

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



C 326

Ф-855

2594/2-78

Т.Фраунхайм

2651/

P17 - 11341

19/vi - 78

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ
ДЛЯ КОНФИГУРАЦИИ $(5f)^2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КУБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ
И ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ
НАИНИЗШИМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ

1978

P17 - 11341

Т.Фраунхайм

**РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ
ДЛЯ КОНФИГУРАЦИИ $(5f)^2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КУБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ
И ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ
НАИНИЗШИМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ**

Фраунхайм Т.

P17 - 11341

Расщепление электронных мультиплетов для конфигурации $(5f)^2$ под действием кубического кристаллического поля и вероятности переходов между наименьшими энергетическими уровнями

Рассматривается расщепление электронных мультиплетов, в особенности основного мультиплета 3H_4 , актинидов конфигурации $(5f)^2$ в кубическом кристаллическом поле и вычисляются вероятности переходов между наименьшими уровнями энергии.

На основе данных для свободного иона учитывается примесь различных J-мультиплетов к основному мультиpletу 3H_4 . Результаты расщепления электронных мультиплетов и вероятностей переходов обсуждаются в зависимости от силы кристаллического поля. Результаты значительно отличаются от данных для редкоземельных элементов, у которых величина кристаллического поля меньше, чем у актинидов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Frauenheim T.

P17 - 11341

Electronic Multiplet Splitting for Actinides with the $(5f)^2$ Configuration in Cubic Crystal Fields and Transition Probabilities between Low-Lying Energy States

Electronic multiplet splitting of actinides with the $(5f)^2$ configuration in cubic crystal fields are described and the transition probabilities between the low-lying energy states are determined. Starting with the free ion results, the coupling of different J-multiplets are taken into account in our calculation, and the results of crystal field splitting and transition probabilities in dependence of the crystal field strength are discussed. The results are very different from those for rare earth, where the strength of crystal field is much lower.

The investigation has been performed at the Neutron Physics Laboratory, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

1. ВВЕДЕНИЕ

Расщеплению электронных мультиплетов в различных кристаллических соединениях посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ и по этим вопросам имеются подробные обзоры /1/.

Гамильтониан, определяющий энергии электронных уровней, обычно представляется в виде

$$H = H_0 + H_{кр} \quad /1/$$

Гамильтониан свободного иона H_0 , описывающий все взаимодействия валентных электронов в изолированном ионе, состоит из кулоновского - H_e и спин-орбитального - H_{CO} - взаимодействий. $H_{кр}$ - гамильтониан кристаллического поля. В рамках модели кристаллического поля f-электроны в твердом теле коллективно характеризуются взаимодействующими многоэлектронными волновыми функциями. Выбор квантовых чисел зависит от относительных сил учитываемых взаимодействий /3/. Наиболее важными из них для актинидов являются: кулоновское взаимодействие $/H_e \approx 10^4 \text{ мэВ}/$, спин-орбитальное $/H_{CO} \approx 300 \text{ мэВ}/$, взаимодействие кристаллического поля $/H_{кр} \approx 10^2 \text{ МэВ}/$ и обменное взаимодействие $/H_{об} \approx 10 \text{ мэВ}/$. Силы взаимодействий для актинидов /в скобках/ определяются из экспериментальных результатов /4/.

При учете только кулоновского взаимодействия /сферическая симметрия/ волновые функции электронной системы характеризуются квантовыми числами L /полный орбитальный момент количества движения/ и S

/полный спин/. При добавлении спин-орбитального взаимодействия /сферическая симметрия/ разные S-L -конфигурации смешиваются друг с другом и J /полный момент количества движения/ является в этом случае хорошим квантовым числом для описания волновых функций системы f-электронов. Под действием кристаллического поля сферическая симметрия у иона нарушается и тем самым снимается вырождение волновых функций по проекциям M_J квантового числа J.

