

## ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РАСЩЕПЛЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{TmF}_6^{3-}$ и $\text{TmCl}_6^{3-}$

Л. А. Фомичева\*, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина

УДК 548.0:535.33

Витебский государственный технологический университет, Беларусь,  
210035, Витебск, Московский просп., 72; e-mail: Fomicheva\_L\_A@mail.ru

(Поступила 10 июля 2009)

С помощью стандартной и модифицированной теорий кристаллического поля выполнен анализ иттарковской структуры эльпасолитов, активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$ . Применение модифицированного подхода позволяет значительно уменьшить среднеквадратичное отклонение теоретических значений энергии от экспериментальных. Определены параметры кристаллического поля и параметры ковалентности. Получены параметры ковалентности, которые хорошо согласуются со значениями, вычисленными с помощью микроскопических моделей.

**Ключевые слова:** конфигурационное взаимодействие, кристаллическое поле, иттарковская структура, лантаноид.

*The analysis of the Stark structure of elpasolites activated by  $\text{Tm}^{3+}$  ions is conducted with the help of standard and modified crystal field theories. The application of the modified approach allows for considerable reducing the root-mean-square deviation between theoretical and experimental values of energy. Crystal field and covalence parameters are determined, the latter being in good agreement with the covalence parameters calculated using microscopic models.*

**Keywords:** configuration interaction, crystal field, Stark structure, lanthanide.

**Введение.** Методами двухфотонной спектроскопии удалось точно установить положение безфонных линий в спектре иона  $\text{Tm}^{3+}$  в эльпасолитах  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$  [1, 2]. Локальная симметрия иона  $\text{Tm}^{3+}$  в этих кристаллах кубическая:  $O_h$ . Поэтому гамильтониан кристаллического поля содержит всего два независимых параметра:  $B_0^4$  и  $B_0^6$ . Небольшое число варьируемых параметров и довольно большое количество экспериментальных уровней позволяют однозначно и непротиворечиво определять параметры кристаллического поля  $B_0^4$  и  $B_0^6$  по методу наименьших квадратов. В связи с этим данные кристаллические системы являются очень удобными объектами для тестирования различных теорий кристаллического поля. В работах [1, 2] однозначно показано, что применение стандартных теорий не дает адекватного описания кристаллического расщепления для указанных кристаллических систем. Для улучшения описания иттарковской структуры мультиплетов в [1, 2] предлагаются иные подходы. В частности, расчеты выполняются с помощью гамильтониана спин-коррелированного кристаллического поля [1] и с учетом влияния возбужденной конфигурации  $4f^{13}(2p^6)^{-1}$  [2], но при этом по-прежнему остаются мультиплеты, описание которых неудовлетворительное [2], а также остается невыясненной роль влияния конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности. Для устранения этого пробела в настоящей работе предлагается использовать моди-

---

## INFLUENCE OF CONFIGURATION INTERACTION ON SPLITTING OF MULTIPLETS OF $\text{TmF}_6^{3-}$ and $\text{TmCl}_6^{3-}$ MOLECULAR COMPLEXES

L. A. Fomicheva\*, A. A. Kornienko, and E. B. Dunina (Vitebsk State Technological University, 72 Moskovskii Ave., Vitebsk, 210035, Belarus; e-mail: Fomicheva\_L\_A@mail.ru)

фицированную теорию кристаллического поля, в которой рассматривается влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и эффектов ковалентности на штарковскую структуру мультиплетов иона  $Tm^{3+}$  в эльпасолитах  $Cs_2NaYCl_6:Tm$ ,  $Cs_2NaTmF_6$  и  $Rb_2NaTmF_6$ .

**Основные формулы.** Для описания штарковской структуры мультиплетов обычно используют гамильтониан кристаллического поля, полученный в приближении слабого конфигурационного взаимодействия [3]:

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

где  $B_q^k$  — параметры кристаллического поля;  $C_q^k$  — сферический тензор ранга  $k$ , действующий на угловые переменные  $f$ -электронов.

