

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 342 г 2
В-286

18/41-74

P14-8156

4470/2-74

Д. Вельш, Э. Маттхиз, К. Хенниг

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НЕУПРУГОМУ
РАСSEЯНИЮ НЕЙТРОНОВ НА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЯХ Pr^{3+} В PrF_3

1974

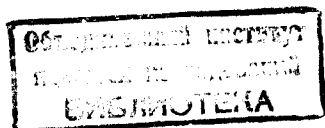
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

P14-8156

Д. Вельш^{х/}, З. Матхиз, К. Хенниг

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НЕУПРУГОМУ
РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ НА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УРОВНЯХ Pr^{3+} В PrF_3

х/ ЛТФ ОИЯИ



Вельш Д., Маттхиз З., Хенниг К.

P14-8156

Анализ эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов на кристаллических уровнях Pr^{3+} в PrF_3

С целью определения энергий электронных уровней низшего мультиплета Pr^{3+} , расщепленного под действием кристаллического поля в PrF_3 , теоретическим путем восстановлен экспериментальный спектр неупругого рассеяния тепловых нейтронов на этих уровнях

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1974

Welsch D., Matthies S., Hennig K.

P14-8156

Analysis of Experiment on Inelastic Neutron Scattering on Crystal Levels of Pr^{3+} in PrF_3

By using a semiempirical fitting approach and appropriate results of optical spectroscopy and inelastic neutron scattering experiments the energy-level scheme of the crystal field-splitting $^3\text{H}_4$ - multiplet of Pr^{3+} in PrF_3 is determined.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1974

1. Введение

В течение последнего времени был произведен целый ряд экспериментов по неупругому рассеянию тепловых нейтронов с целью определения энергетического спектра (1-100 Мэв) расщепленных в кристаллическом поле твердотельной матрицы основных электронных мультиплетов (НРК) редкоземельных ионов. Большое число работ посвящено металлическим соединениям, для которых НРК является фактически единственным прямым методом измерения энергетического спектра этих уровней. Для ионных кристаллов - изоляторов НРК может стать ценным дополнением к оптическим методам (абсорбционным или флуоресцентным измерениям), с помощью которых наблюдаются ЕИ-переходы между уровнями основного и энергетически более высоких мультиплетов. НРК использует МI-переходы непосредственно между уровнями основного мультиплета и не зависит от оптических свойств соединений, которые часто не позволяют проводить оптические измерения в видимой области света. Оптическая спектроскопия в далекой инфракрасной области не является универсальным методом из-за фона, связанного с фононами.

Расщепление уровней мультиплетов заданной электронной конфигурации $(4f)^n$ под действием кристаллического поля описывается в хорошем приближении эффективным гамильтонианом:

$$H_{кр} = \sum_{\nu=1}^n \sum_{l=2,4,6} \sum_{m=-l}^l A_m^l \bar{Y}_{l,m}(\Omega_{\nu}), \quad (1)$$

где $\bar{Y}_{l,m}(\Omega) = \epsilon_m [Y_{l,-|m|}(\Omega) + \eta_m (-1)^m Y_{l,|m|}(\Omega)]$,

$$\epsilon_m = \begin{matrix} 1/\sqrt{2} & +1 & > 0 \\ 1 & 0 & m = 0 \\ i/\sqrt{2} & -1 & < 0 \end{matrix} \quad \eta_m = \begin{matrix} +1 & & > 0 \\ 0 & & m = 0 \\ -1 & & < 0 \end{matrix}$$

$\bar{Y}_{l,m}(\Omega_{\nu})$ - вещественные функции (так называемые тессеральные гармоники $l/4$) угловых координат ν -того $4f$ -электрона, построенные при помощи указанной линейной комбинации из обычных сферических гармоник $l/5$. В такой записи гамильтониана параметры кристаллического поля A_m^l также вещественны. Поскольку $H_{кр}$ должен быть инвариантен к любому преобразованию данной

точечной группы симметрии, не все A_m^e отличны от нуля. Чем ниже точечная симметрия, тем большее число $A_m^e \neq 0$. Ниже будет описан случай симметрии C_2 ; $A_m^e \neq 0$ для всех четных $m = (0, \pm 2, \pm 4, \pm 6)$.

