

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С36
М-317

31/11 - 75
P14 - 8480

З.Маттхиз

1248/2-75

ОБ ЭНЕРГИЯХ

ЭЛЕКТРОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ $P_{r^{3+}}$

В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

P14 - 8480

З.Маттхиз

ОБ ЭНЕРГИЯХ
ЭЛЕКТРОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ Pr^{3+}
В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

1. Введение

Экспериментальному и теоретическому исследованию энергий электронных уровней ионов редкоземельных элементов в различных кристаллических соединениях посвящено большое число работ, и по этим вопросам имеются подробные обзоры /1,2/. Гамильтониан, который определяет энергии этих электронных уровней, обычно представляется в виде

$$H = H_0 + H_{кр} . \quad /1/$$

H_0 - гамильтониан свободного иона. Он описывает все взаимодействия валентных электронов в изолированном ионе. $H_{кр}$ - гамильтониан кристаллического поля.

За счет H_0 происходит расщепление энергий электронных состояний конфигурации $(4f)^n$ на мультиплеты $^{2S+1}L_J$. H_0 сохраняет только полный момент количества движения J . Полный орбитальный момент количества движения L и спин S имеют лишь приближенный характер. $H_{кр}$ снимает $(2J+1)$ -кратное энергетическое вырождение мультиплетов по отношению к проекциям M_J и расщепляет мультиплеты на так называемые кристаллические уровни. Хорошо оправдал себя модельный гамильтониан вида

$$H_{кр} = \sum_{i=1}^n \sum_{\ell, m} A_m^\ell Y_m^\ell(\Omega_i); \quad \ell = 2, 4, 6; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell, \quad /2/$$

где Y_m^ℓ - обычные сферические функции /3/, а Ω_i - угловые координаты i -того валентного электрона, A_m^ℓ - числовые постоянные, которые характеризуют силу и точечную симметрию /не все A_m^ℓ в зависимости от этой симметрии отличны от нуля/ кристаллического поля в месте

нахождения редкоземельного иона. Если бы весь эффект влияния кристаллического окружения редкоземельного иона на энергии его электронных уровней сводился бы только к $H_{кр}$, то в рамках первого приближения теории возмущения относительно $H_{кр}$ центр тяжести энергии кристаллических уровней определенного мультиплета должен был совпадать с энергией того же /нерасщепленного/ мультиплета в случае свободного иона ($H_{кр} = 0$). В действительности это не так. Если ион находится в кристалле, то наблюдается заметное снижение центров тяжести энергий мультиплетов по сравнению со случаем свободного иона /4/. Это снижение нельзя объяснить одними эффектами учета более высоких порядков теории возмущения относительно $H_{кр}$ /"эффекты второго порядка"/, которые ведут к некоторому смешиванию состояний, принадлежащих мультиплетам с различными J .

Наличие кристаллического окружения, которое искажает волновые функции заполненных оболочек, а также основных и возбужденных состояний валентных электронов /конфигурации, отличные от $(4f)^n$ /, сказывается, таким образом, эффективно и на H_0 .

В настоящий момент все эти эффекты удается учитывать лишь полуэмпирическим образом. Для этой цели выделяют в матричных элементах $(H_0)_{ik}$ для различных состояний i, k конфигурации $(4f)^n$ радиальные интегралы, приравнивая их к определенным постоянным $\{B\}$. Эти постоянные подгоняются под экспериментальные энергии уровней конфигурации $(4f)^n$. Подробно все эти вопросы изложены в работах /1,5/.

Конечной целью обычных расчетов является определение параметров A_m^l из /2/. Поскольку в случае низкой точечной симметрии кристаллического поля число отличных от нуля параметров A_m^l обычно больше числа кристаллических уровней одного мультиплета, то для однозначного и наиболее последовательного определения параметров A_m^l желательно использовать экспериментальные значения энергий уровней всех мультиплетов данной конфигурации. При этом автоматически возникает задача определения параметров $\{B\}$. Такая программа определения параметров кристаллического поля делится на три этапа:

I. Подгонка параметров $\{B\}$ гамильтониана свободного иона H_0 по экспериментальным значениям центров тяжести энергий мультиплетов конфигурации $(4f)^n$.

