

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]:

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

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; $S_{t'}^{p'}(d) = \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_{df}}$, $S_{t''}^{p''}(d) = \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_{df}}$ — 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 $S_t^{(1k)p}(d)$ справедливо выражение [1]:

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

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

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

где

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

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:

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

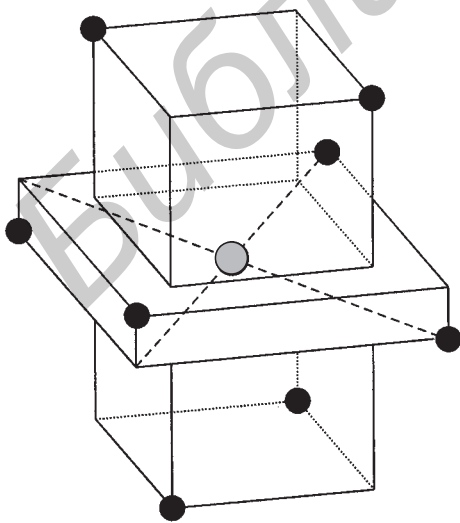
Ион урана замещает ион циркония, который в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода — локальная симметрия D_{2d} (см. рисунок).

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:

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

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	-	-
3F_1	-	2160.1	2471.9	-	-
	-	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
-		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
3F_3	7528.0	7429.2	7502.6	98.8	25.4
	7557.0	7786.9	7594.1	-229.9	-37.1
	-	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
3F_4	8935.0	8968.1	8972.7	-33.1	-37.7
	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	-	-
3H_6	-	10143.7	9978.3	-	-
	10419.0	10205.0	10440.9	214.0	-21.9
	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	-	-
3P_0	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
1D_2	14629.0	14629.0	14629.0	0.0	0.0
	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	
3P_2	-	22019.3	22210.0	-	-	
	-	22179.6	22553.7	-	-	
	-	22567.1	22963.9	-	-	
	-	23045.3	23366.4	-	-	
	23104.0	23167.1	23095.3	-63.1	8.7	
	-	23304.8	23414.3	-	-	
1S_0	-	23547.0	23531.0	-	-	
	-	23718.0	23726.7	63.1	-8.7	
	-	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 $\Omega_6 = 376.60 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. 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.