В последнее время достигнут определенный успех при решении задачи чисто теоретического определения параметров кристаллического поля ^{16/}. Однако ценность этих исследований состоит больше в выяснении вкладов отдельных механизмов (чисто кулоновское поле лигандов, ковалентные эффекты взаимодействия электронной оболочки редкоземельного иона с оболочками лигандов, поляризация электронной оболочки, эффекты экранизации и т.д.), определяющих эффективное кристаллическое поле, чем в количественных результатах. Кроме того, эти расчеты являются довольно громоздкими (требуется аппарат квантовой химии для решения многоэлектронной задачи), и не всегда можно оценить влияние сделанных приближений на конечный результат. Поэтому, по крайней мере в течение ближайшего времени, не потеряет своей ценности полумпирический подход, при котором параметры кристаллического поля A_m^e определяются из положения энергетических уровней и других экспериментальных данных.

В работе анализируются данные эксперимента, в котором при помощи НРК исследовалось положение уровней основного мультиплета (3H_4) ионов Pr^{3+} ($n=2$) в поликристаллическом PrF_3 ^{11/}, приведены результаты теоретической интерпретации спектра и расчета параметров кристаллического поля.

2. Обработка результатов эксперимента

Эксперимент проводился на импульсном реакторе ИБР-30 ОИЯИ на спектрометре обратной геометрии ^{18/}.

На рис. 1а показаны экспериментальные спектры, полученные при температуре образца 300 и 77 К и угле рассеяния 90° . Кривые нормированы на одинаковое число падающих нейтронов.

Для выделения той составляющей спектра, которая связана с переходами между уровнями кристаллического поля, от составляющей, связанной с возбуждением фононов, использовалась зависимость обоих процессов от температуры. При высоких температурах заселена

большая часть уровней основного мультиплета. Симметрия C_2 кристаллического поля разрешает (в эксперименте с неполяризованными нейтронами) переходы между всеми уровнями основного мультиплета. Кроме того, известно, что с ростом температуры сильно растут ширины отдельных уровней за счет спин-решеточного взаимодействия. Для PrF_3 ожидается, что при 300 К эти ширины имеют порядок в несколько МэВ ^{12/}. Таким образом, можно предположить, что большое число (36 разрешенных переходов в системе 9 уровней) широких пиков, связанных с переходами между уровнями кристаллического поля и лежащих в области от 0 до 60 МэВ, внесет в экспериментальную кривую (рис. 1а), соответствующую 300 К, вклад лишь в "фон". Вычитая из обеих кривых (рис. 1а) линейный фон и "снижая" кривую, соответствующую "фононным" процессам при 300 К, с помощью общего фактора настолько, чтобы эта кривая налагалась в тех местах ($N=250, 360, 600$ и 900), где практически отсутствуют переходы между уровнями кристаллического поля, на кривую (без фона), соответствующую измерениям при 77 К, мы получаем две кривые, разность между которыми дает в некотором приближении спектр неупруго рассеянных нейтронов на уровнях кристаллического поля (см. рис. 1б). При этой процедуре предполагалось, что форма кривой, описывающей фононные процессы, слабо меняется при переходе от 300 К к 77 К.

При снижении температуры сечения возбуждения фононов (расчитанные для дебаевского спектра фононов ^{10/}) уменьшаются быстрее в области энергии падающих нейтронов $E < k\Theta_D$, чем в области $E > k\Theta_D$. Температуры Дебая кристаллов LaF_3 , сходных с PrF_3 , равны ≈ 360 К ^{12/}, что соответствует энергии ≈ 30 МэВ. Отсюда вытекает, что сделанное приближение приведет к "занижению" изображенного на рис. 1б спектра в области переданных энергий $\Delta E < (E_D \approx 30 \text{ мэВ}) - (E_B \approx 5,2 \text{ мэВ}) \approx 25$ МэВ, где E_B - порог бериллиевого фильтра. С другой стороны известно ^{10/}, что зависимости сечения возбуждения фононов от E , рассчитанные для массы атомов решетки M_1 (в работе ^{10/} приведены кривые для $M_1 = 10$ массам нейтрона), сходны с зависимостями для $M_2 > M_1$, если предположить, что во втором случае температура Дебая эффективно возросла: $\Theta_D^* > \Theta_D$. Для PrF_3 ($M_2 \gg 10$) это означает, что 77 К и 300 К $\ll \Theta_D^*$. При $E, T \ll \Theta_D^*$ основной вклад в сечение возбуждения фононов дают

только однофоновные процессы, которые в этой области слабо зависят от температуры $1/D$. Отсюда можно ожидать, что сделанное приближение не приведет к большому отличию "экспериментальной" кривой на рис. 1б от действительного спектра неупругого рассеяния нейтронов на уровнях кристаллического поля.