II. Подгонка параметров A_m^l по энергиям кристаллических уровней отдельных мультиплетов относительно центров тяжести энергий последних $\{B\}$ - не варьируются/.

III. Подгонка параметров $\{B\}$ и A_m^l по энергиям кристаллических уровней всех мультиплетов относительно основного кристаллического уровня конфигурации - учет эффектов второго порядка.

На практике не всегда удается придерживаться этой программы, т.к. часто экспериментальные данные об энергиях кристаллических уровней конфигурации $(4f)^n$ недостаточно богаты. В этих случаях необходимо отнестись с осторожностью к физической ценности параметров A_m^l и связанных с ними волновых функций кристаллических уровней, определяемых по упрощенной схеме.

В настоящей работе приведены матрицы H_0 для мультиплетов конфигурации $(4f)^2$ и результаты подгонки параметров $\{B\}$ по энергетическим уровням Pf^{3+} в кристаллах LaF_3 . При проверке разработанной автором для ЭВМ программы определения энергетического положения мультиплетов в зависимости от параметров $\{B\}$ при помощи сравнения наших результатов с расчетными данными, приведенными в работе /5/, было обнаружено, что в /5/ имеется ряд ошибок, которые влияют на достоверность опубликованных там результатов. Поэтому расчеты работы /5/ были повторены.

2. Гамильтониан свободного иона *

Гамильтониан свободного иона состоит из ряда членов, которые описывают различные взаимодействия; наиболее важными из них являются следующие:

$$H_N, H_e, H_{SO}, H_{CI}, H_{OO}, H_{SOO}, H_{SS}^{/5-7/}.$$

* В дальнейшем мы ограничиваемся частным случаем конфигурации $(4f)^2$.

H_N содержит центральное кулоновское поле ядра, действующее на валентные электроны и частично экранированное заполненными оболочками ионного остова. Учет одного H_N дает нулевое приближение решения задачи об определении энергий электронных уровней, которое считается известным.

а/ H_e - кулоновское взаимодействие валентных электронов между собой:

$$H_e = \frac{e^2}{r_{12}} \quad /3/$$

Матричные элементы H_e по отношению к антисимметризованным волновым функциям $|(4f)^2, L, S, J, M_J\rangle$ с полным орбитальным моментом количества движения L , полным спином S , полным моментом количества движения J и его проекцией M_J можно представить в виде ^{7/}:

$$\begin{aligned} &\langle (4f)^2, L, S, J, M_J | H_e | (4f)^2, L', S', J', M_J' \rangle = \\ &= \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k, \end{aligned} \quad /4/$$

где

$$\begin{aligned} f_k &= (-1)^L (3 \parallel C^k \parallel 3)^2 W(3, 3, 3, 3; L, K), \quad (3 \parallel C^k \parallel 3) = \\ &= -7 \begin{pmatrix} 3 & K & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad F^k = F^k(4f, 4f) = \\ &= e^2 \int \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} R_{4f}^2(r_1) R_{4f}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 - \end{aligned}$$

так называемые слэтеровские интегралы по радиальным функциям $(4f)$ -электронов R_{4f} . Мы пользуемся перенормированными Кондоном и Шортли ^{8/} F_K :

$$F_0 = F^0, F_2 = \frac{1}{(15)^2} F^2, F_4 = \frac{1}{(3 \cdot 11)^2} F^4 \quad \text{и} \quad F_6 = \left[\frac{5}{3 \cdot 11 \cdot 13} \right]^2 F^6$$

Таблица 1
Зависимость матриц $(L, S, J \parallel H_e \parallel L', S', J)$ от параметров $\{8\}$. Правило расположения коэффициентов см. на примере матричного элемента $(^3P_0 \parallel H_e \parallel ^1S_0)$.