Если сила взаимодействия кристаллического поля сопоставима с расстоянием между разными J-мультиплетами, соответствующим квантовым числом для характеристики многоэлектронной волновой функции является неприводимое представление Γ группы точечной симметрии. Для актинидов при построении волновых функций необходимо учитывать смесь разных J-мультиплетов. Диагонализировав матрицу полного гамильтониана $\langle \Gamma | (H_0 + H_{кр}) | \Gamma \rangle$, мы получаем N различных значений энергий ($N \leq 2J+1$) для электронных уровней мультиплетов, расщепленных в кристаллическом поле. Результаты значительно отличаются от данных для редкоземельных элементов, у которых сила кристаллического поля меньше расстояния между J-мультиплетами, и смесью таких мультиплетов в большинстве случаев можно пренебречь.

В дальнейшем также определяются и обсуждаются вероятности переходов между наинизшими энергетическими уровнями, рассчитанные с учетом смеси разных J-состояний. Имеются в виду вероятности переходов, которые возникают в дифференциальном сечении рассеяния тепловых нейтронов на переходах между кристаллическими уровнями /5/.

2. СХЕМА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ДЛЯ КОНФИГУРАЦИИ $(5f)^2$ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

Исходным положением для определения расщепления электронных мультиплетов в кристаллическом поле яв-

ляются результаты расчетов для свободного иона /3/, которые получаются следующим путем. Используя волновые функции, полученные в соответствии с раселл-саундерсовской схемой связи между спиновым (S) и орбитальным моментами (L), конструируются волновые функции в виде линейных комбинаций волновых функций.

$$|aJM_J\rangle = \sum_{SL} \langle (5f)^2 SLJM_J | aJM_J \rangle | (5f)^2 SLJM_J \rangle,$$

/2/

$$|aJ\rangle = \sum_{M_J} \langle aJM_J | aJ \rangle | aJM_J \rangle,$$

a - дополнительные квантовые числа. С помощью волновых функций /2/ определяются матричные элементы гамильтониана свободного иона $H_0 = H_e + H_{CO}$. Спин-орбитальное взаимодействие в случае актинидов уже не является таким слабым, как это наблюдается для редкоземельных ионов. Поэтому здесь следует ожидать не чистую раселл-саундерсовскую схему связи, а промежуточную. Этот факт наблюдался при выборе волновых функций в виде /2/. Возникающие неопределенные параметры /слэтеровские интегралы F_2, F_4, F_6 и спин-орбитальный радиальный интеграл ξ_{5f} / получают в результате подгонки параметров к экспериментальным данным оптической спектроскопии. В результате диагонализации матрицы гамильтониана свободного иона /3/ получают центры тяжести мультиплетов и соответствующие волновые функции промежуточной схемы связи, характеризующиеся квантовыми числами J. Результирующие центры тяжести мультиплетов и волновые функции представлены в таблице.

Эти результаты являются основой для определения расщепления различных J-мультиплетов в кубическом кристаллическом поле.

$$\{ H_0 + H_{кр} \} | \Gamma \rangle = E | \Gamma \rangle. \quad /3/$$

Волновые функции кристаллических уровней $| \Gamma \rangle$, характеризующиеся по неприводимым представлениям точечной группы симметрии, можно конструировать из волновых функций отдельных J-состояний.

Таблица

Мультиплеты	Центры тяжести мультиплетов $E_0^J / \text{мэВ}$	Волновые функции
${}^3H'_4$	0	$0,939 {}^3H_4\rangle - 0,331 {}^1G_4\rangle + 0,094 {}^3F_4\rangle$
${}^3F'_2$	463	$0,935 {}^3F_2\rangle + 0,334 {}^1D_2\rangle + 0,080 {}^3P_2\rangle$
${}^3H'_5$	635	$ {}^3H_5\rangle$
${}^3F'_3$	933	$ {}^3F_3\rangle$
${}^3F'_4$	961	$-0,308 {}^3H_4\rangle - 0,687 {}^1G_4\rangle + 0,658 {}^3F_4\rangle$
${}^3H'_6$	1185	$0,969 {}^3H_6\rangle - 0,247 {}^1J_6\rangle$
${}^1G'_4$	1701	$0,153 {}^3H_4\rangle + 0,647 {}^1G_4\rangle + 0,747 {}^3F_4\rangle$
${}^3P'_0$	1756	$0,963 {}^3P_0\rangle - 0,721 {}^1S_0\rangle$

