

02;05;07

Моделирование оптических свойств иона U^{4+} в кристалле $ZrSiO_4$

© Л.А. Фомичева,¹ А.А. Корниенко,² Е.Б. Дунина²

¹ Институт технической акустики НАН Белоруссии,
210023 Витебск, Белоруссия
e-mail: Fomicheva_L_A@mail.ru

² Витебский государственный технологический университет,
210035 Витебск, Белоруссия
e-mail: Fomicheva_L_A@mail.ru, A_A_Kornienko@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 июля 2006 г.)

Исследована адекватность различных моделей кристаллического поля для описания спектральных свойств урана. Предложены эффективные гамильтонианы и операторы для наиболее адекватного моделирования. В результате описания энергетического спектра урана получены параметры четного и нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности. На основе параметров ковалентности и параметров нечетного кристаллического поля вычислены параметры интенсивностей иона U^{4+} в $ZrSiO_4$.

PACS: 31.25.Eb

Введение

Актиноиды имеют достраивающуюся $5f$ -оболочку. Электронные состояния этой оболочки совпадают с состояниями соответствующей $4f$ -оболочки ионов лантаноидов. Поэтому свойства актиноидов во многом подобны свойствам лантаноидов. Именно по этой причине исследуется вопрос применения актиноидов в качестве активаторов при создании лазерных материалов.

Теоретические методы описания штарковского расщепления мультиплетов и интенсивностей спектральных линий лантаноидов достаточно хорошо разработаны. В ряде работ [1–6] было показано, что существенное влияние на спектроскопические характеристики лантаноидов оказывают возбужденные конфигурации. У актиноидов соответствующие возбужденные конфигурации имеют меньшую энергию и, следовательно, их влияние должно быть больше. Поэтому проблема адекватного описания и моделирования спектроскопических свойств актиноидов требует дополнительного исследования.

Ион U^{4+} имеет простейшую конфигурацию ($5f^2$), для которой число экспериментальных данных существенно превосходит число варьируемых параметров теории. В цирконе ион U^{4+} занимает позицию с локальной симметрией D_{2d} . При такой симметрии окружения частично разрешены внутрiconfigurационные электрические дипольные переходы. В связи с этим система $U^{4+}:ZrSiO_4$ является удобной для тестирования моделей кристаллического поля.

В настоящей работе исследуется адекватность различных моделей кристаллического поля для описания спектральных свойств урана. Предложены эффективные гамильтонианы и операторы для наиболее адекватного моделирования. Впервые на основе анализа штарковской структуры определены параметры ковалентности, нечетные параметры кристаллического поля и предсказаны параметры интенсивностей иона U^{4+} в $ZrSiO_4$.

Теоретические основы

Воздействие электрического поля окружения на $5f$ -электроны обычно учитывается с помощью гамильтониана кристаллического поля в приближении слабого конфигурационного взаимодействия

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

где B_q^k — параметры кристаллического поля; $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ — сферический тензор ранга k , действующий на угловые переменные f -электронов.

У $5f$ -элементов возбужденные конфигурации расположены достаточно низко и условие слабого конфигурационного взаимодействия не выполняется. Более детально влияние возбужденных конфигураций можно учесть в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия. В этом приближении гамильтониан кристаллического поля имеет вид [1];

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

где $E_J, E_{J'}$ — энергия мультиплетов; E_f^0 — центр тяжести энергии $5f^N$ конфигурации; C_q^k — параметры, обусловленные межконfigurационным взаимодействием.

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

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

где Δ — 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.

Кроме того, 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 значениями энергии Δ .

Обычно определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дают конфигурации противоположной четности $5f^{N-1}6d$ и конфигурации с переносом заряда.