| 3F_2 | 1D_2 | 3P_2 | 3F_4 | 1G_4 | 3F_4 | 3P_0 | 1S_0 | 3P_4 |
|---|---|---|---|---|---|--|--|--|
| $\begin{matrix} -10 & -33 \\ -286 & 12 \\ 1/2 & 1 \\ -2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -33 \\ 12 \\ 1 \\ -2 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -44.8(55\sqrt{3}) \\ \sqrt{2} \cdot 566/165 \\ 3\sqrt{2} \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 2336/165 \\ -16 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 19 \\ -99 \\ 715 \\ 6 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 25 \\ 9 \\ 1 \\ 42 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 9 \\ 42 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} -10 & -286 \\ 1/2 & 1 \\ -2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -33 \\ 12 \\ 1 \\ -2 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -44.8(55\sqrt{3}) \\ \sqrt{2} \cdot 566/165 \\ 3\sqrt{2} \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 2336/165 \\ -16 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 19 \\ -99 \\ 715 \\ 6 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 25 \\ 9 \\ 1 \\ 42 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 9 \\ 42 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} -25 & -13 \\ 1 & 1 \\ -3 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 19504/1815 \\ -10/3 \\ \sqrt{2} \cdot 287/15 \\ -1/15 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} -51 & 30 \\ 1 & 1 \\ -1 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 19504/1815 \\ -10/3 \\ \sqrt{2} \cdot 287/15 \\ -1/15 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} 45 & -1287 \\ 1 & 1 \\ -1/2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 464/11 \\ 97 \\ -30 \\ 78 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 60 \\ 198 \\ 1716 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} 45 & -1287 \\ 1 & 1 \\ -1/2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 464/11 \\ 97 \\ -30 \\ 78 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 60 \\ 198 \\ 1716 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} 45 & -1287 \\ 1 & 1 \\ -1/2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 464/11 \\ 97 \\ -30 \\ 78 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 60 \\ 198 \\ 1716 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |
| $\begin{matrix} 45 & -1287 \\ 1 & 1 \\ -1/2 & \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 464/11 \\ 97 \\ -30 \\ 78 \\ 7/6 \\ 7/5 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 60 \\ 198 \\ 1716 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$ |

Матричные элементы /4/, вновь рассчитанные по этим формулам /см. табл. 1/, совпадают с ранее опубликованными /2,9/.

При подгонке параметров F_K члены с F_0 в матричных элементах можно опускать, поскольку они дают одинаковый вклад в энергии всех мультиплетов. Таким же образом мы поступаем с аналогичными членами, которые встречаются ниже.

б/ H_{S0} - спин-орбитальное взаимодействие

Это взаимодействие имеет вид

$$H_{S0} = \sum_{i=1,2} a(r_i) \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i. \quad /5/$$

При помощи соотношения $\xi_{4f} = \int a(r) R_{4f}^2(r) r^2 dr$ матричные элементы оператора /5/ параметризуются следующим образом /7,10/:

$$\begin{aligned} <(4f)^2, L, S, J, M_J | H_{S0} | (4f)^2, L', S', J', M_J' > = -\delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \xi_{4f} \times \\ & \times \sqrt{7 \cdot 8 \cdot 9} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1)} W(J, L, S', 1; S, L') \times \\ & \times W(1/2, S, 1/2, 1; 1/2, S') W(3, L, 3, 1; 3, L'). \quad /6/ \end{aligned}$$

Матрицы /6/ для мультиплетов конфигурации $(4f)^2$ /см. табл. 1/ в явном виде опубликованы /2,11/. При использовании этих матриц необходима, однако, определенная осторожность. При сравнении коэффициентов, стоящих перед ξ_{4f} в матричных элементах (${}^1D_2 | H_{S0} | {}^3P_2$), (${}^3P_0 | H_{S0} | {}^1S_0$), (${}^3H_4 | H_{S0} | {}^1G_4$), которые указаны в работах /2,11/, с коэффициентами, приведенными в табл. 1, видно, что они отличаются знаками. Это объясняется различным выбором фаз для волновых функций отдельных мультиплетов. Если энергии центров тяжести мультиплетов подгоняются только при помощи четырех параметров, F_2 , F_4 , F_6 и ξ_{4f} , то это отличие несущественно. Если учитываются наряду с H_e и H_{S0} также ниже-

описанные взаимодействия, то необходимо использовать всегда один и тот же выбор фаз.

