

УДК 548.0 : 537.6

© 1991

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРОВ YbCl_6^{3-} В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Р. Б. Душин, Г. П. Чудновская, В. П. Котлин, Ю. А. Барбанель

Получены спектры поглощения и люминесценции октаэдрического комплекса YbCl_6^{3-} в кристаллах типа альпасолита. Определены положения всех электронных подуровней, и рассчитаны параметры кристаллического поля комплекса. Интерпретирован вибронный спектр и предложено объяснение аномалий, наблюдавшихся ранее в спектре комбинационного рассеяния.

Электронные и колебательные спектры, а также магнитные свойства октаэдрических комплексов YbX_6^{3-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) в кубических кристаллах типа альпасолита $\text{Cs}_2\text{NaLnX}_6$ ($Fm\bar{3}m$) исследовались в ряде работ [1-3]. Тем не менее для YbCl_6^{3-} положение одного из пяти электронных подуровней терма 2F (подуровень Γ_8 уровня $^2F_{7/2}$) до сих пор не установлено. Его энергия обычно оценивается из результатов температурных измерений магнитной восприимчивости кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$, $224 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [1].

Цель настоящей работы состоит в установлении положения этого подуровня и расчете уточненных параметров кристаллического поля (ПКП) для YbCl_6^{3-} . Кроме того, предлагается объяснение аномалий, зарегистрированных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$ [3]. Обнаружен низкотемпературный ($4 < T < 77 \text{ K}$) фазовый переход.

1. Методика эксперимента

Все кристаллы $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$, исследованные в данной работе,¹ были выращены по стандартной методике [9]. Спектры поглощения комплекса YbCl_6^{3-} регистрировались в области 900—1000 нм с помощью спектрофотометра СФ-8 при $T = 300, 77 \text{ K}$ и монохроматора СД-2 при $T = 4 \text{ K}$. Спектр люминесценции получен с помощью монохроматора МДР-3 при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-21.

2. Электронные спектры и кристаллическое поле YbCl_6^{3-}

На рис. 1 представлены спектры поглощения кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$ при температурах комнатной и жидкого азота в области 10 000—11 000 см^{-1} . В этой области расположены переходы с основного уровня $^2F_{7/2}$ на компоненты Γ_8, Γ_7 возбужденного уровня $^2F_{5/2}$, имеющие четко выраженную вибронную структуру. В табл. 1 приведено отнесение для всех

¹ Спектры комплексов YbCl_6^{3-} , входящих в состав всех указанных кристаллов, практически одинаковы.

полос спектра при $T=77$ К (рис. 1, б). Основным, согласно теории КП, должен являться подуровень Γ_6 . В работе [10] содержится прямое экспериментальное доказательство (анализ сверхтонкого расщепления в спектре ЯГР на ядре ^{170}Yb) того, что основным электронным состоянием Yb^{3+} в $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$ действительно является Γ_6 . В спектре на рис. 1, б идентифицированы 0—0 переходы: $\Gamma_7 \leftarrow \Gamma_6$ ($10\,713\text{ см}^{-1}$), $\Gamma_8 \leftarrow \Gamma_6$ ($10\,246\text{ см}^{-1}$), $\Gamma_8 \leftarrow \Gamma_8$ ($10\,033\text{ см}^{-1}$). Отсюда можно определить положение подуровня Γ_8 основного уровня $E(\Gamma_8)=10\,246-10\,033=213\text{ см}^{-1}$. Этот результат находится в качественном согласии с данными работ [1, 8], согласно которым энергия подуровня равна соответственно 224 и 206 см^{-1} .