3. Теоретическая интерпретация эксперимента и результаты расчетов

Кристаллическое поле является возмущением, которое снимает вырождение по энергии для различных состояний, относящихся к одному мультиплету и различающихся по проекциям M суммарного момента количества движения J . Диагонализировав матрицу $\langle M' | H_{кр} | M \rangle$, мы получаем N различных значений энергий ($N \leq 2J+1$ при четном или $(2J+1)/2$ при нечетном числе электронов) для электронных уровней мультиплета, расщепленного в кристаллическом поле. Значения этих энергий ϵ_s ($s = 1, 2, \dots, N$) зависят от параметров кристаллического поля A_m^e (см. (1)):

$$\epsilon_s = \epsilon_s(A_m^e).$$

Минимизируя $\chi^2 \equiv \sum_{s=1}^N \frac{(\epsilon_s^* - \epsilon_s)^2}{2J+1} g_s$ в зависимости от A_m^e ,

где ϵ_s^* - экспериментальное значение s -уровня в кристаллическом поле и g_s - степень его оставшегося вырождения, можно подобрать такой набор A_m^e , который лучше всего описывает эффективное кристаллическое поле для данного мультиплета. Однако эта задача минимизации по положениям уровней обычно не решается однозначным образом. Наиболее наглядно это можно показать для случая, когда $N < N'$, где N' - число отличных от нуля A_m^e . Такая ситуация типична для низких симметрий (при симметрии C_2 мы имеем для основного мультиплета P_{f^3+} , $3H_4$ $N = 9$, $N' = 15$). К этой трудности прибавляется еще то обстоятельство, что существует вероятность не найти "физический" минимум для χ^2 в пространстве параметров A_m^e среди других математически возможных минимумов, если начальная точка, с которой начинается подгонка, далека от этого минимума. Обычно это

так, т.к. оцененные по простой модели точечных зарядов A_m^e параметры заметно отличаются от окончательных 16,12 . Более хорошими в этом отношении являются те A_m^e , которые получаются из решения многоэлектронной задачи для комплекса, состоящего из редкоземельного иона и его ближайших соседей (хотя бы в простом варианте суперпозиционной модели 16).

Для отбора "физического" минимума необходимо привлечь определенные критерии. Ими могут быть простые запреты для отдельных переходов, вытекающие из теории групп, поскольку уровни S автоматически классифицируются по неприводимым представлениям данной точечной группы 11 . Далее, при помощи волновых функций, которые соответствуют различным уровням S , можно определить другие физические величины, например, вероятности переходов и ширины линий. В этом случае возникает другая проблема. Дело в том, что найденные A_m^e (и связанные с ними волновые функции состояний) могут хорошо описать положение уровней в этом мультиплете, т.е. являются хорошими эффективными величинами для "энергетических" вопросов в данном мультиплете. Однако для описания других физических проблем полученные таким образом волновые функции, которые вообще-то должны описать все свойства этих состояний, могут быть совсем не пригодны 12 . Это связано с тем, что уже в случае изолированного иона волновые функции, описывающие разные мультиплеты одной электронной конфигурации, не являются функциями "чистых" состояний центрального поля типа $|(a), (4f)^n, L, S, J, M\rangle$, а (если пренебрегаем применением других конфигураций) линейной комбинацией таких функций:

$$| \tilde{L}, \tilde{S}, J, M \rangle = \sum_{L, S} C_{\tilde{L}, \tilde{S}}^{J, L, S} |(a), (4f)^n, L, S, J, M \rangle. \quad (2)$$

Здесь (a) обозначает электронную конфигурацию внутренних заполненных электронных оболочек редкоземельного иона,
 L - суммарный орбитальный момент количества движения,
 S - полный спин. " \tilde{L} " и " \tilde{S} " имеют символическое значение. Они обозначают тот мультиплет, который внесет наибольший вклад в волновые функции данного состояния. Такое смешивание "чистых" состояний является результатом кулоновского взаимодействия $4f$ -электронов между собой и с электронами из (a) , а

также спин-орбитального, спин-спинового, орбит-орбитального, двухчастичного спин-орбитального взаимодействий и т.д. /13/.

