

14. Мазуренко Ю. Т.— Оптика и спектр., 1973, т. 35, с. 234.
15. Буров Л. И., Саржевский А. М., Севченко А. Н.— ЖПС, 1975, т. 23, с. 64.

Кафедра общей физики, лаборатории
спектроскопии НИИ ПФП им. А. Н. Севченко

УДК 546.791.6+535.343

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. КОМЯК, Е. Ф. ТИТКОВ

ПРИРОДА «МУЛЬТИПЛЕТНОЙ» СТРУКТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА

Спектры люминесценции и поглощения кристаллов ураниловых соединений, полученные при температуре жидкого гелия, характеризуются набором большого числа довольно узких линий $\Delta\nu = (5-10 \text{ см}^{-1})$, отстоящих друг от друга на расстоянии $10-20 \text{ см}^{-1}$. Повторяющиеся в группе линии по своему виду подобны мультиплетам (дублетам, триплетам) в атомных спектрах. Подобная картина наиболее отчетливо прослеживается вблизи чисто электронного перехода и его повторений с частотой полносимметричного колебания иона уранила. Существует несколько подходов к объяснению «мультиплетной» структуры спектров вблизи $0-0$ перехода. Наиболее часто появление дублетов и триплетов в спектрах объясняют с точки зрения резонансного взаимодействия неодинаково ориентированных молекул в элементарной ячейке [1, 2] или проявлением активных колебаний кристаллической решетки [3]. Подробный анализ спектров люминесценции и поглощения показывает, что указанная интерпретация не исчерпывает всего многообразия «мультиплетной» структуры. Приходится допустить, что отдельные линии «мультиплетов» могут принадлежать различным пространственно разделенным центрам свечения иона уранила в кристалле, на что указывалось в работах [4-6]. Однако природа центров до настоящего времени оставалась невыясненной.

Для уточнения характерных черт структуры электронно-колебательных спектров рассмотрим в качестве примера начальные участки спектров люминесценции и поглощения кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при 4,2 К (рис. 1). Так как спектры поглощения и люминесценции перекрываются, для более наглядного сравнения они размещены друг под другом: сверху спектр люминесценции, внизу — поглощения. Как видно из рисунка, имеется большое число линий, частоты которых совпадают в обоих спектрах, а интенсивности могут существенно различаться.

Если принять, что все резонансно совпадающие линии являются линиями чисто электронных переходов различных центров, можно легко обнаружить в спектрах комбинирующие с ними частоты валентных колебаний уранила (табл. 1). Как показал анализ полученных данных, практически для всех серий, характеризующихся заметной интенсивностью, наблюдаются комбинации почти одинаковых по величине частот симметричного и антисимметричного колебаний иона уранила. Это позволяет предположить, что в кристалле имеются различные поглощающие центры, колебательные частоты которых одинаковы, а энергии возбуждения слегка различаются. В этом случае в спектре люминесценции будут наблюдаться серии линий, сдвинутых друг относительно друга и отвечающих возбуждению таких центров. А так как колебательные частоты иона уранила, определенные из различных серий, почти совпадают друг с другом, приходится допустить, что линии серий принадлежат пространственно разделенным излучающим центрам основного вещества. В таком случае причиной многообразия серий и изменчивости спектра могут быть локальные различия кристаллического поля, в котором находится излучающий центр. Источниками локальных различий кристаллического