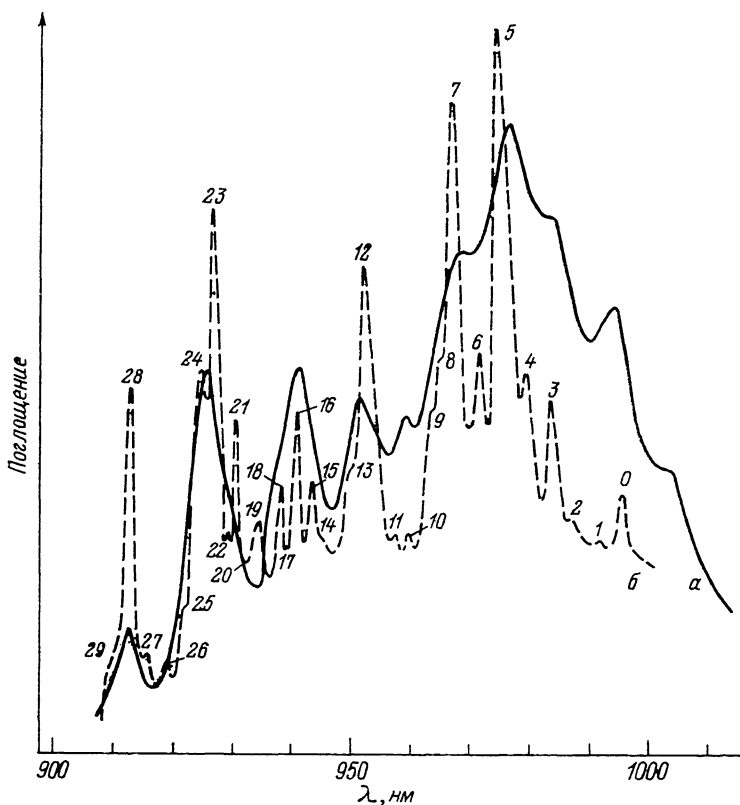


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$ в области $900-1100\text{ нм}$ при 300 (а) и 77 К (б).

Для кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$ получен спектр поглощения при $T=4, 77, 298\text{ К}$. Спектр YbCl_6^{3-} представлен на рис. 2. Значения частот, отвечающих колебаниям октаэдра YbCl_6^{3-} , такие же, как и для других РЗЭ или актинидных элементов, входящих в решетку хлорозельпасолита [11]. Подробнее вибронный спектр будет рассмотрен в разделе 4.

Для всех исследуемых кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$ были предприняты попытки получить спектр люминесценции. Спектр люминесценции YbCl_6^{3-} удалось зарегистрировать только для кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$. При комнатной температуре спектр люминесценции малоинтенсивен и имеет вид широкой полосы с неразрешенной структурой. Спектр, полученный при $T=77\text{ К}$, показан на рис. 3. В табл. 2 приведено отнесение всех полос. Из данных по спектрам люминесценции можно определить положение подуровней основного уровня $^2F_{7/2}$: $E(\Gamma_7)=570$, $E(\Gamma_8)=213$ (см^{-1}). Значение энергии подуровня Γ_7 хорошо согласуется с данными работ [4, 8]. (573 см^{-1}). Положение подуровня Γ_8 определено в нашей работе как из спектров «горячего» поглощения (рис. 1, б), так и из спектра люминесценции.

$\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$		$\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$ 4 К (рис. 2)	№ к/п (рис. 1, б)	Отнесение
300 К (рис. 1, а)	77 К (рис. 1, б)			
9966	10033		0	$\Gamma_8 \leftarrow \Gamma_8$
10056	10076		1	-170 (ν_8)
	10135		2	-111 (ν_4)
10165	10160		3	-86 (ν_6)
	10208	10219	4	-38 (ν_9)
		10224		
10244	10246	10251 (IV)	5	$\Gamma_8 \leftarrow \Gamma_6$
		10288		
	10290	10291	6	+44 (ν_9)
		10297		
		10309		
10329	10334	10328	7	+88 (ν_6)
		10339		
	10358	10360	8	+112 (ν_4)
	10374	10370	9	+128 (ν_4)
		10381		
10427	10422	10430	10	+176 (ν_8)
	10462	10458	11	+218 (ν_9)
		10469		
	10499	10498	12	+253 (ν_9)
		10509		
	10526	10528	13	+280 (ν_2)
		10541		
	10581		14	-132 (ν_4)
	10604		15	-109 (ν_4)
10631	10627		16	-86 (ν_6)
	10658		17	-59 (ν_9)
	10666		18	-47 (ν_9)
	10713	10714 (I)	19	$\Gamma_7 \leftarrow \Gamma_6$
		10717 (II)		
	10720 (пл.)	10724 (III)	20	
		10758		
	10761	10764	21	+48 (ν_9)
	10770	10778	22	+57 (ν_9)
	10800	10800	23	+81 (ν_6)
		10809		
10818	10826	10830	24	+113 (ν_4)
		10837		
	10847	10847	25	+134 (ν_4)
		10850		
	10892	10885	26	+180 (ν_8)
		10895		
	10929	10926	27	+216 (ν_8)
		10937		
10969	10968	10964	28	+255 (ν_3)
		10974		
	10995	10989	29	+282 (ν_3)
		11001		

