

УДК 548.0

©1995

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ДЛЯ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $TmCl_6^{3-}$

А.Л.Анкудинов, Р.Б.Душин

НПО Радиевый институт им.В.Г.Хлопина, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 26 января 1993 г.
В окончательной редакции 16 сентября 1995 г.)

Произведен релятивистский расчет положений подуровней иона Tm^{3+} (конфигурация f^{12}) в кристалле $Cs_2NaTmCl_6$ и получены значения одноэлектронных релятивистских параметров кристаллического поля. Обсуждаются различные механизмы (одноэлектронные и многоэлектронные), корректирующие результаты традиционной теории кристаллического поля для f -элементов. Сделан вывод о том, что для элементов конца лантанидной серии (а также, по-видимому, и для всех актинидов) следует учитывать релятивистские эффекты кристаллического поля.

Впервые теория релятивистского кристаллического поля (РКП) была предложена в 1964 г. [1]. Однако матричные элементы операторов $W^{(kk')K}$, введенных в [1], не были протабулированы, а релятивистские поправки для расщепления основного уровня Gd^{3+} , оцененные в [1], были по абсолютной величине очень малы. В связи с этим в дальнейшем такие расчеты не производились. В [2] предложен новый вариант теории РКП, основанный на применении метода парных взаимодействий [3,4]. В [2] приведены общие выражения, позволяющие применять теорию РКП к любой конфигурации. Метод удобен для численных расчетов, так как не требует введения в компьютер никаких таблиц, кроме таблицы генеалогических коэффициентов.

Экспериментальные данные о положении подуровней иона Tm^{3+} в кристалле $Cs_2NaTmCl_6$ (тип эльпасолита), использованные нами в этой работе, получены Таннером [5,6]. Более ранние работы указаны в [5].

1. Основные результаты

При расчете положений подуровней использовано минимальное число параметров «свободного» иона Tm^{3+} : три параметра Слейтера-Кондона (F_2, F_4, F_6), константа спин-орбитального взаимодействия (ζ). В релятивистских расчетах одним из возможных наборов параметров РКП [2], характеризующим аксиальное поле одного из лигандов, является b_4 (для подуровня с $j = 5/2$), b_4'', b_6'' (для подуровня с $j = 7/2$), b_4' ,

b'_6 (перекрестные). Все матричные элементы, входящие в секулярные уравнения для конфигурации f^{12} в октаэдрическом окружении, выражаются через четыре параметра «свободного» иона и пять параметров РКП. Переход к нерелятивистскому варианту осуществляется путем приравнивания величин параметров РКП

$$b_4 = b'_4 = b''_4, \quad b'_6 = b''_6. \quad (1)$$

Каждый из параметров аксиального поля лиганда может быть связан с параметрами КП всего комплекса B_q^k , определенными согласно [7],

$$B_0^4 = 7/2b_4, \quad B_0^6 = 3/4b_6. \quad (2)$$

Поскольку в данной работе речь будет идти как о нерелятивистских параметрах КП (B_0^4 , B_0^6), так и о релятивистских параметрах, то вве-

