

ШТАРКОВСКАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ИОНА Am^{3+} в $LaCl_3$

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

УДК 535.33:548.0

Витебский государственный технологический университет, Беларусь,
210035, Витебск, Московский просп., 72; e-mail: a_a_kornienko@mail.ru

(Поступила 3 апреля 2006)

В приближении слабого и промежуточного конфигурационного взаимодействия выполнен анализ структуры энергетического спектра иона Am^{3+} в $LaCl_3$. Установлено, что в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия среднее квадратичное отклонение рассчитанных значений энергии штарковских уровней от экспериментальных на 53 % меньше, чем в приближении слабого конфигурационного взаимодействия. Определены параметры четного и нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности. Сделан вывод, что на основе анализа штарковской структуры энергетического спектра можно выполнить количественные оценки интенсивностных характеристик.

Ключевые слова: ион Am^{3+} , конфигурационное взаимодействие, штарковская структура, параметры ковалентности, параметры интенсивности.

An analysis of the structure of the energy spectrum of Am^{3+} ions in $LaCl_3$ is performed in the approximation of the weak and intermediate configuration interactions. In the approximation of the intermediate configuration interaction, the root-mean-square deviation is 53 % less than in the case of the weak configuration interaction. The parameters of the even and odd crystal fields and the covalence parameters are determined. It is inferred that the intensity characteristics can be quantitatively estimated using the Stark structure of the energy spectrum.

Keywords: Am^{3+} ions, the configuration interaction, Stark structure, covalence parameters, intensity parameters.

Введение. В качестве активных сред все более широкое применение находят кристаллы с ионами трехвалентных актиноидов (Ac^{3+}). В связи с этим изучение энергетического спектра и интенсивностей поглощения и люминесценции таких кристаллов имеет важное значение. Поскольку спектральные линии ионов Ac^{3+} узкие и в поглощении из основного мультиплета в эксперименте наблюдаются переходы практически на все штарковские компоненты, идентификация спектра и интерпретация экспериментальных данных становятся достаточно трудной задачей, решение которой невозможно без теоретических расчетов.

Обычно расчеты уровней энергии и параметров интенсивности выполняют независимо друг от друга. Установлено, что на расщепление мультиплетов в кристаллических полях существенное влияние оказывают возбужденные конфигурации [1, 2]. Вместе с тем в результате воздействия этих же конфигураций частично снимается запрет на внутриконфигурационные $f-f$ -переходы. Высказано предположение о существовании корреляции между интенсивностями электрических дипольных переходов и штарковской структурой мультиплетов [3].

Существование этой корреляции подтверждено для иона-лантаноида Tm^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ в работе [4], где при описании штарковской структуры мультиплетов с помощью гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия [5] определены не только параметры кристаллического поля четной симметрии, но и параметры ковалентности и нечетные параметры кристаллического поля. Учитывая, что актиноиды и лантаноиды имеют во многом сходные свойства, следует ожидать, что подобная корреляция между интенсивностями электрических дипольных переходов и штарковской структурой мультиплетов справедлива и для актиноидов. Однако существование вышеупомянутой корреляции для актиноидов неочевидно, так как $5f$ -функции актиноидов имеют большую пространственную протяженность, чем $4f$ -функции лантаноидов, и влияние возбужденных конфигураций на штарковскую структуру у актиноидов больше, чем у лантаноидов.

THE STARK STRUCTURE OF THE ENERGY SPECTRUM OF Am^{3+} IONS IN $LaCl_3$

L. A. Fomicheva, A. A. Kornienko *, and E. B. Dunina (Vitebsk State Technological University, 72 Moscovski Ave., Vitebsk, 210036, Belarus; e-mail: a_a_kornienko@mail.ru)

В данной работе выполнена проверка вышеупомянутой корреляции для актиноидов на примере иона Am^{3+} в LaCl_3 . На основе полученных результатов рассчитаны параметры интенсивности.

