

СИЛЬНОЕ КОНФИГУРАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ $U\text{Br}_6^{2-}$ и $U\text{Cl}_6^{2-}$

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

УДК 548.0:537.228.5

Витебский государственный технологический университет, Беларусь,
210035, Витебск, Московский просп., 72; e-mail: L.Dun@mail.ru; Fomicheva_L_A@mail.ru;
A_A_kornienko@mail.ru

(Поступила 28 декабря 2011)

В приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия выполнен анализ штарковской структуры мультиплетов иона U^{4+} в молекулярных комплексах $U\text{Br}_6^{2-}$ и $U\text{Cl}_6^{2-}$ с учетом влияния возбужденных конфигураций, соответствующих переносу заряда. Показано, что применение модифицированной теории кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия приводит к значительному улучшению согласия теории с экспериментом. На основе описания экспериментальных данных по штарковской структуре впервые определены параметры ковалентности для $U^{4+}-\text{Br}^-$ и $U^{4+}-\text{Cl}^-$. Предложена удобная для компьютерной реализации методика определения погрешностей параметров теории, используемой для описания экспериментальных результатов. С помощью этой методики вычислены погрешности параметров B_0^4 , B_0^6 , γ_{cf} , γ_{cf}^6 , Δ_{c1} , Δ_{c2} , Δ_{c3} гамильтониана кристаллического поля, полученного в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия.

Ключевые слова: конфигурационное взаимодействие, кристаллическое поле, штарковская структура, актиноид.

The Stark structure of U^{4+} ion multiplets in $U\text{Br}_6^{2-}$ and $U\text{Cl}_6^{2-}$ molecular complexes has been analyzed in an approximation of weak and anomalously strong configuration interactions taking into account the influence of excited configurations with charge transfer. It is shown that the application of a modified crystal field theory in the approximation of the anomalously strong configuration interaction considerably improves the agreement between the theory and experiment. Based on experimental data on the Stark structure, covalence parameters were first estimated for $U^{4+}-\text{Br}^-$ and $U^{4+}-\text{Cl}^-$. A readily computer-implemented technique is offered to estimate parameter errors in the theory describing the experimental results. Using this technique, the errors of parameters B_0^4 , B_0^6 , γ_{cf} , γ_{cf}^6 , Δ_{c1} , Δ_{c2} , and Δ_{c3} have been calculated for a crystal field Hamiltonian obtained in the approximation of the anomalously strong configuration interaction.

Keywords: configuration interaction, crystal field, Stark structure, actinide.

Введение. Изучению кристаллического поля октаэдрических систем, активированных ионами U^{4+} , посвящен ряд работ (см., например, [1—6]). В работе [5] приведены результаты расчетов штарковской структуры мультиплетов иона U^{4+} в молекулярных комплексах $U\text{Br}_6^{2-}$ ($\text{Cs}_2\text{ZrBr}_6:U^{4+}$ и $\text{Cs}_2\text{U}\text{Br}_6:U^{4+}$) и $U\text{Cl}_6^{2-}$ ($\text{Cs}_2\text{U}\text{Cl}_6:U^{4+}$). Описание кристаллического поля иона U^{4+} в молекулярных комплексах $U\text{Br}_6^{2-}$ и $U\text{Cl}_6^{2-}$ с помощью одноэлектронного гамильтониана приводит к заметному расхождению экспериментальных и рассчитанных штарковских уровней [5]. В работе [6] для улучшения описания штарковской структуры мультиплетов иона U^{4+} в комплексе $U\text{Br}_6^{2-}$ предложено выполнять расчеты с учетом влияния возбужденной конфигурации $5f^17p^1$. При этом наблюдается заметное улучшение согласия теории с экспериментом, но остается невыясненной роль возбужденных конфигураций с переносом заряда.