Таблица 1

Положение подуровней иона Tm^{3+} в кристалле $Cs_2NaTmCl_6$

| Уровень | Наблюдаемая энергия, cm^{-1} | Расчет по теории КП, cm^{-1} | Расчет I по теории РКП, cm^{-1} | Расчет II по теории РКП, cm^{-1} |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1 Γ_1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 Γ_4 | 56 | 48 | 44 | 43 |
| 3 Γ_5 | 100 | 122 | 114 | 111 |
| 4 Γ_2 | 145 | 252 | 230 | 203 |
| 5 Γ_5 | 370 | 418 | 389 | 383 |
| 6 Γ_3 | 394 | 442 | 411 | 404 |
| 7 Γ_5 | 5547 | 5533 | 5528 | 5525 |
| 8 Γ_3 | 5814 | 5823 | 5808 | 5826 |
| 9 Γ_4 | 5866 | 5865 | 5852 | 5858 |
| 10 Γ_1 | 5938 | 5901 | 5891 | 5879 |
| 11 Γ_4 | 8241 | 8241 | 8210 | 8206 |
| 12 Γ_3 | 8270 | 8276 | 8248 | 8248 |
| 13 Γ_5 | | 8438 | 8450 | 8448 |
| 14 Γ_4 | | 8557 | 8578 | 8590 |
| 15 Γ_5 | 12538 | 12544 | 12522 | 12522 |
| 16 Γ_3 | 12607 | 12623 | 12626 | 12632 |
| 17 Γ_4 | 12840 | 12739 | 12750 | 12762 |
| 18 Γ_1 | 12882 | 12904 | 12935 | 12955 |
| 19 Γ_2 | (14551) | 14389 | (14451) | 14468 |
| 20 Γ_4 | 14431 | 14457 | 14445 | 14480 |
| 21 Γ_5 | 14457 | 14463 | 14494 | 14536 |
| 22 Γ_3 | 14959 | 14976 | 14975 | 14975 |
| 23 Γ_5 | 15133 | 15119 | 15118 | 15120 |
| 24 Γ_5 | 20851 | 20927 | 20884 | 20871 |
| 25 Γ_3 | 21356 | 21348 | 21366 | 21362 |
| 26 Γ_4 | 21424 | 21398 | 21428 | 21425 |
| 27 Γ_1 | 21508 | 21463 | 21508 | 21504 |

дем для последних другие обозначения: $B_0^4(5/2)$, $B_0^4(5/2, 7/2)$, $B_0^4(7/2)$, $B_0^6(5/2, 7/2)$, $B_0^6(7/2)$.

Варьирование параметров для достижения наилучшего совпадения положений рассчитанных и наблюдаемых подуровней производилось автоматически с помощью специальной подпрограммы, использующей градиентный метод достижения минимума. Результаты расчета представлены в табл. 1. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, взяты из работы [5]. Подуровень № 19, заключенный в скобки, указан лишь в более поздней работе [6]. Он не учитывался при расчетах по традиционной теории КП и в релятивистском расчете I. Отнесение подуровней по типам симметрии взято из работы [5]. Порядок расположения подуровней, принятый Таннером, воспроизводится при расчете для всех уровней, кроме 3F_3 (№ 19–21 в табл. 1). Анализ результатов релятивистского расчета показал, что соответствия порядка расположения наблюдаемых и рассчитанных подуровней можно добиться, если переотнести подуровни № 19 и 21, т.е. принять $E(\Gamma_5) = 14551 \text{ см}^{-1}$ и $E(\Gamma_2) = 14457 \text{ см}^{-1}$. Отнесение подуровня 14431 см^{-1} к симметрии Γ_4 остается в силе, так как имеются экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу такого вывода.

Релятивистский расчет II сделан с учетом переотнесения полос, принадлежащих переходам на уровень 3F_3 , он проводился с учетом всех 25 экспериментально наблюдававшихся подуровней. В табл. 2 приведены параметры КП, использованные при расчетах. Величина среднеквадратичного отклонения (Δ) рассчитывалась без учета статистических весов подуровней. В табл. 2 включены параметры КП, полученные Таннером [5]. Для удобства величины параметров и Δ переведены в систему, принятую в данной работе.

Таблица 2

Величины параметров (см^{-1}), используемые при расчетах (см. табл. 1 и [5])

| | Расчет из [5] | Нерелятивистский расчет | Релятивистский расчет I | Релятивистский расчет II |
|-------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| F_2 | 453.64 | 453.23 | 453.86 | 453.69 |
| F_4 | 67.77 | 67.89 | 67.87 | 67.74 |
| F_6 | 7.16 | 7.21 | 7.19 | 7.07 |
| ζ | 2615 | 2619 | 2623 | 2626 |
| B_0^4 | 1328 | 1424 | | |
| B_0^6 | 222 | 194 | | |
| $B_0^4(5/2)$ | | | 1767 | 1828 |
| $B_0^4(5/2, 7/2)$ | | | 1279 | 1171 |
| $B_0^4(7/2)$ | | | 1382 | 1392 |
| $B_0^6(5/2, 7/2)$ | | | 178 | 228 |
| $B_0^6(7/2)$ | | | 211 | 218 |
| Δ | 45.9 | 40.3 | 33.7 | 31.7 |