ПКП и константа спин-орбитального взаимодействия могут быть определены для иона Yb^{3+} путем подбора трех независимых величин: B_4^0 , B_6^0 и ζ . Каждый из наборов параметров характеризуется величиной среднеквадратичного отклонения рассчитанных и наблюдаемых значений энергий подуровней σ . Первый набор параметров для $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$ был приведен в работе [4]: $B_4^0=1625$, $B_6^0=170$, $\zeta=2850$ (см^{-1}). ПКП для этого же кристалла, полученные в работе [11] с использованием данных [3] равны $B_4^0=1553$, $B_6^0=143$ (см^{-1}). В настоящей работе параметры определены впервые по полному набору экспериментально измеренных положений подуровней. Таким образом, для YbCl_6^{3-} в кристалле эльпасолита ПКП при $T=77$ К равны $B_4^0=1431$, $B_6^0=-20$, $\zeta=2900$ (см^{-1}). Среднеквадратичное

отклонение $\sigma = 30 \text{ см}^{-1}$. Результаты расчета и эксперимента представлены в табл. 3.

Конфигурации f^1 (f^{13}) с теоретической точки зрения являются простейшими. Задача определения положений подуровней по известным значениям параметров решается точно. Учет конфигурационного взаимодействия ($p^6 f^{13} - p^6 f^{14}$) приводит лишь к перенормировке ПКП. Эффекты корреляционных полей, с которыми часто связывают отклонения от традиционной теории КП, в случае одного электрона или одной дырки в незаполненной оболочке отсутствуют. В связи с этим вопрос о применимости теории КП к описанию высокосимметричных комплексов с одним электроном (дыркой) является принципиальным.