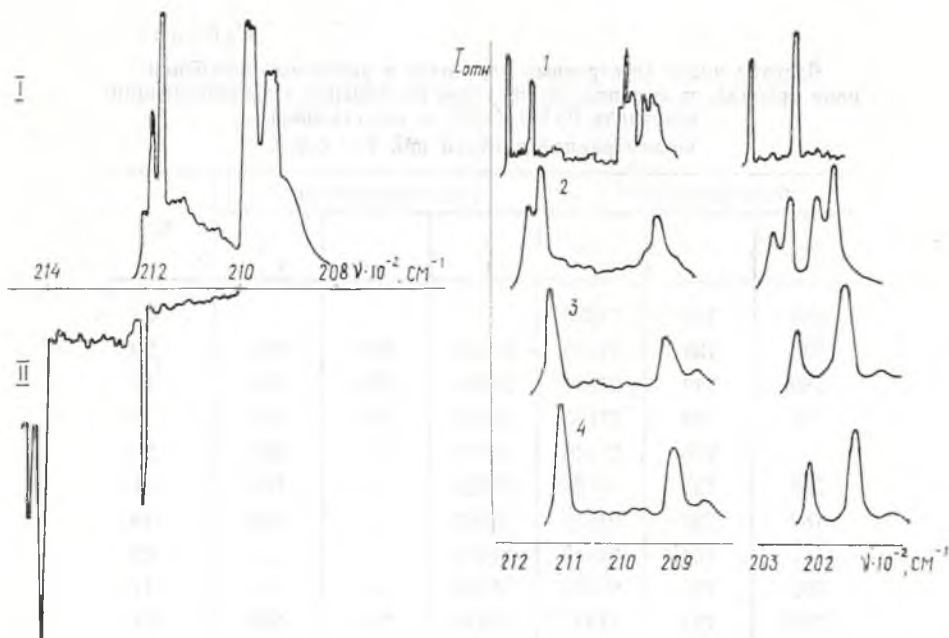


Рис. 1. Начальные участки спектров люминесценции (I) и поглощения (II) кристалла $\text{RbU}_2(\text{NO}_3)_3$ при 4,2 К

Рис. 2. Спектры люминесценции твердых растворов при 4,2 К:

1 — образец с естественной концентрацией примеси; 2, 3, 4 — образцы с концентрацией примеси 10, 30, 40%

поля могут служить различного вида дефекты [7], из которых наиболее важными, по нашему мнению, являются химические и структурные. Под химическими дефектами мы понимаем отклонения от правильной структуры идеального кристалла, связанные с влиянием примесей, под структурными — дефекты, вызванные собственной радиоактивностью ураниловых соединений и возникающие как во время роста, так и во время хранения.

Для проверки предположения о влиянии химических примесей на образование указанных центров мы проанализировали возможность вхождения примесных катионов в кристаллическую решетку $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при выращивании образцов. Предварительный выбор вида примеси определялся наличием ее в используемых препаратах [8]. Проведенный анализ показал, что катионы цезия и калия, концентрация которых в исходных препаратах может быть значительной [8], а также катионы аммония, образование которых возможно при определенных условиях из нитратов в самом растворе [9], могут изоморфно замещать катион рубидия в кристаллической решетке.

Проведенные исследования [10] подтвердили возможность образования наблюдаемых центров под влиянием примесных катионов.

Спектроскопические свойства центров свечения, образующихся при введении изоморфной примеси в кристалл-растворитель, более подробно исследованы нами по спектрам люминесценции и возбуждения смешанных твердых растворов (СТР) на основе $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в широком диапазоне изменений концентраций компонент. Анализ спектров показал, что положение наиболее коротковолновой полосы в спектрах СТР $(\text{Rb}, \text{Cs}^*)\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ и СТР $(\text{Cs}, \text{Rb}^*)\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ изменяется пропорционально изменению концентрации примеси (звездочкой обозначена вводимая примесь).

Полученные значения частот максимумов коротковолновых полос из спектров люминесценции и возбуждения исследованных СТР при 77 К приведены на рис. 3 (прямые 1 и 2 соответственно). Видно, что при вве-

Таблица 1

Частоты чисто электронных переходов и валентных колебаний иона уранила, полученные из спектров поглощения и люминесценции кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси при $T = 4,2 \text{ K}$

Поглощение, см^{-1}			Люминесценция, см^{-1}			$\Delta \nu$
ν_3	ν_1	ν_0	ν_0	ν_1	ν_3	
788	740	21228				—23
790	738	21205	21205	891	963	20
788	742	21186	21186	892	963	19
787	740	21165	21165	892	965	19
—	736	21146	21147	—	964	20
788	737	21126	21126	—	962	21
788	735	21112	21107	—	965	19
—	734	21083	21085	—	—	22
792	739	21065	21068	—	—	17
792	742	21047	21047	889	963	21

Примечание: $\Delta \nu$ — разность между соседними частотами 0—0 переходов в спектре люминесценции.

