

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ САМАРИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вершинин А.О., Пайвин А.С.

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: skynet_online@inbox.ru

ELECTRONIC SPECTRA OF SAMARIUM IONS IN MOLTEN ALKALI FLUORIDES

Vershinin A.O., Payvin A.S.

Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Spectral research of molten $\text{SmF}_3\text{-MF}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) was performed. The samples were prepared using zone molten alkali fluorides. Absorption spectra were measured using samples with the same amount of SmF_3 . The behavior of hypersensitive and common f-f transition bands was described. Absorption bands correspond to f-f transitions in SmF_6^{3-} groups. The composition of SmF_6^{3-} group second coordination sphere depends on solvent alkali cation type.

Фторидные расплавы перспективны, как материалы активной зоны атомных реакторов ввиду низких температур плавления их эвтектических смесей и высокой растворимости в них ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) – наиболее распространенных продуктов деления ядерного топлива. В данной работе представлены результаты исследования расплавленных систем $\text{SmF}_3\text{-MF}$, где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Спектры состоят из двух широких полос поглощения в областях $[5\text{-}10]\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и $[15\text{-}35]\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, отвечающих электронным переходам с основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ на возбужденные мультиплеты $4f^5$ электронной конфигурации иона Sm(III) . Максимумы полос поглощения сведены в табл. 1. Все спектрограммы расплава, содержащие ионы Sm(III) , отнесены к комплексным группировкам SmF_6^{3-} с симметрией близкой к O_h . Это следует из результатов, полученных методами электронной и КР спектроскопии [1]. Влияние температуры приводит к неоднородному уширению полос поглощения, которое сравнимо с расщеплением J-уровней под влиянием поля лигандов, что затрудняет получение информации о координационных числах и локальной симметрии комплексов из f-f электронных спектров ионов РЗЭ в высокотемпературных расплавах, однако многие полосы удается выделить. Большинство полос поглощения имеет значительную интенсивность. Особенно выделяются сверхчувствительные переходы $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{D}_{1/2}$ иона Sm(III) , которые проявляют необычную чувствительность к окружению. При этом многие полосы представляют собой суперпозицию полос поглощения, вызванных электронными переходами с разной мультиплетностью. Это приводит к тому, что центры тяжести J-мультиплетов иона Sm(III) испытывают разное направление сдвигов и разный характер изменения интенсивностей в ряду расплавов $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF} \rightarrow \text{KF} \rightarrow \text{CsF}$. Эти

смещения обусловлены следующими причинами: низкочастотный сдвиг полос поглощения есть проявление нефелоксетического эффекта, при котором из-за увеличения степени ковалентности связей Sm-F уменьшается межэлектронное взаимодействие в группировках SmF_6^{3-} . Еще одной причиной, влияющей на положение полос поглощения, может быть неодинаковое расщепление J-мультиплетов иона Sm(III) на штарковские компоненты в поле лигандов фтора.

Табл.1. Положение полос поглощения ионов Sm (III) в расплавленных фторидах щелочных металлов, см^{-1}

SLJ	LiF	NaF	KF	CsF
${}^6\text{F}_{1/2}, {}^6\text{F}_{3/2}, {}^6\text{H}_{15/2},$	6639	7125	6944	6623
${}^6\text{F}_{7/2}$	8291	8338	8269	8133
${}^6\text{F}_{9/2}$	9179	9613	9377	9673
${}^4\text{G}_{5/2}$	16743	-	-	-
${}^4\text{I}_{11/2}, 4\text{I}_{13/2}$	21573	21479	21573	-
$6\text{P}_{3/2}$	23886	-	-	24663
$4\text{L}_{15/2}$	25398	25267	-	-
$6\text{P}_{7/2}$	26918	27125	27007	27095
$4\text{D}_{5/2}, 6\text{P}_{5/2}, 4\text{D}_{1/2}$	28003	-	-	-
$4\text{H}_{9/2}, 4\text{D}_{7/2}$	29507	-	-	-
$4\text{G}_{9/2}$	30431	-	-	-
$4\text{P}_{3/2}$	31889	-	31181	-
$4\text{P}_{5/2}$	33077	-	-	-
${}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{F}_{9/2}$		34838	-	-

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания № 0396-2015-0077 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

1. V. Dracopoulos, B. Gilbert, et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94. (17), 2601-2604 (1998).

STUDY OF DOMAIN PATTERNING IN MgO DOPED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

Vlasov E.O.¹, Chezganov D.S.^{1,2*}, Akhmatkhanov A.R.^{1,2}, Smirnov M.M.¹, Chuvakova M.A.¹, Neradovskiy M.M.¹, Alikin D.O.¹, Kuznetsov D.K.¹, Shur V.Ya.^{1,2}

¹) Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

²) Labfer Ltd., Ekaterinburg, Russia

*E-mail: dmit.chezganov@gmail.com

The domain formation by electron beam irradiation of MgO doped congruent lithium niobate crystals (MgOLN) covered by resist layer has been studied both ex-