Для улучшения описания штарковской структуры нами предлагается использовать модифицирован-

STRONG CONFIGURATION INTERACTION IN $U\text{Br}_6^{2-}$ and $U\text{Cl}_6^{2-}$ MOLECULAR COMPLEXES

E. B. Dunina, L. A. Fomicheva*, and A. A. Kornienko (Vitebsk State Technological University, 72 Moskovskii Prospekt, Vitebsk, 210035, Belarus; e-mail: L.Dun@mail.ru, Fomicheva_L_A@mail.ru, A_A_kornienko@mail.ru)

* Автор, с которым следует вести переписку.

ную теорию кристаллического поля [7], которая позволяет учитывать влияние возбужденных конфигураций противоположной четности и конфигураций с переносом заряда и определять параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры пространственного распределения электронной плотности. Ранее модифицированная теория была успешно применена для описания штарковских уровней ионов Pr^{3+} , Tm^{3+} в различных кристаллических системах [7—10], в том числе эльпасолитах [7, 10]. Для ионов-актиноидов теория тестировалась только для оксидной системы $\text{ZrSiO}_4:\text{U}^{4+}$ [11], поэтому представляет интерес применить ее для хлоридов Cs_2UCl_6 и бромидов Cs_2UBr_6 и впервые определить параметры ковалентности для этих систем.

Теоретические основы. Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия используют гамильтониан [12]:

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

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.

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f -элементами, расчеты можно выполнить в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия [13]. Однако в работах [6—11] установлено, что для некоторых систем влияние возбужденных конфигураций на некоторые мультиплеты значительно сильнее, чем на другие. Это свойство возбужденных конфигураций с переносом заряда и конфигураций противоположной четности $5f^{N-1}6d$ избирательно (аномально) сильно влияют на некоторые мультиплеты можно учесть с помощью гамильтониана [7]:

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

Здесь $E_J, E_{J'}$ — энергии мультиплетов; Δ_d — энергия возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$; Δ_{ci} — энергии, соответствующие конфигурации с переносом заряда; $\tilde{G}_q^k(d)$ и $\tilde{G}_q^k(c)$ — дополнительные параметры, обусловленные возбужденной конфигурацией $5f^{N-1}6d$ и эффектами ковалентности соответственно. Обычно определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дают конфигурации противоположной четности $5f^{N-1}6d$ и конфигурации с переносом заряда. Поскольку ион U^{4+} в кристаллах Cs_2ZrBr_6 , Cs_2UBr_6 и Cs_2UCl_6 занимает центрально-симметричные позиции, 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 гамильтониан (2) можно записать в виде [10]:

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

Таким образом, в гамильтониане (3) в расчет принимается только вклад от процессов с переносом заряда.

Величина наиболее существенных вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [13]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (4)$$

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 [13]:

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

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

Результаты и их обсуждение. В молекулярных комплексах UBr_6^{2-} и UCl_6^{2-} ион U^{4+} занимает позиции с локальной симметрией O_h , для которой в приближении слабого конфигурационного взаимодействия гамильтониан (1) имеет два параметра кристаллического поля — B_0^4 и B_0^6 . При расчетах в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) дополнительно появляются параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, а также параметры ковалентности $\gamma_{\sigma f}$ и $\gamma_{\pi f}$ (5).

Описание штарковских уровней иона U^{4+} в молекулярных комплексах UBr_6^{2-} и UCl_6^{2-} в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) не позволило получить удовлетворительного согласия теории с экспериментом (табл. 1 и 2), поэтому выполнены расчеты с помощью гамильтониана (3), полученного в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия.

Экспериментальные значения энергии штарковских уровней систем Cs_2ZrBr_6 и Cs_2UBr_6 очень близки, поэтому недостающие уровни системы Cs_2UBr_6 дополнены уровнями, относящимися к Cs_2ZrBr_6 . В результате получилось 35 экспериментальных уровней из 40 возможных для кубической симметрии [5, 6].