Рассчитать для редкоземельных элементов коэффициенты $C_{L,S}^{J,L,S}$ из первичных принципов удовлетворительным образом пока еще не удается /12,13/. Поэтому названные взаимодействия параметризуются, и вводимые при этом параметры $P \equiv F_2, F_4, F_6, \xi_{LS}, \alpha, \beta, \gamma, M_0$ /13/ находятся с помощью подгонки теоретических к экспериментальным значениям энергий мультиплетов. Заодно получают коэффициенты $C_{L,S}^{J,L,S}$, которые таким образом являются функциями положения всех мультиплетов данной конфигурации. Положение этих мультиплетов, которые лежат в области энергий от нуля до нескольких электрон-вольт, можно измерить оптическим путем.

В кристаллической матрице наряду с расщеплением мультиплетов происходит снижение центров тяжести мультиплетов, так что параметры P отличаются от найденных для свободного иона ("эффект первого порядка"). Из-за наличия кристаллического поля (I) J перестает быть хорошим квантовым числом, т.е. смешиваются состояния с различными J . Это приводит к дополнительному смещению центров тяжести мультиплетов друг относительно друга ("эффект второго порядка"). Волновые функции с учетом этих обстоятельств представляются в виде:

$$|\lambda\rangle \equiv |L, \tilde{L}, \tilde{S}, \tilde{J}, t, \Gamma, \Gamma_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu}^{\lambda} (4f)^n (L, S, J, M) (3)$$

где $\mu = \{L, S, J, M\}$ и t - номер уровня, волновая функция которого преобразуется под действием операций точечной группы симметрии кристаллического поля как Γ_i -ая компонента неприводимого представления Γ . Коэффициенты C_{μ}^{λ} зависят как от параметров P , так и от всех N' параметров A_m^e . Отсюда видно, что для наиболее последовательного определения параметров кристаллического поля из экспериментальных данных необходимо требовать, чтобы большая часть (абсолютных!) положений уровней различных мультиплетов одной конфигурации $(4f)^n$ описывалась одним и тем же набором параметров A_m^e . В этом случае можно ожидать, что волновые функции несут в себе более богатую информацию, чем тогда, когда они определяются по A_m^e , полученным

из положения уровней лишь одного (основного) мультиплета. Такие расчеты возможны, однако, только при наличии богатых оптических данных.

Для PrF_3 таких данных в необходимом объеме нет. Имеются лишь некоторые сведения о положении первых двух-трех возбужденных уровней нижнего мультиплета и нескольких уровней более высоких мультиплетов /14,3/. Из полученного нами НРК-спектра также нельзя прямо определить положение этих уровней. В спектре, измеренном при температуре 77К, содержатся по крайней мере (при полном снятии вырождения за счет низкой симметрии кристаллического поля) 15 пиков от переходов с первых двух уровней на более высокие. Теоретический анализ спектра проводился поэтому следующим образом.

Имеется богатая информация, полученная оптическим путем, о положении почти всех из имеющихся (91) уровней от 13 мультиплетов ($^1S_0, ^3P_2, ^1G_4, ^3P_0, ^3D_2, ^1G_4, ^3F_4, ^3F_3, ^3F_2, ^3H_6, ^3H_5, ^3H_4$) конфигурации $(4f)^2$ в кристаллах $Pr:LaF_3$ /15,16/. Предполагается, что физические свойства, т.е. кристаллическая структура, межатомные расстояния, а, следовательно, и параметры кристаллического поля для LaF_3 и PrF_3 очень сходны. В данный момент спор о точной кристаллической структуре LaF_3 еще не окончен /9/. Выбор лежит, однако, между сходными структурами D_{3d}^4 и C_{3v} , для которых кристаллическое поле относительно La или Pr имеет точечную симметрию C_2 или ей изоморфную C_s . На основе этой симметрии нами решалась задача определения параметров P и A_m^e по упомянутым данным для $Pr:LaF_3$. При подгонке параметров (с учетом "эффектов второго порядка") использовалось 75 хорошо интерпретируемых уровней. Среднее квадратичное отклонение $\sqrt{\chi^2}$ по абсолютным положениям этих уровней, лежащих в области от нуля до 5800 мэВ, составляло 3,7 мэВ. Полученные параметры P и A_m^e (в cm^{-1} ; $1 cm^{-1} \hat{=} 0,12 мэВ$), а также теоретические положения уровней нижнего мультиплета (рис.2а) (в мэВ) следующие: $F_2 = 306,454$, $F_4 = 46,4150$, $F_6 = 4,46133$, $\xi_{LS} = 749,206$, $\alpha = 16,4467$, $\beta = -633,463$, $\gamma = 1446,47$, $M_0 = 1,22304$, $A_2^2/\sqrt{2} = -54,540$, $A_4^4/\sqrt{2} = 500,84$, $A_4^4/\sqrt{2} = 651,48$, $A_6^6/\sqrt{2} = -779,52$, $A_6^6/\sqrt{2} = 83,04$, $A_6^6/\sqrt{2} = 41,02$, $A_2^2/\sqrt{2} = 85,25$,

