

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РУБИДИЙУРАНИЛНИТРАТА И НАТРИЙУРАНИЛАЦЕТАТА

А. П. Абрамов и И. К. Разумова

Исследованы спектры и кинетика люминесценции кристаллов рубидийуранилнитрата и натрийуранилацетата при температуре 4.2° К. Дана интерпретация спектров на основании модели, предполагающей наличие в кристаллах центров свечения разных типов.

Хорошо известно, что спектры люминесценции большинства кристаллических комплексных соединений уранила при низких температурах (4.2—20° К) состоят из большого числа линий с шириной порядка нескольких  $\text{см}^{-1}$  [1]. При температурах 77° К и выше сложная структура низкотемпературных спектров частично исчезает вследствие уширения и перераспределения интенсивности линий. Интерпретация таких спектров, как правило, не вызывает затруднений, так как в них проявляются лишь основные характеристические частоты колебаний уранилового комплекса. Однако при понижении температуры линии расщепляются на большое число компонент, требующих дополнительных предположений для интерпретации, снижающих ее достоверность.

В работе [2] с помощью кинетических измерений было установлено, что низкотемпературные спектры ураниловых кристаллов обусловлены переходами из нескольких возбужденных состояний, разделенных небольшими ( $\approx 10 \text{ см}^{-1}$ ) энергетическими интервалами. Естественно предположить, что эти состояния принадлежат разным центрам (различным ионам уранила). Такое предположение означает, что кристаллы ураниловых соединений содержат несколько типов центров люминесценции, а их сложные спектры свечения представляют собой суперпозицию спектров отдельных типов центров.

В настоящей работе на примере двух хорошо изученных кристаллических соединений уранила, уранилнитрата рубидия и уранилацетата натрия дана интерпретация низкотемпературных спектров свечения, учитывающая предположение о многоцентровом механизме люминесценции.

Для разделения спектров, принадлежащих разным состояниям (центрам разных типов), использовались существенные различия в кинетике свечения. При этом измерялось либо среднее время затухания  $\tau$  в отдельных спектральных линиях, либо регистрировался весь спектр свечения в разные моменты времени после возбуждения коротким световым импульсом. В этом случае разделение спектров возможно благодаря перераспределению интенсивностей линий с различными  $\tau$ , что приводит к более наглядным результатам, хотя и не дает возможности непосредственного измерения  $\tau$ .

Для спектрального разложения применялся монохроматор ДФС-12. Источником возбуждения при измерениях  $\tau$  служила лампа ДКСШ-120, форсируемая прямоугольными импульсами тока. Свечение регистрировалось с помощью ФЭУ-79. Во втором случае использовалась ксеноновая

импульсная лампа ИС-3 (длительность импульса около 2 мксек.) и ФЭУ-58 с модуляцией фототока. Для определения точного положения спектральных линий спектры фотографировались на спектрографе СТЭ. Все измерения проведены при температуре 4.2° К.

Результаты измерений представлены в табл. 1 и 2. Значения частот симметричных и антисимметричных колебаний иона уранила приведены для первых шести электронно-колебательных полос. Отчетливо выраженный ангармонизм симметричных колебаний, проявляющийся в монотонном убывании их частоты  $\nu_s^n$  с увеличением колебательного квантового числа, сказывается на частотах комбинирующих с ними антисимметричных колебаний, для которых также наблюдается монотонное убывание. Частоты прочих молекулярных колебаний (включая деформационные колебания иона уранила  $\nu_d$ ) имеют лишь небольшой разброс, определяемый погрешностью измерений, и не проявляют тенденции к монотонной зависимости от номера колебательной группы, поэтому в таблицах приведены значения этих частот, усредненные по нескольким колебательным группам.