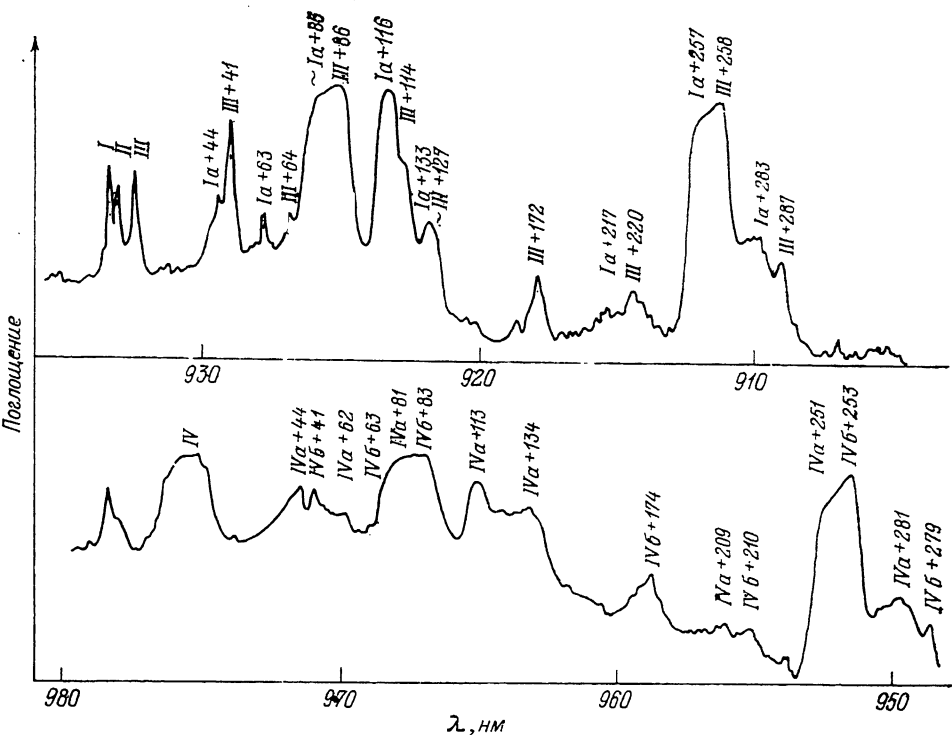


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$ при 4 К в области 900—1100 нм.

Можно по-разному оценивать вышеприведенные результаты расчета параметров, однако полученное соответствие для иона Yb^{3+} ($\sigma = 30 \text{ см}^{-1}$) является худшим в ряду изоструктурных кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ [5, 12]. Этот факт заставляет предположить, что существуют некоторые одноэлектронные эффекты, не учитываемые в современной теории КП. Для того чтобы выявить общие закономерности, мы включили в табл. 3 результаты расчета ПКП для комплекса PaCl_6^{3-} , исследованного в [13]. Минимизация σ для обоих рассматриваемых комплексов производилась по одному и тому же алгоритму.

Если принять полученные значения параметров B_4^0 и B_6^0 в качестве нулевого приближения, то можно улучшить соответствие рассчитанных и наблюдаемых положений подуровней, если допустить, что ПКП для уровней с $J = 5/2$ и $J = 7/2$ различаются. Предположим, что перекрестные матричные элементы между подуровнями одинаковой симметрии определяются ПКП нулевого приближения. ПКП первого приближения можно определить для каждого из уровней в отдельности. Такая процедура имеет смысл лишь в случае существенного расхождения между наблюдаемыми и рассчитанными положениями подуровней. Результаты такого расчета для

Yb^{3+} : $B_4^0(5/2)=1627$, $B_4^0(7/2)=1389$, $B_6^0(7/2)=-1$ (см^{-1}). Аналогичные результаты для Pa^{4+} : $B_4^0(5/2)=5691$, $B_4^0(7/2)=6549$, $B_6^0(7/2)=-40$ (см^{-1}).

Столь значительное различие параметров B_4^0 , определяющих (в основном) расщепление уровней ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$, указывает на невозможность корректного описания расщеплений внутри конфигурации с помощью единого набора параметров. Это различие ПКП, относящихся к различным J -уровням, связано, очевидно, с релятивистскими эффектами. Известно, что радиальные функции для электронов $f_{7/2}$ и $f_{5/2}$ различаются. Волновые функции электрона с $J=7/2$ имеют более протяженный характер и сильнее перекрываются с функциями лиганда. Соответственно ПКП для уровня с $J=7/2$ должны быть больше, чем для уровня с $J=5/2$ (конфигурация f^1). Для дырки (f^{13}) соотношения параметров должны иметь обратный

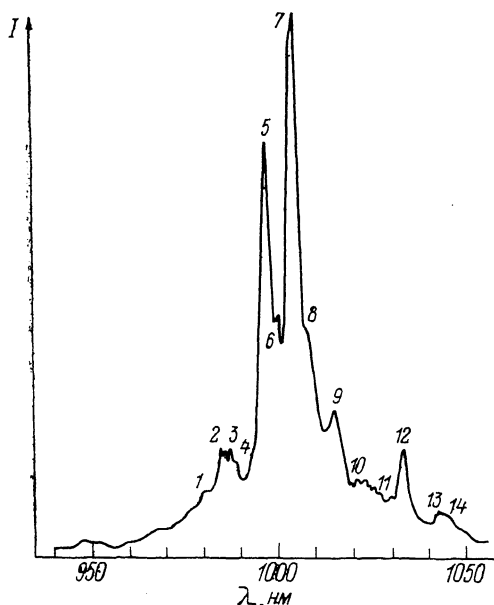


Рис. 3. Спектр люминесценции кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$ при 77 К в области 800—1000 нм.

