

ФОРМИРОВАНИЕ ЛИНИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокая концентрация излучающих центров и приближающийся к единице квантовый выход люминесценции, ярко выраженный дискретный характер электронно-колебательных полос и зависимость характеристик отдельных оптических переходов от внешних и внутренних условий (прежде всего от температуры и степени электронно-колебательного взаимодействия) делают ураниловые соединения достаточно удобными и интересными объектами для изучения проблемы формирования контура спектральной полосы в конденсированной среде [1—3]. Тем не менее форма контуров флуоресцентных линий * этих веществ до настоящего времени изучена недостаточно.

В настоящей работе в диапазоне температур 4—120 К для кристаллов нитратов и хлоридов уранила экспериментально прослеживаются и анализируются различия полуширин и формы контуров спектральных линий, соответствующих оптическим переходам на подуровни энергии валентных колебаний иона уранила. Выбор этих переходов определялся надежностью идентификации и возможностью регистрации с достаточной степенью точности.

Спектры получены на установке, включающей оптический гелиевый криостат переменной температуры, монохроматор высокого разрешения и регистрирующую систему, работающую в режиме счета фотонов. Возбуждение люминесценции осуществлялось ртутно-кварцевой лампой с фильтром, выделяющим излучение ~ 365 нм, либо аргоновым лазером, генерирующим на линии $\lambda = 457,9$ нм; излучение на длине волны $\lambda = 514,5$ нм с мощностью 1 Вт использовалось для записи спектров комбинационного рассеяния в области частот валентных полносимметричных колебаний иона уранила. Полуширина аппаратной функции установки составляла в выбранном спектральном диапазоне $0,2$ см $^{-1}$. Для исследования формы линий контуры их аппроксимировались кривой Фойгта. Выделение гауссовой и лоренцевой составляющих производилось с использованием методики [4].

На рис. 1, а приведена область спектра люминесценции кристаллов $Cs_2UO_2(NO_3)_3$, соответствующая оптическим переходам с частотами $\nu = \nu_0 - n\nu_1$ и $\nu = \nu_0 - n\nu_1 - \nu_3$, где ν_0 — чисто электронная частота; ν_1 и ν_3 — частоты полносимметричного и антисимметричного валентных колебаний иона уранила, n — колебательное квантовое число. Обращает на себя внимание значительное уменьшение полуширины линий при продвижении по спектру в низкочастотную сторону (в четвертой полосе по сравнению с первой они примерно в 3,5 раза уже). Отчетливо заметна также асимметрия контуров линий, связанная с более пологим спадом интенсивности свечения в длинноволновую сторону. Последовательному увеличению n отвечает постепенное обособление указанного длинноволнового крыла и удаление максимума его интенсивности от соответствующей линии на расстояние до 20 см $^{-1}$.

В случае $Cs_2UO_2Cl_4$ (рис. 1, б) аналогичные изменения контуров линий колебаний ν_1 и ν_3 в зависимости от n присущи, по-видимому, каждому из компонентов дублетного расщепления со строго постоянным частотным интервалом 1,6 см $^{-1}$. Это расщепление, судя по данным исследования спектров электронного поглощения кристаллов данного соединения [5], обусловлено проявлением в люминесценции одновременно двух возбужденных электронных состояний.

* Здесь и далее под линией подразумеваются оптические переходы, образующие полосу с полушириной ≤ 10 см $^{-1}$.

В силу сравнительно большой длительности послесвечения ураниловых соединений ($\tau \sim 10^{-3}$ с) радиационная ширина спектральных линий для них должна быть чрезвычайно мала. Однако, как видно из эксперимента, даже при столь низких температурах, как гелиевые, линии достаточно широки, включая и линию чисто электронного перехода.