Таблица 1

Частоты внутримолекулярных колебаний кристалла  $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$  для разных типов центров свечения

Тип колебания	l			
	1	2	3	4
	$\tau = 1.1$ мсек., $\nu_0(l) = 21205$ см <sup>-1</sup>	$\tau = 2.2$ мсек., $\nu_0(l) = 21193.5$ см <sup>-1</sup>	$\tau = 2.2$ мсек., $\nu_0(l) = 21186$ см <sup>-1</sup>	$\tau = 4.0$ мсек., $\nu_0(l) = 21165.5$ см <sup>-1</sup>
$\nu_8^1(l)$	887	883.5	882	887.5
$\nu_8^2(l)$	884	883	—	883
$\nu_8^3(l)$	883	880	—	883
$\nu_8^4(l)$	877.5	878.5	—	880
$\nu_8^5(l)$	880	—	—	878
$\nu_8^6(l)$	874	—	—	873
$\nu_{as}^0(l)$	964	964.5	964	960.5
$\nu_{as}^1(l)$	955	955	958	956
$\nu_{as}^2(l)$	953	951	—	952
$\nu_{as}^3(l)$	951	951.5	—	945
$\nu_{as}^4(l)$	943.5	—	—	936
$\nu_{as}^5(l)$	933	—	—	933
$\nu_{U-L}^*(l)$	211	212	210	213
$\nu_{U-L}'(l)$	218	219	—	218
$\nu_{U-L}''(l)$	230	229	—	230
$\nu_d^1(l)$	254	252	251	255
$\nu_d^2(l)$	266	266	—	269
$\nu_{5\text{ONO}_2}^-(l)$	711	704	—	711
$\nu_{3\text{ONO}_2}^-(l)$	740	738	—	739
$\nu_{3\text{ONO}_2}'(l)$	787	792	786	783
$\nu_{6\text{ONO}_2}^-(l)$	803	804	806	804
$\nu_{10\text{ONO}_2}^-(l)$	1518	1508	—	1514

\* Все последующие обозначения взяты из работы [4].

Все частоты наблюдаемых спектральных линий могут быть получены из данных таблиц с помощью формулы

$$\nu_{nk}(l) = \nu_0(l) - \nu_k^n(l) - \sum_{v=0}^n \nu_s^v(l),$$

где  $n$  — номер колебательной группы ( $n=0, 1, \dots, 5$ ),  $k$  — обозначение типа колебания [ $\nu_k^n(l)$  — антисимметричные и другие колебания, индекс  $n$  имеет смысл только для  $\nu_{as}^n(l)$ , для прочих частот даны средние значения],

Таблица 2

Частоты внутримолекулярных колебаний кристалла  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$  для разных типов центров свечения

Тип колебания	$l$				
	1	2	3	4	5
	$\tau < 0.1$ мсек., $\nu_0(l) =$ $= 21145 \text{ см}^{-1}$	$\tau < 0.1$ мсек., $\nu_0(l) =$ $= 21142 \text{ см}^{-1}$	$\tau = 0.4$ мсек., $\nu_0(l) =$ $= 21139.5 \text{ см}^{-1}$	$\tau = 1.2$ мсек., $\nu_0(l) =$ $= 21125 \text{ см}^{-1}$	$\tau = 3$ мсек., $\nu_0(l) =$ $= 21110 \text{ см}^{-1}$
$\nu_s^1(l)$	850.5	853	855.5	856	849
$\nu_s^2(l)$	—	851	852	855	847
$\nu_s^3(l)$	—	850	850.5	854.5	843.5
$\nu_s^4(l)$	—	845.5	847	844	841.5
$\nu_s^5(l)$	—	—	842.5	841.5	840
$\nu_{as}^0(l)$	914	929	932	937	922
$\nu_{as}^1(l)$	—	920.5	922.5	931.5	916.5
$\nu_{as}^2(l)$	—	917	918.5	923.5	911
$\nu_{as}^3(l)$	—	910	912	909	905.5
$\nu_{as}^4(l)$	—	—	905.5	905.5	904
$\nu'_a(l)$	—	—	239	238	236
$\nu''_a(l)$	—	266	268	271	269
—	128	127	126	121	122
—	134	138	138	133	137
—	168	164	164	163	164
$\nu_{\text{CO}_2}$ маятниковое ( $l$ )	—	613	609	612	610
$\nu_{\text{CO}_2} a(l)$	—	679	686	676	678

$\nu$  — квантовое число симметричных колебаний [ $\nu_s^0(l) = 0$ ],  $l$  — обозначение типа центра.

