

aim of the work was to determine major laws of deformation behavior of TiNi with the shape memory, during ultrasonic influence.

For the first time, one discovered the initiation of the shape memory effect in TiNi alloys only due to the energy of ultrasonic vibrations. It is shown new methods of initiating the shape memory effect in shape memory alloys.

УДК 537.228.5

ОПИСАНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ МЕЖМУЛЬТИПЛЕТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ УРАНА

Е.Б. Дунина, А.А. Корниенко, Л.А. Фомичева

Введение

С целью поиска новых лазерных материалов были синтезированы кристаллы, активированные ионами U^{4+} и Am^{3+} [1,2]. У кристаллов с примесью $U^{4+}(5f^2)$ более широкие спектральные линии и интенсивности межмультиплетных переходов в 100 раз больше, чем у иона $Pr^{3+}(4f^2)$.

В теоретическом плане кристаллы с примесью ионов U^{4+} интересны тем, что применение приближения Джадда-Офельта [3,4] для описания интенсивностей межмультиплетных электрических дипольных переходов менее успешно, чем к материалам с примесью Ln^{3+} ионов [2,5]. Возможно, это обусловлено более сильным межконфигурационным взаимодействием. Поскольку всестороннее исследование этих эффектов отсутствует, представляется актуальным выполнить сравнительный анализ применимости различных приближений для учета влияния межконфигурационного взаимодействия на интенсивности $5f-5f$ переходов иона U^{4+} . В связи с этим в данной работе приведены основные формулы теории интенсивностей и выполнено описание экспериментальных сил осцилляторов иона U^{4+} в кристалле $ThBr_4$ и комплексов UBr_4 в растворе HBr .

Основные формулы теории интенсивностей

Интенсивность межмультиплетных электрических дипольных переходов можно характеризовать силой линии

$$S_{JJ'} = \sum_{MM'} \left| \langle \gamma JM | \vec{D} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2, \quad (1)$$

где \vec{D} – электрический дипольный момент. Сила линии не зависит от направления перехода и измеряется в 10^{-20} см². Иногда интенсивность переходов характеризуют безразмерной величиной – силой осциллятора

$$f_{JJ'} = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3(2J+1)he^2} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}, \quad (2)$$

где n – показатель преломления среды, σ – энергия перехода в см⁻¹, $2J+1$ – степень вырождения исходного мультиплета.

Электрические дипольные переходы между состояниями конфигурации $5f^N$ запрещены по четности. Однако для ионов в кристалле этот запрет частично снимается из-за примеси состояний возбужденных конфигураций. В зависимости от приближения, в котором учитывается влияние возбужденных конфигураций, получаются разные выражения для силы линии межмультиплетного перехода.

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия (приближении Джадда-Офельта [3,4]) предполагается, что энергия возбужденных конфигураций значительно больше энергии мультиплетов. Поэтому возбужденные конфигурации в одинаковой степени воздействуют на разные мультиплеты конфигурации $5f^N$. Формула для силы линии перехода в этом приближении имеет самый простой вид [6]

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2, \quad (3)$$

где Ω_k – единый набор параметров интенсивности для всех межмультиплетных переходов, $\langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle$ – приведенные матричные элементы единичного тензора U^k , вычисленные на волновых функциях в приближении свободного иона.

В действительности энергии нижайших возбужденных конфигураций ионов с незаполненной $5f$ -оболочкой сравнимы по величине с энергией высоко лежащих мультиплетов и условие применения приближения слабого конфигурационного взаимодействия не выполняется. Более корректно влияние возбужденных конфигураций можно учесть либо в приближении промежуточного, либо сильного конфигурационного взаимодействия [6].

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия выражение для силы линии перехода

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \underbrace{\left[1 + 2R_k(E_J + E_{J'} - 2E_f^0) \right]}_{\tilde{\Omega}_k} \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2, \quad (4)$$

по сравнению с выражением (3) содержит дополнительно параметры R_k , которые зависят от величины межконфигурационного взаимодействия, энергии E_J и $E_{J'}$ мультиплетов, включенных в переход и энергии E_f^0 центра тяжести конфигурации $5f^N$. Параметры интенсивности $\tilde{\Omega}_k$ линейно зависят от энергии мультиплетов.

В приближении сильного конфигурационного взаимодействия сила линии перехода

$$S_{JJ'} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \underbrace{\left[\frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma J}} + \frac{\Delta}{\Delta - E_{\gamma' J'}} \right]}_{\tilde{\Omega}_k}^2 \langle \gamma J \| U^k \| \gamma' J' \rangle^2 \quad (5)$$

также зависит от энергии мультиплетов, но по другому закону, чем в приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия (3). Здесь Δ – энергия возбужденной конфигурации остальные обозначения такие же, как в (2) и (3).

Следует заметить, что параметры интенсивности Ω_k не могут принимать отрицательные значения, в то время как дополнительные параметры R_k могут быть любого знака.

Сравнительный анализ применимости различных приближений и выводы.

В настоящее время простых надежных методов для оценки величины параметров интенсивности не существует. Поэтому при описании

экспериментальных результатов эти параметры рассматриваются как варьируемые. В различных приближениях разное число варьируемых параметров и для корректного сравнения точности описания можно воспользоваться среднеквадратичным отклонением

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n \frac{[f_{\text{expt}}(i) - f_{\text{calc}}(i)]^2}{(n-p)} \right)^{1/2} \quad (6)$$

где n - количество экспериментальных сил осцилляторов, p - количество варьируемых параметров.