Т а б л и ц а 1. Сравнение экспериментальных [5, 6] и вычисленных уровней энергии ($см^{-1}$) в приближении слабого (1) и аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3) для молекулярных комплексов $UBr_6^{2-}:U^{4+}$ и $UCl_6^{2-}:U^{4+}$

$UBr_6^{2-}:U^{4+}$				$UCl_6^{2-}:U^{4+}$			
$^{2S+1}L_J$	$E_{\text{эксп}} [5, 6]$	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(1)}}$	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(3)}}$	$^{2S+1}L_J$	$E_{\text{эксп}} [5]$	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(1)}}$	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч(3)}}$
3H_4	0.0	46.2	-17.4	3H_4	0.0	43.3	-32.4
	876.0	-38.1	19.7		924.0	-43.3	32.4
	1193.0	-114.2	-15.5		—	—	—
	2381.0	-46.2	17.4		—	—	—
3F_2	4717.0	-44.6	-54.7	3F_2	4929.0	12.5	21.6
	4940.0	44.6	54.7		5058.0	-12.5	-21.6
3H_5	6261.0	76.8	-11.4	3H_5	6383.0	50.1	7.8
	6908.0	-75.8	-66.4		7109.0	177.8	-9.8
	7221.0	112.3	-93.0		7143.0	-50.1	-7.8
	8003.0	-76.8	11.4		—	—	—
3F_3	8484.0	-17.2	3.3	3F_3	8469.0	-96.6	32.6
	9019.0	267.4	94.2		9242.0	240.7	19.4
	9163.0	17.2	-3.3		9468.0	96.6	-32.6
3F_4	9182.0	27.9	-34.8	3F_4	9572.0	0.0	0.0
	9912.0	-65.1	70.4		—	—	—
	10178.0	170.7	73.9		—	—	—
	10810.0	-27.9	34.8		—	—	—
3H_6	10887.0	-288.0	-31.5	3H_6	11263.0	-92.3	-20.6
	10939.0	-380.0	-39.2		—	—	—
	11800.0	-90.9	6.4		12180.0	86.4	-44.5
	12613.0	-71.1	-31.8		13061.0	92.3	20.6
	—	—	—		—	—	—
1D_2	13457.0	288.0	31.5	1D_2	—	—	—
	14693.0	-118.7	-55.9		14704.0	-136.0	-3.7
	14982.0	118.7	55.9		15228.0	136.0	3.7
3P_0	15383.0	0.0	0.0	3P_0	15775.0	0.0	0.0
1G_4	15562.0	60.1	-21.3	1G_4	15799.0	-46.8	-5.8
	16150.0	-111.5	11.5		16884.0	46.8	5.8
	16921.0	-60.1	21.3		—	—	—
	16977.0*	(-766.2)	(-354.8)		—	—	—
	—	—	—		—	—	—
3P_1	18258.0	44.4	26.5	3P_1	18871.0	-240.9	2.4
1I_6	20186.0	0.0	0.0	1I_6	—	—	—
	—	—	—		—	—	—
	—	—	—		21883.0	305.4	-9.4
	21005.0	69.8	61.6		22257.0	240.9	-2.4
	21360.0	164.7	16.0		—	—	—
	21655.0	-44.4	-26.5		—	—	—
	—	—	—		—	—	—
3P_2	22797.0	13.6	12.2	3P_2	—	—	—
	23893.0	-13.6	-12.2		—	—	—
1S_0	—	—	—	1S_0	—	—	—
σ	—	131.2	46.2	σ	—	140.1	24.2

* Уровень, не включенный в процедуру квадратичной подгонки.

С помощью модифицированной теории кристаллического поля [7] для $\text{UBr}_6^{2-}:\text{U}^{4+}$ удалось улучшить описание штарковской структуры на 65 % по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (табл. 1). Один из уровней энергии мультиплета 1G_4 был исключен из процедуры квадратичной подгонки, поскольку и стандартная теория кристаллического поля, и модифицированная приводили к неоправданно большому отклонению теории от эксперимента. Следует отметить, что в [6] этот уровень также был исключен.