$$|\Gamma\rangle = \sum_J \langle aJ | \Gamma \rangle |aJ\rangle. \quad /4/$$

Используя результаты для свободного иона /см. таблицу/, получаем следующее матричное уравнение:

$$\sum_J \langle aJ | \Gamma \rangle \{ H_{\text{кр}}^{JJ'} + E_0^J \delta_{JJ'} - E \delta_{JJ'} \} = 0. \quad /5/$$

Матричные элементы $H_{\text{кр}}^{JJ'} = \langle J | H_{\text{кр}} | J' \rangle$ даются в виде линейных комбинаций матричных элементов с исходными волновыми функциями

$$\langle (5f)^2 SLJM_J | H_{\text{кр}} | (5f)^2 S'L'J'M'_J \rangle. \quad /6/$$

Расщепление уровней мультиплетов заданной электронной конфигурации $(5f)^n$ под действием кристаллического

поля описывается в хорошем приближении эффективным гамильтонианом /6/:

$$H_{\text{кр}} = \sum_{i=1}^n \sum_{\ell=2,4,6} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_m^{\ell} Y_{\ell,m}(\Omega_i). \quad /7/$$

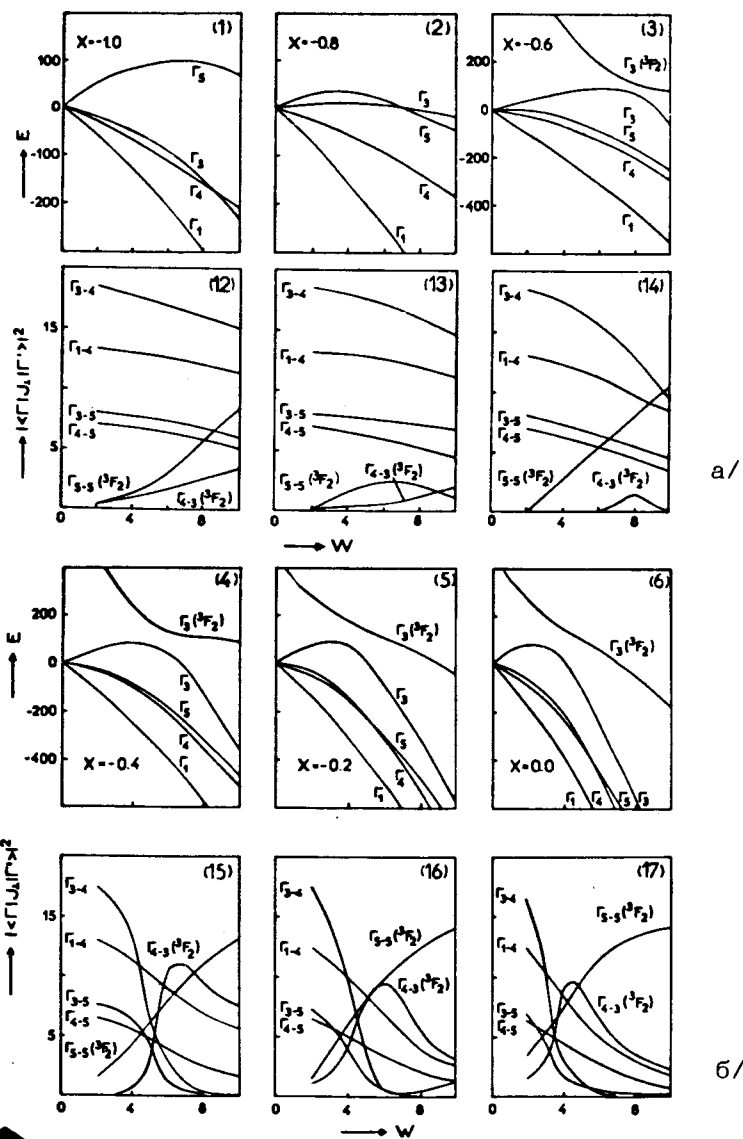
$Y_{\ell,m}(\Omega_i)$ - обычные сферические функции угловых координат i -того $5f$ -электрона. Поскольку $H_{\text{кр}}$ должен быть инвариантен к любому преобразованию данной точечной группы симметрии, часть параметров кристаллического поля A_m^{ℓ} обращается в нуль. Чем ниже точечная симметрия, тем большее число $A_m^{\ell} \neq 0$. В случае кубической симметрии только параметры A_m^{ℓ} с $\ell = 4, 6$ и $m = 0, \pm 4$ отличаются от нуля.