Результаты описания экспериментальных значений сил осцилляторов $\text{ThBr}_4:\text{U}^{4+}$ и комплексов UBr_4 в растворе HBr представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Силы осцилляторов абсорбционных переходов UBr_4 в растворе HBr

Переход ${}^3H_4 \rightarrow J$	Энергия перехода в см^{-1}	Силы осцилляторов в 10^{-4} ,			
		экспериментальные [2]	вычисленные в приближении межконфигурационного взаимодействия		
			слабого (3)	промежуточного (4)	сильного (5)
${}^3F_3 + {}^3F_4$	8180	2,12	2,15	2,15	2,13
3H_6	10490	0,20	0,50	0,47	0,42
${}^3P_0 + {}^1D_2 + {}^1G_4$	14273	1,61	1,50	1,47	1,36
3P_1	16530	0,38	0,56	0,45	0,41
1I_6	19210	1,13	1,06	1,11	1,30
3P_2	21340	0,51	0,14	0,32	0,45
Параметры					
Ω_2 (в 10^{-18}см^2)			2,13	0,36	0,08
Ω_4 (в 10^{-18}см^2)			1,79	1,53	0,13
Ω_6 (в 10^{-18}см^2)			0,67	2,05	0,19
$R_2=R_4=R_6$ (в 10^4см)			–	0,24	–
Δ (в см^{-1})			–	–	30830
$\sigma \times 10^6$			0,26	0,20	0,22

Таблица 2 - Силы осцилляторов абсорбционных переходов $\text{ThBr}_4:\text{U}^{4+}$

Переход ${}^3H_4 \rightarrow J$	Энергия перехода в см^{-1}	Силы осцилляторов в 10^{-4} ,			
		экспериментальные [2]	вычисленные в приближении межконфигурационного взаимодействия		
			слабого (3)	промежуточного (4)	сильного (5)
${}^3F_3 + {}^3F_4$	8180	2,80	2,86	2,81	2,88
3H_6	10490	1,05	0,85	0,78	0,75
${}^3P_0 + {}^1D_2 + {}^1G_4$	14273	2,93	2,82	2,93	2,84
3P_1	16530	0,99	1,37	0,99	1,24

Переход ${}^3H_4 \rightarrow J$	Энергия перехода в см^{-1}	Силы осцилляторов в 10^{-4} ,			
		эксперимен- тальные [2]	вычисленные в приближении межконфигурационного взаимодействия		
			слабого (3)	промежutoч- ного (4)	сильного (5)
1I_6	19210	2,84	2,76	2,86	2,81
Параметры					
Ω_2 (в 10^{-18}см^2)			10,61	4,52	0,06
Ω_4 (в 10^{-18}см^2)			3,75	3,01	0,35
Ω_6 (в 10^{-18}см^2)			-0,41	23,48	0,18
$R_2=R_4=R_6$ (в 10^4см)			-	0,35	-
Δ (в см^{-1})			-	-	31130
$\sigma \times 10^6$			0,23	0,17	0,24

В приближении слабого конфигурационного взаимодействия (приближении Джадда-Офельта) для иона U^{4+} в кристалле параметр интенсивности Ω_6 получился отрицательным, что противоречит основным положениям теории интенсивностей. В этом же приближении для комплексов UBr_4 в растворе все параметры интенсивности положительные, но вычисленное значение силы осциллятора для перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ в 4 раза меньше экспериментального. Т.о., можно сделать вывод, что в приближении Джадда-Офельта экспериментальные силы осцилляторов абсорбционных переходов иона U^{4+} описываются неудовлетворительно.

В приближении сильного и промежуточного по силе конфигурационного взаимодействия указанные выше противоречия снимаются. С точки зрения точности описания эти приближения отличаются незначительно. Тем не менее, можно утверждать, что приближение сильного конфигурационного взаимодействия более адекватно для описания абсорбционных переходов иона U^{4+} . Действительно, в приближении сильного конфигурационного взаимодействия энергии возбужденной конфигурации в кристалле ($\Delta = 31130\text{см}^{-1}$) и растворе ($\Delta = 30830\text{см}^{-1}$) имеют одинаковый порядок и хорошо согласуются с экспериментальным значением $\Delta_{\text{эксн}} = 30000\text{см}^{-1}$ [2]. В то время как дополнительный параметр $R_2 = R_4 = R_6 = \alpha$ в кристалле ($\alpha = 0,35 \cdot 10^4\text{см}$) значительно отличается от параметра $\alpha = 0,24 \cdot 10^4\text{см}$ в растворе и оба они существенно отличаются от оценочного значения ($\alpha \approx \frac{1}{2\Delta} = 0,17 \cdot 10^4\text{см}$), полученного на основе $\Delta_{\text{эксн}}$.

Список использованных источников

1. Brundage R.T., Svatos M.M., Grinbergs R. Transition rates and Judd-Ofelt intensity parameters of tripositive americium in a fluorozirconate glass // J. Chem. Phys. 1991. V.95, N 11, P. 7933 - 7937.
2. Auzel F., Hubert S., Delamoye P. Absolute oscillator strengths of 5f-5f transitions of U^{4+} in $ThBr_4$ and in hydrobromic acid solutions // J.Lumin. 1982. V.26, P. 251-262.
3. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // Phys.Rev. 1962, V.127, N3, P. 750-761.
4. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // J.Chem.Phys. 1962. V.37, N3, P. 511-520.

5. Дунина Е.Б., Корниенко А. А. Описание интенсивностей абсорбционных переходов урана с учетом межконфигурационного взаимодействия // Квантовая электроника: Материалы V Междунар. науч.-техн. конф. Мн.: БГУ, 2004. С. 130.
6. Корниенко А.А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах Витебск. Изд-во УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2003, 128с

SUMMARY

The basic formulae of the theories of the intensities are presented in this work. The comparative analysis of the different approaches used for the account of the influences of the interconfigurational interactions defined for the intensities of the 5f-5f transitions of the ion U⁴⁺ was fulfilled.