Т а б л и ц а 2. Параметры гамильтонианов кристаллического поля (1) и (3), вычисленные в приближении слабого и аномально сильного конфигурационного взаимодействия соответственно

Параметр	UBr_6^{2-}	UCl_6^{2-}
<i>Гамильтониан (1)</i>		
$B_0^4, \text{см}^{-1}$	8023	8400
$B_0^6, \text{см}^{-1}$	1110	1152
<i>Гамильтониан (3)</i>		
$B_0^4, \text{см}^{-1}$	7071.2 ± 58.8	6984.1 ± 24.6
$B_0^6, \text{см}^{-1}$	899.6 ± 15.9	1056.1 ± 16.5
$\gamma_{\sigma f} \cdot 10^4$	-518.0 ± 5.6	-534.8 ± 1.3
$\gamma_{\pi f} \cdot 10^4$	200.2 ± 11.7	269.1 ± 3.1
$\Delta_{c1}, \text{см}^{-1}$	8461.5 ± 11.5	8515.5 ± 0.1
$\Delta_{c2}, \text{см}^{-1}$	11859.4 ± 6.4	14795.6 ± 0.5
$\Delta_{c3}, \text{см}^{-1}$	13314.9 ± 5.3	21699.7 ± 10.2

В [5] для системы $\text{Cs}_2\text{UCl}_6:\text{U}^{4+}$ приводятся 22 экспериментальных значения энергии. Расчеты, выполненные для этой системы с помощью гамильтониана (3), позволяют уменьшить среднеквадратичное отклонение теоретических данных от экспериментальных на 83 % (табл. 1) по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия.

Ранее [9—11] было замечено, что значительное улучшение штарковской структуры некоторых мультиплетов достигается, если значения параметров Δ_{ci} , соответствующих конфигурации с переносом заряда, выбираются близкими к энергиям этих мультиплетов. При описании штарковской структуры иона U^{4+} в молекулярном комплексе UBr_6^{2-} в приближении слабого конфигурационного взаимодействия особенно большое отклонение теоретических данных от экспериментальных наблюдалось для мультиплетов 3H_5 , 3F_3 , 3H_6 , 1D_2 . Описание штарковской структуры с помощью модифицированной теории приводит к значительному улучшению согласия теории с экспериментом, если варьируемые параметры Δ_{ci} соответствуют энергиям мультиплетов, описание которых в приближении слабого конфигурационного взаимодействия неудовлетворительно (табл. 1). Аналогичные результаты наблюдаются и для UCl_6^{2-} . В этом случае удается получить значительное улучшение описания мультиплетов 3F_3 , 1D_2 и 1I_6 .

Важная особенность предложенной теории заключается в том, что при расчетах в качестве варьируемых выступают параметры ковалентности, которые описывают степень смещения электронной плотности от одного иона к другому. Обычно расчет параметров ковалентности выполняют на волновых функциях, но для этого необходим набор соответствующих функций для рассматриваемой системы. Кроме того, подобные расчеты очень громоздки и трудоемки и представляют собой отдельную задачу. Параметры ковалентности, полученные при описании штарковской структуры с помощью рассматриваемой теории для UBr_6^{2-} и UCl_6^{2-} (табл. 2), удовлетворительно согласуются с параметрами, полученными нами ранее для системы $\text{ZrSiO}_4:\text{U}^{4+}$ [11]: $\gamma_{\sigma f} = -0.0447$ и $\gamma_{\pi f} = 0.0213$. 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.

Алгоритм определения погрешностей параметров теории в косвенных измерениях. При выполнении исследований большую роль играет определение погрешностей физических величин, что позволяет сделать вывод об адекватности полученных данных и возможности их дальнейшего применения. Что касается теоретических методов оптической спектроскопии, то основные спектроскопические характеристики выражаются через такие параметры теории, как параметры кристаллического поля, параметры интенсивности и т. д. Определение этих параметров по экспериментальным данным на основе достаточно

сложных современных теорий представляет собой трудную задачу. Неудивительно, что к настоящему времени отсутствует удобная методика определения погрешностей таких параметров. В связи с этим ниже предлагается новый алгоритм определения погрешностей параметров теории в косвенных измерениях.