Более детально влияние возбужденных конфигураций можно учесть в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия. В этом приближении гамильтониан кристаллического поля имеет вид [4]:

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

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

Иногда влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для адекватного описания штарковской структуры необходимо использовать гамильтониан кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия [4]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{\left[ B_q^k + \left( \frac{\Delta^2}{\Delta - E_J} + \frac{\Delta^2}{\Delta - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k, \quad (3)$$

где  $\Delta$  — энергия возбужденной конфигурации. Появление линейной зависимости параметров  $\tilde{B}_q^k$  и  $\tilde{B}_q^k$  от энергии мультиплетов объясняется разной степенью смешивания возбужденных конфигураций с высоко- и низколежащими мультиплетами.

Следует заметить, что формула (3) справедлива, если определяющий вклад в параметры межконфигурационного взаимодействия  $\tilde{G}_q^k$  дает лишь одна возбужденная конфигурация или несколько возбужденных конфигураций с близкими энергиями  $\Delta$ . Если же возбужденные конфигурации имеют существенно различные энергии, то эффективный гамильтониан имеет более сложный вид [5]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left( \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \sum_i \left( \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (4)$$

Отметим, что запись гамильтониана в форме (4) является самой общей: гамильтониан кристаллического поля в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) получается из (4) при  $\tilde{G}_q^k(d) = 0$  и  $\tilde{G}_q^k(c) = 0$ ; гамильтониан (3) получается из (4) при одинаковых значениях  $\Delta_d = \Delta_{ci}$ ; гамильтониан кристаллического поля в форме (2) получается из (3) при условии  $E_J \ll \Delta$ .

Обычно определяющий вклад в параметры  $\tilde{G}_q^k$  дают конфигурации противоположной четности  $4f^{N-1}5d$  и конфигурации с переносом заряда. Поскольку эльпасолиты обладают кубической симметрией (пространственная симметрия  $Ra3$ ), то слагаемое

$\left( \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d)$ ,

соответствующее конфигурации противоположной четности, равно нулю, и в этом случае необходимо учитывать только вклад от процессов с переносом заряда [4]:

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

где

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

Здесь  $\gamma_{if}$  ( $i = \sigma, \pi$ ) — параметры ковалентности.

**Обсуждение результатов.** Ионы  $\text{Tm}^{3+}$  имеют незаполненную  $4f^{12}$ -оболочку, состояния которой распределены по 13 мультиплетам. Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависят от симметрии поля. В эльпасолитах ион  $\text{Tm}^{3+}$  занимает позиции с локальной симметрией  $O_h$ . Для этой симметрии, согласно [6], гамильтониан (1) имеет два независимых параметра кристаллического поля ( $B_0^4$  и  $B_0^6$ ). В приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия гамильтониан (4) дополнительно содержит параметры  $\Delta_{ci}$ , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, а также в неявном виде содержит параметры ковалентности  $\gamma_{\sigma f}$  и  $\gamma_{\pi f}$ .

Для кристаллической системы  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  известно 37 экспериментальных уровней из 40 [1]. В приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) нами получены следующие параметры кристаллического поля:  $B_0^4 = 1713 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0^6 = 157 \text{ см}^{-1}$ . Среднеквадратичное отклонение теоретических значений энергии от экспериментальных составляет  $47.9 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1).

Хорошего описания штарковской структуры для рассматриваемой кристаллической системы с помощью гамильтонианов (1)–(3) достичь не удалось, поэтому расчеты выполнены в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия с использованием гамильтониана (4). Применение гамильтониана (4) позволило значительно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ . Среднеквадратичное отклонение уменьшилось на 48 % по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (см. табл. 1).