характер. Выводы, сделанные на основании этих рассуждений, находятся в качественном соответствии с наблюдаемой картиной расщепления уровней.

Анализ расщеплений уровней других октаэдрических комплексов трехвалентного иттербия приводит к аналогичным выводам. Так, например, обработка данных, полученных в работе [7] для кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$, по вышеприведенной методике позволяет получить результаты: $B_4^0(5/2)=1687$, $B_4^0(7/2)=1331$, $B_6^0(7/2)=97$ (см^{-1}). Выделенный эффект проявляется и в результатах квантовохимических расчетов, выполненных в релятивистском приближении. Так, например, параметризация рассчитанных

Таблица 2

Спектр люминесценции $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$
(${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) при 77 К

№ п/п (рис. 3)	Энергия, см^{-1}	Переход	$\Delta E(0-0)$, см^{-1}	Примечание
1	10200	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 + \nu_9$	46	
2	10156	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 + \nu_4$	90	
3	10147	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	0	$E(\Gamma_7)=10714^*-10147=567$
4	10079	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 + \nu_9$	167	
5	10033	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$	0	$E(\Gamma_8)=10246^*-10033=216$
6	10000	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 + \nu_3$	246	
7	9955	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 + \nu_6$	78	
8	9334	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 + \nu_4$	99	
9	9848	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 + \nu_8$	185	
10	9788	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6 + \nu_9$	245	
11	9702	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7 + \nu L$	28	νL — колебание решетки
12	9674	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$	0	$E(\Gamma_7)=10246^*-9674=572$
13	9596	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7 + \nu_6$	78	
14	9578	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7 + \nu_4$	96	

* Положение уровня определено из спектра поглощения.

в работе [14] положений электронных подуровней комплекса (YbF_6^{3-}) дает значения: $B_4^0(5/2) = 3532$, $B_4^0(7/2) = 2503$, $B_6^0(7/2) = -105$ (см^{-1}).

Может возникнуть вопрос, почему в качестве примера рассматривается комплекс PaCl_6^{3-} ($5f^1$), а не изоэлектронный ему комплекс CeCl_6^{3-} ($4f^1$), КП которого хорошо известно [15].² Дело в том, что релятивистские эффекты в начале лантанидного ряда еще весьма слабы. Если в качестве меры величины релятивистских эффектов принять величину константы спин-орбитального взаимодействия, то для ионов Ce^{3+} и Yb^{3+} она отличается почти в пять раз. В связи с этим становится

Таблица 3

Энергии подуровней, ПКП и ζ (см^{-1}) комплексов YbCl_6^{3-} и PaCl_6^{3-}

J	Подуровень	YbCl_6^{3-} ($B_4^0 = 1431$, $B_6^0 = -20$, $\zeta = 2900$)		PaCl_6^{3-} ($B_4^0 = 6492$, $B_6^0 = 268$, $\zeta = 1560$)	
		эксп.	расчет	эксп. [15, 19]	расчет
5/2	Γ_7	10713	10685	0	0
	Γ_8	10246	10274	1730	1850
7/2	Γ_7	570	588	5330	5481
	Γ_8	213	212	7140	7048
	Γ_6	0	0	8011	8071

понятным, что КП в комплексе, образованном ионом церия, хорошо описывается единым набором параметров и применяемый нами метод обработки не приведет к различию параметров для основного и возбужденного J-уровней.