При разработке алгоритма использованы общие принципы теории погрешностей в косвенных измерениях [14]. Пусть спектроскопическая характеристика или любая другая физическая величина, например сила осциллятора перехода, энергия штарковской компоненты и т. д.:

$$f_i = f_i(b_1, b_2, \dots, b_{N_p}), \quad (6)$$

зависит от параметров теории b_1, b_2, \dots, b_{N_p} (всего N_p параметров). Применяя компьютерные методы минимизации или какие-нибудь другие методы, сначала необходимо определить оптимальные параметры $b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}$, при которых среднеквадратичное отклонение вычисленных значений физической величины от экспериментальных минимально:

$$\sigma_{\text{экс}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) - f_i^{\text{экс}})^2}{N - N_p}}, \quad (7)$$

где N — количество экспериментальных данных.

Согласно теории погрешностей в косвенных измерениях, запишем среднеквадратичное отклонение вычисленных значений от экспериментальных через оптимальные значения параметров и их погрешности $\Delta b_1, \Delta b_2, \dots, \Delta b_{N_p}$:

$$\sigma_{\text{экс}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N_p} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}})}{\partial b_k} \right)^2 (\Delta b_k)^2}{N - N_p}}. \quad (8)$$

Здесь $\partial f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) / \partial b_k$ — производная, вычисленная при оптимальных значениях параметров $b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}$.

В предположении равновероятного вклада погрешности каждого параметра в значение $\sigma_{\text{экс}}$ формулу (8) запишем в приближенном виде через погрешность Δb_j любого параметра:

$$\sigma_{\text{экс}} \approx N_p \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\partial f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) / \partial b_j \right)^2}{N - N_p}} \Delta b_j. \quad (9)$$

Из уравнения (9) легко определить погрешность Δb_j . При этом основную трудность представляет расчет производных, так как установить аналитическую зависимость $f_i = f_i(b_1, b_2, \dots, b_{N_p})$ не всегда удается. Например, энергии штарковских компонент получаются в результате диагонализации матрицы большого порядка

численными методами. Поэтому целесообразно выполнять расчет $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\partial f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) / \partial b_j \right)^2}{N - N_p}}$ компьютерными методами. Для этого, согласно определению дифференциала, запишем приближенное равенство

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}})}{\partial b_j} \right)^2 (\delta b_j)^2}{N - N_p}} \approx \sigma_{\text{теор}}, \quad (10)$$

где $\sigma_{\text{теор}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_j^{\text{опт}} + \delta b_j, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) - f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_j^{\text{опт}}, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}) \right)^2}{N - N_p}}$. Величину $\sigma_{\text{теор}}$ можно

легко вычислить по той же компьютерной программе, что и $\sigma_{\text{экс}}$. Для этого достаточно вместо $f_i^{\text{экс}}$ подставить $f_i(b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots, b_j^{\text{опт}} + \delta b_j, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}})$, рассчитанные при фиксированных параметрах $b_1^{\text{опт}}, b_2^{\text{опт}}, \dots,$

$b_j^{\text{опт}} + \delta b_j, \dots, b_{N_p}^{\text{опт}}$ (параметру $b_j^{\text{опт}}$ сообщено приращение δb_j). После подстановки (10) в (9) для оценки погрешности параметра b_j получим удобную формулу:

$$\Delta b_j = \sigma_{\text{экс}} \delta b_j / N_p \sigma_{\text{теор}}. \quad (11)$$

Удовлетворительные результаты для погрешностей параметров получаются, если для расчета $\sigma_{\text{теор}}$ приращения параметров выбирать следующими: $\delta b_j = 0.001 b_j^{\text{опт}}$.