в/ H_{CI} - конфигурационное взаимодействие

H_{CI} учитывает во втором приближении теории возмущения кулоновское взаимодействие e^2/r_{12} между валентными электронами /1,12/. Вклад этого приближения в энергию мультиплетов дается выражением типа

$$-\sum_{\tau} <(4f)^2, L, S, J, M_J | H_e | \psi_{\tau} > <\psi_{\tau} | H_e | (4f)^2, L', S', J', M_J' > /E_{\tau}, \quad /7/$$

где ψ_{τ} - волновая функция двухэлектронного состояния энергетически более высокой конфигурации (τ) /например, $(5d)^2$ или $(4f, 6p)$ с энергией E_{τ} /. Соотношение /7/ можно представить как матричный элемент некоторого эффективного оператора $H_{CI} = H'_{CI} + H''_{CI}$, действующего на состояния конфигурации $(4f)^2$. Матричные элементы $<(4f)^2, L, S, J, M_J | H'_{CI} | (4f)^2, L', S', J', M_J' >$ отличаются от /4/ лишь видом радиальных интегралов. Подгоняя при помощи параметров F_K теоретические положения мультиплетов к экспериментальным, мы тем самым учитываем наряду с H_e также и H'_{CI} , т.е. при этом происходит некоторое экранирование (screening) истинных значений слэтеровских интегралов. Матричные элементы второй части H_{CI} $<(4f)^2, L, S, J, M_J | H''_{CI} | (4f)^2, L', S', J', M_J' >$ не сводятся к соотношениям типа /4/ и принимают вид /1/:

$$\delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} [a(L+1)L + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7)], \quad /8/$$

где a , β , γ - выражения, состоящие из радиальных интегралов, в которые входят функции R_{4f} , R_7 и энергии E_{τ} . a , β , γ используются при полумпирическом подходе как подгоночные параметры. $G(G_2)$ и $G(R_7)$ * для мультиплетов конфигурации $(4f)^2$ приведены в /1/.

* $G(G_2)$ и $G(R_7)$ являются собственными значениями оператора Казимира /9/.

г/ H_{00} - орбит-орбитальное взаимодействие

H_{00} описывает взаимодействие между магнитными моментами орбитального движения валентных электронов и определяется выражением /в атомных единицах/ /1/:

$$H_{00} = \frac{\alpha_0^2}{2} \left[\frac{1}{r_{12}} (\vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\nabla}_2) + \frac{1}{r_{12}^3} \{ (\vec{r}_{12} \cdot \vec{\nabla}_1) (\vec{r}_{12} \cdot \vec{\nabla}_2) + (\vec{r}_{21} \cdot \vec{\nabla}_2) (\vec{r}_{21} \cdot \vec{\nabla}_1) + \frac{1}{r_{12}^2} (\vec{r}_{12} \cdot \{ \vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2 \}) \} \right],$$

где $\alpha_0 = e^2 / \hbar c$ - постоянная тонкой структуры.

Матричные элементы $\langle (4f)^2, L, S, J, M_J | H_{00} | (4f)^2, L', S', J', M'_J \rangle$ можно свести к форме /8/ /13/. В возникающие при этом выражения, заменяющие α , β , γ , и в дополнительный постоянный член 2ω , не зависящий от L, S, J и M_J , входят интегралы Марвина /14/:

$$M^k = \iint_{r_1 < r_2} R_{4f}^2(r_1) R_{4f}^2(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+3}} dr_1 dr_2.$$

д/ H_{S00} - взаимодействие спин-чужая орбита (spin-other orbital interaction)

Матричные элементы оператора этого взаимодействия /15/:

$H_{S00} = \frac{\alpha_0^2}{2} \{ [\vec{\nabla}_1 \cdot (\frac{1}{r_{12}} \times \vec{\nabla}_1)] \cdot (\vec{S}_1 + 2\vec{S}_2) + [\vec{\nabla}_2 \cdot (\frac{1}{r_{21}} \times \vec{\nabla}_2)] \cdot (\vec{S}_2 + 2\vec{S}_1) \}$, также распадаются на две части. Зависимость первой части от L, S, J, M_J совпадает с той, которая встречается в выражении /6/. Матричные элементы второй части исследованы в работах /15,16/ и содержат интегралы M^k .