$$A_{-4}^4 / \sqrt{2} = 61,50, \quad A_{-4}^4 / \sqrt{2} = -555,47, \quad A_{-2}^6 / \sqrt{2} = 0, \\ A_{-4}^6 / \sqrt{2} = 508,85, \quad A_{-2}^6 / \sqrt{2} = 606,59, \quad A_0^2 = -46,70, \\ A_0^4 = 554,90, \quad A_0^6 = 731,73.$$

В точечных группах C_2 или C_s положение координатной системы отсчета определено неодинаково; поворотом системы вокруг одной из координатных осей можно добиться, чтобы одно из A_m^l обращалось в нуль; см. A_{-2}^6 .

Связанные с приведенным набором (P, A_m^l) волновые функции использовались для расчета сечений неупругого рассеяния нейтронов на этих уровнях. Теория определения этих сечений хорошо разработана [17]. Для эксперимента с поликристаллическим образцом и с неполяризованными нейтронами можно вывести в борновском приближении следующее выражение для дифференциального сечения (в с.ц.м.):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{e^2}{c^2 m_e}\right)^2 \frac{1}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} P_{\lambda} M(\lambda, \lambda) \delta(E - E' + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \\ \equiv \sum_{\lambda, \lambda'} \sigma_{\lambda, \lambda'}(T, \theta) \delta(E - E' + E_{\lambda} - E_{\lambda'}),$$

где E - начальная энергия нейтрона, E' - конечная энергия нейтрона, λ - начальное состояние мишени, λ' - конечное состояние мишени, P_{λ} - степень заселенности начального состояния мишени $\sim \exp(-E_{\lambda}/kT)$; k, k' - соответственно, начальный и конечный волновые векторы нейтрона.

$$M(\lambda, \lambda) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{x} \sum_{\alpha} |\langle \lambda' | D_{\alpha}^{\dagger} | \lambda \rangle|^2 = \\ = \sum_{K, K', Q} \mathcal{D}(\lambda, K', K'') \frac{3}{2K+1} \left| \sum_{\mu, \mu'} C_{\mu}^{\lambda'} * C_{\mu}^{\lambda} \langle K', Q', \gamma, M | \gamma' M' \rangle \right. \\ \left. \times \{A(K'', K') + B(K'', K')\} \right|^2; \quad (4)$$

$$\mathcal{D}(\lambda, K', K'') = \begin{cases} 1 & \text{для } |K'-1| \leq K'' \leq |K'+1| \\ 0 & \text{для других } K'' \end{cases}$$

A и B связаны с матричными элементами фурье-образа оператора взаимодействия нейтрона, соответственно, с орбитальным

и спиновым моментами электронов:

$$\vec{D}^{\perp} = \sum_{\nu} \left[\frac{i}{2k|\vec{x}|} \left\{ \exp(i\vec{x} \cdot \vec{r}_{\nu}) \vec{x} \times \vec{p}_{\nu} + \vec{x} \times \vec{p}_{\nu} \exp(i\vec{x} \cdot \vec{r}_{\nu}) \right\} - \exp(i\vec{x} \cdot \vec{r}_{\nu}) \vec{x} \times (\vec{S}_{\nu} + \vec{\sigma}_{\nu}) \right],$$

где $\vec{S}_{\nu}, \vec{p}_{\nu}, \vec{r}_{\nu}$ - спин, импульс и радиус-вектор ν - электрона; $\vec{x} = k - k', \vec{x} = \vec{x}'/|\vec{x}'|$. Довольно громоздкие формулы для A и B приведены в работе [17]. Они выражаются через коэффициенты Клебша-Жордана ($6j$ и $9j$ - символы и генеалогические коэффициенты данной электронной конфигурации [5, 18]) и зависят наряду с K' и K'' еще от моментов количества движения, характеризующих состояния $|\mu\rangle$ и $|\mu'\rangle$. Они содержат также интегралы по радиальным функциям $f(r)$ $4f$ - электронов: $\langle j_k(x) \rangle = \int dr r^2 |f(r)|^2 j_k(xr)$. Требуемые $\langle j_k(x) \rangle$ для данной работы были взяты из таблиц [19]. Так называемому дипольному приближению при расчете сечений рассеяния соответствует частный случай $K' = 1$ [17]. Нами была разработана программа расчета на ЭВМ сечений неупруго рассеянных нейтронов (с учетом всех K' из (4)) на уровнях конфигурации $(4f)^2$, которые описываются волновыми функциями типа (3). Для $T = 77K, \theta = 90^\circ$ и волновых функций, соответствующих вышеуказанному набору параметров P и A_m^l , получаются сечения переходов $\sigma_{\lambda, \lambda'}(T, \theta)$ между уровнями $|\lambda\rangle, |\lambda'\rangle$ (в произвольных единицах), приведенные в табл. I.

