

ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ UO_2^{2+} В РАСТВОРАХ И МЕЖИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Селективное лазерное возбуждение позволяет получать линейчатые спектры люминесценции ионов UO_2^{2+} в замороженных растворах при низких температурах [1]. В настоящей работе этим методом изучено температурное уширение линий в спектрах люминесценции стеклообразных растворов уранилсульфата в серной кислоте, уранилфосфата в фосфорной кислоте и уранилнитрата в воде и этаноле, а также влияние процесса переноса энергии электронного возбуждения на формирование указанных спектров. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением аргонового лазера и перестраиваемого в диапазоне 470—520 нм струйного лазера на красителе кумарин-102. Аппаратная функция спектрометра составляла $0,3 \text{ см}^{-1}$. Для записи линий люминесценции в резонансной области частот использовался фосфороскоп с временным разрешением $\sim 10^{-4} \text{ с}$.

Полуширина линии 0-0 перехода (δ) при регистрации в резонансной области частот ($\nu_{\text{рег}} \approx \nu_{\text{возб}}$), в соответствии с [2], составляет $1/2$ измеренной полуширины линии $\Delta\nu_0$, из которой исключено влияние аппаратной функции прибора. Зависимость δ от температуры в интервале 4—80 К приведена на рис. 1. Кривые достаточно хорошо аппроксимируются степенной зависимостью: $\delta \sim T^{2,2 \pm 0,2}$ для всех исследованных образцов.

Известно, что для ионов РЗЭ в стеклах [3] и органических молекул в стеклообразных матрицах [4] зависимость однородной ширины линии от температуры описывается законами, близкими к T^2 , в отличие от кристаллов, в которых сужение линий с понижением температуры (при $T < 100 \text{ К}$) происходит гораздо быстрее. В работе [5] предлагается объяснение температурного уширения в стеклах с использованием гипотезы о двухуровневых системах [6]. Объяснение возможно также в рамках обычного рамановского двухфононного механизма уширения линий, если учесть взаимодействие примесного центра с локализованными низкочастотными модами [7]. Вопрос о существовании таких колебательных состояний в стеклах не вполне ясен.

В настоящей работе для всех исследованных объектов обнаружено, что при $T < 10 \text{ К}$ в спектрах селективно возбуждаемой люминесценции рядом с линией 0-0-перехода как с длинноволновой, так и с коротковолновой сторон отчетливо проявляются «крылья» протяженностью 3—4 см^{-1} (рис. 2). Их форма сходна для различных частот 0-0-перехода. С повышением температуры вследствие уширения бесфононной линии они сливаются с ней и становятся практически неотделимыми. По-видимому, «крылья» соответствуют оптическим переходам с участием низкочастотных колебательных состояний матрицы: с длинноволновой стороны от ν_0 — переходам с рождением фотонов, а с коротковолновой — с их исчезновением. Этим определяется, вероятно, увеличение асимметрии крыльев относительно частоты 0-0 перехода при понижении температуры, так как фононы с большими частотами должны «вымораживаться». Таким образом, обычный рамановский механизм уширения флуоресцентных линий данных стеклообразных объектов представляется вполне приемлемым.

На рис. 1 приведены также температурные зависимости ширины линий, соответствующих переходам на подуровни колебаний $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$. Ширина этих линий $\Delta\nu_1$ определяется однородными ширинами возбужденного электронного уровня δ и колебательного подуровня в основном электронном состоянии δ' , а также неоднородным разбросом колебательных частот Δ . При 4,2 К контуры линий описываются кривой Фойгта.

Вклад гауссовой и лоренцевой компонент составляет соответственно 12,5 и 3 см^{-1} для UO_2^{2+} в сернокислом растворе, 8 и 2,5 см^{-1} — в спиртовом. Гауссова составляющая контура, по-видимому, характеризует неоднородное уширение линии [1], т. е. селекция ионов UO_2^{2+} по частоте чисто электронного перехода не устраняет значительного разброса их колебательных частот. Повышение температуры приводит к возрастанию однородной составляющей контура, и он все более приближается к лоренцевому. Гауссова компонента с температурой меняется незначительно.

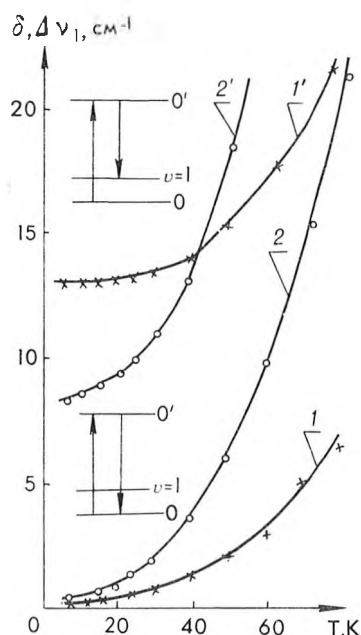


Рис. 1. Зависимость от температуры δ (1 и 2) и $\Delta\nu_1$ (1' и 2') в серной кислоте (1 и 1') и в спирте (2 и 2')