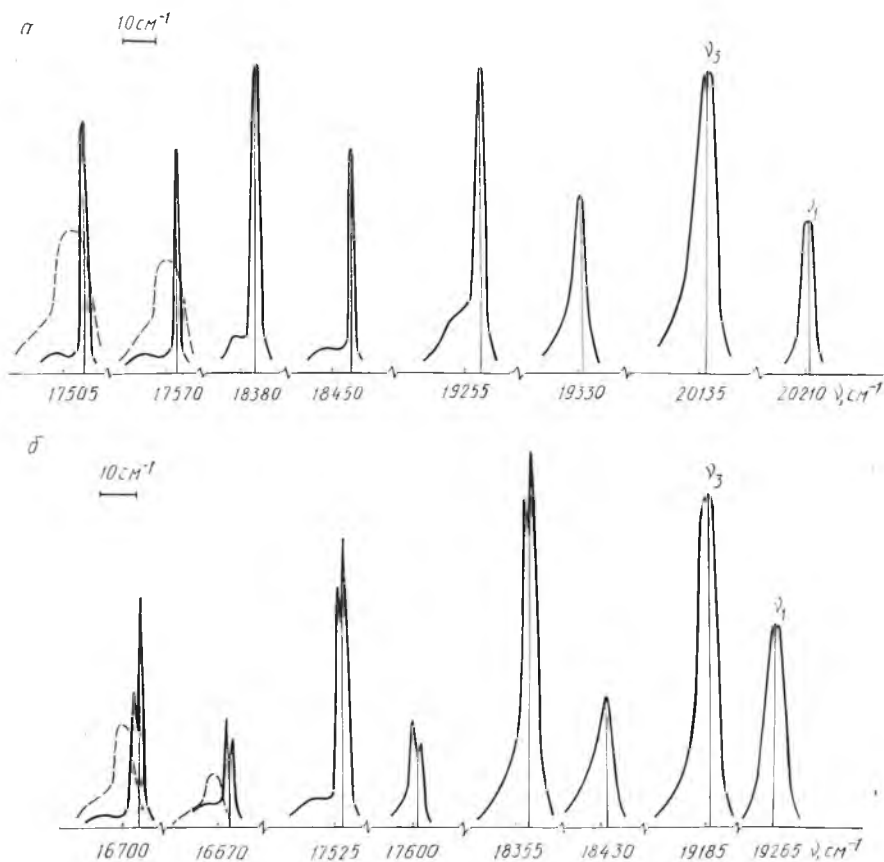


Рис. 1. Участки спектра люминесценции кристаллов $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (а) и CsUO_2Cl_4 (б) при $T = 4,2$ К. Штриховой кривой обозначены контуры линий при $T = 60$ К

Для выяснения причин отмеченных особенностей, по-видимому, следует иметь в виду как неоднородное уширение спектральных линий, так и многоцентровую модель свечения ионов уранила: собственно кристалла (основы) и дополнительных центров дефектной природы (см. таблицу). Указанные дефектные центры свечения могут возникать из-за присутствия катионов изоморфной примеси в образце [6]. Относительная концентрация их, согласно оценкам [7, 8], невысока ($\leq 10^{-2}$). Однако вследствие эффективной миграции энергии электронного возбуждения ($\nu_0^{\text{осн}} > \nu_0^{\text{эф}}$) интенсивность их люминесценции при гелиевой температуре может быть сравнима с интенсивностью люминесценции кристаллоосновы (при более высоких температурах этот эффект ослабевает из-за термически активированного обратного переноса энергии).

Рассмотрим соотношения частот и полуширин линий фундаментальных колебаний иона UO_2^{2+} (ν_1 и ν_3) различных центров свечения в кристаллах тринитратов уранила. Как видно из таблицы, лишь для рубидиевой соли упомянутые частоты (в отдельности) в кристаллооснове и дефектном центре I совпадают или близки друг к другу; для всех других соединений (равно как и для первого из них в сопоставлении с дефектным центром II) они существенно различаются. Обращают на себя внимание также одинаковые полуширины линий (как ν_1 , так и ν_3) в первой

полосе и незначительные их отличия для последующих полос спектра в этом случае. Другие дефектные центры подобного соответствия с кристаллоосновой не обнаруживают. К тому же тенденция к относительному сужению линий при увеличении колебательного квантового числа n для них выражена слабее.

Обнаруженные закономерности могут быть обусловлены резонансным взаимодействием излучающих центров, причем возможность наличия колебательного резонанса не исключена как для одинаковых центров, так и для центров разных типов. Действительно, данные таблицы удовлетворяют следующим условиям, накладываемым с точки зрения резонансных взаимодействий соотношением колебательных частот и природой центров: 1) дефектные центры слабо резонируют между собой; 2) дефектные центры I подвержены резонансу с основой; 3) основные центры находятся в резонансе друг с другом. Вместе с тем сравнительно большая ширина линий и отделение максимума диффузного спектрального распределения для обертонов и составных частот дефектных центров (когда разница в колебательной энергии для них по отношению к кристаллооснове сильно возрастает) показывает, что рассмотренная причина не является полностью определяющей.