е/ H_{SS} - спин-спиновое взаимодействие

$$H_{SS} = \alpha_0^2 \left[\frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{r}_{12} \cdot \vec{S}_1)(\vec{r}_{12} \cdot \vec{S}_2)}{r_{12}^5} \right]$$

имеет матричные элементы, радиальные интегралы которых опять сводятся к M^k /15,16/.

Если ограничиваться перечисленными взаимодействиями и рассматривать радиальные интегралы, входящие в матричные элементы гамильтониана свободного иона

$$\langle (4f)^2, L, S, J, M_J | H_0 | (4f)^2, L', S', J', M'_J \rangle = (L, S, J | H_0 | L', S', J) \delta_{J, M_J} \delta_{M_J, M'_J} /9/$$

как свободные параметры подгонки, то набор {B} будет состоять из 10 параметров:

$$F_2, F_4, F_6, \alpha, \beta, \gamma, \zeta_{4f}, M^0, M^2, M^4. \quad /10/$$

Хорошие результаты учета "магнитных" взаимодействий дает приближение $M^0 = M^2 = M^4 / 16$. Таким образом, число свободных параметров снижается до восьми / $F_2, F_4, F_6, \zeta_{4f}, \alpha, \beta, \gamma, M^0$ /. Матричные элементы / $L, S, J | H_0 | L', S', J$ / для всех мультиплетов конфигурации $(4f)^2 / ^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4, ^3H_4, ^3H_5, ^3H_6, ^1I_6$ / в зависимости от этих параметров приведены в табл. 1.

3. Результаты определения параметров гамильтониана свободного иона

В работе /5/ приведены результаты определения параметров гамильтониана свободного иона для Pr^{3+} , находящегося как в свободном состоянии, так и в целом ряде кристаллических соединений ($Pr: LaF_3, Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, Pr[C_2H_5(SO_4)]_3 \cdot 9H_2O, PrCl_3, Pr: LaCl_3, Pr: LaBr_3$). Расчеты велись для двух наборов {B}:

$$\{4\} = F_2, F_4, F_6, \zeta_{4f} \quad \text{и} \quad \{8\} = \{4\}, \alpha, \beta, \gamma, M^0 (M^0 = M^2 = M^4).$$

При решении задачи определения параметров A_m^k для $Pr: LaF_3$ по описанной во введении схеме автору настоящей работы потребовались матрицы, приведенные в табл. 1. Поскольку они в таком виде ранее не публи-

ковались, матрицы были восстановлены по общим формулам, указанным в предыдущем параграфе. С целью проверки матриц сравнивались значения энергий мультиплетов, приведенные в ^{5/}, со значениями, получающимися после диагонализации матриц, с учетом численных значений параметров {B} из ^{5/}. При этом было обнаружено, что в ^{5/} содержатся ошибки, которые коротко обсуждаются ниже.

а/ Набор {4}

В табл. 2 сравниваются данные, приведенные в ^{5/} для спектра свободного иона Pr³⁺, с энергиями мультиплетов, получающимися с {4} из ^{5/} при помощи матриц табл. 1. Видно, что в пределах расчетной точности для большинства мультиплетов значения энергий хорошо совпадают друг с другом*. С другой стороны, обнаружилось /см. метки: *, +, ! /, что некоторые "адреса" мультиплетов в ^{5/} перепутаны: ¹I₆, ³P₀, ³P₁ следует читать соответственно как ³P₁, ¹I₆ и ³P₀. В остальных спектрах табл. IV ^{5/} перепутаны мультиплеты ³P₁ и ¹I₆. Ясно, что такая ситуация влияет на результаты подгонки. Автором были повторены расчеты {4} для всех спектров, приведенных в табл. IV ^{5/}. В табл. 2 содержатся результаты подгонки для случая свободного иона Pr³⁺. Видно, что набор {4}, соответствующий минимуму среднего квадратичного отклонения экспериментальных от "теоретических" энергий мультиплетов с "правильными" адресами, не очень сильно отличается от приведенного в ^{5/} набора {4}. Это справедливо и для остальных спектров. Конечные значения средних линейных отклонений по найденным новым наборам {4} всюду несколько /максимально на фактор 2 при Pr:LaF₃ и

* Расчеты велись на CDC1604A; для диагонализации матриц использовалась программа KIM^{17/}. Точность собственных значений: ε²; ε бралось равным 0,00005.