Указанный энергетический спектр E_{λ} (см. также рис. 2с) наилучшим образом (см. ниже) воспроизводит экспериментальную кривую на рис. 1б. Его среднее линейное отклонение от "теоретического" спектра (рис. 2а) лежит в пределах среднего линейного отклонения этого спектра от экспериментального для $Pf: LaF_3$, изображенного на рис. 2в. Это оправдывает использование упомянутых волновых функций для расчета физических свойств энергетических уровней E_{λ} (рис. 2с). Результаты работы показали, что дипольное приближение дает в нашем случае практически 99% значений $\sigma_{\lambda, \lambda'}(T, \theta)$. Пренебрежение примесями к "чистым" состояниям мультиплетта 3H_4 изменяет в нашем случае значения $\sigma_{\lambda, \lambda'}(T, \theta)$ в пределах до 30%.

Таблица I

λ	2	3	4	5	6	7	8	9	$E_{\lambda}(+3\beta)$	$\Delta V_{\lambda}(+3\beta)$
I	1,07	0,75	1,17	0,38	0,52	0,03	0,08	0,004	0	0,4
2		0,64	0,10	0,12	0,24	0,11	0,07	0,004	7,4	0,8
3			0,43	0,05	0,18	0,06	0,05	0,0002	8,55	0,8
4				0,01	0,001	0,01	0,05	0,01	16,70	1,4
5					0,009	0,04	0,003	0,01	25,10	1,7
6						0,004	0,009	0,006	27,60	1,7
7							0,006	0,002	36,00	2,1
8								0,002	41,00	1,9
9									62,00	2,1

Приведенные выше теоретические сечения пропорциональны площадям пиков в спектре неупруго рассеянных нейтронов. Чтобы восстановить "теоретическим путем" экспериментальный спектр, необходимо сделать предположения о полуширине и форме этих пиков. В расчетах использовалось распределение Лоренца. Полуширины для линий переходов определялись как сумма "полуширин" соответствующих уровней ΔV_{λ} (см. табл. I). Полуширины первых четырех уровней для $Pr: LaF_3$ известны из эксперимента ^{/2/}. Остальные ΔV_{λ} оценивались нами грубо по имеющейся схеме уровней в предположении, что для $T = 77K$ полуширины определяются прямым (однофононным) механизмом спин-решеточной релаксации ^{/2/}.

Последний этап расчета теоретического спектра неупруго рассеянных нейтронов состоит в свертке сечения

$$\frac{d^2\sigma(E, E', T, \theta)}{dE' d\Omega} \sim \sum_{\lambda, \lambda'} \sigma_{\lambda, \lambda'}(T, \theta) \frac{1}{(\Delta V_{\lambda} + \Delta V_{\lambda'})} \frac{1}{1 + \frac{2(E_{\lambda'} - E_{\lambda} - E + E')^2}{\Delta V_{\lambda} + \Delta V_{\lambda'}}}$$

$$(E_{\lambda'} > E_{\lambda}) \equiv \sigma(E - E', T, \theta)$$

с функцией разрешения системы, состоящей из спектрометра и импульсного реактора ^{/8/}.

В результате свертки сечения $\sigma(E - E', T, \theta)$ получается изображенная на рис. 10 гладкая кривая. Приведенная там шкала переданной энергии ΔE имеет лишь ориентировочное значение. Она соответствует упрощенной схеме калибровки ^{/8/}:

$$\Delta E(N) = E_B \left[\left(\frac{\alpha L_1}{|E_B N - \alpha L_2|} \right)^2 - 1 \right],$$

где E_B - порог бериллиевого фильтра. При расчете теоретической кривой всду опускался постоянный численный множитель, который впоследствии подбирался так, чтобы квадратичное отклонение теоретической кривой от экспериментальной было минимальным.

