

ВЛИЯНИЕ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РАСЩЕПЛЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА U^{4+} В КРИСТАЛЛЕ UF_4

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

ВВЕДЕНИЕ

В связи с необходимостью получения новых лазерных материалов в последнее время пристальное внимание уделяется кристаллам с примесью трёх- и четырёхвалентных актинидов. Интерес к таким кристаллам объясняется несколькими причинами: новые, по сравнению с кристаллами, активированными ионами Ln^{3+} , диапазоны генераций; спектральные линии актинидов более широкие, чем у лантанидов, что обеспечивает лучшие условия накачки.

В теоретическом плане интерес к актинидам вызван тем, что количество наблюдаемых переходов у них такое же, как и лантанидов, а взаимодействие $5f$ -электронов с окружением более сильное, чем у лантанидов.

Из-за сильного взаимодействия $5f$ -электронов с окружением часто обычная теория кристаллического поля малопригодна для описания экспериментальных данных по штарковскому расщеплению мультиплетов.

Первая попытка модифицирования теории кристаллического поля с учётом более сильного взаимодействия $5f$ -электронов была предпринята Джаддом [1]. Однако, в своей работе Джадд развил теорию кристаллического поля для актинидов в случае высокосимметричных кристаллов (кубических). И, кроме того, он не учитывал важной особенности строения актинидов: возбуждённые конфигурации у них имеют меньшую энергию, вследствие чего, влияние возбуждённых конфигураций для актинидов должно быть более существенным, чем для лантанидов.

В данной работе было исследовано влияние возбуждённых конфигураций актинидов на штарковское расщепление мультиплетов, а также выполнено описание штарковской структуры на примере кристалла UF_4 в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия.

Эффективные гамильтонианы кристаллического поля

Для описания штарковской структуры, образующейся в результате расщепления мультиплетов электростатическим полем, используют гамильтонианы кристаллического поля, которые по своей сути являются эффективными.

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия гамильтониан имеет вид [2]

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

где B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферические тензоры.

Параметры B_q^k вычисляют по какой-либо микроскопической модели, в которой используются один или несколько параметров теории, например, модель обменных зарядов или модель суперпозиции. Но чаще всего параметры B_q^k трактуются как подгоночные и подбираются по методу наименьших квадратов из сравнения экспериментальных [3] и вычисленных уровней энергии.

Для актинидов удовлетворительного описания штарковской структуры с помощью гамильтониана (1) достичь не удастся. Вероятно это связано с тем, что возбуждённые конфигурации влияют на различные мультиплеты в существенно разной степени. Если учесть этот эффект в третьем порядке теории возмущений, то можно получить следующий гамильтониан кристаллического поля [5]:

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

где $E_J, E_{J'}$ - энергии мультиплетов, E_f^0 - энергия центра тяжести f^N -конфигурации, G_q^k - дополнительные параметры, задающие амплитуду межконfigurационного взаимодействия.

Гамильтониан (2) получен в приближении промежуточного по силе межконfigurационного взаимодействия.

Возбужденные конфигурации актинидов имеют меньшую энергию, чем соответствующие конфигурации лантанидов. Поэтому для актинидов межконfigurационное взаимодействие должно быть более сильным. В приближении сильного конфигурационного взаимодействия в первом порядке теории возмущений был получен следующий гамильтониан кристаллического поля [4]:

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

где Δ - энергия возбужденной конфигурации.

С учетом межконfigurационного взаимодействия параметры кристаллического поля \tilde{B}_q^k и \bar{B}_q^k в эффективных гамильтонианах (2) и (3) зависят от энергии мультиплетов, в то время как без учета влияния возбужденных конфигураций параметры B_q^k эффективного гамильтониана (1) образуют единый набор для всех мультиплетов данного элемента.

