оптического спектра этих кристаллов и сделано описание штарковского расщепления мультиплетов в одноэлектронном приближении без учета влияния возбужденных конфигураций. Установлено, что описание штарковского расщепления таких мультиплетов, как, например,  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_3$ , получается со значительно большим среднеквадратичным отклонением, чем для других мультиплетов. Это объясняется различием в действии возбужденных конфигураций на разные мультиплеты, которое не учитывается в одноэлектронном приближении. Ранее в работах [2–9] такая трудность для других ионов и других кристаллов успешно была преодолена с помощью модифицированной теории кристаллического поля [2–3].

В связи с этим в данной работе модифицированная теория кристаллического поля применена для описания штарковского расщепления мультиплетов иона  $Tm^{3+}$  в монокристаллах  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $LuVO_4$ . Показано, что, учитывая влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности, можно для этих систем

получить описание экспериментальных результатов с удовлетворительной точностью. Применение модифицированной теории позволяет, кроме того, на основе анализа экспериментальных данных по кристаллическому расщеплению мультиплетов получить информацию о параметрах кристаллического поля нечетной симметрии (ранее считалось, что эти параметры недоступны для экспериментального определения) и о параметрах ковалентности, которые обычно определяют методами двойного электронно-ядерного резонанса.

**Теоретические основы.** Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан [10]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k. \quad (1)$$

Зачастую применение гамильтониана (1) не позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными. Это связано с тем, что условие слабого конфигурационного взаимодействия для  $4f$ -элементов не выполняется, так как энергии возбужденных конфигураций порядка энергий высоколежащих мультиплетов. Влияние возбужденных конфигураций более детально учитывается в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия [11]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left[ B_q^k + \underbrace{(E_J + E_{J'} - 2E_f^0)}_{\tilde{B}_q^k} G_q^k \right] C_{q^k}^k \quad (2)$$

где  $E_J, E_{J'}$  – энергия мультиплетов;  
 $E_f^0$  – центр тяжести энергии  $4f^N$  конфигурации;  
 $G_q^k$  – параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием.

Параметры кристаллического поля  $B_q^k$  и параметры межконфигурационного взаимодействия  $\tilde{G}_q^k$  задают амплитуду слагаемых с разной функциональной зависимостью от энергии  $E_{J,J'}$ . Поэтому они относятся к разным ортогональным операторам и могут быть однозначно определены из описания штарковской структуры мультиплетов.

Но для некоторых систем влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для его учета необходимо использовать гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [2–3]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left( \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \sum_i \left( \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta_d$  и  $\Delta_{ci}$  – энергии возбужденной конфигурации противоположной четности типа  $4f^{N-1}5d$  и конфигурации с переносом заряда соответственно;  $\tilde{G}_q^k(d)$ ,  $\tilde{G}_q^k(c)$  – параметры, задающие величину вкладов соответствующих возбужденных конфигураций.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности  $4f^{N-1}5d$  в  $\tilde{G}_q^k$  можно оценить по формуле [11]:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix} \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^{p''} \| f \rangle \frac{B_t^{p'}(d) B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d \Delta_d}, \quad (4)$$

где  $\langle f \| C^k \| f \rangle$ ,  $\langle f \| C^p \| d \rangle$  – приведенные матричные элементы сферических тензоров;  $\begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{pmatrix}$  – 3j и 6j коэффициенты векторного сложения углового момента;

$B_t^{p'}(d)$ ,  $B_{t''}^{p''}(d)$  – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина вкладов в  $\tilde{G}_q^k$  от процессов с переносом заряда задается выражением [11]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (5)$$

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения;  $\Theta_b$ ,  $\Phi_b$  – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд  $b$ .

Для расчета параметров  $\tilde{J}^k(b)$  удобно использовать приближенные выражения [11]:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^2(b) &\approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2], \\ \tilde{J}^4(b) &\approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2], \\ \tilde{J}^6(b) &\approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\gamma_{if}$  ( $i = \sigma, \pi$ ) – параметры ковалентности, соответствующие перескоку электрона из  $i$ -оболочки лиганда в  $f$ -оболочку лантаноида.