**Т а б л и ц а 1.** Экспериментальные и вычисленные штарковские уровни ( $\text{см}^{-1}$ ) в приближении слабого (1) и аномально сильного (4) конфигурационного взаимодействия для кристаллической системы  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}^{3+}$

| $^sL_J$ | Номер уровня | $E_{\text{экс}} [1]$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч}(1)}$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч}(4)}$ | $^sL_J$ | Номер уровня | $E_{\text{экс}} [1]$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч}(1)}$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч}(4)}$ |
|---------|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $^3H_6$ | 1            | 0                    | 74.6                                  | 19.2                                  | $^3H_6$ | 1            | 0                    | 74.6                                  | 19.4                                  |
|         | 2            | 56                   | 52.2                                  | 14.2                                  |         | 2            | 56                   | 52.2                                  | 14.3                                  |
|         | 3            | 148                  | 53.9                                  | 35.1                                  |         | 3            | 148                  | 53.9                                  | 35.1                                  |
|         | 4            | 261                  | -23.1                                 | -1.0                                  |         | 4            | 261                  | -23.1                                 | 0.5                                   |
|         | 5            | 370                  | -65.4                                 | -16.3                                 |         | 5            | 370                  | -65.4                                 | -16.5                                 |
|         | 6            | 394                  | -74.6                                 | -19.2                                 |         | 6            | 394                  | -74.6                                 | -19.4                                 |
| $^3F_4$ | 7            | 5547                 | 42.4                                  | -6.0                                  | $^3F_4$ | 7            | 5547                 | 42.4                                  | -6.4                                  |
|         | 8            | 5814                 | -8.4                                  | -1.5                                  |         | 8            | 5814                 | -8.4                                  | -2.9                                  |
|         | 9            | 5866                 | -25.4                                 | -0.1                                  |         | 9            | 5866                 | -25.4                                 | -0.7                                  |
|         | 10           | 5938                 | -42.4                                 | 6.0                                   |         | 10           | 5938                 | -42.4                                 | 6.4                                   |
| $^3H_5$ | 11           | 8241                 | 43.0                                  | 8.4                                   | $^3H_5$ | 11           | 8241                 | 43.0                                  | 8.5                                   |
|         | 12           | 8270                 | 30.2                                  | 1.1                                   |         | 12           | 8270                 | 30.2                                  | 1.1                                   |
|         | 13           | 8436                 | -15.3                                 | -4.5                                  |         | 13           | 8436                 | -15.3                                 | -4.0                                  |
|         | 14           | 8532                 | -43.0                                 | -8.4                                  |         | 14           | 8532                 | -43.0                                 | -8.5                                  |
| $^3H_4$ | 15           | 12538                | 33.2                                  | 1.2                                   | $^3H_4$ | 15           | 12538                | 33.2                                  | 2.0                                   |
|         | 16           | 12607                | -35.8                                 | 36.8                                  |         | 16           | 12607                | -35.8                                 | -34.5                                 |
|         | 17           | 12840                | 87.7                                  | 104.0                                 |         | 17           | 12840*               | (12752.3)                             | (12734.9)                             |
|         | 18           | 12882                | -33.2                                 | -1.2                                  |         | 18           | 12882                | -33.2                                 | -2.0                                  |
| $^3F_3$ | 19           | —                    | (14368.0)                             | (14379.2)                             | $^3F_3$ | 19           | —                    | (14368.0)                             | (14378.6)                             |
|         | 20           | 14431                | -6.7                                  | -12.4                                 |         | 20           | 14431                | -6.7                                  | -12.9                                 |
|         | 21           | 14457                | 6.7                                   | 12.4                                  |         | 21           | 14457                | 6.7                                   | 12.9                                  |