Используя тензорную алгебру Рака, матричные элементы гамильтониана кристаллического поля /7/ для конфигурации $(5f)^2$ можно вычислить следующим образом /7/:

$$\begin{aligned} \langle (5f)^2 LSJM_J | \sum_{i=1,2} Y_{\ell,m}(\Omega_i) | (5f)^2 L'S'J'M'_J \rangle = \\ = -14 \left\{ \frac{2\ell+1}{4\pi} \right\}^{1/2} (-1)^{M_J+S+J+J'} \delta_{SS'} \{ (2L+1)(2L'+1)(2J+1)(2J'+1) \}^{1/2} * \end{aligned}$$

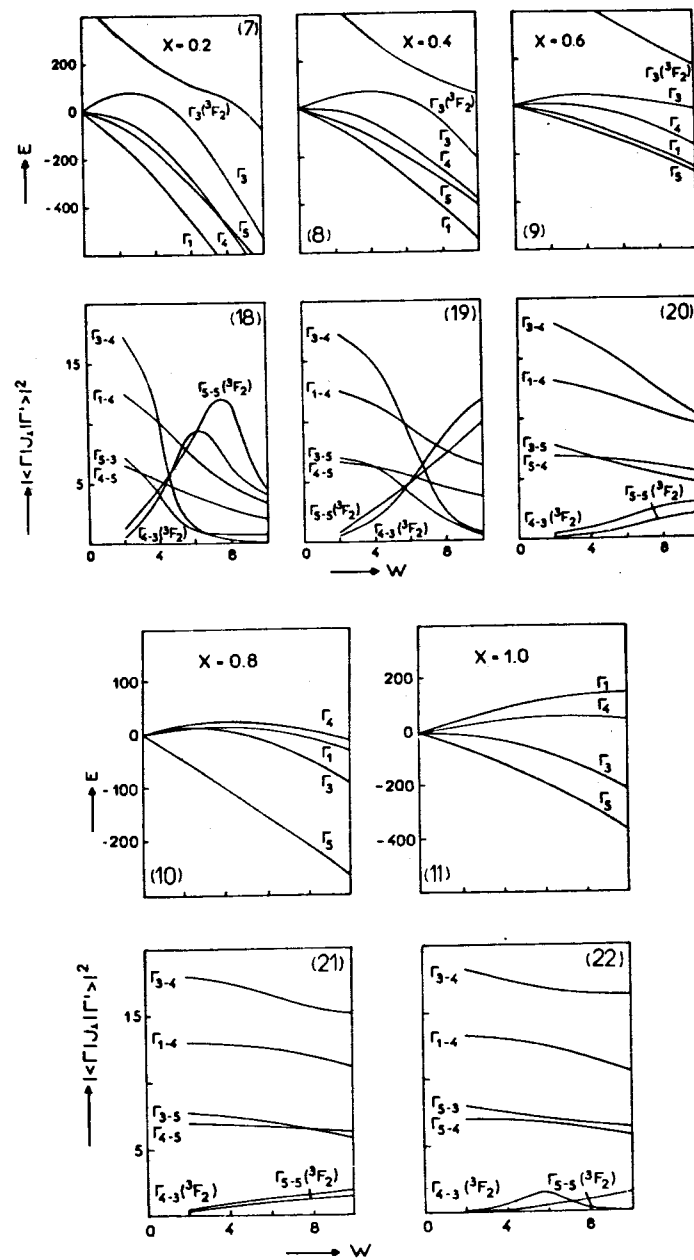
$$\left\{ \begin{matrix} \ell & L' & L \\ 3 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ell & J & J' \\ S & L' & L \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} \ell & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \ell & J' \\ -M_J & m & M'_J \end{pmatrix}. \quad /8/$$