Основные формулы. В приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия гамильтониан кристаллического поля имеет вид [5]:

$$H = \sum_{\substack{\gamma LS \\ JM}} E_{\gamma J} |\gamma[LS]JM\rangle \langle \gamma[LS]JM| + \sum_{k=2,4,6} \sum_q \underbrace{\left[B_q^k + (E_{\gamma J} + E_{\gamma J'} - 2E_f^0) \tilde{G}_q^k \right]}_{\tilde{B}_q^k} C_q^k, \quad (1)$$

где $E_{\gamma J}$ — энергия мультиплета $|\gamma[LS]J\rangle$; $C_q^k = \sum_{i=1}^N c_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ — сферический тензор ранга k , действующий на угловые переменные f -электронов; E_f^0 — центр тяжести энергии $5f^N$ -конфигурации; \tilde{G}_q^k — параметры, обусловленные межконфигурационным взаимодействием. В этом приближении учитывается, что действие возбужденных конфигураций на мультиплет тем больше, чем меньше энергетический зазор между ними. В результате параметры \tilde{B}_q^k линейно зависят от энергии мультиплетов. Слагаемые, содержащие $E_f^0 \tilde{G}_q^k$, осуществляют однородный сдвиг параметров B_q^k , который может быть учтен соответствующим выбором их значений. Поэтому, не нарушая общности рассмотрения, полагаем $E_f^0 = 0$.

Параметры кристаллического поля B_q^k и параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k задают амплитуду слагаемых с разной функциональной зависимостью от энергии $E_{\gamma J}$. Поэтому они относятся к разным ортогональным операторам и могут быть однозначно определены из описания штарковской структуры мультиплетов.

Заметим, что если положить параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k равными нулю, то выражение (1) совпадет с гамильтонианом кристаллического поля в приближении слабого конфигурационного взаимодействия.

Определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дают возбужденные конфигурации типа $5f^{N-1}6d$ и конфигурации с переносом заряда (эффекты ковалентности) [5]. Вклад возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$ можно оценить по формуле:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f||C^k||f\rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f||C^{p'}||d\rangle \langle d||C^{p''}||f\rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_{df}} \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_{df}}. \quad (2)$$

Здесь $\langle f||C^k||f\rangle$, $\langle f||C^{p'}||f\rangle$ и $\langle d||C^{p''}||f\rangle$ — приведенные матричные элементы одноэлектронного сферического тензора, которые не обращаются в нуль только для четных $f+k$, $f+p'+d$ и $f+p''+d$; Δ_{df} — энергетический зазор между возбужденной ($5f^{N-1}6d$) и основной ($5f^N$) конфигурациями трехвалентного иона; $B_{t'}^{p'}(d)$ и $B_{t''}^{p''}(d)$ — параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина наиболее существенных вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [5]:

$$\tilde{G}_q^k(\text{cov}) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b), \quad (3)$$

где под b подразумевается суммирование по лигандам ближайшего окружения; Θ_b и Φ_b — сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b , а для параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [4]:

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

Здесь $\lambda_{if} = \gamma_{if} + S_{if}$, $i = \sigma, \pi$, γ_{if} — параметр ковалентности, соответствующий перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку иона Ac^{3+} ; S_{if} — интеграл перекрытия.

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия эффективный оператор силы линии межмультиплетных электрических дипольных переходов имеет вид [6,7]:

$$S_{JJ'}^{sd} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \underbrace{\Omega_k \left[1 + 2R_k (E_{\gamma J} + E_{\gamma J'} - 2E_f^0) \right]}_{\Omega_k} \langle \gamma [LS]J \| U^k \| \gamma' [L'S']J' \rangle^2 + \dots, \quad (5)$$

где

$$\Omega_k = \frac{1}{(2k+1)e^2} \sum_{p,t} \left| S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}) \right|^2, \quad (6)$$

$$R_k = \frac{1}{4\Delta_{df}} \frac{\sum_{p,t} \left[S_t^{(1k)p}(d) (S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}))^* + \text{Э.С.} \right]}{\sum_{p,t} \left| S_t^{(1k)p}(d) + S_t^{(1k)p}(\text{cov}) \right|^2}, \quad (7)$$

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

Величина параметров $S_t^{(1k)p}(d)$ определяется примесью конфигураций противоположной четности $5f^{N-1}6d$ [6]:

$$S_t^{(1k)p}(d) = 2|e| \frac{B_t^{p*}(d)}{\Delta_{df}} \frac{2k+1}{\sqrt{2p+1}} \begin{Bmatrix} 1 & k & p \\ f & d & f \end{Bmatrix} \langle f \| C^p \| d \rangle \langle d \| C^1 \| f \rangle \langle r_{df} \rangle, \quad (8)$$

где $\langle r_{df} \rangle$ вычисляется на функциях $5f$ - и $6d$ -электронов иона Am³⁺.