Продолжение табл. 1

| $sL_J$   | Номер<br>уровня | $E_{\text{эксп}} [1]$ | $E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(1)}}$ | $E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(4)}}$ | $sL_J$   | Номер<br>уровня | $E_{\text{эксп}} [1]$ | $E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(1)}}$ | $E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(4)}}$ |
|----------|-----------------|-----------------------|--|--|----------|-----------------|-----------------------|--|--|
| $^3F_2$  | 22              | 14959                 | 3.4                                    | -10.2                                  | $^3F_2$  | 22              | 14959                 | 3.4                                    | -10.2                                  |
|          | 23              | 15133                 | -3.4                                   | 10.2                                   |          | 23              | 15133                 | -3.4                                   | 10.2                                   |
| $^1G_4$  | 24              | 20852                 | 3.3                                    | 5.8                                    | $^1G_4$  | 24              | 20852                 | 3.3                                    | 3.3                                    |
|          | 25              | 21356                 | 32.3                                   | 5.0                                    |          | 25              | 21356                 | 32.3                                   | 3.0                                    |
|          | 26              | 21424                 | 14.8                                   | -1.5                                   |          | 26              | 21424                 | 14.8                                   | -1.6                                   |
|          | 27              | 21508                 | -3.3                                   | -5.8                                   |          | 27              | 21508                 | -3.3                                   | -3.3                                   |
| $^1D_2$  | 28              | 27656                 | 6.8                                    | -1.3                                   | $^1D_2$  | 28              | 27656                 | 6.8                                    | -1.6                                   |
|          | 29              | 27706                 | -6.8                                   | 1.3                                    |          | 29              | 27706                 | -6.8                                   | 1.6                                    |
| $^1I_6$  | 30              | 34120                 | -99.1                                  | -6.2                                   | $^1I_6$  | 30              | 34120                 | -99.1                                  | -4.0                                   |
|          | 31              | 34167                 | -108.5                                 | -10.6                                  |          | 31              | 34167                 | -108.5                                 | -8.1                                   |
|          | 32              | —                     | (34490.9)                              | (34331.4)                              |          | 32              | —                     | (34490.9)                              | (34328.9)                              |
|          | 33              | 34830                 | 63.0                                   | 5.9                                    |          | 33              | 34830                 | 63.0                                   | 4.6                                    |
| 34       | 34855           | 20.2                  | 18.4                                   | 34                                     | 34855    | 20.2            | 18.5                  |  |  |
| 35       | 34986           | 99.1                  | 6.2                                    | 35                                     | 34986    | 99.1            | 4.0                   |  |  |
| $^3P_0$  | 36              | 35084                 | 0                                      | 0                                      | $^3P_0$  | 36              | 35084                 | 0.0                                    | 0.0                                    |
| $^3P_1$  | 37              | 35891                 | 0                                      | 0                                      | $^3P_1$  | 37              | 35891                 | 0.0                                    | 0.0                                    |
| $^3P_2$  | 38              | 37455                 | -22.2                                  | -2.6                                   | $^3P_2$  | 38              | 37455                 | -22.2                                  | -3.2                                   |
|          | 39              | 37848                 | 22.2                                   | 2.6                                    |          | 39              | 37848                 | 22.2                                   | 3.2                                    |
| $^1S_0$  | 40              | —                     | (71143.9)                              | (71141.7)                              | $^1S_0$  | 40              | —                     | (71143.9)                              | (71141.7)                              |
| $\sigma$ |                 |                       | 47.9                                   | 24.7                                   | $\sigma$ |                 |                       | 46.2                                   | 13.3                                   |

\* Уровень № 17 исключен из процедуры минимизации.

В табл. 2 приведены значения варьируемых параметров, полученные в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия. Параметры кристаллического поля  $B_0^4$  и  $B_0^6$ , определенные в этом приближении, незначительно отличаются от параметров, рассчитанных с помощью гамильтониана (1). Это указывает на то, что новые операторные формы гамильтониана (4) описывают эффекты, которые не представлены в гамильтониане (1).

Параметры ковалентности, полученные при описании штарковской структуры мультиплетов, удовлетворительно согласуются с параметрами  $\gamma_{\sigma f} = -0.0222$  и  $\gamma_{\pi f} = 0.0092$ , полученными для хлоридов на основе микроскопических моделей [7], что свидетельствует в пользу предложенной нами теории.

Обращает на себя внимание тот факт, что один из уровней энергии мультиплета  $^3H_4$  (№ 17), полученный в результате теоретических расчетов, значительно отклоняется от эксперимента. Возможной причиной такого заметного отклонения является то, что этот уровень энергии не принадлежит данному мультиpletу (идентифицировать его истинное происхождение в настоящее время не представляется возможным). Это подтверждается тем, что при расчетах с помощью других методик [1] этот же уровень также ведет себя аномально. Если указанный уровень при квадратичной подгонке исключить, то среднеквадратичное отклонение уменьшается до  $13.3 \text{ см}^{-1}$ , а значения варьируемых параметров остаются практически неизменными (табл. 1 и 2).