2. Обсуждение результатов

Многочисленные попытки модернизации классической теории КП, предпринимаемые в последнее время, связаны с введением корреляционных кристаллических полей. Предполагается, что оператор КП, действующий на волновую функцию данного электрона, зависит от координат других электронов. Другими словами, оператор КП становится многоэлектронным оператором. Даже если ограничиться двухэлектронными эффектами, то число параметров, определяющих корреляционное поле, становится очень большим. Так, например, даже для самого высокосимметричного окружения (O_h) число этих параметров равно 41, что превышает обычно наблюдаемое число подуровней для комплекса. Предложен ряд способов, позволяющих, исходя из тех или иных физических соображений, уменьшить число многоэлектронных параметров. При этом желательно, чтобы введенный дополнительный оператор существенно улучшал результаты параметризации. Наиболее часто применяется спин-коррелированное КП (SCCF). Достаточно полный обзор работ по этим вопросам приведен в [8].

В настоящей работе рассматриваются только одноэлектронные эффекты в теории КП, связанные с различием радиальных частей волновых функций $f_{5/2}$ - и $f_{7/2}$ -электронов. В [2] было показано, что в приближении слабого КП расщепление J -уровня определяется интегральными параметрами РКП, величины которых зависят от рассматриваемого J -уровня. Так, для случая кубической симметрии можно записать

$$B_0^4(\alpha, J) = a(\alpha, J)B_0^4(5/2) + b(\alpha, J)B_0^4(5/2, 7/2) + c(\alpha, J)B_0^4(7/2),$$
$$B_0^6(\alpha, J) = d(\alpha, J)B_0^6(5/2, 7/2) + e(\alpha, J)B_0^6(7/2), \quad (3)$$

где α — набор дополнительных квантовых чисел, характеризующих J -уровень. Этот эффект (зависимость параметров КП от J -уровня) не является специфически релятивистским. Аналогичные эффекты возникают при рассмотрении конфигурационного взаимодействия в рамках традиционной теории КП [9]. Учет многоэлектронных эффектов в теории КП [8] также позволяет объяснить отличие величин параметров КП для разных термов. Таким образом, следует иметь в виду, что параметры РКП могут эффективным образом учитывать влияние других механизмов, не включенных в теорию.

Как можно видеть из табл. 2, уменьшение среднеквадратичного отклонения при переходе к релятивистской системе параметризации составляет примерно 20%. Это сравнительно небольшая величина, и, следовательно, можно заключить, что не релятивистские эффекты являются основной причиной расхождения наблюдаемых и рассчитанных значений энергии подуровней иона Tm^{3+} в рассматриваемом кристалле. С другой стороны, в настоящее время трудно указать другой метод усовершенствования теории КП, который бы более значительно уменьшил величину Δ . В частности, ни введение спин-коррелированного КП, ни метод, предложенный Джаддом [10], не позволяют этого достичь. Здесь мы не анализируем систему параметризации «свободного» иона, включающую в себя всего лишь четыре параметра. Дальнейшее увеличение числа внутриаомных параметров, возможно, позволило бы понизить величину Δ еще на 20–30%.

Рассмотрим вопрос о том, насколько результаты, приведенные в табл. 2, соответствуют интуитивным представлениям о величинах параметров РКП. Как известно, радиальная часть волновой функции $f_{7/2}$ -электрона является более протяженной. В связи с этим параметры $B_q^k(7/2)$ должны быть больше, чем $B_q^k(5/2)$. Для дырок в оболочках с $j = 7/2$ и $5/2$ соотношение параметров должно быть противоположным. Этот вывод действительно подтверждается. В [2] приведены оценки отношения параметров $B_0^4(7/2)/B_0^4(5/2)$ для иона $U^{4+}(f^2)$. Оценки сделаны на основе электростатической модели точечных зарядов. Указанное отношение равно 1.09. Учет влияния ковалентности (т.е. участия f -электронов в связях металл-лиганд) должен существенно увеличить это отношение. Действительно, перекрывание хвостов волновых функций $f_{7/2}$ - и $f_{5/2}$ -электронов с волновыми функциями лигандов отличается во много раз больше, чем средние значения $\langle r^4 \rangle$, вычисленные для $f_{7/2}$ - и $f_{5/2}$ -электронов. Конечно, следует иметь в виду, что релятивистские эффекты в ионе тулия должны быть менее заметны, чем в ионе урана.