Сравнение с экспериментом

Ионы U^{4+} имеют незаполненную $5f$ -оболочку, состоящая которой распределены по тринадцати мультиплетам: ${}^3H_4, {}^3F_2, {}^3H_5, {}^3F_3, {}^3F_4, {}^3H_6, {}^1D_2, {}^3P_0, {}^1G_4, {}^3P_1, {}^1I_6, {}^3P_2, {}^1S_0$. Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависит от симметрии поля. В кристалле UF_4 ионы U^{4+} занимают позиции с локальной симметрией C_{2v} . Для симметрии C_{2v} , согласно [5], гамильтониан (1) имеет девять независимых параметров кристаллического поля $B_0^2, B_2^2, B_0^4, B_2^4, B_4^4, B_0^6, B_2^6, B_4^6, B_6^6$. В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия гамильтониан (2) содержит дополнительные параметры G_q^k , обусловленные конфигурационным взаимодействием. В полях симметрии C_{2v} таких параметров тоже будет девять: $G_0^2, G_2^2, G_0^4, G_2^4, G_4^4, G_0^6, G_2^6, G_4^6, G_6^6$.

В приближении сильного конфигурационного взаимодействия гамильтониан кристаллического поля (3) кроме параметров B_q^k и G_q^k содержит в качестве независимого параметра энергию возбужденной конфигурации Δ .

Было выполнено три варианта описания экспериментальных данных по штарковской структуре:

в первом варианте используется гамильтониан (1), соответствующий приближению слабого конфигурационного взаимодействия

во втором варианте используется гамильтониан (2), соответствующий приближению промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия

в третьем варианте используется гамильтониан (3), соответствующий приближению сильного конфигурационного взаимодействия

Наибольшую трудность при расчётах представляло соотнесение уровней перекрывающихся мультиплетов: ${}^3F_3, {}^1G_4, {}^3F_4, {}^1D_2, {}^3P_0, {}^1I_6, {}^3P_2$. Поэтому

предварительное определение параметров B_q^k и G_q^k было выполнено на основе штарковской структуры только шести хорошо локализованных мультиплетов: ${}^3H_4, {}^3F_2, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^3P_1, {}^1S_0$ [3]. Например, значения энергий для мультиплетов ${}^3F_2, {}^3H_5, {}^3H_6$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Экспериментальные и вычисленные в различных приближениях конфигурационного взаимодействия (КВ) значения энергий

| S _{JL} | E _{expt} (в см ⁻¹) [3] | E _{calc} (в см ⁻¹) в приближении | | |
|-----------------|--|---|-----------------------|-----------------|
| | | слабого КВ (1) | промежуточного КВ (2) | сильного КВ (3) |
| 3F_2 | 4336 | 4446 | 4340 | 4351 |
| | 4525 | 4584 | 4530 | 4536 |
| | 4909 | 4922 | 4902 | 4899 |
| | 4909 | 4939 | 4982 | 4963 |
| | 5208 | 5098 | 5204 | 5193 |
| 3H_5 | 6063 | 6034 | 6058 | 6054 |
| | 6080 | 6094 | 6062 | 6060 |
| | 6112 | 6152 | 6101 | 6100 |
| | 6112 | 6160 | 6114 | 6107 |
| | 6557 | 6496 | 6553 | 6554 |
| | 6707 | 6760 | 6719 | 6711 |
| | * | 6891 | 6910 | 6866 |
| | * | 7098 | 7258 | 7194 |
| | 7342 | 7289 | 7333 | 7299 |
| | 7342 | 7352 | 7345 | 7341 |
| 7342 | 7371 | 7347 | 7351 | |
| 3H_6 | 11163 | 11160 | 11153 | 11154 |
| | 11163 | 11165 | 11154 | 11159 |
| | 11628 | 11603 | 11612 | 11599 |
| | 11628 | 11608 | 11621 | 11615 |
| | 11905 | 11842 | 11900 | 11912 |
| | 12048 | 11993 | 12048 | 12045 |
| | 12048 | 12042 | 12057 | 12057 |
| | 12270 | 12190 | 12268 | 12292 |
| | * | 12415 | 12457 | 12426 |
| | * | 12427 | 12496 | 12507 |
| | * | 12476 | 12506 | 12527 |
| | 12920 | 12919 | 12926 | 12927 |
| | 12920 | 12924 | 12930 | 12929 |

Примечание: * - уровни, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Среднеквадратичное отклонение в случае слабого конфигурационного взаимодействия получилось равным 48.7см⁻¹ и значительно превосходит экспериментальные погрешности. Именно это обстоятельство послужило