Величину вкладов возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [7]:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p', p''} \sum_{i', i''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ i' & i'' & -q \end{pmatrix} \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f \| C^{p'} \| d \rangle \langle d \| C^{p''} \| f \rangle S_{i'}^{p'}(d) S_{i''}^{p''}(d), \quad (4)$$

где $\langle f \| C^k \| f \rangle$, $\langle f \| C^{p'} \| d \rangle$ и $\langle d \| C^{p''} \| f \rangle$ — приведенные матричные элементы одноэлектронного сферического тензора, которые не обращаются в нуль только для четных $f+k+f$, $f+p'+d$ и $f+p''+d$; Δ_{df} — энергетический зазор между возбужденной $5f^{N-1}6d$ и основной $5f^N$ конфигурациями парамагнитного иона; $S_{i'}^{p'}(d) = \frac{B_{i'}^{p'}(d)}{\Delta_{df}}$, $S_{i''}^{p''}(d) = \frac{B_{i''}^{p''}(d)}{\Delta_{df}}$ — параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина наиболее существенных вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [4]:

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

где под b подразумевается суммирование по лигандам ближайшего окружения; Θ_b, Φ_b — сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b . Для параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [6]:

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

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$ ($i = \sigma, \pi$), где γ_{if} — параметр ковалентности соответствующий перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку актиноида; S_{if} — интеграл перекрытия.

Как отмечалось в [1–6], возбужденные конфигурации дают существенный вклад в энергии штарковских уровней. Эти возбужденные конфигурации снимают запрет на внутрiconфигурационные $f-f$ -переходы, поэтому тонкие детали штарковской структуры мультиплетов

и интенсивности межмультиплетных электрических дипольных переходов взаимосвязаны. Эту взаимосвязь можно проследить в нижеприведенных формулах.

Основной характеристикой межмультиплетных электрических дипольных переходов является сила линии [7]:

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma [LS] J \| U^k \| \gamma' [L'S'] J' \rangle^2, \quad (7)$$

где Ω_k — параметры интенсивностей, $\langle \gamma [LS] J \| U^k \| \gamma' [L'S'] J' \rangle$ — приведенный матричный элемент единичного тензора U^k , вычисленный на функциях в приближении свободного иона.

Значения параметров интенсивностей задаются выражением [6]:

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p,t} |S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov})|^2, \quad (8)$$

где параметры $S_t^{(1k)p}(d)$ обусловлены влиянием конфигураций противоположной четности $5f^{N-1}6d$, а параметры $S_t^{(1k)p}(\text{cov})$ обусловлены эффектами ковалентности.

Для параметров $S^{(1k)p}(d)$ справедливо выражение [1]:

$$\begin{aligned} S_t^{(1k)p}(d) &= |e| S_t^{p*}(d) \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{Bmatrix} \\ &\times \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^1 \| f \rangle \langle r_{df} \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Влияние процессов с переносом заряда можно оценить по приближенным формулам [6]:

$$S_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_b S^{(1k)p}(b) C_t^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}), \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} S^{(1k)p}(b) &\approx -\frac{27}{2} |e| \langle r_{df} \rangle (2k+1) \sqrt{2p+1} \sum_q (-1)^q \\ &\times \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} f & k & f \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \lambda_{\sigma f}^2 \right. \\ &+ \left[\begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} \right. \\ &\left. + \begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \right] \lambda_{\pi f}^2 \left. \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Из сравнения формул (4), (9) и (6), (11) видно, что одни и те же параметры $S_t^p(d)$ и λ_{if} ($i = \sigma, \pi$) задают поправки к энергии штарковских уровней и силу линии межмультиплетных электрических дипольных переходов. Таким образом, действительно должна существовать корреляция между тонкими деталями штарковской структуры мультиплетов и интенсивностями спектральных линий.

Результаты и их обсуждение

При нормальных условиях $ZrSiO_4$ имеет пространственную группу симметрии $D_{4h}^{19}(I4/amd)$ ($a_0 = b_0 = 6.60$, $c_0 = 5.88 \text{ \AA}$) [8]. Согласно [8], ионы Zr, Si и O имеют следующие координаты:

$$\begin{array}{l} \text{Zr} \quad 0, 0, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \\ \text{Si} \quad 0, 0, \frac{1}{2} \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \\ \text{O} \\ 0, u, v \quad 0, -u, v \quad u, 0, -v \quad -u, 0, -v \\ 0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - v \quad 0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{4} - v \quad -u, \frac{1}{2}, v + \frac{1}{4} \quad u, \frac{1}{2}, v + \frac{1}{4} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Zr} \\ \text{Si} \\ \text{O} \end{array}} \right\} + \left(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right). \quad (12)$$