Критерием качества теоретического описания экспериментальных данных служит среднеквадратичное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [E_{\text{expt}}(i) - E_{\text{calc}}(i)]^2}{N - N_p}}, \quad (7)$$

где  $N$  – количество экспериментальных значений,

$N_p$  – число подгоночных параметров.

**Результаты и их обсуждение.** При нормальных условиях монокристаллы  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $LuVO_4$  имеют пространственную группу симметрии  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ). В  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $LuVO_4$  ион  $Tm^{3+}$  занимает позиции с локальной симметрией  $D_{2d}$ . Для симметрии  $D_{2d}$  при расчетах в приближении слабого конфигурационного взаимодействия гамильтониан (1) имеет пять параметров кристаллического поля  $B_0^2$ ,  $B_0^4$ ,  $B_4^4$ ,  $B_0^6$  и  $B_4^6$ . При расчетах в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) дополнительно появляются параметры нечетного кристаллического поля  $B_2^3$  и  $B_2^5$ , параметры  $\Delta_{ci}$ , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, а также параметры ковалентности  $\gamma_{\sigma f}$  и  $\gamma_{\pi f}$ .

Для рассматриваемых систем были выполнены расчеты в приближении слабого (1) и аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3). Во всех случаях показано, что точность описания в приближении слабого конфигурационного взаимодействия не является удовлетворительной, поскольку отклонение теоретических данных от экспериментальных является весьма существенным.

Для монокристалла  $GdVO_4$  известны сорок семь экспериментальных уровней из семидесяти [1]. В наших расчетах с помощью предложенного гамильтониана (3) удается уменьшить среднеквадратичное отклонение (7) на 31 % по сравнению с приближением

слабого конфигурационного взаимодействия (таблица 1).

**Таблица 1 – Сравнение экспериментальных [1] и вычисленных уровней энергии в приближении слабого (1) и аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) для кристаллической системы GdVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>. Все величины даны в см<sup>-1</sup>**

<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	E <sub>expt</sub> , [1]	E <sub>calc1</sub> , (1)	E <sub>calc2</sub> , (3)	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc1</sub>	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc2</sub>	
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0,0	22,8	18,2	-22,8	-18,2	
	57,0	23,9	48,3	33,1	8,7	
	134,0	133,5	136,9	0,5	-2,9	
	-	(151,3)	(164,7)	-	-	
	192,0	204,2	193,0	-12,2	-1,0	
	214,0	217,6	203,4	-3,6	10,6	
	-	(226,9)	(245,7)	-	-	
	303,0	312,1	311,0	-9,1	-8,0	
	340,0	317,2	321,8	22,8	18,2	
	-	(381,4)	(385,8)	-	-	
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5548,0	5571,0	5549,2	-23,0	-1,2	
	5648,0	5655,1	5653,6	-7,1	-5,6	
	5704,0	5704,1	5711,6	-0,1	-7,6	
	5744,0	5754,2	5742,2	-10,2	1,8	
	5764,0	5762,9	5783,8	1,1	-19,8	
	5860,0	5827,1	5838,8	32,9	21,2	
	5899,0	5876,0	5897,8	23,0	1,2	
	-	(8179,6)	(8100,2)	-	-	
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	8228,0	8234,3	8223,6	-6,3	4,4	
	8265,0	8248,3	8251,9	16,7	13,1	
	8284,0	8280,2	8274,5	3,8	9,5	
	8314,0	8327,1	8307,5	-13,1	6,5	
	8408,0	8418,9	8399,3	-10,9	8,7	
	8448,0	8448,9	8429,5	-0,9	18,5	
	8465,0	8458,7	8469,4	6,3	-4,4	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	12527,0	12535,4	12531,3	-8,4	-4,3
		12560,0	12580,6	12568,8	-20,6	-8,8
		12631,0	12625,4	12613,2	5,6	17,8
12654,0		12634,2	12656,5	19,8	-2,5	
12681,0		12654,2	12689,4	26,8	-8,4	
12714,0		12692,3	12710,7	21,7	3,3	
12774,0		12765,6	12769,7	8,4	4,3	
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>		14409,0	14395,3	14403,5	13,7	5,5
	14441,0	14407,4	14429,7	33,6	11,3	
	14445,0	14428,3	14433,4	16,7	11,6	
	14453,0	14460,0	14454,1	-7,0	-1,1	
	14465,0	14478,7	14470,5	-13,7	-5,5	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	14989,0	14993,2	14985,9	-4,2	3,1
15020,0		15010,7	15018,9	9,3	1,1	
15062,0		15060,9	15055,0	1,1	7,0	
15123,0		15118,8	15126,1	4,2	-3,1	
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	20944,0	20935,1	20939,7	8,9	4,3	
	21099,0	21096,9	21077,9	2,1	21,9	
	21160,0	21182,6	21175,8	-22,6	-15,8	
	21242,0	21251,2	21232,0	-9,2	10,0	
	21296,0	21297,2	21279,8	-1,2	16,2	
	21376,0	21406,1	21381,4	-30,1	-5,4	
	21441,0	21449,9	21445,3	-8,9	-4,3	
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	27734,0	27724,3	27730,4	9,7	3,6
		27754,0	27727,6	27753,1	26,4	0,9
		-	(27739,8)	(27761,6)	-	-
27773,0	27782,7	27776,6	-9,7	-3,6		
σ			16,9	11,7		