Результаты применения описанного алгоритма для определения погрешностей параметров гамильтониана (3) приведены в табл. 2. Относительные погрешности изменяются от 0.05 % для параметров Δ_{c2}, Δ_{c3} до 5.8 % для параметра ковалентности $\gamma_{\text{пф}}$. Малые относительные погрешности параметров Δ_{c2}, Δ_{c3} свидетельствуют о высокой, почти резонансной чувствительности энергии штарковских компонент к варьированию значений этих параметров. Если учесть, что $\sigma_{\text{экс}}$ по отношению к варьируемым параметрам содержит много локальных минимумов, то поиск оптимальных значений параметров $B_0^4, B_0^6, \gamma_{\text{сф}}, \gamma_{\text{пф}}, \Delta_{c1}, \Delta_{c2}, \Delta_{c3}$ представляет собой трудную задачу даже на современных компьютерах.

Заключение. Выполненные расчеты позволяют утверждать, что модифицированная теория кристаллического поля [7], в которой учитывается аномальное взаимодействие некоторых мультиплетов с возбужденной конфигурацией, соответствующей переносу заряда, может быть успешно применена для описания штарковской структуры кубических систем UBr_6^{2-} и UCl_6^{2-} , активированных ионами U^{4+} , поскольку наблюдается заметное уменьшение среднеквадратичного отклонения теоретических данных от экспериментальных и погрешности параметров теории получаются достаточно малыми. Предложенная методика вычисления погрешностей параметров в косвенных измерениях успешно применена для определения погрешностей параметров $B_0^4, B_0^6, \gamma_{\text{сф}}, \gamma_{\text{пф}}, \Delta_{c1}, \Delta_{c2}, \Delta_{c3}$ гамильтониана кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3). Использование этой методики для определения погрешностей параметров гамильтониана кристаллического поля, полученного в более простых приближениях, или параметров интенсивности не встречает затруднений. По результатам обработки экспериментальных данных, полученных из оптических спектров, впервые определены параметры ковалентности для $\text{U}^{4+}\text{-Br}^-$ и $\text{U}^{4+}\text{-Cl}^-$.

- [1] R.A.Satten, C.L.Schreiber, E.Y.Wong. J. Chem. Phys., **42**, N 1 (1965) 162—171
- [2] R.A.Satten, D.R.Johnston, E.Y.Wong. Phys. Rev., **171**, N 2 (1968) 370—377
- [3] M.Karbowiak, J.Drożdżyński. J. Phys. Chem. A, **108**, N 30 (2004) 6397—6406
- [4] Z.Barandiarán, L.Seijo. J. Chem. Phys., **118**, N 16 (2003) 7439
- [5] C.D.Flint, P.A.Tanner. Mol. Phys., **61**, N 2 (1987) 389—407
- [6] M.D.Faucher, O.K.Moune, D.Garcia, P.Tanner. Phys. Rev. B, **53**, N 15 (1996) 9501—9504
- [7] E.B.Dunina, A.A.Kornienko, L.A.Fomicheva. Cent. Eur. J. Phys., **6**, N 3 (2008) 407—414
- [8] Л.А.Фомичева, А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Весн. Віцебск. дзярж. ун-та, **30**, № 5 (2010) 134—141
- [9] Л.А.Фомичева, А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Опт. и спектр., **105**, № 33 (2008) 364—369
- [10] Л.А.Фомичева, А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Журн. прикл. спектр., **77**, № 2 (2010) 173—178
- [11] Л.А.Фомичева, А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. ЖТФ, **77**, № 10 (2007) 6—10
- [12] V.G.Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths, New York, London, Sydney, John Wiley and Sons, Inc. (1965)
- [13] А.А.Корниенко. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций, Витебск, Витебск. гос. ун-т им. П.М.Машерова (2003)
- [14] Дж.Тейлор. Введение в теорию ошибок, Москва, Мир (1985)