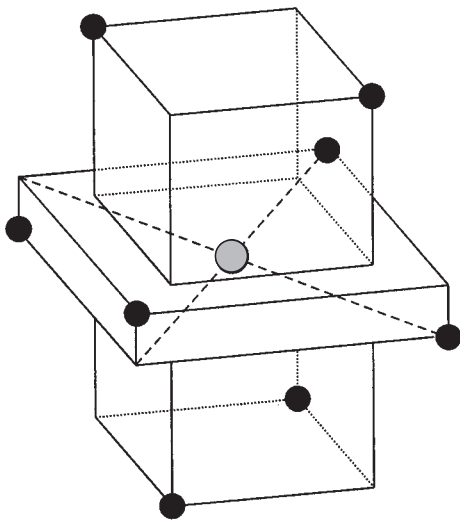
Ион урана замещает ион циркония, который в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода — локальная симметрия D_{2d} (см. рисунок).

Структурные данные позволяют вычислить суммы сферических тензоров $\sum_b C_t^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab})$ четных и нечетных рангов p по ближайшему окружению иона U^{4+} , необходимые для выполнения расчетов по формулам (5) и (10). Кроме того, эти данные были использованы для определения параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов [9,10].

Согласно модели обменных зарядов [9,10], параметры кристаллического поля можно записать в виде

$$B_q^k = -e^2 \langle r^k \rangle \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \frac{g_j}{R_j^{k+1}} (C_q^k(\Theta_j, \varphi_j))^*, \quad (13)$$

где e — заряд электрона; $\langle r^k \rangle$ — среднее значение, вычисленное на волновых функциях электронов; $-eg_j$ и R_j , θ_j , φ_j — соответственно заряд и сферические



координаты иона j . Параметры β_j и ρ_j задаются выражениями

$$\beta_j = \frac{1}{1 + \rho_j} \quad \text{и} \quad \rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n. \quad (14)$$

Здесь R_0 — наименьшее расстояние R_j , $n = 3.5$ и $\rho_0 = 0.05$.

Описание штарковской структуры мультиплетов в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (2) не позволяет получить результаты лучше, чем в одноэлектронном приближении (1).

Применение гамильтониана кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия (3) заметно улучшило согласие теории с экспериментом, но для двух групп мультиплетов 3H_5 , 3F_3 , 3H_6 и 3P_1 , 1I_6 наблюдалось значительное отклонение рассчитанных значений энергии от экспериментальных. Возможной причиной этого является предположение о близком значении энергий возбужденной конфигурации противоположной четности $5f^{N-1}6d$ и конфигурации с переносом заряда. Если эти конфигурации имеют существенно разные энергии, то вместо гамильтониана кристаллического поля (3) следует использовать следующий модифицированный гамильтониан:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \underbrace{\left[B_q^k + \left(\frac{\Delta_{df}^2}{\Delta_{df} - E_j} + \frac{\Delta_{df}^2}{\Delta_{df} - E_{j'}} \right) \bar{C}_q^k(d) + \left(\frac{\Delta_{cv}^2}{\Delta_{cv} - E_j} + \frac{\Delta_{cv}^2}{\Delta_{cv} - E_{j'}} \right) \bar{G}_q^k(\text{cov}) \right]}_{B_q^k} C_q^k, \quad (15)$$

где Δ_{df} — энергия возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$; Δ_{cv} — энергия конфигурации с переносом заряда.

С учетом этого предположения формулы (9) и (10) принимают вид

$$\begin{aligned} S_t^{(1k)p}(d) &= |e| S_t^{p*}(d) \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \left\{ \begin{matrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{matrix} \right\} \langle f || C^p || d \rangle \\ &\times \langle d || C^1 || f \rangle \langle r_{df} \rangle \left[\frac{\Delta_{df}}{\Delta_{df} - E_j} + \frac{\Delta_{df}}{\Delta_{df} - E_{j'}} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} S_t^{(1k)p}(\text{cov}) &= \sum_b S_t^{(1k)p}(b) C_t^1(\theta_{ab}, \Phi_{ab}) \\ &\times \left[\frac{\Delta_{cv}}{\Delta_{cv} - E_j} + \frac{\Delta_{cv}}{\Delta_{cv} - E_{j'}} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Применение гамильтониана (15) позволило значительно улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона U^{4+} в $ZrSiO_4$ (см. табл. 1). Среднеквадратичное отклонение σ уменьшилось на 68% по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия.