дении примеси $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в кристалл $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ спектры смещаются в длинноволновую сторону, а примеси $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в кристалл $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ — в противоположную, коротковолновую сторону. Направление и величина смещения полос в спектрах хорошо согласуются с расположением рубидия в ряду $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \approx \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$, соответствующем росту поляризующей способности катионов щелочных металлов и аммония. Следует отметить, что среднее расстояние между соседними значениями частот центров в спектре люминесценции кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси, равное $19\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1), совпадает с расстоянием между соседними точками на прямой 1, взятыми через 9% изменения концентрации примеси $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Установленная закономерность свидетельствует о том, что центры свечения, проявляющиеся в спектрах люминесценции и поглощения кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с естественной концентрацией примеси при 4,2 K, обусловлены влиянием примесных молекул $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ на молекулы кристалла-растворителя $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Подтверждением этому является также то, что частоты чисто электронных линий указанных центров свечения хорошо укладываются на прямую 3 (см. рис. 3), расположенную выше прямой 1 на величину $\Delta E(T) = 11 \text{ см}^{-1}$, характеризующую смещение спектра при понижении температуры от 77 до 4,2 K. Аналогично построена прямая 4 для примесных центров $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ в спектре кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$.

Наблюдаемые изменения в электронных спектрах кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с примесью молекул $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ можно объяснить, предположив, что в кристалле образуются группы (кластеры), состоящие из примесных молекул и возмущенных примесью молекул кристалла-растворителя и различающиеся между собой количеством примесных молекул (тип кластера) при равном общем количестве молекул, определяемом эффективным координационным числом (ЭКЧ) молекулы в кристалле. Для определения концентраций различных типов кластеров, образующихся в образце при введении определенного количества примеси, мы провели расчет распределения примесей по объему кристалла в зависимости от ее концентрации. Расчет производился с помощью уравнения для повторных испытаний [11]

$$C_n = \frac{a!}{n! (a-n)!} \beta^n (1-\beta)^{a-n}, \quad (1)$$

где C_n — концентрация кластеров типа n ; a — размер кластера; β — относительная концентрация молекул примеси; n — число мест в кластере, занятых молекулами примеси (тип кластера). Из расчета, проведенного при значении ЭКЧ, равном 10, получено, что центры, соответствующие изменению концентрации примеси примерно на 9% (см. рис. 2), отличаются друг от друга изменением количества примесных молекул в кластере на одну. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов позволило вывести уравнение для определения частот чисто электронных переходов в дефектных L (молекулы кристалла-растворителя) и примесных D центрах, входящих в состав кластера K :

$$\nu_0^n = \nu_0^n \mp n \Delta\nu, \quad (2)$$

где ν_0^n — частота чисто электронного перехода молекул идеального кристалла; $\Delta\nu$ — величина, характеризующая смещение частоты электронного перехода при замене ближайшей молекулы кристалла-растворителя на примесную (определяется из рис. 3): знак «—» для центров $RbUO_2(NO_3)_3$, а знак «+» для примесных центров $CsUO_2(NO_3)_3$.

Полученные результаты в целом согласуются с представлениями, развитыми в работах [12, 13] о том, что энергия взаимодействия примесных молекул между собой и с молекулами кристалла-растворителя будет различна, а поэтому изменение числа примесных молекул в выделенном кластере приведет к изменению частот переходов как функции числа примесных молекул. В рассматриваемом нами случае эта функция выражается простой линейной зависимостью и хорошо согласуется с результатами [14], полученными для изотопических растворов замещения.