В верхней части таблиц указаны значения  $\tau$ , характерные для центров различных типов. Для центров с наиболее длинноволновыми головными линиями (последние столбцы таблиц) приведены приближенные величины  $\tau$ , так как кинетика свечения этих центров резко неэкспоненциальна, после возбуждения коротким импульсом наблюдается разгорание их свечения за время порядка  $10^{-4}$  сек., а затем медленное затухание.

Как можно видеть из данных табл. 1, спектр люминесценции рубидий-уранилнитрата можно представить как свечение центров по крайней мере четырех типов, имеющих спектры, весьма сходные по структуре, смещенные друг относительно друга по шкале энергий. Помимо линий, частоты которых приведены в таблице, среди головных линий спектра люминесценции наблюдаются три линии со значительно меньшей интенсивностью ( $\nu_0 = 21198.5, 21181.5$  и  $21172 \text{ см}^{-1}$ ). Последние две линии проявляются как особенности в контурах соседних интенсивных линий. Малая интенсивность этих линий не позволяет измерить их  $\tau$  и выделить из спектра линии с тем же временем затухания, однако естественно предположить, что и эти линии принадлежат центрам свечения других типов, содержащихся в кристалле в весьма малых концентрациях.

В спектре люминесценции натрийуриилацетата (табл. 2) можно отчетливо различить линии пяти центров разных типов, причем линии чисто электронного перехода  $\nu_0(l)$  двух из них лежат в более коротковолновой области, чем линии центров 3 и 4, которые ранее [3-5] рассматривались как головные линии спектра. Вероятно, это было связано с тем, что интенсивность головных линий 1 и 2 значительно меньше, чем интенсивность линий 3 и 4. В работе [5] линии 3 и 4 интерпретировались как компоненты дублета, обусловленного давидовским расщеплением, однако впоследствии такая точка зрения не получила экспериментального подтверждения.

Низкотемпературное расщепление линий в кристалле рубидийуриилнитрата изучалось в работах [6,7], где было установлено, что все линии спектра, обусловленные переходами на уровни внутримолекулярных коле-

баний, имеют спутники, отстоящие на 18 и 37  $\text{см}^{-1}$ . Это обстоятельство было интерпретировано как проявление решеточных колебаний в спектре люминесценции. Нетрудно видеть, что такая картина противоречит полученным нами релаксационным данным. Если бы указанные расщепления были обязаны взаимодействию с решеточными колебаниями, то люминесценцию следовало бы приписать переходу с одного уровня электронного возбужденного состояния на ряд уровней внутримолекулярных колебаний, комбинирующих с кристаллическими фононами 18 и 37  $\text{см}^{-1}$ , однако необходимым следствием такой модели явилось бы единое по всему спектру время затухания свечения. Тот факт, что линии, отстоящие в спектре на указанные интервалы, имеют различное  $\tau$ , однозначно показывает, что начальные состояния, из которых происходит переход, вызывающий люминесценцию, различны. Таким образом, наблюдаемые частотные разности в спектре не могут быть приписаны кристаллическим фононам, а в рамках принятого предположения обусловлены различием в энергии электронного возбуждения центров разных типов.