Для уменьшения числа варьируемых параметров предполагалось, что оптимальные значения параметров кристаллического поля четной и нечетной симметрии отличаются от соответствующих параметров кристаллического поля, полученных в модели обменных зарядов, на

Таблица 1. Сравнение экспериментальных (E_{exp}) [11,12] и вычисленных уровней энергии в приближении слабого (E_{calc1}) и сильного конфигурационного взаимодействия (E_{calc2}) системы $U^{4+}:ZrSiO_4$. Все значения даны в cm^{-1}

| SLJ | E_{exp} , [11,12] | E_{calc1} , (1) | E_{calc2} , (15) | $E_{exp} - E_{calc1}$ | $E_{exp} - E_{calc2}$ | |
|-----------|---------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| 3H_4 | 0 | 51.7 | 68.0 | -51.7 | -68.0 | |
| | 155.0 | 103.3 | 87.0 | 51.7 | 68.0 | |
| | - | 131.7 | 147.4 | - | - | |
| | - | 1578.0 | 1799.8 | - | - | |
| | - | 1837.4 | 2039.2 | - | - | |
| | - | 2091.4 | 2252.6 | - | - | |
| | - | 2160.1 | 2471.9 | - | - | |
| 3F_1 | - | 3934.1 | 3827.9 | - | - | |
| | - | 4465.4 | 4449.3 | - | - | |
| | 4736.0 | 4735.5 | 4714.0 | 0.5 | 22.0 | |
| | 4853.0 | 4853.5 | 4875.0 | -0.5 | -22.0 | |
| 3H_5 | 5759.0 | 5529.1 | 5721.9 | 229.9 | 37.1 | |
| | - | 5574.5 | 5843.5 | - | - | |
| | 6033.0* | 5605.1 | 5845.0 | 427.9 | 188.0 | |
| | - | 6711.0 | 6579.5 | - | - | |
| | 6664.0 | 6851.0 | 6648.7 | -187.0 | 15.3 | |
| | 6787.0 | 7319.5 | 6844.8 | -532.5 | -57.8 | |
| | 7528.0 | 7429.2 | 7502.6 | 98.8 | 25.4 | |
| 7557.0 | 7786.9 | 7594.1 | -229.9 | -37.1 | | |
| 3F_3 | - | 8445.6 | 8242.8 | - | - | |
| | 8525.0 | 8491.9 | 8487.3 | 33.1 | 37.7 | |
| | 8837.0* | 8815.8 | 8616.1 | 21.2 | 220.9 | |
| | 8894.0 | 8821.0 | 8869.8 | 73.0 | 24.2 | |
| | 8935.0 | 8968.1 | 8972.7 | -33.1 | -37.7 | |
| | 3F_4 | 8966.0 | 9180.0 | 8944.1 | -214.0 | 21.9 |
| | | - | 9233.3 | 9051.5 | - | - |
| - | | 9309.7 | 9162.7 | - | - | |
| 9594.0 | | 9678.9 | 9557.8 | -84.9 | 36.2 | |
| - | | 9896.1 | 9954.3 | - | - | |
| - | | 10143.7 | 9978.3 | - | - | |
| 10419.0 | | 10205.0 | 10440.9 | 214.0 | -21.9 | |
| 3H_6 | 10938.0 | 11255.4 | 10999.9 | -317.4 | -61.9 | |
| | - | 11284.5 | 11108.4 | - | - | |
| | 11232.0 | 11309.4 | 11136.5 | -77.4 | 95.5 | |
| | - | 11933.8 | 11685.2 | - | - | |
| | 11913.0 | 12084.1 | 11910.2 | -171.1 | 2.8 | |
| | - | 12392.7 | 12235.0 | - | - | |
| | - | 12600.6 | 12367.9 | - | - | |
| | 12755.0 | 12906.9 | 12848.2 | -151.9 | -93.2 | |
| - | 12968.0 | 13043.2 | - | - | | |
| 13308.0 | 12990.6 | 13246.1 | 317.4 | 61.9 | | |
| 3P_0 | 14629.0 | 14629.0 | 14629.0 | 0.0 | 0.0 | |
| 1D_2 | 14918.0 | 14849.2 | 14878.7 | 68.8 | 39.3 | |
| | 15254.0* | 15146.3 | 15100.2 | 107.7 | 153.8 | |
| | 15303.0 | 15316.2 | 15347.4 | -13.2 | -44.4 | |
| | 15326.0 | 15394.8 | 15365.3 | -68.8 | -39.3 | |
| | 1G_4 | - | 15636.1 | 15561.0 | - | - |
| 15723.0 | | 15647.7 | 15738.2 | 75.3 | -15.2 | |
| 16117.0 | | 16107.3 | 16141.1 | 9.7 | -24.1 | |
| - | | 16196.5 | 16300.6 | - | - | |
| - | | 16820.0 | 16846.2 | - | - | |
| 16944.0 | | 16884.3 | 16848.8 | 59.7 | 95.2 | |
| 16973.0 | | 17048.3 | 16957.8 | -75.3 | 15.2 | |