Аналогичные особенности характеризуют спектры других имеющихся в нашем распоряжении кристаллов, концентрация дефектных центров которых примерно на порядок меньше. Обнаружено лишь уменьшение полуширины линий кристаллоосновы приблизительно на $0,5 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с приведенными в таблице. При $n=5, 6, 7$ она составила соответственно: $1,0 \pm 0,1$; $1,0 \pm 0,1$; $1,1 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ для $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $1,2 \pm 0,1$; $1,2 \pm 0,1$; $1,4 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ для $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Оценка ширины линии ν_1 в спектрах комбинационного рассеяния в обоих случаях дала величину $< 0,2 \text{ см}^{-1}$. Эти данные позволяют определить верхний предел возможного неоднородного разброса (полуширину функции распределения) молекул по частоте $\nu_0 = 2 \text{ см}^{-1}[9-11]$ (см. таблицу). Тот факт, что линия чисто электронного перехода мало сужается при экстраполяции к нулевой

Основные частоты (ν) и полуширины линий ($\Delta\nu$) в спектрах люминесценции тринитратных солей уранила при $T = 4,2 \text{ К}$

Соединение	$\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$			$\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$		$\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$	
	осн.	деф. I	деф. II	осн.	деф.	осн.	деф.
ν_0	21202,5	21163	21186,5	21093	21058,5	21188	21124
$\Delta\nu_0$	4,8	3,0	2,4	4,6	4,0	5,0	2,5
ν_1	889,5	889	893,5	883	880	877,5	881
$\Delta\nu_1(n)$	6,2	6,2	3,8	5,2	3,5	5,2	4,4
	5,0	5,8	3,5	4,5	3,2	4,0	—
	3,6	3,8	—	2,0	2,6	3,5	—
	1,8	2,1	—	1,5	2,6	—	—
ν_3	962	962	966	957	954	951	954
$\Delta\nu_3(n)$	6,3	6,3	7,0	7,6	4,9	9,6	11,2
	3,6	4,0	—	3,4	3,5	3,3	4,6
	3,5	3,9	—	2,6	2,9	—	3,7
	3,3	3,7	—	2,0	2,9	—	—

— данные не приведены в связи с перекрытием соседних линий.

температуре, позволяет сделать заключение о значительном вкладе в ширину линий низкочастотных фононных состояний.

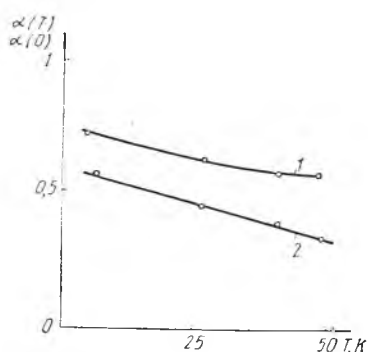


Рис. 2. Температурная зависимость фактора Дебая — Валлера полос 17573 см^{-1} в спектре $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (1) и 17602 см^{-1} (2) в спектре $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$

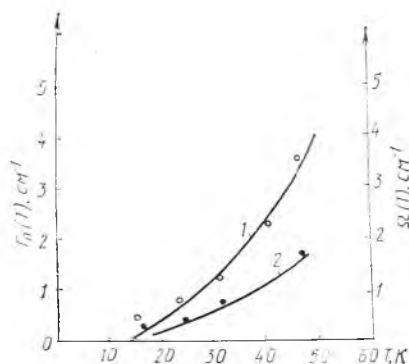


Рис. 3. Температурные зависимости лоренцевой составляющей полуширины $\Gamma_L(T)$ (1) и сдвига $\Omega(T)$ (2) линии 17573 см^{-1} в спектре люминесценции $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (точки) и результаты их аппроксимации формулами (1) и (2) при $\Theta = 120 \text{ К}$ (сплошные кривые); $\alpha = 171,4 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 61,4 \text{ см}^{-1}$

В пользу фононной природы примыкающих к линиям крыльев свидетельствует и рост их относительной интенсивности в спектре с повышением температуры. Следует отметить, что «перекачка» интенсивности излучения в фононные крылья при переходе от 4,2 к 77 К не приводит к исчезновению линий, как это обычно бывает в случае сильной или средней связи люминесцирующего центра со своим окружением, но высокочастотная часть фононного крыла в значительной мере перекрывается и сливается с линией, что может приводить к искаженному суммарному контуру, характеризующемуся более пологим спадом интенсивности свечения в длинноволновую сторону (рис. 1, а).