**Т а б л и ц а 2. Параметры гамильтониана кристаллического поля (4), вычисленные в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия**

| Кристалл                                | $B_0^4, \text{ см}^{-1}$ | $B_0^6, \text{ см}^{-1}$ | $\gamma_{\sigma f}$ | $\gamma_{\pi f}$ | $\Delta_{c1}, \text{ см}^{-1}$ | $\Delta_{c2}, \text{ см}^{-1}$ |
|---|--------------------------|--------------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}$   | 1261                     | 111                      | -0.027              | 0.014            | 24125                          | 36881                          |
| $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}^*$ | 1259                     | 113                      | -0.027              | 0.014            | 24277                          | 36870                          |
| $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$             | 2511                     | 269                      | -0.020              | 0.013            | 7863                           | 23139                          |
| $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$             | 2549                     | 257                      | -0.021              | 0.012            | 23384                          | 38036                          |

\* При расчетах уровень энергии № 17 был исключен из процедуры квадратичной подгонки.

Вторая задача работы — описание штарковской структуры мультиплетов иона  $Tm^{3+}$  во фторидах  $Cs_2NaTmF_6$  и  $Rb_2NaTmF_6$ . Данные кристаллы имеют такую же структуру, что и  $Cs_2NaYCl_6$ , поэтому набор варьируемых параметров для них тот же.

При описании энергетического спектра в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) получены параметры кристаллического поля  $B_0^4 = 2649 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0^6 = 276 \text{ см}^{-1}$  для  $Cs_2NaTmF_6$  и  $B_0^4 = 2511 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0^6 = 267 \text{ см}^{-1}$  для  $Rb_2NaTmF_6$ . Однако для мультиплетов  $^3F_4$ ,  $^3H_5$  и  $^1G_4$  хорошего согласия теории с экспериментом достичь не удалось (см. табл. 3).

**Т а б л и ц а 3.** Экспериментальные и вычисленные штарковские уровни ( $\text{см}^{-1}$ ) в приближении слабого (1) и аномально сильного (4) конфигурационного взаимодействия для кристаллических систем  $Rb_2NaTmF_6$  и  $Cs_2NaTmF_6$