основанием для предположения о значительном влиянии возбужденных конфигураций

В случае промежуточного конфигурационного взаимодействия среднеквадратичное отклонение получилось равным 12.3см^{-1} , что значительно меньше, чем в приближении слабого конфигурационного взаимодействия. Улучшение описания составило 75%.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия учитывается различие в степени воздействия возбужденных конфигураций на разные мультиплеты. Точность описания в результате получилась выше, поэтому можно утверждать, что приближение промежуточного конфигурационного взаимодействия более адекватно, чем приближение слабого конфигурационного взаимодействия.

Среднеквадратичное отклонение в случае сильного конфигурационного взаимодействия составляет 12.8см^{-1} . Улучшение описания мультиплетного расщепления по сравнению с приближением одноэлектронного гамильтониана (1) составляет 68%.

Таким образом, гамильтониан кристаллического поля в приближении сильного конфигурационного взаимодействия вполне работоспособный. Его можно использовать при описании шарковской структуры кристаллов, активированных ионами-актинидами.

Для всех трех приближений были определены параметры кристаллического поля, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры кристаллического поля в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия (КВ)

| | слабое КВ | промежут. (КВ) | сильное (КВ) | | промежут (КВ) | сильное (КВ) |
|----------|--------------|-------------------|-----------------|---------|------------------|-----------------|
| B_0^2 | 876.930 | 1101.473 | 1158.891 | G_0^2 | -78.644 | -10.688 |
| B_2^2 | -52.286 | 42.449 | -264.624 | G_2^2 | -9.321 | 29.307 |
| B_0^4 | 1813.599 | -3046.157 | -4375.052 | G_0^4 | 458.863 | 210.256 |
| B_2^4 | 3253.437 | 3445.283 | 2824.693 | G_2^4 | -108.228 | 38.068 |
| B_4^4 | -3821.536 | -3775.905 | -4057.894 | G_4^4 | -80.898 | 29.591 |
| B_0^6 | -2209.493 | -286.340 | -183.939 | G_0^6 | -527.332 | -96.273 |
| B_2^6 | 1263.078 | 1033.099 | 1807.508 | G_2^6 | 163.746 | -54.047 |
| B_4^6 | -1276.294 | -1643.855 | -1684.850 | G_4^6 | 205.361 | 22.495 |
| B_6^6 | 1377.628 | 3008.977 | 3197.747 | G_6^6 | -505.121 | 110.454 |
| Δ | | | | | | 37433 |

Примечание: B_q^k и Δ в см^{-1} , безразмерные G_q^k в 10^{-4} .

ВЫВОД

Выполненные расчёты свидетельствуют о важной роли возбужденных конфигураций в формировании шарковского расщепления мультиплетов иона U^{4+} в кристалле UF_4 . Учёт возбужденных конфигураций в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия существенно улучшает описание шарковской структуры, причём в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия точность описания получается немного выше, чем в приближении сильного конфигурационного взаимодействия. Таким образом, наиболее

адекватным для описания штарковской структуры кристаллов, активированных актинидами, является промежуточное конфигурационное взаимодействие.

Список использованных источников

1. Judd B.R. Ligand field theory for actinides // J. Chem. Phys. –1977. –V.66, N7. –P.3163–3170.
2. Корниенко А.А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. – Витебск, 2003. – 128с
3. Carnall W.J., Lin G.K., and Williams C.W. Analysis of the crystal field spectra of the actinide tetravalent I. UF_4 , NpF_4 , and PuF_4 // J. Chem. Phys. –1991. –V.95, N10,15. –P.7194–7203.
4. Корниенко А.А., Каминский А.А., Дунина Е.Б. Влияние межконфигурационного взаимодействия на кристаллическое поле Ln^{3+} -ионов. // ЖЭТФ. – 1999. – Т.116, вып.6(12). – С.2087-2102
5. Леушин А.М. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям точечных групп. – М.: Наука, 1968. – 142с.

SUMMARY

The detailed description of Stark structure of spectrums UF_4 is fulfilled and the parameters of interconfigurational interaction are defined.