Параметры $S_t^{(1k)p}(\text{cov})$ зависят от примеси конфигураций с переносом заряда. Основной вклад от таких процессов можно вычислить по приближенным формулам [4]:

$$S_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_b S^{(1k)p}(b) C_t^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}), \quad (9)$$

$$S^{(1k)p}(b) \approx -27|e| \langle r_{df} \rangle (2k+1) \sqrt{2p+1} \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \times \left\{ \begin{pmatrix} f & k & f \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \lambda_{cf}^2 + \right. \\ \left. + \left[\begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q+1) & q & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f & k & f \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & 1 & d \\ -(q-1) & q & -1 \end{pmatrix} \right] \lambda_{pf}^2 \right\}. \quad (10)$$

Обсуждение результатов и выводы. При нормальных условиях LaCl₃ имеет пространственную группу C_{6h}^2 ($a = 0.7468$ нм, $c = 0.4366$ нм) [8] и структурные параметры $x = 0.29$ и $y = 0.39$ [9]. Элементарная ячейка кристалла содержит два атома La³⁺ в позициях $\pm\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$ (симметрия C_{3h}) и шесть атомов Cl⁻

в позициях $\pm\left(x, y, \frac{1}{4}; -y, x - y, \frac{1}{4}; y - x, -x, \frac{1}{4}\right)$ (симметрия σ_h). С помощью этих структурных данных по модели точечных зарядов вычислены отношения следующих параметров кристаллического поля:

$$\frac{\text{Re } B_6^6}{B_0^6} = -0.48497, \quad \frac{\text{Im } B_6^6}{B_0^6} = -0.30461, \quad \frac{\text{Im } B_3^3}{\text{Re } B_3^3} = -2.11753, \quad \frac{\text{Im } B_3^5}{\text{Re } B_3^5} = 0.49385, \quad (11)$$

и суммы сферических тензоров $\sum_b C_t^p(\Theta_{ab}, \Phi_{ab})$ четных и нечетных рангов p по ближайшему окружению иона Am³⁺, необходимые для расчетов по формулам (3) и (9).

Учитывая, что ион Am³⁺ занимает позиции с локальной симметрией C_{3h} , и используя соотношения (11), в качестве независимых параметров в гамильтониане (1) можем выбрать следующие: $B_0^2, B_0^4, B_0^6, S_3^3 = \text{Re } B_3^3 / \Delta_{df}, S_3^5 = \text{Re } B_3^5 / \Delta_{df}, \lambda_{cf}, \lambda_{pf}$. Значения этих параметров, рассчитанные методом наименьших квадратов при описании экспериментальной штарковской структуры мультиплетов [10] с помощью гамильтониана (1), представлены в табл. 1.

В варианте a (приближение слабого конфигурационного взаимодействия) использованы параметры B_q^k из [11]. В этом случае среднеквадратичное отклонение (СКО) 19.3 см^{-1} .

Учет влияния возбужденных конфигураций (вариант b) позволил уменьшить СКО теоретических значений энергии от экспериментальных до 9 см^{-1} . Следует отметить, что параметры B_0^2, B_0^4 и B_0^6 изменились незначительно по сравнению с вариантом a .

Т а б л и ц а 1. Параметры гамильтониана кристаллического поля (1), вычисленные на основе анализа штарковской структуры мультиплетов без учета (а) и с учетом (б) межконфигурационного взаимодействия

Вариант	B_0^2	B_0^4	B_0^6	$S_3^3 \cdot 10^4$	$S_3^5 \cdot 10^4$	$\lambda_{\sigma f} \cdot 10^4$	$\lambda_{\pi f} \cdot 10^4$	СКО
<i>a</i>	242.3	-582.8	-1887.8	—	—	—	—	19.3
<i>b</i>	249.4	-517.3	-1955.8	346.7	796.5	-485.5	437.9	9.0

П р и м е ч а н и е. Параметры B_0^k в см^{-1} , СКО в см^{-1} , параметры S_3^p и $\lambda_{\sigma f}$, $\lambda_{\pi f}$ — безразмерные.

Таким образом, применение гамильтониана кристаллического поля в приближении промежуточного по силе межконфигурационного взаимодействия (1) позволяет улучшить описание штарковской структуры мультиплетов иона Am^{3+} в LaCl_3 и уменьшить СКО на 53 % по сравнению с вариантом *a*, в котором влияние возбужденных конфигураций учитывается недостаточно полно.