Для выяснения особенностей переноса энергии между различными центрами проведены исследования спектров люминесценции СТР $(Rb, Cs^*)UO_2(NO_3)_3$ при 4,2 К. Анализ спектров, приведенных на рис. 2, показал, что при понижении температуры от 77 до 4,2 К полосы становятся более узкими ($10-14 \text{ см}^{-1}$) и наиболее интенсивно проявляются полосы, которые принадлежат наиболее длинноволновому локальному (дефектному) центру, соответствующему данной концентрации примеси (табл. 2). При концентрации примеси, равной 10%, кроме полос, принадлежащих локальному центру L_2 ($\nu_0(L_2) = 21168 \text{ см}^{-1}$), в спектре интенсивно проявляются полосы, принадлежащие примесному центру D_2 ($\nu_0(D_2) = 21144 \text{ см}^{-1}$). Следует отметить, что оба центра являются составляющими одного и того же типа кластера K_2 (см. рис. 3). На основании полученных результатов можно сделать заключение, что передача энергии электронного возбуждения к молекулам происходит в две стадии: свободные экситоны локализуются на дефектных центрах, выполняющих роль мелкой ловушки, а затем локализованные экситоны участвуют в переносе энергии к примесным молекулам, расположенным рядом. Для определения предельной глубины ловушки, интенсивно захватывающей мигрирующую энергию электронного возбуждения, мы проанализировали спектры люминесценции кристалла и порошка $RbUO_2(NO_3)_3$ с естественной концентрацией примеси $CsUO_2(NO_3)_3$ при 4,2 К. Анализ

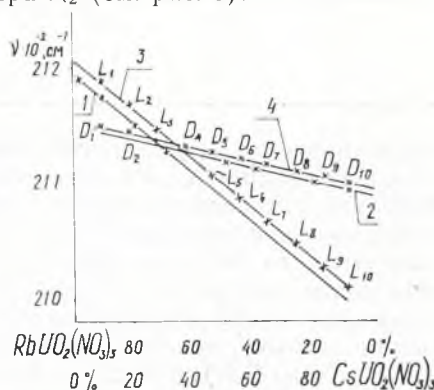


Рис. 3. Зависимость положения максимумов коротковолновых полос в спектрах люминесценции твердых растворов от концентрации примеси

Положение ν , относительные интенсивности $J_{\text{отн}}$ полос в спектрах люминесценции твердых растворов (Rb, Cs*) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ при $T = 4,2 \text{ K}$

Концентрация примеси Cs UO ₂ (NO ₃) ₃										Отнесение
естеств.		10		30		40		60		
$\nu, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$J_{\text{отн}}$	
21205	156									ν_0 (H)
21186	35									ν_0 (L ₁)
21167	46	21168	169							ν_0 (L ₂)
21149	21									ν_0 (L ₃)
21145	31	21144	282							ν_0 (D ₂)
21126	31			21126	397					ν_0 (L ₄)
21116	33							21116	350	ν_0 (D ₆)
21106	30					21106	360			
20951	97	20954	92							
20937	97	20936	165							
20910	33			20913	183					
								20904	240	
						20894	225			
				20663	60					
								20854	67	
						20838	63			
20314	740									ν_1 (H)
20278	122	20279	389							ν_1 (L ₂)
		20251	600							ν_1 (D ₂)
20254	44									
20244	1000									ν_3 (H)
				20235	630					ν_1 (L ₄)
								20278	696	ν_1 (D ₆)
						20220	640			ν_1 (L ₅)
20203	174	20203	600							ν_3 (L ₂)
20177	65	20176	1000							ν_3 (D ₂)
				20160	1000					ν_3 (L ₄)
								20154	1000	ν_3 (D ₆)
						20143	1000			ν_3 (L ₅)

интенсивностей показал, что линии, принадлежащие двум первым локальным центрам L_1 и L_2 (см. рис. 3, табл. 2) в спектре кристалла, значительно интенсивнее, чем в спектре порошка, а интенсивность линий остальных центров практически не изменяется. Из сказанного можно заключить, что за предельную глубину мелкой ловушки можно принять положение центра L_2 , отстоящего от основного на 38 см^{-1} . Используя полученное значение глубины ловушки для центра L_2 , в первом приближении можно оценить дебаевскую температуру Θ для кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ ($k\Theta \approx 38 \text{ см}^{-1}$, отсюда $\Theta \approx 60 \text{ K}$).