По этой причине оценка силы электрон-фононной связи должна быть более корректной для длинноволновых полос. Фактор Дебая — Валлера, например, для линии ν_3 с $n=3$ в спектре $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при 6,3 К равен 0,57. Для той же линии изоморфного ему $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ он больше и составляет 0,70 (рис. 2). Вероятно, этим обусловлены гораздо меньшие величины ее уширения (до 16 см^{-1}) и «красного» сдвига (на 4 см^{-1}) при повышении температуры до 70 К для данного соединения по сравнению с рубидийуранилтринитратом (соответственно 32 и 8 см^{-1}). Еще меньшей силой электрон-фононной связи отмечен цезийуранилхлорид. В спектре этого соединения фононные крылья и бесфононные линии ($n \geq 3$) отчетливо разделены даже при температуре жидкого азота (дублетное расщепление линий при этом не обнаруживается вследствие их уширения) (см. рис. 1, б). Относя к интенсивности бесфононной линии суммарную интенсивность обоих компонентов расщепления, получаем для составной линии 16695 см^{-1} (ν_3 , $n=3$) фактор Дебая — Валлера равным 0,73. При гелиевой температуре он возрастает до 0,86.

Нами проведено также сопоставление величин уширения $\Gamma_L(T)$ и сдвига $\Omega(T)$ лоренцевых составляющих линии 17573 см^{-1} (ν_1 , $n=4$) в спектре цезийуранилнитрата (рис. 3) с теорией примесного центра (полученной в адиабатическом, кондоновском и гармоническом приближениях), учитывающей малость изменения силовой матрицы кристалла при электронном возбуждении:

$$\Gamma_L(T) = \alpha \left(\frac{T}{\Theta} \right)^7 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^6 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

$$\Omega(T) = \gamma \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx, \quad (2)$$

где Θ — дебаевская температура. Условие применимости приведенных формул [12]: $\Delta\Gamma/\Delta T \leq 0,05$ см⁻¹/град выполняется. Как видно из рис. 3, при $\Theta = 120$ К экспериментальные кривые достаточно хорошо описываются расчетными в диапазоне температур 25—50 К. При более низких температурах удовлетворительного соответствия получить не удастся, что может быть связано с влиянием отмеченных механизмов уширения линий, а также с конечным естественным временем жизни возбужденного состояния соответствующего локального колебания.

Таким образом, изучение формирования контуров флуоресцентных линий может существенно расширить информативность исследований ураниловых соединений спектрально-люминесцентным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения.— Минск, 1981.
2. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.— М., 1968.
3. Щелоков Р. Н., Краснов Ю. И., Карасев В. Е.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2175.
4. Posener D. W.— Austr. J. Phys., 1959, v. 12, p. 184.
5. Denning R. G., Snellgrove T. R., Woodward D. R.— Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 1819; 1976, v. 32, p. 419.
6. Володько Л. В., Зажогин А. П., Комяк А. И.— Докл. АН БССР, 1979, т. 23, с. 791.
7. Krol D. M.— Phys. Rev. B., 1981, v. 23, p. 2135.
8. Красовский А. Н., Бойков В. Н., Умрейко Д. С.— ЖПС, 1982, т. 37, с. 790.
9. Ребане Л. А., Фрейберг А. М.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, с. 1987.
10. Gorokhovskii A. A., Kikas J.— Opt. Commun., 1977, v. 21, p. 272.
11. Бойков В. Н., Кулешов Н. В., Красовский А. Н.— Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с. 94.
12. Осадько И. С.— УФН, 1979, т. 128, с. 31.

УДК 530.145.7.539.182

А. Н. ЛАВРЕНОВ, Е. Е. ТРОФИМЕНКО

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА К ВОЗМУЩЕННОМУ УРАВНЕНИЮ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ 1s-СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

Одним из наиболее плодотворных аналитических методов теории возмущений (ТВ) является метод, основанный на применении преобразования Лапласа к возмущенному уравнению Шредингера. Однако из-за трудностей, возникающих при выполнении обратного преобразования Лапласа для поправочной волновой функции (ВФ), его использование ограничивается случаем, когда радиальная часть оператора возмущения имеет степенной вид [1]. В работе предлагается метод нахождения оригинала поправки к ВФ водородоподобного (ВП) атома. Для простоты рассмотрено возмущение основного состояния ВП атома сферически-симметричным потенциалом $W(r)$. Обобщение получаемых при этом результатов на потенциалы иной мультипольности не вызывает затруднений. Так, в работе [2] одним из авторов рассмотрен случай, когда $W(r) = = f(r)P_2(\cos \Theta)$. Уравнение для ВФ первого порядка ТВ имеет вид:

$$[E_0 - H_0]\Psi_1 = [W - E_1]\Psi_0, \quad (1)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенного атома для 1s состояния; Ψ_0 , Ψ_1 и E_0 , E_1 — ВФ и энергии 1s состояния соответственно в нулевом и первом порядке ТВ.