| $Rb_2NaTmF_6$ |              |                      |                                       |                                       | $Cs_2NaTmF_6$ |              |                      |                                       |                                       |
|---------------|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $^sL_J$       | Номер уровня | $E_{\text{экс}} [2]$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч(1)}}$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч(4)}}$ | $^sL_J$       | Номер уровня | $E_{\text{экс}} [2]$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч(1)}}$ | $E_{\text{экс}} - E_{\text{расч(4)}}$ |
| $^3H_6$       | 1            | 0.0                  | 9.5                                   | 4.6                                   | $^3H_6$       | 1            | 0.0                  | 5.2                                   | -0.6                                  |
|               | 2            | 121.0                | -9.5                                  | -4.6                                  |               | 2            | 115.0                | -24.6                                 | -25.0                                 |
|               | 3            | —                    | (287.8)                               | (269.3)                               |               | 3            | 294.0                | -5.2                                  | 0.6                                   |
|               | 4            | —                    | (590.4)                               | (555.4)                               |               | 4            | —                    | (589.6)                               | (568.9)                               |
|               | 5            | —                    | (848.0)                               | (783.3)                               |               | 5            | —                    | (834.7)                               | (809.6)                               |
|               | 6            | —                    | (901.0)                               | (835.5)                               |               | 6            | —                    | (883.0)                               | (856.4)                               |
| $^3F_4$       | 7            | 5655.0               | 16.0                                  | -6.3                                  | $^3F_4$       | 7            | 5641.0               | 20.5                                  | 8.8                                   |
|               | 8            | 6128.0               | -23.4                                 | -6.8                                  |               | 8            | 6099.0               | -12.2                                 | -14.9                                 |
|               | 9            | 6249.0               | -21.9                                 | -11.5                                 |               | 9            | 6223.0               | -9.2                                  | -5.2                                  |
|               | 10           | 6406.0               | -16.0                                 | 6.3                                   |               | 10           | 6365.0               | -20.5                                 | -8.8                                  |
| $^3H_5$       | 11           | 8370.0               | 15.0                                  | 1.1                                   | $^3H_5$       | 11           | 8353.0               | 29.4                                  | 5.5                                   |
|               | 12           | 8395.0               | -15.0                                 | -1.1                                  |               | 12           | 8394.0               | 16.3                                  | -4.1                                  |
|               | 13           | —                    | (8760.1)                              | (8742.2)                              |               | 13           | 8717.0               | 5.5                                   | 15.2                                  |
|               | 14           | —                    | (8963.3)                              | (8944.9)                              |               | 14           | 8873.0               | -29.4                                 | -5.5                                  |
| $^3H_4$       | 15           | 12673.0              | 16.3                                  | 1.0                                   | $^3H_4$       | 15           | 12656.0              | 0.7                                   | -10.5                                 |
|               | 16           | —                    | (12905.2)                             | (12904.6)                             |               | 16           | 12867.0              | -6.0                                  | -1.9                                  |
|               | 17           | —                    | (13083.8)                             | (13076.5)                             |               | 17           | —                    | (13049.6)                             | (13043.9)                             |
|               | 18           | 13348.0              | -16.3                                 | -1.0                                  |               | 18           | 13314.0              | -0.7                                  | 10.5                                  |
| $^3F_3$       | 19           | —                    | (14579.2)                             | (14602.9)                             | $^3F_3$       | 19           | —                    | (14592.1)                             | (14595.2)                             |
|               | 20           | 14692.0              | -10.7                                 | 2.7                                   |               | 20           | 14662.0              | -13.5                                 | -16.2                                 |
|               | 21           | 14744.0              | 10.7                                  | -2.7                                  |               | 21           | 14744.0              | 13.5                                  | 16.2                                  |
| $^3F_2$       | 22           | 15247.0              | 9.7                                   | -2.0                                  | $^3F_2$       | 22           | 15219.0              | 17.0                                  | 11.6                                  |
|               | 23           | 15533.0              | -9.7                                  | 2.0                                   |               | 23           | 15497.0              | -17.0                                 | -11.6                                 |
| $^1G_4$       | 24           | 20895.0              | -17.9                                 | 2.2                                   | $^1G_4$       | 24           | 20887.0              | -24.1                                 | 3.8                                   |
|               | 25           | 21718.0              | 30.7                                  | 8.2                                   |               | 25           | 21674.0              | 22.6                                  | 4.8                                   |
|               | 26           | —                    | (21820.4)                             | (21842.7)                             |               | 26           | 21804.0              | 28.3                                  | 6.9                                   |
|               | 27           | 21977.0              | 17.9                                  | -2.2                                  |               | 27           | 21931.0              | 24.1                                  | -3.8                                  |
| $^1D_2$       | 28           | 28086.0              | 16.5                                  | 0.0                                   | $^1D_2$       | 28           | 28078.0              | 12.6                                  | 8.3                                   |
|               | 29           | 28160.0              | -16.5                                 | -0.2                                  |               | 29           | 28154.0              | -12.6                                 | -8.3                                  |
| $^1I_6$       | 30           | —                    | (34028.1)                             | (33930.5)                             | $^1I_6$       | 30           | 34549.0              | 0.0                                   | 0.0                                   |
|               | 31           | —                    | (34090.6)                             | (33951.2)                             |               | 31           | —                    | (34091.9)                             | (34129.8)                             |
|               | 32           | —                    | (34230.0)                             | (34229.6)                             |               | 32           | —                    | (34227.5)                             | (34225.5)                             |
|               | 33           | —                    | (34321.1)                             | (34309.4)                             |               | 33           | —                    | (34829.8)                             | (34810.2)                             |
|               | 34           | —                    | (34913.6)                             | (34824.8)                             |               | 34           | —                    | (35392.2)                             | (35331.3)                             |
|               | 35           | —                    | (35118.2)                             | (35147.5)                             |               | 35           | —                    | (35585.9)                             | (35512.1)                             |
|               | 36           | —                    | (35292.8)                             | (35332.2)                             |               | 36           | —                    | (35256.9)                             | (35211.7)                             |
| $^3P_0$       | 37           | —                    | (36585.4)                             | (36591.4)                             | $^3P_0$       | 37           | 36560.0              | 0.0                                   | 0.0                                   |
| $^3P_1$       | 38           | —                    | (37801.6)                             | (37006.5)                             | $^3P_1$       | 38           | 38008.0              | 8.6                                   | -9.1                                  |
| $^3P_2$       | 39           | —                    | (38365.6)                             | (40493.4)                             | $^3P_2$       | 39           | 38528.0              | -8.6                                  | 9.1                                   |
| $^1S_0$       | 40           | —                    | (72174.7)                             | (72173.1)                             | $^1S_0$       | 40           | —                    | (72172.8)                             | (72172.3)                             |
| $\sigma$      |              |                      | 17.6                                  | 6.1                                   | $\sigma$      |              |                      | 17.2                                  | 11.5                                  |

