

Е. Б. Дунина, А. А. Корниенко

ВЛИЯНИЕ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТИ АБСОРБЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ УРАНА

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 ионов Ln^{3+} [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

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

где \bar{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

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

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 конфи- гура-

ций. 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 в приближении либо промежуточного, либо сильного конфигурационного взаимодействия [6].

В приближении промежуточного конфигурационного взаимодействия выражение для силы линии перехода

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

по сравнению с выражением (3) содержит дополнительно параметры R_k , которые зависят от величины межконфигурационного взаимодействия, энергии $E_{\gamma J}$ и $E_{\gamma' J'}$ 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

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

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

ТАБЛИЦА 1

Силы осцилляторов абсорбционных переходов UV_4 в растворе NV_4

Переход ${}^3H_4 \rightarrow J$	Энергия Перехода в cm^{-1}	Силы осцилляторов в 10^{-4}			
		эксперимен- тальные [2]	вычисленные в приближении межконфигураци- онного 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 $10^{-18} cm^2$)			2.13	0.36	0.08
Ω_4 (в $10^{-18} cm^2$)			1.79	1.53	0.13
Ω_6 (в $10^{-18} cm^2$)			0.67	2.05	0.19
$R_2 = R_4 = R_6$ (в $10^4 cm$)			–	0.24	–
Δ (в cm^{-1})			–	–	30830
$\sigma \times 10^6$			0.26	0.20	0.22

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 число варьируемых параметров разное 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.

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}			
		эксперимен- тальные [2]	вычисленные в приближении межконфигураци- онного 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
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

Результаты описания экспериментальных значений сил осцилляторов $\text{ThBr}_4:\text{U}^{4+}$ и комплексов UBr_4 в растворе HBr представлены в табл. 1 и 2. 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. Таким образом, 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 $\Delta_{\text{эксп}} = 30000 \text{ см}^{-1}$ [2]. В то же время 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

$\Delta_{\text{эксп}}$.

Литература

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. Vol. 95, № 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. Vol. 26. P. 251–262.
3. *Judd B.R.* Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127, № 3. P. 750–761.
4. *Ofelt G. S.* Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37, № 3. 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: ВГУ, 2003. 128 с.