Наблюдаемый эффект связан с неэквивалентностью $f_{1/2}$ и $f_{7/2}$ электронов. В первую очередь он должен проявляться для конфигураций $4f^{13}$ или $5f^1$.¹³ Все термы и уровни, принадлежащие другим конфигурациям, в приближении jj -связи являются сильно смешанными, и эффект неэквивалентности электронов в значительной степени усредняется. Высказанное предположение о причине особенностей КП YbCl_6^{3-} и PaCl_6^{3-} является гипотезой, требующей дополнительной теоретической и экспериментальной проверки.

3. Электронно-колебательное взаимодействие в $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$

Рассмотрим еще одну особенность исследуемого кристалла. Амбергер и соавторы [3] получили спектр КР $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$. Полоса, относящаяся к валентному колебанию октаэдра e_g , при комнатной температуре имеет большую ширину, малую интенсивность и расположена при 212 см^{-1} . При понижении температуры до 55 К полоса сужается и сдвигается в область меньших частот до 203 см^{-1} . Оба значения частоты являются аномально низкими для кристаллов данного типа. Направление температурного сдвига полосы также аномально: обычно частоты колебаний повышаются на несколько см^{-1} (при соответствующем понижении температуры) за счет сокращения межатомных расстояний.

В работе [8] сделано предположение, что имеет место резонансное взаимодействие электронно-колебательного уровня основного электронного состояния с возбужденным электронным подуровнем. Действительно, симметрия первого тона $\Gamma_{6u} \times e_g = \Gamma_{8u}$. Ту же симметрию имеет и первый возбужденный электронный уровень. При наличии достаточно сильного электронно-колебательного взаимодействия и в условиях практически точного резонанса (при комнатной температуре) в спектре должны были бы

² В настоящей работе используется система параметров, введенная Вайборном [14]. Параметры в [15] должны быть умножены на 8 (B_4^0) и 16 (B_6^0).

наблюдается две полосы примерно равной интенсивности. Кроме того, резонансное взаимодействие не в состоянии объяснить температурный сдвиг полосы.

Можно предложить иное объяснение наблюдаемого эффекта. Электронно-колебательное взаимодействие, линейное по смещениям атомов комплекса, смешивает электронные уровни Γ_6 и Γ_8 (псевдоэффект Яна—Теллера). При этом, как известно, изменяются частоты гармонических колебаний. Частота колебания e_g в основном электронном состоянии понижается, а уровень того же колебания в состоянии Γ_8 расщепляется на два, один из которых имеет невозмущенное значение, другой повышается. Таким образом, при высоких температурах, когда заселенности уровней примерно одинаковы, в спектре КР должен появляться триплет. В экспериментально наблюдаемом спектре триплет не разрешается. Вместо него видна одна широкая полоса. При понижении температуры в спектре КР остается только самая низкочастотная компонента триплета. Аналогичное поведение полосы, относящейся к колебанию симметрии e_g , можно предсказать и для спектра КР $\text{Cs}_2\text{NaCeCl}_6$ при повышенных температурах, когда заселяется электронный уровень Γ_8 , энергия которого составляет 569 см^{-1} [15].

Предложенное описание температурных изменений в спектре КР является упрощенным. При более корректном рассмотрении задачи следует учитывать не только псевдоэффект, но и эффект Яна—Теллера первого порядка в возбужденном электронном состоянии Γ_8 . При этом должен значительно усложниться «горячий» электронно-колебательный спектр: в нем появятся дополнительные расщепления, что приведет к замыванию компонент триплета.

4. Вибронная структура электронных переходов

Вибронная структура $f-f$ -переходов наиболее полно (в теоретическом плане) изучена для примесных центров, образованных ионами лантанида в кристаллах типа флюорита. В качестве примера можно указать работу Игнатьева и Овсянкина [17]. В настоящей работе речь идет о спектрах f -элементов в кристаллах типа эльпасолита, отличающихся от спектров в [17] рядом особенностей: 1) вибронные спектры состоят из отдельных слабо перекрывающихся линий; 2) разности частот этих линий относительно частоты 0—0-перехода образуют фиксированный набор частот, слабо зависящий от поглощающего (люминесцирующего) f -иона и от природы начального и конечного состояний, между которыми осуществляется переход.