Для системы LuVO<sub>4</sub> приводятся сорок четыре экспериментальных уровня [1]. Пред-

ложенная теория улучшает описание на 34 % (таблица 2).

**Таблица 2 – Сравнение экспериментальных [1] и вычисленных уровней энергии в приближении слабого (1) и аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) для кристаллической системы LuVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>. Все величины даны в см<sup>-1</sup>**

<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	E <sub>expt</sub> , [1]	E <sub>calc1</sub> , (1)	E <sub>calc2</sub> , (3)	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc1</sub>	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc2</sub>	
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0,0	-3,7	-11,0	3,7	11,0	
	-	(8,0)	(-7,0)	-	-	
	52,0	102,2	69,8	-50,2	-17,8	
	141,0	143,9	139,0	-2,9	2,0	
	-	(179,8)	(167,7)	-	-	
	-	(184,1)	(190,3)	-	-	
	239,0	227,0	243,8	12,0	-4,8	
	-	(293,9)	(300,1)	-	-	
	328,0	304,9	327,6	23,1	0,4	
	366,0	369,7	377,0	-3,7	-11,0	
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5556,0	5563,3	5543,5	-7,3	12,5	
	5669,0	5670,8	5650,0	-1,8	19,0	
	5748,0	5739,3	5746,5	8,7	1,5	
	5782,0	5756,3	5774,1	25,7	7,9	
	5801,0	5785,1	5792,1	15,9	8,9	
	5863,0	5834,5	5846,7	28,5	16,3	
	5905,0	5897,7	5917,5	7,3	-12,5	
	-	(8192,1)	(8183,9)	-	-	
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	8242,0	8229,9	8229,4	12,1	12,6	
	8276,0	8280,8	8264,2	-4,8	11,8	
	8304,0	8322,9	8327,6	-18,9	-23,6	
	8353,0	8336,7	8343,6	16,3	9,4	
	8437,0	8469,0	8431,7	-32,0	5,3	
	-	(8487,1)	(8484,0)	-	-	
	8478,0	8490,1	8490,6	-12,1	-12,6	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	12537,0	12560,0	12525,6	-23,0	11,4
		12577,0	12590,4	12594,7	-13,4	-17,7
		12646,0	12634,6	12649,4	11,4	-3,4
12671,0		12640,1	12672,4	30,9	-1,4	
12713,0		12667,9	12696,6	45,1	16,4	
12733,0		12714,0	12718,2	19,0	14,8	
12793,0		12770,0	12804,4	23,0	-11,4	
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>		14428,0	14421,8	14426,3	6,2	1,7
	14478,0	14449,1	14455,6	28,9	22,4	
	-	(14454,2)	(14463,6)	-	-	
	14484,0	14490,1	14492,9	-6,1	-8,9	
	14494,0	14500,2	14495,7	-6,2	-1,7	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	15027,0	15033,6	15026,9	-6,6	0,1
15040,0		15060,6	15058,5	-20,6	-18,5	
15088,0		15114,4	15113,7	-26,4	-25,7	
15184,0		15177,4	15184,1	6,6	-0,1	
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>		20946,0	20948,0	20956,9	-2,0	-10,9
	21122,0	21109,7	21136,2	12,3	-14,2	
	21190,0	21229,0	21207,0	-39,0	-17,0	
	21248,0	21281,5	21255,8	-33,5	-7,8	
	21266,0	21297,6	21282,9	-31,6	-16,9	
	21382,0	21419,9	21369,3	-37,9	12,7	
	21495,0	21493,0	21484,1	2,0	10,9	
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	-	(27735,9)	(27662,9)	-	-
		27739,0	27736,5	27741,9	2,5	-2,9
		27782,0	27781,5	27777,8	0,5	4,2
27820,0	27822,5	27817,1	-2,5	2,9		
σ			22,2	14,7		

