

Литература

- [1] С. И. Чекушин, Е. В. Титов. Опт. и спектр., 30, 982, 1971.
 [2] С. И. Чекушин, Е. В. Титов. Опт. и спектр., 27, 817, 1970.

Поступило в Редакцию 23 марта 1973 г.

УДК 535.371

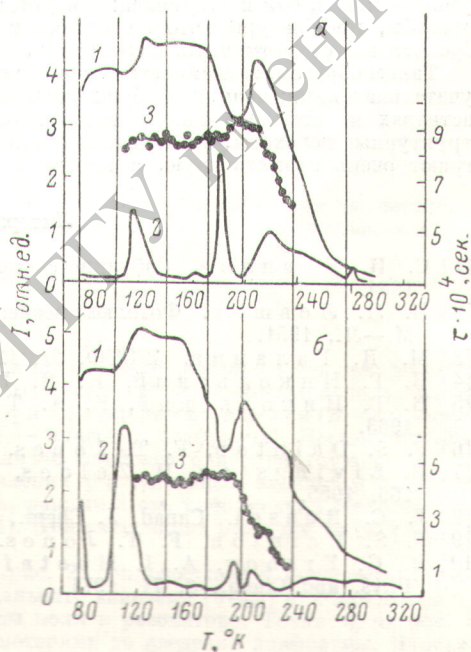
ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ИОНОВ UO_2^{2+} В ЗАМОРОЖЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ

В. П. Казаков, В. Н. Коробейникова, Ю. Н. Чувиллин,
 В. В. Рыкова и И. Г. Ковельзон

Интенсивность фотолюминесценции ($I_{фл.}$) UO_2^{2+} , также как время жизни этого иона в возбужденном состоянии (τ), в жидких растворах монотонно увеличивается с понижением температуры, в точности следуя закону изменения вязкости растворителя [1, 2]. В твердых замороженных кислых растворах UO_2^{2+} через ряд экспериментальных точек, полученных для τ в интервале температур 77—300° К, в работе [3] также была проведена плавная кривая. Она вполне соответствует интерпретации, в которой температурная дезактивация возбужденных ионов UO_2^{2+} осуществляется через один активационный процесс. Из чего следует, что τ при температурах ниже 180° К (выше которой начинается уменьшение τ) является предельным.

Однако исследуя термолюминесценцию (ТЛ) замороженных кислых растворов UO_2^{2+} (используя известный факт корреляции максимумов ТЛ с фазовыми переходами [4, 5]), мы нашли, что в этом температурном интервале (77—300° К) наблюдается ряд структурных переходов, что делает возможность монотонного изменения τ с температурой маловероятной. Это побудило нас провести более детальное исследование зависимости интенсивности люминесценции и соответственно τ ионов UO_2^{2+} в функции температуры. Мы нашли при этом, что как τ , так и $I_{фл.}$ не меняются монотонно во всем исследованном интервале. Как видно из рисунка, трудно найти участок, который бы можно было отнести к «чисто» температурному тушению. На кривых $\tau-T^\circ$ и $I_{фл.}-T^\circ$ наблюдаются максимумы и перегибы, в положении которых существует корреляция с температурными областями максимумов ТЛ, т. е. со структурными переходами.

Измерения были проведены на растворах 17.5 М и 5 М H_2SO_4 . Перед приготовлением раствора кислота марки ХЧ или особо чистая несколько раз перегонялась под вакуумом до полного отсутствия поглощения в 1 см кювете в области $\lambda > 200$ нм. Раствор быстро замораживался погружением его в жидкий азот. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от температуры записывалась при той же скорости нагрева, что и ТЛ, которая составляла 5 град./мин. Фотолюминесценция возбуждалась светом линии 253.7 нм ртутной лампы, выделенной монохроматором ДМР-4. τ измерялось при искровом возбуждении фотографированием кривых послесвечения с экрана



Температурная зависимость интенсивности термолюминесценции после рентгеновского облучения (2), доза — $2 \cdot 10^{17}$ эв/г, скорость нагрева 5 град./мин.; интенсивности фотолюминесценции при $\lambda_{возб.} = 253.7$ нм (1); времени жизни возбужденного иона UO_2^{2+} растворов UO_2^{2+} (3). (0.1 моль/л): а — 17.5 М H_2SO_4 ; б — 5 М H_2SO_4 .