Из этого, однако, не следует, что вибронная структура для всех переходов в кристаллах типа эльпасолита одинакова; спектры различаются числом наблюдаемых компонент и их интенсивностью.

Обратимся вновь к рис. 2, где приведен спектр поглощения при гелиевой температуре, относящийся к переходам ${}^2F_{5/2}(\Gamma_7) \leftarrow {}^2F_{7/2}(\Gamma_6)$, ${}^2F_{5/2}(\Gamma_8) \leftarrow {}^2F_{7/2}(\Gamma_6)$ иона Yb^{3+} в кристалле $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$. Ион америция в спектральной области (рис. 2) полос поглощения не имеет. Оба чисто электронных перехода расщеплены, что указывает на искажение идеальной кубической решетки. Наличие трех 0—0-переходов в области между двумя крамерсовыми подуровнями $\Gamma_7-\Gamma_6$ [10 714, 10 717, 10 724 (см^{-1})] указывает на неэквивалентность ионов иттербия в низкотемпературной фазе. Число кристаллографически неэквивалентных позиций, по-видимому, не менее четырех. Разность частот переходов I и II составляет всего 3 см^{-1} , поэтому вибронные переходы, комбинирующие с этими электронными уровнями, в спектре не разрешаются. При расчете разностей, указанных на приведенном спектре, использовано усредненное значение частоты 0—0-перехода $10 715 \text{ см}^{-1}$, которое обозначено на рис. 2 как Ia . Электронный переход $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ ($10 251 \text{ см}^{-1}$, IV) уширен за счет электронно-колебательного взаимодействия. В данном случае разрешение

в вибронном спектре лучше, чем в чисто электронном переходе. Исходя из расщеплений, наблюдаемых в вибронном спектре, мы установили приближенно положение двух компонент $0-0$ -перехода при $10\,248$ и $10\,254$ (см^{-1}) и обозначили эти два подуровня при записи комбинационных разностей на рис. 2 как *IVa* и *IVб* соответственно. Можно предположить, что искажения решетки при фазовом переходе очень малы и их влиянием на колебательный спектр кристалла можно пренебречь.

Как следует из фактор-группового анализа колебаний кристалла эльпасолита [18], колебательное представление в центре зоны Бриллюэна содержит 5 колебаний, нечетных относительно операции инверсии. Именно эти колебания в соответствии с теорией интенсивности Джадда—Офельта могут проявляться в электронно-колебательном спектре кубического кристалла. В координатах симметрии эти колебания можно классифицировать следующим образом (переход III, см^{-1}): 1) $\nu_3(t_{1u})=258$, валентное колебание октаэдра; 2) $\nu_4(t_{1u})=114$, деформационное колебание октаэдра; 3) $\nu_6(t_{2u})=86$, деформационное колебание октаэдра; 4) $\nu_8(t_{1u})=172$, трансляционное колебание ионов натрия; 5) $\nu_9(t_{1u})=41$, трансляционное колебание ионов цезия.

Число полос в вибронном спектре превышает число нечетных колебаний кристалла. При интерпретации электронно-колебательных переходов Таннер [8] предположил, что в спектре проявляются комбинации не только с нечетными, но и с четными колебаниями (a_{1g} , e_g). В настоящей работе предложено иное объяснение появлению дополнительных полос. Мы полагаем, что в спектре проявляются как поперечные, так и продольные колебания кристалла. Известно, что при длинноволновых колебаниях кубических ионных кристаллов, относящихся к неприводимому представлению t_{1u} , возникают индуцированные дипольные моменты (среда поляризуется). Интегральное электрическое поле, созданное за счет поляризации среды колебанием, зависит от направления смещения атомов относительно волнового вектора колебания: для поперечного колебания ν_t напряженность электрического поля равна нулю, для продольного колебания ν_l поле отлично от нуля. Электрическое поле, возникающее при продольном колебании, можно назвать реактивным, поскольку оно направлено так, чтобы воспрепятствовать смещению ионов. Из-за этого эффекта силовая постоянная для продольного колебания всегда выше, чем для поперечного, и, следовательно, $\nu_l > \nu_t$.