Основываясь на проведенных спектрально-люминесцентных исследованиях кристаллов $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ с примесями, можно утверждать, что часть линий в антистоксовой области спектра люминесценции, наблюдаемых в спектрах при 77 K , относится к свечению центров, состоящих из молекул кристалла-растворителя, находящихся вблизи меньших по раз-

меру молекул примеси. Кроме того, в спектрах люминесценции нами обнаружены переходы со второго возбужденного состояния, расположенного примерно на 200 см^{-1} выше первого. Излучение наблюдается как при температуре жидкого азота, так и при $4,2\text{ К}$. Интенсивность линий при понижении температуры образца от 77 до $4,2\text{ К}$ уменьшается примерно в три раза.

Таким образом, «мультиплетная» структура спектра вблизи $0\rightarrow 0$ перехода и его комбинаций с полносимметричным валентным колебанием иона UO_2^{2+} обусловлена присутствием в кристаллах соединений уранила структурных и химических дефектов. Последний вид дефектов обусловлен присутствием в коммерческих препаратах солей уранила различных примесей, а структурные дефекты образуются в процессе роста и хранения кристалла. Суммарный спектр поглощения или люминесценции представляет собой суперпозицию спектров, принадлежащих отдельным центрам свечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурков В. И., Кизель В. А., Красилов Ю. И.— Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, с. 823.
2. Бурков В. И., Красилов Ю. И., Трофимова С. И.— ЖПС, 1978, т. 29, вып. 1, с. 80.
3. Володько Л. В., Комяк А. И., Севченко А. Н., Умрейко Д. С.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, с. 865.
4. Hall L. A., Dieke J. H.— J. Opt. Soc. Amer., 1957, v. 47, p. 1092.
5. Wong D. P., Wong A. G., Wong E. G.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2838.
6. Абрамов А. П., Разумова И. К., Толстой Н. А.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с. 330.
7. Мейер К. Физико-химическая кристаллография.— М., 1972.
8. Справочник показателей качества химических реактивов.— М., 1968, т. 2, с. 770.
9. Ахметов Н. С. Неорганическая химия.— М., 1975.
10. Володько Л. В., Зажогин А. П., Комяк А. И.— Докл. АН БССР, 1979, т. 23, № 9, с. 791.
11. Анго А. Математика для электро- и радиоинженеров.— М., 1965, с. 596.
12. Агранович В. И. Теория экситонов.— М., 1968.
13. Лубченко А. Ф. Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел.— Киев, 1978, с. 268.
14. Броуде В. Л., Рашба Э. И.— ФТТ, 1961, т. 3, вып. 7, с. 1941.

Кафедра спектроскопии и квантовой электроники

УДК 547.96.535.37

Е. В. БАРКОВСКИЙ, Н. А. ПРОКОШИНА, Н. Н. ХОВРАТОВИЧ, С. Н. ЧЕРЕНКЕВИЧ

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРОМБИНА

Тромбин является ведущим ферментом системы свертывания крови. В настоящее время определены аминокислотный состав и последовательность аминокислот в молекуле, изучаются различные формы структурного состояния молекулы, строение активного центра [1—6]. Получены абсорбционные характеристики при двух значениях рН [7].

В настоящей работе приведены данные спектрально-люминесцентных исследований тромбина. Использовали коммерческий препарат тромбина крупного рогатого скота, выпускаемый Каунасским предприятием бакпрепаратов. Очистку производили методом колоночной гель-хроматографии на сефадексах G-100 и G-75. Была получена димерная фракция тромбина с молекулярным весом 80000.

Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Spexord UV VIS (ГДР), дифференциальные спектры флуоресценции — на установке Fica (Франция), возбуждение осуществляли излучением с λ 270, 280 и 296 нм.

Спектры поглощения. На рис. 1 (кривая 1) изображен спектр поглощения тромбина в трис-HCl буфере при рН 7,5 (без поправки на свето-