

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 межконфигурационного взаимодействия.

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

Возбуждённые конфигурации актинидов имеют меньшую энергию, чем соответствующие конфигурации лантанидов. Поэтому для актинидов межконфигурационное 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 возбуждённой конфигурации.

С учетом межконфигурационного 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 возбуждённой 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.