В [1] для монокристалла YVO<sub>4</sub> приводятся сорок восемь экспериментальных значений

энергии. Расчеты, выполненные с помощью гамильтониана (3), позволяют уменьшить среднеквадратичное отклонение теоретических значений от экспериментальных на 23 % (таблица 3).

**Таблица 3 – Сравнение экспериментальных [1] и вычисленных уровней энергии в приближении слабого (1) и аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) для кристаллической системы YVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>. Все величины даны в см<sup>-1</sup>**

<sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	E <sub>expt</sub> , [1]	E <sub>calc1</sub> , (1)	E <sub>calc2</sub> , (3)	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc1</sub>	E <sub>expt</sub> – E <sub>calc2</sub>
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0,0	3,5	6,9	-3,5	-6,9
	54,0	18,8	25,7	35,2	28,3
	119,0	140,4	127,3	-21,4	-8,3
	138,0	144,1	138,4	-6,1	-0,4
	158,0	167,2	145,1	-9,2	12,9
	192,0	203,7	195,6	-11,7	-3,6
	208,0	222,7	225,8	-14,7	-17,8
	-	(316,4)	(311,2)	-	-
	332,0	328,5	325,1	3,5	6,9
	-	(388,9)	(377,5)	-	-
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5550,0	5562,8	5548,6	-12,8	1,4
	5655,0	5660,1	5648,7	-5,1	6,3
	5723,0	5703,8	5695,9	19,2	27,1
	5775,0	5754,9	5773,1	20,1	1,9
	5825,0	5778,9	5811,6	46,1	13,4
	5860,0	5829,9	5847,0	30,1	13,0
	5879,0	5866,2	5880,4	12,8	-1,4
	8204,0	8197,4	8204,4	6,6	-0,4
	8232,0	8250,8	8211,3	-18,8	20,7
	8268,0	8269,9	8273,9	-1,9	-5,9
8296,0	8314,9	8319,2	-18,9	-23,2	
8338,0	8327,9	8331,8	10,1	6,2	
8440,0	8464,9	8433,9	-24,9	6,1	
-	(8488,0)	(8478,6)	-	-	
8491,0	8497,6	8490,6	-6,6	0,4	
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	12523,0	12529,5	12514,4	-6,5	8,6
	12563,0	12586,4	12594,9	-23,4	-31,9
	12633,0	12620,3	12638,8	12,7	-5,8
	12662,0	12628,8	12677,4	33,2	-15,4
	12705,0	12662,4	12678,7	42,6	26,3
	12704,0	12709,7	12685,1	-5,7	18,9
	12774,0	12767,5	12782,6	6,5	-8,6
	14411,0	14405,0	14408,9	6,0	2,1
	14453,0	14416,3	14427,7	36,7	25,3
	14453,0	14437,0	14437,1	16,0	15,9
14459,0	14478,9	14462,8	-19,9	-3,8	
14475,0	14481,0	14477,1	-6,0	-2,1	
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	15007,0	15009,8	15014,3	-2,8	-7,3
	15018,0	15014,5	15034,1	3,5	-16,1
	15069,0	15064,8	15072,9	4,2	-3,9
	15147,0	15144,2	15139,7	2,8	7,3
	20938,0	20943,2	20942,1	-5,2	-4,1
	21102,0	21100,8	21100,6	1,2	1,4
21167,0	21185,7	21178,9	-18,7	-11,9	
21234,0	21247,2	21243,7	-13,2	-9,7	
21306,0	21337,1	21311,0	-31,1	-5,0	
-	(21429,6)	(21322,6)	-	-	
21459,0	21453,8	21454,9	5,2	4,1	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	27736,0	27717,6	27728,5	18,4	7,5
	27736,0	27724,1	27741,7	11,9	-5,7
	27753,0	27762,2	27755,0	-9,2	-2,0
	27789,0	27807,4	27796,5	-18,4	-7,5
σ			19,4	15,0	