Важным следствием многоцентральной модели является то обстоятельство, что у центров разных типов, отличающихся, по-видимому, симметрией уранилового комплекса, могут отличаться не только частоты электронного перехода, но и частоты внутримолекулярных колебаний. Рассмотрение данных, приведенных в таблицах для частот симметричного колебания иона уранила, подтверждает этот вывод. Хотя частоты колебаний для центров 1 и 4 в случае рубидийуранилнитрата весьма близки (усредненные по первым четырем повторениям значения равны 882.9 и 883.4  $\text{см}^{-1}$ ), частоты колебаний центров 2 и 3 несколько меньше (аналогичное усреднение для центра 2 дает величину 881.2  $\text{см}^{-1}$ ). Поскольку расстояние между чисто электронной линией и головной линией  $n$ -й электронно-колебательной группы спектра определяется суммой частот  $n$  симметричных колебаний, указанное различие этих частот приводит к наблюдаемому в спектре относительному сдвигу линий, принадлежащих центрам разных типов, растущему с увеличением номера колебательной группы. В спектре рубидийуранилнитрата линии, принадлежащие центру 2, смещаются в коротковолновую сторону относительно линий, принадлежащих центрам 1 и 4.

Аналогичное явление относительного сдвига спектральных линий наблюдается и в спектре натрийуранилацетата, где, например, расстояние между головными линиями центров 3 и 5 монотонно падает на протяжении первых шести колебательных групп от 29.5 до 3  $\text{см}^{-1}$ , а головные линии центров 4 и 5 сдвигаются в противоположные стороны, так что если в нулевой группе головная линия центра 4 сдвинута на 15  $\text{см}^{-1}$  в коротковолновую сторону относительно соответствующей линии центра 5, то в шестой группе линия центра 4 сдвинута относительно линии центра 5 уже в длинноволновую сторону, иначе говоря, происходит не только взаимное смещение линий, но и изменение их последовательности.

Описанный сдвиг спектральных линий в уранилнитрате рубидия был отмечен в работах [6, 7], где в соответствии с основной гипотезой о фононной природе низкотемпературного расщепления, он был приписан дисперсии решеточных колебаний, проявляющейся в зависимости энергии фонона от номера колебательной группы. Заметим, что такое объяснение с самого начала не выдерживает критики, так как в случае комбинации одного фонона решетки с любым числом молекулярных колебаний не может меняться ни волновой вектор фонона (он равен нулю согласно закону сохранения импульса), ни его энергия.

Интерпретация данных, полученных нами для уранилацетата натрия, вообще невозможна с точки зрения такой гипотезы, так как наблюдаемая перемена последовательности линий в рамках предположения о дисперсии фононов соответствовала бы проявлению фононов с отрицательной энергией.

Различие в энергии симметричных колебаний, проявляющееся в сдвиге спектральных линий, служит, таким образом, веским аргументом в пользу предположения о многоцентральной природе люминесценции ураниловых

соединений. Рассмотренные примеры уранилнитрата рубидия и уранил-ацетата натрия показывают, что многоцентровая модель позволяет интерпретировать спектры ураниловых кристаллов без введения дополнительных предположений о механизме низкотемпературных расщеплений и новых типах колебаний.

#### Литература

- [1] G. H. Dieke, A. B. F. Duncan. Spectroscopic Properties of Uranium Compounds. N. Y., 1949.
- [2] А. П. Абрамов, Н. А. Толстой. Опт. и спектр., 37, 360, 1973.
- [3] Б. Н. Самойлов. ЖЭТФ, 18, 1030, 1948.
- [4] Л. В. Володько, А. И. Комяк, Л. Е. Слепцов. Ж. прикл. спектр., 3, 134, 1965.
- [5] М. С. Бродин, В. Я. Резниченко. Укр. физ. ж., 10, 178, 1965.
- [6] А. И. Комяк, С. Е. Слепцов, Г. П. Вишковский. Ж. прикл. спектр., 18, 410, 1973.
- [7] Л. В. Володько, А. И. Комяк, А. Н. Севченко, Д. С. Умрейко. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 865, 1973.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1973 г.