Т а б л и ц а 2. Вклады в параметры \tilde{G}_q^k возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$ и эффектов ковалентности, вычисленные по формулам (2) и (3), соответственно, на основе данных табл. 1

\tilde{G}_q^k (безразмерные)	$5f^{N-1}6d$	Ковалентность	Сумма
$\tilde{G}_0^2 \cdot 10^4$	2.94	7.42	10.36
$\tilde{G}_0^4 \cdot 10^4$	73.5	-21.11	52.42
$\tilde{G}_0^6 \cdot 10^4$	2.69	11.60	14.29
$\text{Re } \tilde{G}_0^6 \cdot 10^4$	9.53	-6.52	3.01
$\text{Im } \tilde{G}_0^6 \cdot 10^4$	-0.75	-4.88	-5.63

В табл. 2 и 3 приведены вклады различных возбужденных конфигураций в параметры межконфигурационного взаимодействия \tilde{G}_q^k и параметры интенсивности Ω_k , вычисленные на основе параметров S_3^3 , S_3^5 , $\lambda_{\sigma f}$, $\lambda_{\pi f}$ из табл. 1. Эффекты ковалентности дают такой же по величине вклад в \tilde{G}_q^k , как и возбужденная конфигурация противоположной четности $5f^{N-1}6d$. Что касается параметров интенсивности, то эффекты ковалентности играют более существенную роль в формировании значений Ω_4 и Ω_6 , чем Ω_2 .

Т а б л и ц а 3. Вклады в параметры интенсивности Ω_k возбужденной конфигурации $5f^{N-1}6d$ и эффектов ковалентности, вычисленные, соответственно, по формулам (6), (8) и (9), (10) на основе данных табл. 1

Параметр, см^2	$5f^{N-1}6d$	Ковалентность	Результирующее значение
$\Omega_2 \cdot 10^{20}$	1.12	0.09	0.87
$\Omega_4 \cdot 10^{20}$	7.82	0.61	6.12
$\Omega_6 \cdot 10^{20}$	9.98	0.48	7.57

Параметры ковалентности из табл. 1, определенные на основе анализа штарковской структуры мультиплетов, по порядку величины хорошо согласуются с параметрами $\lambda_{\sigma f} = -0.05$ и $\lambda_{\pi f} = 0.04$ из [12], полученными для Re-F^- при описании экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу. Это дает основание надеяться, что предсказанные параметры интенсивности Ω_k из табл. 3 найдут удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями.

Выполненные расчеты позволяют сделать вывод, что корреляция между интенсивностями электрических дипольных переходов и штарковской структурой мультиплетов актиноидов, действительно, существует.

- [1] А.А.Корниенко, А.А.Каминский, Е.Б.Дунина. ЖЭТФ, **116**, № 6 (1999) 2087—2102
 [2] А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Опт. и спектр., **97**, № 1 (2004) 75—82
 [3] А.А.Корниенко, Е.Б.Дунина. Письма в ЖЭТФ, **59**, № 6 (1994) 385—388
 [4] D.Garcia, M.Faucher. J. Chem. Phys., **90**, N 10 (1989) 5280—5283
 [5] D.Garcia, M.Faucher. J. Chem. Phys., **91**, N 12 (1989) 7461—7466
 [6] А.А.Корниенко, А.А.Каминский, Е.Б.Дунина. Phys. Status Solidi (b), **157**, N 1 (1990) 267—273
 [7] Е.Б.Дунина, А.А.Каминский, А.А.Корниенко, К.Курбанов, К.К.Пухов. ФТТ, **32**, № 5 (1990) 1568—1570
 [8] Th.Tröster, T.Gregorian, W.B.Holzappel. Phys. Rev. B, **48**, N 5 (1993) 2960—2967
 [9] Химическая энциклопедия: В 5 т., 2, Москва, Советская энциклопедия (1990)
 [10] T.Gregorian, H.d'Amour-Sturm, W.B.Holzappel. Phys. Rev., **39**, N 17 (1989) 12497—12519
 [11] W.T.Carnall. J. Less-Com. Metals, **156** (1989) 221—235
 [12] O.A.Anikeenok, M.V.Eremin, M.L.Falin, A.L.Konkin, V.P.Meiklyar. J. Phys. C: Solid State Phys., **17** (1984) 2813—2823