Проводя параметризацию кристаллического поля согласно предложению Ли, Лиска, Вольфа /8/, перейдем к параметрам x и W . В параметр x ($-1 \leq x \leq 1$) входит отношение A_0^4/A_0^6 , т.е. он определяет вклад члена 4-го порядка по отношению к члену 6-го порядка, $W / \text{мэВ}$ - параметр полного расщепления мультиплетов, описывающий силу кристаллического поля. Решая матричное уравнение /6/ и учитывая смесь разных J -состояний, получаем, в зависимости от параметров x, W , расщепление основного мультиплета. Результаты показаны на рис.1 /1/-/11/.



a/

b/



b/

c/

Рис. 1. Расщепление основного мультиплета 3H_4 и мультиплета 3F_2 для конфигурации $(5f)^2$ в кубическом кристаллическом поле и вероятности переходов между наименьшими энергетическими уровнями в зависимости от параметров кристаллического поля x и W .

Вероятности переходов между кристаллическими уровнями основного мультиплета, а также вероятности самых интенсивных переходов к первому возбужденному мультиплету показаны на рис. 1 /12/-/22/. Вероятности переходов /9/ определялись в рамках дипольного приближения

$$|\langle \Gamma | J_{\pm} | \Gamma' \rangle|^2 = \frac{1}{3} \{ |\langle \Gamma | J_{+} | \Gamma' \rangle|^2 + |\langle \Gamma | J_{-} | \Gamma' \rangle|^2 + 2 |\langle \Gamma | J_z | \Gamma' \rangle|^2 \}, \quad /9/$$

J_{+} , J_{-} , J_z - операторы полного момента количества движения.

3. ДИСКУССИЯ

Примесь разных J-мультиплетов к основному мультиплету $(5f)^2$ -конфигурации /актиниды/ обуславливает снижение центров тяжести всех мультиплетов. Дополнительным эффектом примешивания является тенденция отталкивания центров тяжести всех мультиплетов. В частности, все уровни, принадлежащие одному неприводимому представлению точечной группы симметрии, отталкиваются /например, дублеты Γ_3 мультиплетов 3H_4 и 3F_2 /.

Как видно из рис. 1 /1/-/11/, линейность расщепления основного мультиплета вследствие примешивания разных J-мультиплетов уже при значениях параметра $W \geq 0,5$ мэВ немного нарушается. Для редкоземельных элементов $W \leq 0,5$ мэВ отклонения от линейности небольшие и смесь разных J-мультиплетов имеет второстепенное значение. В отличие от редкоземельных ионов, актиниды чувствуют в твердом теле более сильное кристаллическое поле $W \approx 2$ до 6 мэВ. Это объясняется тем, что 5f-электроны лежат не так глубоко в ионе, как 4f-электроны редких земель, и тем самым имеют слабое экранирование. Вследствие более сильного кристаллического поля и линейность расщепления основного мультиплета значительно нарушается /рис. 1 /1/-/11/ и 2/.