4. Обсуждение результатов

В результате описанного эксперимента найден спектр неупругого рассеяния тепловых нейтронов на электронных уровнях низшего мульт-

типлета Pr^{3+} , расщепленного под действием кристаллического поля в PrF_3 ($T = 77K$). С целью определения энергий этих уровней экспериментальный спектр был восстановлен расчетным путем. При этом варьировались энергетические положения электронных уровней, чтобы добиться наилучшего согласия теоретической кривой с экспериментальной. Интенсивности переходов определялись при помощи волновых функций, соответствующих набору параметров P и A_m^e , полученному из анализа оптических данных (для $Pr:LaF_3$) о положении электронных уровней в различных мультиплетах конфигурации $(4f)^2$. Предполагалась точечная группа симметрии кристаллического поля - C_2 (или C_s). Теоретический анализ экспериментального НРК-спектра для вещества с такой низкой симметрией кристаллического поля проводится впервые. Ширины неупругих пиков грубо оценивались при помощи предположения, что они определяются однофононным механизмом спин-решеточного взаимодействия.

Совпадение теоретической кривой с экспериментальной - хорошее. Поэтому авторы считают, что изображенный на рис.2с спектр энергетических положений уровней близок к действительности. Классификация уровней (рис.2а) не противоречит варианту, предложенному для $Pr:LaF_3$, если предполагать симметрию $C_{2v} / 16 /$. Общим свойством всех рассматриваемых наборов параметров (P, A_m^e) является тот факт, что соответствующие им вероятности перехода на уровень с энергией 62 МэВ много меньше, чем на другие уровни. Из теоретических соображений следует поэтому, что экспериментальный пик, лежащий в районе переданных энергий ≈ 55 МэВ, должен был бы отсутствовать. Имеются некоторые указания, что он может быть связан с неупругими процессами в переднем слое бериллиевого фильтра, вызванными той долей падающего спектра термических нейтронов, которая упруго рассеивается мишенью.

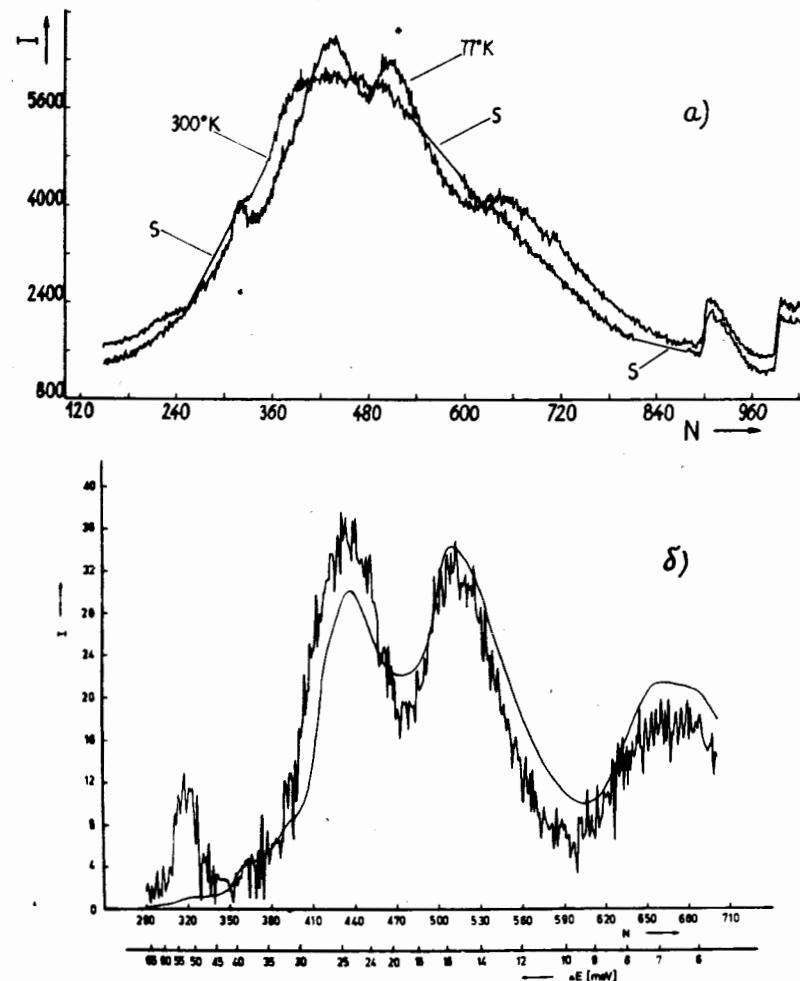


Рис. I Спектры неупруго рассеянных нейтронов на PrF_3 при а) 300 и 77К. I - число нейтронов за 50 часов и на канал шириной 32 мсек, S - сателлиты от быстрых нейтронов $1/8$;
б) вклад неупруго рассеянных нейтронов при 77К на парамагнитных уровнях Pr^{3+} . ΔE - потеря энергии нейтронов.