Значения параметров кристаллического поля  $B_q^k$ , определенные из процедуры минимизации, для всех систем в приближении слабого конфигурационного взаимодействия одного порядка с соответствующими параметрами, определенными в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (таблица 4). Это говорит о том, что новые операторные формы гамильтониана (3) описывают эффекты, которые не представлены в гамильтониане (1).

**Таблица 4 – Параметры кристаллического поля, определенные в приближении слабого (1) и аномально сильного (3) конфигурационного взаимодействия**

	GdVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>		LuVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>		YVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	
	(1)	(3)	(1)	(3)	(1)	(3)
B <sub>0</sub> <sup>2</sup> , см <sup>-1</sup>	-141	-269	-258	-270	-251	-283
B <sub>0</sub> <sup>4</sup> , см <sup>-1</sup>	431	525	641	799	399	412
B <sub>4</sub> <sup>4</sup> , см <sup>-1</sup>	857	732	813	818	904	847
B <sub>0</sub> <sup>6</sup> , см <sup>-1</sup>	-703	-697	-699	-607	-658	-615
B <sub>4</sub> <sup>6</sup> , см <sup>-1</sup>	-84	-57	-108	-100	-137	-60
B <sub>2</sub> <sup>3</sup> / Δ <sub>d</sub> , 10 <sup>-4</sup>		-305		285		172
B <sub>2</sub> <sup>5</sup> / Δ <sub>d</sub> , 10 <sup>-4</sup>		381		310		182

Ранее было замечено, что значительное улучшение штарковской структуры некоторых мультиплетов достигается, если значения параметров Δ<sub>ci</sub> выбираются близкими к энергиям этих мультиплетов [4–9]. Отметим, что для всех трех рассматриваемых кристаллических систем наблюдается улучшение описания для мультиплета <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, значение энергии которого близко к значению параметра Δ<sub>c2</sub> (таблицы 1–3, 5), что не противоречит ранее сделанным выводам [4–9].

**Таблица 5 – Параметры гамильтониана кристаллического поля (3)**

	γ <sub>σf</sub>	γ <sub>πf</sub>	Δ <sub>c1</sub> , см <sup>-1</sup>	Δ <sub>c2</sub> , см <sup>-1</sup>	Δ <sub>c3</sub> , см <sup>-1</sup>	Δ <sub>d</sub> , см <sup>-1</sup>
GdVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	-0,0119	0,0137	5945	12541	27187	36122
LuVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	-0,0115	0,0159	7707	12517	19692	36182
YVO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	-0,0092	0,0114	5884	12570	14038	37982

Важной особенностью предложенной теории является то, что при расчетах в качестве варьируемых параметров выступают параметры ковалентности. Параметры ковалентности, полученные таким образом для YVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>, GdVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> и LuVO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> (таблица 5), удовлетворительно согласуются с параметрами, приведенными для хлоридов [12]:

$\gamma_{of} = -0,0222$  и  $\gamma_{\pi f} = 0,0092$ . Кроме того, в работе [5] приводятся параметры ковалентности, определенные для кристаллической системы  $YVO_4:Pr^{3+}$  с помощью рассматриваемой теории, которые имеют значения, близкие к полученным в данной работе для  $YVO_4:Tm^{3+}$ ,  $GdVO_4:Tm^{3+}$  и  $LuVO_4:Tm^{3+}$  (таблица 5). Таким образом, по экспериментальным данным оптической спектроскопии можно определять параметры ковалентности, которые обычно получают в экспериментах по двойному электронно-ядерному резонансу или рассчитывают с помощью микроскопических моделей.