Как можно заметить из анализа вибронной структуры (рис. 2), все колебания симметрии t_{1u} проявляются в спектре в виде дублетов. Колебание симметрии t_{2u} не создает дипольного момента и, для него дальнедействующее кулоновское взаимодействие отсутствует. В работе [12] утверждается, что расщепление на продольные и поперечные колебания наблюдается для ν_6 ($2-10$ см^{-1}). Этот вывод не находит подтверждения в настоящей работе.

Приведем отнесение колебаний, комбинирующих с одним из электронных переходов (*Ia*): $\nu_3=257$ (383), $\nu_4=116$ (133), $\nu_6=85$, $\nu_8=170$ (217), $\nu_9=44$ (63) (см^{-1}). Частоты продольных колебаний заключены в скобки. Частоты колебаний, комбинирующих с другими электронными переходами, как можно видеть из рис. 2, близки к вышеприведенному набору.

Отметим особенность изученных вибронных спектров, отличающую их от спектров примесных ионов в кристаллах типа флюорита. В приведенных спектрах активны только предельные длинноволновые колебания решетки. Эта особенность не вытекает из теоретико-групповых правил отбора и может рассматриваться как интересный экспериментальный факт.

Авторы выражают признательность В. В. Колину, совместно с которым получены кристаллы $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cl}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NaYb}_{0.98}\text{Am}_{0.02}\text{Cl}_6$.

- [1] Devaney P., Stalpenton H. J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 12. P. 5459—5461.
- [2] Dunlap B. D., Shenoy G. K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 7. P. 2716—2724.
- [3] Kanellalopoulos P., Amberger H.-D., Rosenbauer G. G., Fischer R. D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 607—611.
- [4] Schwartz R. W. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. N 7. P. 1694—1698.
- [5] Morrison C. A., Leavitt R. P., Wartman D. E. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 6. P. 2580—2598.
- [6] Urland W. Z. // Naturforsch. 1979. V. 34a. P. 1507—1511.
- [7] Барбанель Ю. А., Душин Р. Б., Забелинская Н. К. // ЖНХ. 1986. Т. 31. № 2. С. 326—330.
- [8] Tanner P. // Mol. Phys. 1986. V. 58. N 2. P. 317—328.
- [9] Morss L. R., Siegal M., Stenger L., Edelstein N. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 7. P. 1771—1775.
- [10] Shenoy G. K., Poinsoot R., Asch L., Friedt J. M., Dunlap B. D. // Phys. Lett. 1974. V. 49A. N 6. P. 429—430.
- [11] Tanner P. // Mol. Phys. 1984. V. 53. N 4. P. 813—834.
- [12] Richardson F. S., Reid M. F., Dallara J. J., Smith R. J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 8. P. 3813—3836.
- [13] Edelstein N., Brown D., Whittaker B. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 3. P. 564—568.
- [14] Case D. A., Lopez J. P. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 7. P. 3270—3277.
- [15] Барбанель Ю. А., Душин Р. Б., Михайлова Н. К., Чудновская Г. П. // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 5. С. 706—713.
- [16] Wybourne V. G. Spectroscopic Properties of the Rare Earth: Interscience. N. Y., 1965. 236 p.
- [17] Игнатьев И. В., Овсянкин В. В. // Спектроскопия кристаллов. Л., 1985. С. 78—99.
- [18] Барбанель Ю. А., Душин Р. Б., Колин В. В., Михайлова Н. К., Чудновская Г. П. // Координ. химия. 1975. Т. 1. № 3. С. 411—415.
- [19] Eichbege K., Lux F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. B. 84. S. 800—807.

Госкомитет

по использованию атомной энергии СССР

Москва

Поступило в Редакцию
1 августа 1990 г.