

P. AVARMAA

**ПЕРЕХОД ${}^5D_0-{}^7F_0$ В Eu^{3+} КАК БЕСФОНОННАЯ ЛИНИЯ
 ПРИМЕСНОГО ИОНА В ЖИДКОСТИ**

R. AVARMAA. ${}^5D_0-{}^7F_0$ -OLEMINEK Eu^{3+} -S KUI LISANDIOONI FOONONVABA JOON VEDELIKUS

*R. AVARMAA. ${}^5D_0-{}^7F_0$ TRANSITION IN Eu^{3+} AS A ZERO-PHONON LINE OF AN IMPURITY ION
 IN LIQUID*

(Представил К. К. Ребане)

Свойства бесфоновых линий (БФЛ) в твердых телах к настоящему времени хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально (см., напр., [1]). Благодаря своей чрезвычайной узости при низких температурах, БФЛ служат тонким индикатором строения и состояния примесных кристаллов и стекол. В последнее время интерес к спектроскопии твердого тела значительно возрос в связи с появлением новых методов устранения неоднородного уширения — селективного лазерного возбуждения люминесценции и выжигания спектральных провалов, которые позволяют с высоким разрешением измерять однородные контуры БФЛ (см. [2, 3]).

Предполагалось [1], что БФЛ (вернее, их аналоги, поскольку фононы строго определены лишь для кристаллических веществ) могут наблюдаться и для молекул, растворенных в жидкости, однако экспериментально это пока еще не доказано.

В данной работе предпринята попытка изучить некоторые аспекты получения аналогов БФЛ на сравнительно простом примере т. н. аквоионов европия. Хорошо известно, что редкоземельные ионы (РЗИ) обладают узкими спектральными линиями при довольно высоких темпе-

Ширины γ_1 и γ_2 (cm^{-1}) двух компонентов ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода Eu^{3+} в водном растворе и их относительная интенсивность I_2/I_1 при разных температурах

(результаты получены аппроксимацией суммой двух лоренцовых кривых; учтена поправка на аппаратную функцию)

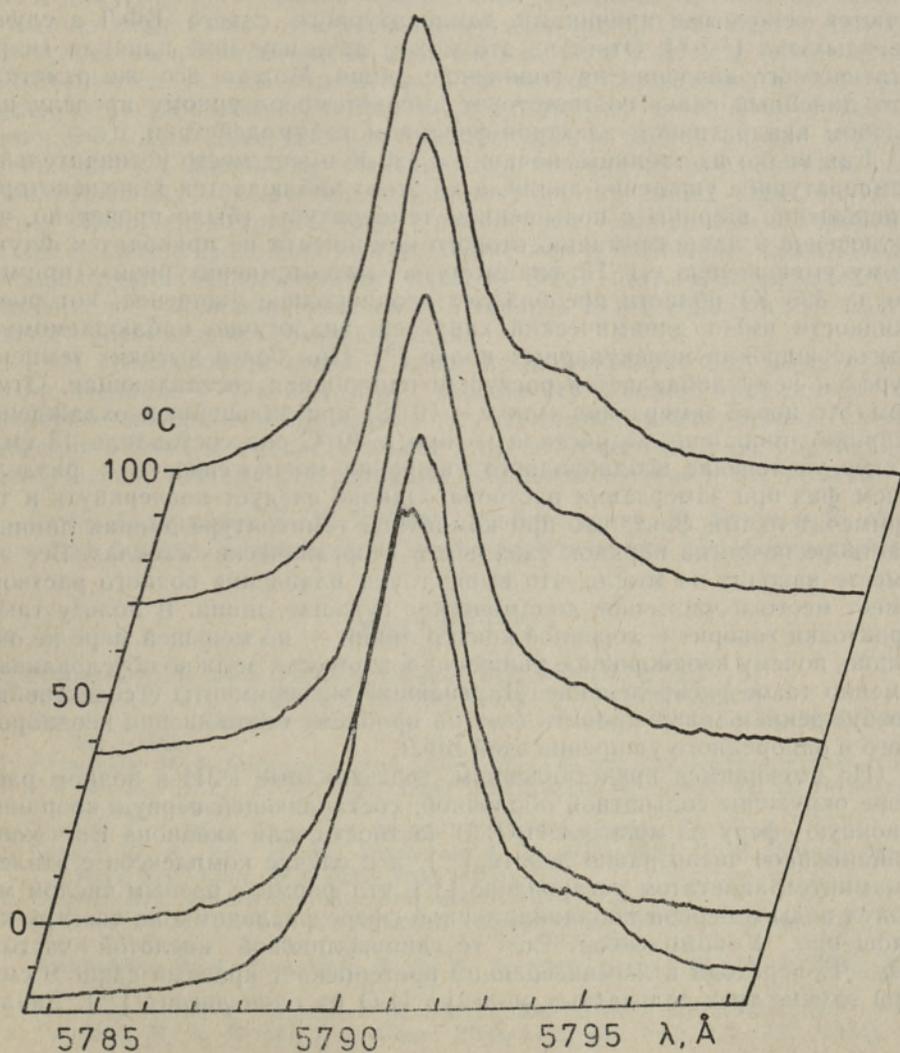
T, K	γ_1	γ_2	$I_2/I_1, \%$
257**	7,0	7,2	9,9
265	6,4		—
277	6,3		—
295	6,1		—
311	5,9	5,3	5,4
323	5,9	6,2	6,4
343	6,0	6,1	9,0
353	6,0	6,8	9,8
362	6,2	6,9	10,5
373	6,5	6,6	12,1