**Заключение.** Учет влияния возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда с помощью модифицированной теории кристаллического поля позволил значительно повысить точность описания штарковского расщепления мультиплетов иона  $Tm^{3+}$  в монокристаллах  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $LuVO_4$ , уменьшая среднеквадратичное отклонение на 20–30 % по сравнению с одноэлектронным приближением. Особенно заметно улучшилось описание штарковского расщепления следующих мультиплетов:  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_3$ . Такое же существенное улучшение описания штарковского расщепления отдельных мультиплетов наблюдалось и для других ионов. Это обстоятельство объясняется тем, что из-за специфики пространственного распределения электронной плотности в некоторых мультиплетах, таких, например, как упоминалось выше, они взаимодействуют с лигандами ближайшего окружения более сильно, чем другие мультиплеты.

Кроме того, при описании штарковского расщепления с помощью модифицированной теории кристаллического поля можно успешно определять параметры ковалентности и параметры кристаллического поля нечетной симметрии, что существенно увеличивает объем информации об электронном строении примесных центров, которую можно получать из экспериментальных данных по оптической спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Comparative optical study of thulium-doped  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$ , and  $LuVO_4$  single crystals / Lisiecki R. [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 035103-14.
- Фомичева, Л. А. Моделирование оптических свойств иона  $U^{4+}$  в кристалле  $ZrSiO_4$  / Л. А. Фомичева, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, вып. 10. – С. 6–10.
- Dunina, E. B. Modified theory of f-f transition intensities and crystal field for systems with anomalously strong configuration interaction / E. B. Dunina, A.A. Kornienko, L. A. Fomicheva // Cent. Eur. J. Phys. – 2008. – Vol. 6, № 3. – P. 407–414.
- Фомичева, Л. А. Взаимосогласованное описание штарковской структуры мультиплетов и интенсивностей абсорбционных переходов иона  $Pr^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  / Л. А. Фомичева, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 105, № 3. – С. 364–369.
- Фомичева, Л. А. Анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона  $Pr^{3+}$  в  $YPO_4$  с учетом влияния межконфигурационного взаимодействия / Л. А. Фомичева, Е. Б. Дунина, А. А. Корниенко // ЖТФ. – 2011. Т. 80, вып. 12. – С. 89–92.
- Fomicheva, L. Description of Stark structure of the elpasolites  $Cs_2NaPrCl_6$ ,  $Cs_2NaYCl_6$  and  $Cs_2NaYBr_6$  // L. Fomicheva, E. Dunina, A. Kornienko / Universal Journal of Physics and Application. – 2013. Vol. 1, № 2. – P. 98–104.
- Корниенко, А. А. Определение параметров кристаллического поля нечетной симметрии из оптических спектров / А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, Л. А. Фомичева // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 5. – С. 739–746.
- Фомичева, Л. А. Влияние конфигурационного взаимодействия на расщепление мультиплетов в молекулярных комплексах  $TmF_6^{3-}$  и  $TmCl_6^{3-}$  / Л. А. Фомичева, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 2. – С. 173–178.
- Дунина, Е. Б. Сильное конфигурационное взаимодействие в молекулярных комплексах  $UBr_6^{2-}$  и  $UCl_6^{2-}$  / Е. Б. Дунина, Л. А. Фомичева, А. А. Корниенко // ЖПС. – 2012. – Т. 79, № 4. – С. 521–526.
- Wybourne, B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths / B. G. Wybourne. – New York: J. Wiley and Sons Inc, 1965. – 236 p.
- Корниенко, А. А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций / А. А. Корниенко. – Витебск : Изд-во УО «ВГУ им. П. М. Машерова», 2003. – 128 с.
- Newman, D. J. Crystal field in rare-earth fluorides – I. Molecular orbital calculation of  $PrF_3$  parameters / D. J. Newman, M. M. Curtis: // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – Vol. 30. – P. 2731–2737.

#### SUMMARY

The analysis of Stark structure of the multiplets of the ion  $Tm^{3+}$  in single crystals of  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  and  $LuVO_4$  is executed with the help of the effective operator of the crystal field, acting on  $4f^2$ -configuration multiplets, in terms of the impact on the excited opposite parity  $4f5d$ -configurations and ligand-to-metal charge-transfer configurations. For the first time the parameterization of the covalence and the odd-symmetry crystal field for crystal systems of  $YVO_4:Tm^{3+}$ ,  $GdVO_4:Tm^{3+}$  and  $LuVO_4:Tm^{3+}$  are determined from optical spectra.

Поступила в редакцию 18.09.2014 г.