Таблица 1. (продолжение)

| SLJ | E_{exp} , [11,12] | E_{calc1} , (1) | E_{calc2} , (15) | $E_{exp} - E_{calc1}$ | $E_{exp} - E_{calc2}$ |
|---------------|---------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3P_1 | 17928.0 | 17776.9 | 17852.3 | 151.1 | 75.7 |
| | 18610.0 | 18761.1 | 18685.7 | -151.1 | -75.7 |
| 1I_6 | 19382.0 | 19426.9 | 19332.0 | -44.9 | 50.0 |
| | - | 19461.8 | 19359.8 | - | - |
| | 19522.0 | 19477.0 | 19572.0 | 44.9 | -50.0 |
| | 20870.0* | 21147.0 | 21384.3 | -277.0 | -514.3 |
| | - | 21262.1 | 21486.1 | - | - |
| | 21645.0 | 21425.4 | 21604.8 | 219.6 | 40.2 |
| | - | 22019.3 | 22210.0 | - | - |
| - | 22179.6 | 22553.7 | - | - | |
| - | 22567.1 | 22963.9 | - | - | |
| - | 23045.3 | 23366.4 | - | - | |
| 3P_2 | 23104.0 | 23167.1 | 23095.3 | -63.1 | 8.7 |
| | - | 23304.8 | 23414.3 | - | - |
| | - | 23547.0 | 23531.0 | - | - |
| | 23718.0 | 23654.9 | 23726.7 | 63.1 | -8.7 |
| 1S_0 | - | 42431.4 | 42489.4 | - | - |
| σ^{**} | - | - | - | 165.9 | 53.1 |

Примечание. * — уровни, не включенные в процедуру квадратичной подгонки; ** $\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N [E_{exp}(i) - E_{calc}(i)]^2 / (N - N_p)}$ — среднее квадратичное отклонение вычисленных значений энергии от экспериментальных данных, где N — количество экспериментальных данных, N_p — число подгоночных параметров.

множители X_e и X_0 соответственно. Таким образом, в качестве независимых варьируемых параметров выступали X_e , X_0 , $\lambda_{\sigma f}$, $\lambda_{\pi f}$, Δ_{df} и Δ_{cv} . При этом значения варьируемых параметров получились следующими:

1) в приближении слабого конфигурационного взаимодействия $X_e = 0.75$;

2) в приближении сильного конфигурационного взаимодействия $X_e = 0.85$; $X_0 = 0.60$; $\lambda_{\sigma f} = -0.0447$; $\lambda_{\pi f} = 0.0213$; $\Delta_{cv} = 8701$ и $\Delta_{df} = 18904 cm^{-1}$.

Полученные таким образом параметры ковалентности по порядку величины хорошо согласуются с параметрами $\lambda_{\sigma f} = -0.05$ и $\lambda_{\pi f} = 0.04$ из [13], полученными для $Ln^{3+}-F^-$ при описании экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу (ENDOR).

Для наглядного сравнения в табл. 2 представлены параметры кристаллического поля, вычисленные по мо-

Таблица 2. Параметры гамильтониана кристаллического поля, вычисленные по модели обменных зарядов (а), в приближении слабого межконфигурационного взаимодействия (б) и с учетом сильного межконфигурационного взаимодействия (с). Параметры B_q^k в cm^{-1} , S_2^p — безразмерные

| | B_0^2 | B_0^4 | B_4^4 | B_0^6 | B_4^6 | $S_2^3 \cdot 10^4$ | $S_2^5 \cdot 10^4$ |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|--------------------|
| a | -4728 | 778 | 5740 | -1243 | -537 | 537 | -2128 |
| b | -3546 | 584 | 4305 | -932 | -403 | - | - |
| c | -4032 | 664 | 4896 | -1060 | -458 | 323 | -1279 |

дели обменных зарядов и с помощью оптимальных значений параметров X_e и X_0 .