** Затвердевший раствор.

ратурах (комнатной и выше), так как оптические $f-f$ -переходы в них сильно экранированы от внешних воздействий [4]. В частности, лазерному селективному возбуждению РЗИ в кристаллах и неорганических стеклах посвящено большое число работ [5]. Известно также, что линии $f-f$ -переходов РЗИ сравнительно узки и в растворах, но специальные исследования, посвященные изучению их положения, ширины и контура в зависимости от температуры, пока отсутствуют. Однако именно в этих характеристиках выражаются некоторые отличительные черты БФЛ.

Нами измерялись спектры люминесценции водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ при неселективном возбуждении ртутной лампой. Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-24 при ширине аппаратной функции $1,2 \text{ см}^{-1}$ фотоумножителем RCA С31034А-02. Фотосигнал записывался в многоканальном анализаторе LP 4900 В, спектры обрабатывались на микро-ЭВМ NCR «Decision Mate».

Основные результаты измерений приведены на рисунке и в таблице.



Контур линии ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0$ -перехода люминесценции Eu^{3+} в растворе H_2O (концентрация $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в зависимости от температуры. Для наглядности оси ординат дан наклон, соответствующий сдвигу линии.

При температурах примерно от 0 °С до комнатной линия 5D_0 — 7F_0 -перехода ($\tau \sim 0,1$ мсек) хорошо аппроксимировалась одной лоренцевой кривой с шириной около 6 см^{-1} *, причем аппроксимация гауссианом оказалась неудовлетворительной. С повышением температуры наблюдалось появление длинноволнового побочного максимума (см. рисунок) и начиная с 30 °С спектры аппроксимировались суммой двух лоренцианов. Как видно из таблицы, ширина длинноволнового спутника, интенсивность которого возрастает с температурой, близка к ширине, определенной для основного максимума.

При повышении температуры наблюдается значительный коротковолновый сдвиг обеих линий. Смещение в пределах точности линейное со скоростью $0,078 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В той области температур, где четко регистрируется длинноволновый спутник, его смещение точно следует такому же закону основной линии. Пока не ясно, в какой мере наблюдаемый сдвиг обусловлен тепловым расширением среды и каков вклад электрон-фононного взаимодействия (под фононами здесь можно понимать низкочастотные межмолекулярные колебания жидкости), — оба фактора являются основными причинами температурного сдвига БФЛ в случае твердых тел [1, 7, 8]. Ответ на это может дать изучение влияния гидростатического давления на положение линии. Можно все же отметить, что линейный сдвиг соответствует высокотемпературному пределу при слабом квадратичном электрон-фононном взаимодействии.

Как видно из таблицы, начиная с 320 К имеет место незначительное температурное уширение линии, а до этого наблюдается даже некоторое уменьшение ширины с повышением температуры (было проверено, что включение в аппроксимацию второго компонента не приводит к ощутимому уменьшению γ_1). По-видимому, в «низкотемпературной» (примерно до 330 К) области преобладает неоднородное уширение, которое в жидкости имеет динамический характер, аналогично наблюдаемому в случае широких молекулярных полос [9]. При более высоких температурах к нему добавляется растущая однородная составляющая. Отметим, что после замерзания (ниже -10 °С) при дальнейшем охлаждении ширина линии еще возрастала — при -80 °С она составляла 13 см^{-1} . Такое увеличение неоднородного уширения можно связать с разделением фаз при замерзании раствора. Однако следует подчеркнуть и тот примечательный факт, что при комнатной температуре данная линия в растворе почти на порядок уже, чем в неорганических стеклах. Все это вместе наводит на мысль, что выше точки плавления водного раствора имеет место и частичное динамическое сужение линии. В пользу такой трактовки говорит и лоренцов контур линии — по меньшей мере не очевидно, почему неоднородное уширение в жидкости должно обуславливать именно такое распределение. Дальнейшие эксперименты с селективным возбуждением могут пролить свет на проблему соотношения неоднородного и однородного уширения этой БФЛ.