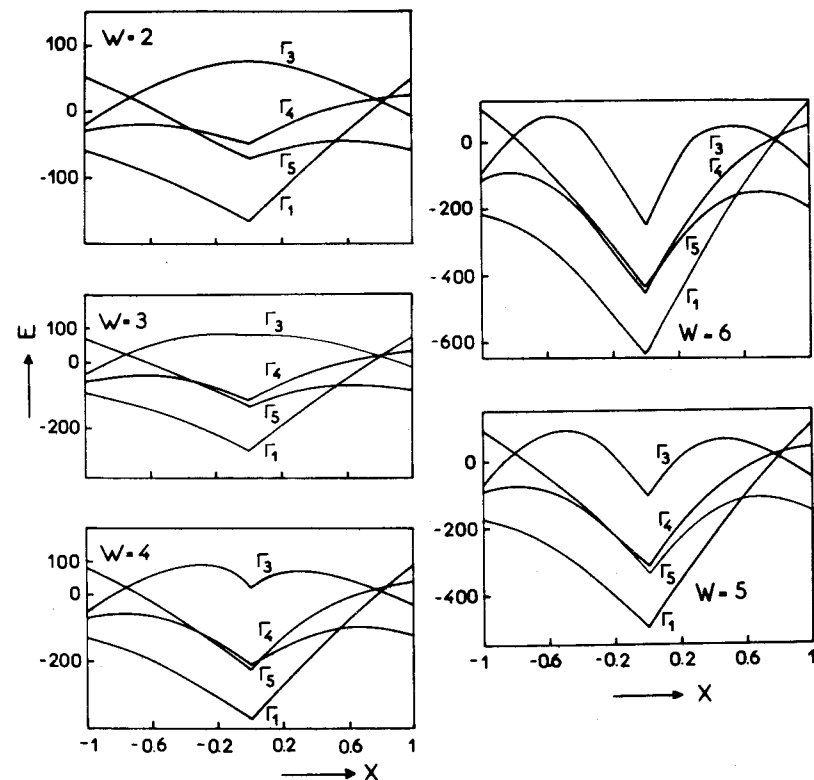


Рис. 2. Расщепление 3H_4 -мультиплета $(5f)^2$ -конфигурации в зависимости от параметра кристаллического поля x для разных сил кристаллического поля W .

На рис. 1 /3/-/9/ следует обратить внимание на то, что полное расщепление в зависимости от увеличения силы кристаллического поля, по существу, не изменяется. Если сила кристаллического поля возрастает до значений $W \approx 4-6$ мэВ, заметно снижается энергия дублета Γ_3 из 3F_2 -мультиплета, и он приближается к основному мультиплету.

Этот факт выражается в возникновении достаточно больших вероятностей переходов между уровнями основного мультиплета и дублета Γ_3 из 3F_2 -мультиплета /см. рис. 1 /14/-/20//. Одновременно с возникновением

новых переходов уменьшаются вероятности переходов между уровнями внутри основного мультиплета и они даже могут быть слабее переходов к первому возбужденному мультиплету /рис. 1 /16/-/18//.

Таким образом, при интерпретации спектров неупругого рассеяния тепловых нейтронов на соединениях актинидов надо учитывать как переходы между уровнями основного мультиплета, так и переходы между уровнями основного и первого возбужденного мультиплетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wyborne B.G. *Spectroscopic Properties of the Rare Earth*, John Wiley and Sons, New York, 1965.
Dieke G.H. *Spectra and Energy of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
2. Matthies S., Welsch D. *phys.stat.sol. (b)*, 1975, 68, p. 125.
3. Chan S.-K., Lam D.J. *Phys.Rev.*, 1972, B6, p. 307.
Lam D.J., Chan S.-K. In: "Plutonium 1970" (W.N. Miner ed), p.p.219-232, Met.Soc.AIME, New York.
4. Carnall W.T., Wyborne B.G. *J.Chem.Phys.*, 1964, 40, p. 3428.
5. Lowesey S.W., Rimmer D.E. *Reports on Progr. in Phys.*, 1969, 32/3, p. 333.
6. Hutchings M.T. *Solid State Physics*, 1964, 16, p.227.
7. Hennig K., Matthies S. *JINR*, E17-9535, Dubna, 1976.
8. Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P. *J.Chem.Phys., Solids*, 1962, 23, p. 1381.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 февраля 1978 года.