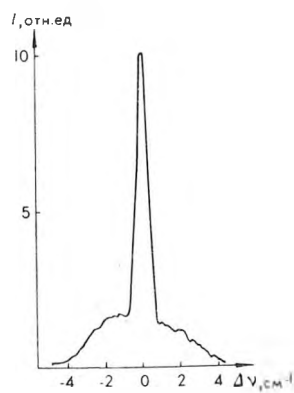


Рис. 2. Флуоресцентная линия 0-0 перехода UO_2^{2+} в серной кислоте

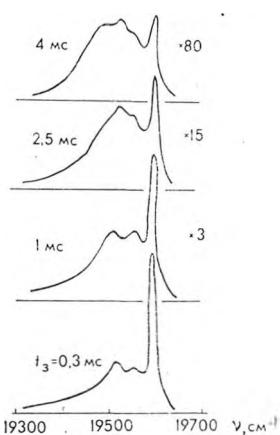


Рис. 3. Спектр люминесценции ионов UO_2^{2+} в серной кислоте в области первой полосы для различных t_3 ($\nu_0 = 20492,4 \text{ см}^{-1}$)

При достаточно большой концентрации ионов UO_2^{2+} в каждом из исследуемых растворов ($c \geq 10^{-1} \text{ М}$) кроме рассмотренных линий в спектре селективно возбуждаемой люминесценции отчетливо проявляется серия широких полос, напоминающая спектр образца при его УФ облучении [1]. Эта серия обусловлена, по-видимому, безызлучательным переносом энергии от непосредственно возбужденных к соседним молекулам, излучающим в более длинноволновой области. Процесс переноса в данном случае, очевидно, сопровождается рождением фононов. Относительная интенсивность широкополосной составляющей спектра при гелиевых температурах падает с увеличением длины волны возбуждающего излучения ввиду уменьшения относительного числа акцепторных молекул, на которые безызлучательный перенос возможен без термической активации.

Явление переноса отражается также в кинетике свечения образцов. Если в растворах с концентрацией $c \leq 10^{-2} \text{ М}$ закон затухания люминесценции близок к экспоненциальному, то повышение концентрации сопровождается заметными отклонениями от экспоненциальности высвечивания селективно возбуждаемых центров. В мгновенных спектрах, снятых в порядке увеличения временной задержки относительно возбуждающего импульса, четко прослеживается перераспределение интенсив-

ности свечения в пользу акцепторной полосы, причем ее максимум постепенно смещается в низкочастотную область (рис. 3).

Кинетика затухания возбужденных донорных центров в теории статистического переноса энергии в неупорядоченных средах для общего случая мультипольного взаимодействия описывается выражением [8]:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp(-t/\tau - \gamma t^{3/2}), \quad (1)$$

где S — порядок мультипольности взаимодействия; τ — радиационное время жизни; γ — макропараметр, характеризующий среднюю скорость (или среднее характерное время $\tau_T = \gamma^{-S/3}$) переноса энергии от донорных ионов к акцепторным. Выражение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты для ионов UO_2^{2+} в сернокислом растворе при $S = 6,5 \pm 0,5$ ($t \geq 100$ —150 мкс), что позволяет предполагать определяющую роль диполь-дипольного механизма межионного взаимодействия в процессе переноса энергии. Значение макропараметра γ для частоты возбуждения $\nu_b = 20492,4 \text{ см}^{-1}$ оказалось равным $37,5 \text{ с}^{-1/2}$ ($T = 4,2 \text{ К}$), что соответствует характерному времени переноса $\tau_T = 710 \text{ мкс}$ (при концентрации акцепторных молекул $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Длинноволновое смещение максимума акцепторной полосы с увеличением времени задержки объясняется наличием повторных актов переноса энергии (от акцепторных к соседним молекулам с меньшими энергиями 0-0-переходов) за среднее время жизни в возбужденном электронном состоянии. Повышение температуры (до 77 К и более) приводит к быстрому росту скорости переноса энергии, как этого и следует ожидать для случая нерезонансного механизма переноса с участием фононов [9].

Список литературы

1. Бойков В. Н., Кулешов Н. В., Красовский А. Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 94.
2. Kushida T., Takushi E. // Phys. Rev. 1975. B. 12. P. 824.
3. Hegarty J., Yen W. M. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1126.
4. Гороховский А. А., Ребане Л. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 11. С. 3417.
5. Luo S. K., Orbach R. // Phys. Rev. 1980. B. 22. P. 4223.
6. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Phil. Mag. 1972. V. 25.
7. Осадько И. С. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 12. С. 640.
8. Зусман Л. Д., Бурштейн А. И. // ЖПС. 1971. Т. 15. С. 124.
9. Алимов О. К., Ашуров М. Х., Басиев Т. Т., Воронько Ю. К. // Препринт ФИАН. 1982. № 77.

Поступила в редакцию 16.09.86.

УДК 538.113

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Способность порфириновых оснований образовывать устойчивые комплексы с различными металлами позволяет изучать влияние природы металла на спектроскопические свойства продуктов окисления металлопорфиринов. Проведенные к настоящему времени исследования, например [1—4], показали, что отрыв электрона при окислении металлопорфиринов может происходить как из π -системы комплекса, так и с атомных орбиталей металла. Для установления общих закономерностей влияния природы металла и структуры порфиринового лиганда на свойства продуктов окисления необходимо провести дальнейшие систематические исследования и в первую очередь — расширение круга изучаемых порфиринов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований методом ЭПР продуктов электрохимического окисления некоторых металло-