Нет сомнений, что применение теории РКП и для других конфигураций f^N позволит улучшить согласие теории с экспериментом. С физической точки зрения важно ответить на вопрос: действительно ли полученные значения параметров РКП связаны с релятивизмом или же они учитывают эффективным образом корреляционные КП и конфигурационное взаимодействие? В работе [11] дана приближенная оценка некоторых параметров РКП для октаэдрического комплекса $YbCl_6$ (конфигурация f^{13}). Приведем значения параметров для иона Yb^{3+} , взятые из [11]: $B_0^4(5/2) = 1627$, $B_0^4(7/2) = 1389$, $B_0^6(7/2) \approx 0$ (cm^{-1}). Соответствие приведенных параметров параметрам РКП из табл. 2 достаточно хорошее. Поскольку ион Yb^{3+} содержит всего одну дырку в f -оболочке, то для него несущественны многоэлектронные эффекты, да и конфигурационное взаимодействие с ближайшей возбужденной конфигурацией не может объяснить наблюдающуюся зависимость параметров от J -уровня. Таким образом, можно утверждать, что существенное превышение параметра $B_0^4(5/2)$ над $B_0^4(7/2)$ для элементов конца лантанидной серии является следствием релятивистского эффекта. Дальнейшее расширение круга объектов, исследованных методом РКП, позволит, возможно, сделать заключение и о характере изменения других параметров, в значительно меньшей степени влияющих на расщепление уровней кубических комплексов.

В данной работе при расчете расщеплений уровней конфигурации f^{12} в рамках теории РКП не делалось каких-либо приближений, т.е. учитывались все существующие уровни и матричные элементы в секулярном уравнении. В связи с этим мы не определяли для каждого J -уровня параметров $B_q^k(\alpha, J)$ (3), описывающих расщепления в приближении слабого КП. Тем не менее обратим внимание на одну особенность, отмеченную в [2]. Наиболее значительно отличаются релятивистские параметры $B_q^k(\alpha, J)$ для уровня 3F_3 от общих для всей конфигурации параметров традиционной теории КП. Как можно видеть из табл. 1, только расчет РКПIII правильно передает порядок располо-

жения подуровней, принадлежащих этому уровню, и более или менее правильно воспроизводит величины наблюдаемых расщеплений.

Релятивистские поправки для элементов начала лантанидной серии очень малы. Это отмечалось в работе [11], где сопоставлялись кристаллические поля комплексов $\text{CeCl}_6^{3-}(f^1)$ и $\text{YbCl}_6^{3-}(f^{13})$. В этом же убедили нас и результаты некоторых предварительных расчетов по теории РКП комплекса $\text{PrCl}_6^{3-}(f^2)$. Введение релятивистских параметров мало уменьшает величину Δ , а величины параметров РКП случайным образом отклоняются от своих классических аналогов.

Таким образом, результаты расчетов кристаллических полей в октаэдрическом комплексе TmCl_6^{3-} указывают на необходимость учета одноэлектронных релятивистских эффектов для элементов второй половины лантанидной серии. Различие параметров кристаллических полей, действующих на $f_{7/2}$ - и $f_{5/2}$ -подоболочки, оказалось весьма значительным. Особо большое значение имеют, по-видимому, релятивистские эффекты при анализе расщеплений урвней ионов активидов.

Список литературы

- [1] Wybourne V.G. J. Chem. Phys. **43**, 12, 4506 (1965).
- [2] Душин Р.Б., Шерба Л.Д. Радиохимия **34**, 3, 107 (1992).
- [3] Душин Р.Б., Шерба Л.Д. Теоретическая и экспериментальная химия **21**, 4, 450 (1985).
- [4] Душин Р.Б. Радиохимия **31**, 3, 36 (1989).
- [5] Tanner P. Mol. Phys. **54**, 4, 883 (1985).
- [6] Tanner P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **81**, 2, 1285 (1985).
- [7] Wybourne V.G. Spectroscopic Properties of Rare Earth, Interscience. (1965).
- [8] Newman D.J., Ng B. Rep. Prog. Phys. **52**, 6, 699 (1989).
- [9] Rajnak K., Wybourne V.G. J. Chem. Phys. **41**, 2, 565 (1964).
- [10] Judd B.R. J. Chem. Phys. **66**, 3163 (1977).
- [11] Душин Р.Б., Чудновская Г.П., Котлин В.П., Барбанель Ю.А. ФТТ **33**, 4, 1046 (1991).