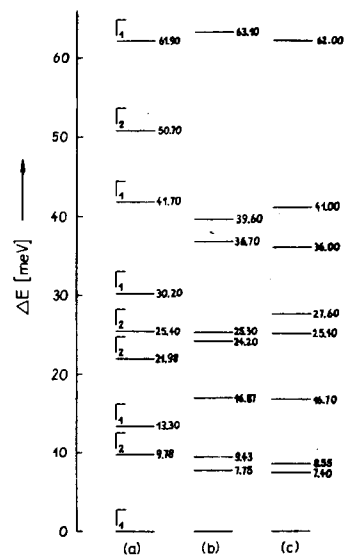


Рис.2 Схема энергетических уровней

- а) Pr^{3+} , соответствующих набору параметров (P, A_m^l)
 в тексте,
 б) Pr^{3+} в LaF_3 из оптических измерений /15,16/;
 в) Pr^{3+} в PrF_3 .

Литература

1. K.C.Turberfield, L.Passell, R.J.Birgeneau, E.Bucher. J. Appl. Phys. **42**, 1746 (1971), R.J.Birgeneau, E.Bucher, J.Als-Nielsen, Phys.Rev.Letters **27**, 1530 (1971), R.J.Birgeneau in "Magnetism and Magnetic Materials 1972" (A.I.P. Conference Proceedings, ed. by C.D.Graham, Jr. and J.J. Rhyne).
2. W.N. Yen, W.C.Scott, R.L. Schalow Phys.Rev. **136**, N 1A, 271(64)
3. H.Hadni, P.Strimer Phys.Rev. B **5**, N 11, 4609 (72)
4. M.T.Hutchings, Solid State Physics, V.16, 227 (64), Academic Press, New York, London.
5. A.R.Edmonds, CERN 55-26, Geneva, 1955; Деформация атомных ядер, ИИЛ Москва (58).
6. D.J.Newman, Advances in Physics **20**, N 84 (71). Malek J., Czechoslov. Journ.Phys. **B21**, N3, 295(71)
7. K.Feldmann, K.Hennig, I.Natkaniec, B.N.Savenko, K.Tempelhoff. Phys.Stat.Sol. (b) **45**, K105 (71)
 K.Feldmann, K.Hennig, S.Matthies, B.N.Savenko, V IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble 1972, p.577, IAEA, Vienna 1972.
8. K.Parlinski, M.Sudnik-Hryniewicz, A.Bajorek, J.A. J.A.Janik, W.Olejarczyk, Research Application of Nuclear Pulsed Systems, IAEA, Vienna 1967, Б.Н.Савенко, К.Фельдманн, К.Хенниг.Препринт ОИЯИ Р13-6784 (1972).
9. V.K.Sharma J.Chem.Phys. **54**, 496 (71)
 M.L.Afanasiev, S.P.Habuda, A.G. Lundin. Acta Cryst. **B28**, 2903(72)
10. И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов. Физика нейтронов низких энергий. Изд.наука, Москва (65).
11. Л.Д.Ландау, Е.Л. Лифшиц. Квантовая механика, Ф.М., Москва.
12. G.H.Diecke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience Publishers, Inc., New York (68)
 B.G.Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earth, Interscience New York (65)
13. D.A.Wensky, W.G. Moulton J.Chem.Phys. **53**, N1, 423(70)
14. E.V.Sayre, K.M.Sancier, S.Freed, J.Chem.Phys. **23**, N11, 2066 (55)
15. W.T.Carnall, P.R. Fields, R.Sarup, J.Chem.Phys. **51**, 2587 (69)
 H.H.Caspers, H.E.Rast, R.A.Buchanan, J.Chem.Phys. **43**, N6, 2124(65)

16. E.Y.Wong, O.M.Stafsudd, D.R.Yohnston, J.Chem.Phys.39,N3,786 (63)
17. S.W.Lovesey, D.E.Rimmer Rep.Progr.Phys.32,N3,333(69)
18. И.И. Собоelman. Введение в теорию атомных спектров, Физматгиз, Москва (63).
19. M.Blume, A.J.Freeman, R.E.Watson, J.Chem.Phys.37,N6,1245(62).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 июля 1974 года.