По имеющимся представлениям, трехзарядные РЗИ в водном растворе окружены сольватной оболочкой, составляющей первую координационную сферу из молекул H_2O . В частности, для аквоиона Eu^{3+} координационное число равно девяти [10], а в случае комплексов с этилендиаминтетраацетатом установлено [11], что формы с разным числом молекул воды в первой координационной сфере различимы по спектру поглощения. У комплексов Eu^{3+} с дипиколиновой кислотой частота 5D_0 — 7F_0 -перехода в люминесценции претерпевает красный сдвиг 9 см^{-1} при замене трех сольватных молекул H_2O на один лиганд [12]. Анало-

* В [6] указано, что эта линия при комнатной температуре имеет лоренцов контур с шириной 7 см^{-1} , причем аппаратная функция не учитывалась.

гичным образом мы интерпретируем появление в спектре красного спутника ($\Delta\nu=9,7 \text{ см}^{-1}$) как образование формы с уменьшенным (вероятно, на единицу) числом молекул воды в первой координационной сфере ионов Eu^{3+} . По температурной зависимости отношения I_2/I_1 получим оценку энергии активации (роста энтальпии) $\Delta E \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ для удаления одной молекулы H_2O (по-видимому, с заменой ее на анион) от акваиона европия. Предэкспоненциальный множитель $K \approx 7$ (точность его определения мала), очевидно, отражает энтропийный фактор — каждая из девяти молекул воды имеет примерно одинаковую вероятность покинуть сольватную оболочку.

В итоге для Eu^{3+} в водном растворе получены сведения о значительном температурном сдвиге БФЛ и установлен ее лоренцов контур. Измерена точная ширина линии и найдена ее слабая зависимость от изменения температуры, отражающая переход от неоднородного к однородно уширению.

Как указано в [1], нельзя надеяться на возможность исследования БФЛ для широкого класса примесей в жидкости, но имеется путь к изучению жидкостей с помощью примесных линий. Это подтверждается и результатами, изложенными в нашей работе; в частности, узкие линии могут служить тонким индикатором состояния сольватации и движения молекул растворителя. Следует подчеркнуть, что возможность наблюдения БФЛ при столь высоких температурах в данном случае обязана очень слабому линейному электрон-«фононному» взаимодействию, обусловливающему исключительно высокий фактор Дебая—Валлера. Поэтому обнаружить его убывание с изменением температуры и перекачку интенсивности в фононное крыло, также как и наблюдать само крыло, весьма трудно. Использование термина БФЛ здесь действительно оправдано, что, возможно, удастся подтвердить путем резонансного селективного возбуждения люминесценции.

РЗИ используются также в качестве люминесцентного зонда в биологии. Недавно [13] к иону Eu^{3+} , введенному в белок, применялось селективное лазерное возбуждение при гелиевых температурах. Новые сведения о БФЛ в жидкости может дать изучение неводных растворов с более низкой точкой затвердевания. Такие измерения у нас начаты.

Автор благодарен К. К. Ребане за обсуждение, И. Ренге и К. Маурингу за помощь в проведении эксперимента и при обработке данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. Ж. прикл. спектроскопии, **37**, № 6, 906—922 (1982).
2. Personov, R. I. Spectrochim. Acta, **38B**, № 11/12, 1533—1544 (1983).
3. Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V. Appl. Phys. B, **29**, № 2, 235—250 (1982).
4. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М., Гос изд. тех.-теорет. литерат., 1953.
5. Yen, W. M., Selzer, P. M. (Eds) Laser Spectroscopy of Solids. Berlin, Heidelberg, Springer, 1981.
6. Brawer, S. J. Phys. Chem., **86**, № 19, 3759—3767 (1982).
7. Imbush, G. F., Yen, W. M., Schawlow, A. L., McCumber, D. E., Sturge, M. D. Phys. Rev., **133A**, № 4, 1029—1034 (1964).
8. Осадько И. С. Успехи физ. наук, **128**, № 1, 31—67 (1979).
9. Рубинов А. Н., Томин В. И. Ж. прикл. спектроскопии, **38**, № 1, 42—61 (1983).
10. Haas, Y., Stein, G. J. Phys. Chem., **75**, № 24, 3677—3681 (1971).
11. Костромина Н. А., Тананаева Н. Н. Ж. неорганической химии, **16**, № 9, 2356—2361 (1971).
12. Horrocks De, W. W., Sudnick, D. R. Science, **206**, № 4423, 1194—1196 (1979).
13. Valentini, M. A., Wright, J. C. Chem. Phys. Lett., **100**, № 2, 133—137 (1983).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/IV 1985