Расчеты в приближении промежуточного (2) и сильного (3) конфигурационного взаимодействия не привели к положительному результату, поэтому для исследований взят гамильтониан (4). Описание штарковской структуры в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (4) позволило уменьшить среднеквадратичное отклонение для  $\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$  на 33 и 65 % по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (см. табл. 3). Оптимальное описание достигается при параметрах, приведенных в табл. 2. Отметим, что значения параметров  $B_0^4$  и  $B_0^6$ , полученные в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия, и в этом случае незначительно отличаются от рассчитанных в приближении слабого конфигурационного взаимодействия.

Особенно заметное улучшение описания достигается для мультиплетов  $^3F_4$ ,  $^3H_5$  и  $^1G_4$ . Параметры ковалентности  $\gamma_{\sigma f}$  и  $\gamma_{\pi f}$ , полученные при описании штарковской структуры, удовлетворительно согласуются со значениями, полученными методом [8]:  $\gamma_{\sigma f} = -0.020$  и  $\gamma_{\pi f} = 0.015$ .

**Заключение.** Выполненные расчеты позволяют утверждать, что с помощью гамильтониана (4) можно описывать штарковскую структуру мультиплетов иона  $\text{Tm}^{3+}$  в эльпасолитах. В пользу применения гамильтониана (4) свидетельствует заметное уменьшение среднеквадратичного отклонения теоретических данных от экспериментальных при описании штарковской структуры мультиплетов, а также хорошее согласие вычисленных при таком описании параметров ковалентности с параметрами ковалентности, полученными другими методами.

[1] **J.R.G.Thorne, Q.Zeng, R.G.Denning.** J. Phys.: Condens. Matter, **13** (2001) 7403—7419

[2] **P.A.Tanner, M.D.Faucher.** Chem. Phys. Lett., **445** (2007) 183—187

[3] **B.G.Wybourne.** Spectroscopic Properties of Rare Earths, New York, London, Sydney, John Wiley and Sons, Inc. (1965)

[4] **А.А.Корниенко.** Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций, Витебск, ВГУ им. П.М.Машерова (2003)

[5] **Е.В.Dunina, А.А.Kornienko, Л.А.Fomicheva.** Cent. Eur. J. Phys., **6** (2008) 407—414

[6] **А.М.Леушин.** Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям точечных групп, Москва, Наука (1968)

[7] **D.J.Newman, M.M.Curtis.** J. Phys. Chem. Sol., **30** (1969) 2731—2737

[8] **О.А.Anikoenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, A.L.Konkin, V.P.Meiklyar.** J. Phys. C: Solid State Phys., **17** (1984) 2813—2823