Таблица 2

Численные значения параметров {4} гамильтониана H₀ и положения мультиплетов свободного иона Pr³⁺ /все в см.⁻¹ /. A - экспериментальный спектр ^{122/}; B - результаты расчетов работы ^{5/}; C - энергии мультиплетов, вытекающие из матриц табл. 1 с использованием {4} из ^{5/}; D - результаты расчетов настоящей работы, Δ - среднее линейное отклонение от экспериментального спектра.

| | A | B | C | D |
|------------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|----------|
| ¹ F ₂ | | 315,94 | 315,94 | 316,201 |
| ¹ F ₄ | | 49,39 | 49,39 | 49,1397 |
| ¹ F ₆ | | 4,77 | 4,77 | 4,93911 |
| ³ G _{4f} | | 748,14 | 748,14 | 775,614 |
| ¹ S ₀ | 50 090,3 | 50 106,7 | 50 105,8 | 50 225,3 |
| ³ P ₂ | 23 160,6 | 23 461,1 | 23 462,6 | 23 345,3 |
| ¹ I ₆ | 22 211,5 | 22 279,1* | 21 343,8 [!] | 21 389,9 |
| ³ P ₁ | 22 007,5 | 21 666,9 ⁺ | 22 280,8* | 22 066,4 |
| ³ P ₀ | 21 389,8 | 21 343,5 [!] | 21 668,5 ⁺ | 21 425,7 |
| ¹ D ₂ | 17 334,4 | 17 310,1 | 17 309,6 | 17 549,3 |
| ¹ G ₄ | 9 921,2 | 9 872,8 | 9 873,0 | 9 916,3 |
| ³ F ₄ | 6 854,8 | 6 896,3 | 6 896,6 | 6 881,1 |
| ³ F ₃ | 6 415,2 | 6 418,7 | 6 419,1 | 6 442,2 |
| ³ F ₂ | 4 996,6 | 5 023,7 | 5 024,0 | 4 992,8 |
| ³ H ₆ | 4 389,1 | 4 288,3 | 4 288,3 | 4 454,4 |
| ³ H ₅ | 2 152,1 | 2 093,2 | 2 093,2 | 2 181,0 |
| ³ H ₄ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Δ | | | 170,3 | 133,9 |

Pr(NO₃)₃·6H₂O /улучшаются по сравнению с ^{5/}. В том случае, когда известны /см. ниже/ наборы {8}, наборы {4} имеют лишь качественное значение, и поэтому мы их для других перечисленных спектров в настоящей работе не выписываем.

При сравнении полученных при помощи матриц табл. 1 энергий мультиплетов, относящихся к наборам {8} из табл. III^{5/}, с приведенными в табл. II^{5/} энергиями, было отмечено следующее: для большинства спектров сравниваемые величины хорошо совпадают друг с другом. В некоторых случаях встречаются небольшие отличия в положениях отдельных мультиплетов /максимально на 26 см^{-1} /. Эти отличия связаны с округлением при публикации в^{5/} численных значений параметров {8}, полученных в результате подгонки. В спектрах Pr:LaF₃(CRB) и Pr:LaF₃(CFS) опять перепутаны адреса мультиплетов. В первом случае вместо 3P_0 /или 3P_1 / и 1I_6 следует читать 3P_0 /или 1I_6 / и 3P_1 . Во втором спектре перепутаны мультиплеты 3P_1 и 1I_6 . В наборе {8} для PrCl₃ в^{5/} содержится, наверное, опечатка, поскольку приведенный там набор совершенно не воспроизводит публикуемый спектр.