осциллографа. Через каждые два градуса фотографировалось несколько кривых. Средние значения τ , определенные из них при каждой температуре, приведены на рисунке. Вертикальными линиями на рисунке отмечены температурные области структурных превращений. Нагревание выше 77°K увеличивает яркость ФЛ. Этой части подъема не соответствует пик ТЛ, хотя здесь уже появляется молекулярная подвижность, вследствие которой именно в этом температурном интервале рекомбинируют атомы водорода [6^{-8}], образующиеся при радиоллизе. В интервале $100-140^\circ \text{K}$, в котором наблюдается первый пик ТЛ, интенсивность фотолюминесценции проходит через максимум. От 140 до 170°K , там, где расположен следующий небольшой максимум ТЛ, как τ , так и $I_{\text{фл.}}$ падают. Вместе с началом пика ТЛ, имеющего максимум при 183°K , резко падает $I_{\text{фл.}}$, но τ при этом не уменьшается, а растет. В этой области температур происходит структурный переход «жесткое стекло — вязкое стекло», который был обнаружен ранее другими методами [$6, 9, 10$]. Этот переход протекает не мгновенно, и, если остановить температуру при 175°K , т. е. в начале пика ТЛ, можно наблюдать падение $I_{\text{фл.}}$ еще в течение нескольких минут. τ достигает максимального значения вблизи температуры, при которой $I_{\text{фл.}}$ достигает минимума. Таким образом, квантовый выход (в соответствии с величинами τ) фотолюминесценции в области структурного перехода растет, а не уменьшается с температурой. Падение же $I_{\text{фл.}}$ обусловлено изменением прозрачности кислоты из-за потери оптической однородности при структурном переходе. Это было подтверждено нами прямыми измерениями пропускания в этом температурном интервале. Однако после завершения фазового перехода (при $T > 190-200^\circ \text{K}$) наблюдается просветление раствора и соответственно вследствие этого возрастание $I_{\text{фл.}}$, но τ при этом уже начинает сокращаться, соответственно с ним уменьшается и квантовый выход. Наложение этих явлений (увеличение прозрачности и уменьшение квантового выхода) и приводит к образованию максимума $I_{\text{фл.}}$ при температурах, следующих сразу за фазовым переходом. При дальнейшем повышении температуры вплоть до плавления кислоты уже не наблюдается более образования максимумов — как τ , так и $I_{\text{фл.}}$ спадают монотонно, но и на этом участке можно отметить перегибы, температуры которых близки к температурам максимумов ТЛ и, видимо, обусловлены структурными переходами.

Таким образом, зависимость интенсивности флуоресценции и соответственно безызлучательная дезактивация возбужденных ионов UO_2^{2+} от температуры в сернокислых растворах не отвечают одному активационному процессу температурного тушения. Структурные переходы, происходящие в кислоте в некоторых интервалах температур, играют очень существенную, а иногда и преобладающую роль.

Литература

- [1] С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. 1, стр. 267. Изд. АН СССР, М., 1964.
- [2] В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. ГИТТЛ, М.—Л., 1954.
- [3] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, 21, 126, 1951.
- [4] В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен. ДАН СССР, 134, 134, 1960.
- [5] В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен. ФТТ, 5, 2248, 1963.
- [6] F. S. Dainton, F. T. Jones. Trans. Farad. Soc., 61, № 512, 1681, 1965.
- [7] R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor. Disc. Farad. Soc., № 19, 166, 1955.
- [8] J. C. Rassel. Canad. J. Chem., 45, 839, 1967.
- [9] F. S. Dainton, F. T. Jones. Radiation Res., 17, 388, 1962.
- [10] B. G. Ershov, A. I. Mustafaev, A. K. Pikaev. Int. J. Radiat. Phys. and Chem., 3, 71, 1971.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1973 г.

УДК 621.373 : 535 (206.3)

О НЕВЗАИМНОСТИ ВСТРЕЧНЫХ ВОЛН, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ДИАФРАГМИРОВАНИЕМ, В КОЛЬЦЕВОМ ГАЗОВОМ ЛАЗЕРЕ НА $\lambda=0.63$ мкм

М. Н. Бурнашев и Ю. В. Филатов

В работах [1, 2] были приведены результаты экспериментального исследования влияния диафрагмирования на разностную частоту встречных волн в кольцевом He—Ne лазере на $\lambda=3.39$ мкм. Эксперименты показали, что введение в резонатор диафрагмы несимметрично относительно концов газоразрядной трубки создает расщепление частот встречных волн на величину, достигающую сотен килогерц. В работе [3] было выполнено теоретическое исследование рассматриваемого явления. Работа основывается