Оптимальные значения параметров кристаллического поля, полученные в приближении сильного конфигурационного взаимодействия, находятся в хорошем согласии с параметрами, вычисленными в модели обменных зарядов. Исходя из этого можно сделать вывод, что модель обменных зарядов может быть успешно применена для грубой оценки параметров кристаллического поля.

В процессе описания штарковской структуры с помощью гамильтониана (15) было установлено, что возбужденная конфигурация $5f^{N-1}6d$ наиболее сильно влияет на штарковскую структуру мультиплетов 3H_5 , 3F_3 , 3H_6 , а эффекты ковалентности — на штарковское расщепление мультиплетов 3P_1 , 1I_6 . О сильном влиянии возбужденных конфигураций на отдельные группы мультиплетов уже сообщалось в работах [5,14].

На основе параметров S_2^3 , S_2^5 , $\lambda_{\sigma f}$, $\lambda_{\pi f}$ можно вычислить параметры интенсивностей Ω_k . Параметры интенсивностей, согласно (8), (16), (17), будут существенно зависеть от энергии мультиплетов, включенных в переход, поэтому целесообразно вычислить среднее значение параметров Ω_k . Параметры Ω_k оказались равными $\Omega_2 = 2.91 \cdot 10^{-20}$, $\Omega_4 = 22.35 \cdot 10^{-20}$ и $\Omega_6 = 376.60 \cdot 10^{-20}$ см². Эти значения параметров интенсивностей удовлетворительно согласуются по порядку величины со значениями, приведенными в [15].

Заключение

Установлено, что наилучшее описание штарковского расщепления мультиплетов иона $U^{4+} : ZrSiO_4$ достигается с помощью модифицированного гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. В этом гамильтониане учитывается, что возбужденные конфигурации $5f^{N-1}6d$ и конфигурации с переносом заряда имеют существенно разные энергии.

В результате описания штарковской структуры получены параметры нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности. Параметры ковалентности, полученные таким способом, по порядку величины хорошо согласуются с параметрами, полученными из экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу (ENDOR).

На основе параметров ковалентности и параметров нечетного кристаллического поля, полученных из описания штарковской структуры, предсказаны параметры интенсивностей.

Список литературы

- [1] Kornienko A.A., Kaminskii A.A., Dunina E.B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. Vol. 157. N 1. P. 267–273.
- [2] Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Янкевич В.Л. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. С. 27–30.
- [3] Thorne J.R.G., Jones M., McCaw C.S., Murdoch K.M., Denning R.G., and Khaidukov N.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. Vol. 11. P. 7851–7866.
- [4] Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 6. С. 2087–2102.
- [5] Faucher M.D., Tanner P.A., Mak C.S.K. // J. Phys. Chem. 2004. Vol. 108. P. 5278–5287.
- [6] Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 1. С. 75–82.
- [7] Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 6. С. 385–388.
- [8] Wyckoff R.W.G. Crystal structures, London, 1951
- [9] Малкин Б.З. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1973. С. 30–42.
- [10] Campos A.F., Meijerink A., Donegá C. de Mello, and Malta O.L. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. Vol. 61. P. 1489–1498.
- [11] Richman I., Kisliuk P., and Wong E.Y. // Phys. Rev. 1967. Vol. 155. № 2. P. 262–267.
- [12] Mackey D.J., Runciman W.A., and Vance E.R. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. N 1. P. 211–218.
- [13] Anikeenok O.A., Eremin M.V., Falin M.L., Konkin A.L., and Meiklyar V.P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. Vol. 17. P. 2813–2823.
- [14] Faucher M.D., Moune O.K., Garsia D., Tanner P. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 15. P. 9501–9504.
- [15] Дунина Е.Б., Корниенко А.А., Фомичева Л.А. // Вестн. УО «ВГТУ». Вып. 9. Витебск, 2005. С. 119–123.