Автором настоящей статьи была вновь проделана подгонка параметров {8} для всех приведенных в табл. III^{5/} спектров. В результате расчетов для спектров Pr³⁺ /свободный ион/, Pr:LaF₃ (CRB^{18/}), Pr:LaF₃ /CFS^{19/} - без 3H_5 /, Pr:LaF₃ (WSJ^{4/}), Pr:LaCl₃, Pr:LaBr₃ были получены наборы {8}, которые практически совпадают с публикуемыми в^{5/}. В случае спектра Pr(NO₃)₃·6H₂O набор {8} несколько отличается от найденного автором /в скобках значения из^{5/}; Δ - среднее линейное отклонение теоретического от экспериментального спектра; все в см^{-1} /:
317,062 /315, 44/; 50,8039 /51, 17/; 5,11551 /5, 19/;
735,584 /741, 12/; 24,6394 /18, 76/; -910,520 /-756, 77/;
458,896 /88, 05/; 0,149698 /0, 432/; $\Delta = 25,3$ /27,30/.

Полученный для Pr[C₂H₅(SO₄)₃·9H₂O набор {8} хотя и отличается слегка от приведенного в^{5/}, однако он представляет мало интереса, поскольку подгонка восьми параметров производится только по восьми мультиплетам. Среднее линейное отклонение принимает в этом случае очень маленькие значения, и окончательный набор {8} зависит от момента прекращения процесса подгонки.

Полученный набор {8} для PrCl₃ следующий: 322,365; 56,4509; 6,16997; 754,716; 23,6692; -722,383; -2232,08; 1,17603; $\Delta = 9,33$. Ценность этого набора параметров, наверное, также мала, поскольку отсутствуют данные о положении мультиплета 1S_0 . Вытекающее из приведенного набора {8} положение 57039 см^{-1} слишком высокое.

С целью подготовки программы определения параметров кристаллического поля A_m^l для Pr:LaF₃ были заново проанализированы экспериментальные спектры^{4, 18, 19/}. В отличие от спектра "CFS"^{5/} для определения {8} учитывался наряду с мультиплетом 3H_5 еще один кристаллический уровень из мультиплета 3H_6 при 4219 см^{-1} /18/. С учетом этого уровня положение центра тяжести мультиплета 3H_6 составляет тогда 4466 см^{-1} . Результаты определения параметров {8} указаны в табл. 3(B). Волновые функции, соответствующие этим параметрам, приведены ниже:

$$\begin{aligned} |^3P_0''\rangle &= 0,99497|^3P_0\rangle + 0,10014|^1S_0\rangle \\ |^1S_0''\rangle &= -0,10014|^3P_0\rangle + 0,99497|^1S_0\rangle \\ |^3F_2''\rangle &= 0,98822|^3F_2\rangle + 0,15242|^1D_2\rangle - 0,01410|^3P_2\rangle \\ |^1D_2''\rangle &= -0,14996|^3F_2\rangle + 0,94556|^1D_2\rangle - 0,28884|^3P_2\rangle \\ |^3P_2''\rangle &= -0,03069|^3F_2\rangle + 0,28755|^1D_2\rangle + 0,95727|^3P_2\rangle \\ |^3H_4''\rangle &= 0,98612|^3H_4\rangle + 0,16337|^1G_4\rangle - 0,02966|^3F_4\rangle \\ |^1G_4''\rangle &= -0,11374|^3H_4\rangle + 0,79478|^1G_4\rangle + 0,59614|^3F_4\rangle \\ |^3F_4''\rangle &= 0,12097|^3H_4\rangle - 0,58449|^1G_4\rangle + 0,80233|^3F_4\rangle \\ |^1I_6''\rangle &= 0,99853|^1I_6\rangle + 0,05415|^3H_6\rangle \\ |^3I_6''\rangle &= -0,05415|^1I_6\rangle + 0,99853|^3H_6\rangle . \end{aligned}$$

В табл. 3 /С/ приведены также набор {8} и положения центров тяжести мультиплетов, которые были получены в результате определения параметров A_m^l по полной программе /этапы I, II, III, см. введение/ с учетом эффектов второго порядка^{20/}.

- Д10-7707 Совещание по программированию и математическим методам решения физических задач, Дубна, 1973. 564 стр. 5 р. 57 к.
- 13 - 7154 Пропорциональные камеры. Дубна, 1973. 173 стр. 2 р. 20 к.
- Д1,2-7781 Материалы III Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Сивая, 1973. 478 стр. 4 р. 78 к.
- Д3-7991 II Международная школа по нейтронной физике. Алушта, 1974. 552 стр. 2 р. 50 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79,
издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.