

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $\text{Eu}^{3+}$ В ЖИДКОМ РАСТВОРЕ

*Р.А.Авармаа*

Впервые осуществлено селективное возбуждение резонансных линий люминесценции различных по составу сольватной оболочки примесных ионов ( $\text{Eu}^{3+}$ ) в жидком метанольном растворе при  $T < 200$  К.

1. Исследование бесфононных линий (БФЛ) в спектрах примесных твердых тел дало ценные сведения о разных типах взаимодействий между примесью и матрицей (см., например, <sup>1</sup>). Информативность электронно-колебательных спектров была существенно повышена благодаря селективному лазерному возбуждению, позволяющему частично устранять неоднородное уширение <sup>2-5</sup>.

В последнее время обращалось внимание на возможность существования аналогов БФЛ и в спектрах жидких растворов <sup>6</sup>. Для их наблюдения в первую очередь требуется слабое электронно-колебательное взаимодействие, так чтобы фактор Дебая – Валлера был большим, а уширение линии малым при достаточно высоких температурах. Неоднородное уширение в жидких растворах носит динамический характер – время перестройки окружения примеси может оказаться короче времени жизни возбужденного состояния, что приводит к дополнительной временной зависимости спектров люминесценции. Это было экспериментально показано для молекул фталимидов в полярных вязких растворах путем измерения "мгновенных" спектров <sup>7</sup>. Селективное возбуждение узких БФЛ в жидких растворах до сих пор не осуществлялось.

2. Недавно нами показано <sup>8</sup>, что линию  $f-f$  – перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  примесного иона  $\text{Eu}^{3+}$  действительно можно рассматривать как БФЛ в жидкости. В настоящей работе проведено селективное лазерное возбуждение БФЛ разных примесных центров, образованных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  в спиртовых растворах.

Люминесценция возбуждалась непрерывным лазером на красителе с шириной линии  $0,3 \text{ см}^{-1}$  при мощности 150 мВт. Регистрация резонансного свечения проводилась через двухдисковый фосфороскоп на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щелей  $1,5 - 2 \text{ см}^{-1}$ . Спектры записывались в многоканальном анализаторе LP-4900B и обрабатывались на микро-ЭВМ. Объектами служили растворы  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в пердегтерированном метаноле, а также в ацетоне, с концентрацией  $10^{-2} \text{ М}$ .

В полярных органических растворителях нитрат европия образует дискретные примесные центры (сольваты), различимые по положению линии  $^5D_0 - ^7F_0$ -перехода в районе  $580 \text{ нм}$ . Эти центры отличаются друг от друга по составу первой координационной сферы вокруг иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Разные сольваты находятся в термодинамическом равновесии, которое при комнатной температуре устанавливается намного быстрее распада возбужденного состояния ( $\tau$  от 0,1 до 3 мс в зависимости от растворителя).

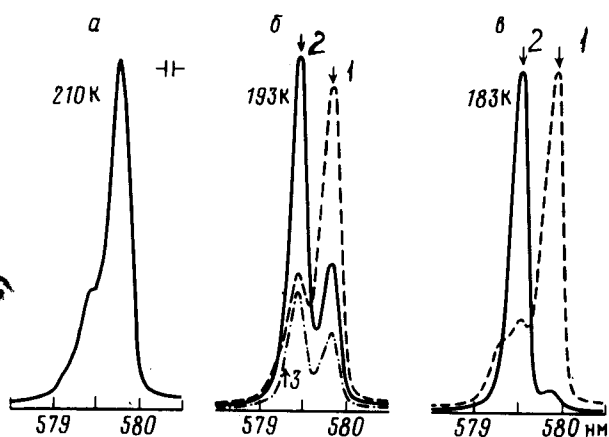


Рис. 1. Спектры люминесценции  $^5D_0 - ^7F_0$ -перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $C = 10^{-2} \text{ М}$ ) при резонансном монохроматическом возбуждении: а –  $T = 210 \text{ К}$ , спектр не зависит от  $\lambda_{\text{в}}$ ; б – при 193 К и длинах волн возбуждения, указанных стрелками: 579,85 нм (1), 579,47 нм (2) и 579,25 нм (3); в – при 183 К,  $\lambda_{\text{в}} = 579,9 \text{ нм}$  (1) и 579,5 нм (2), максимумы сведены по интенсивности

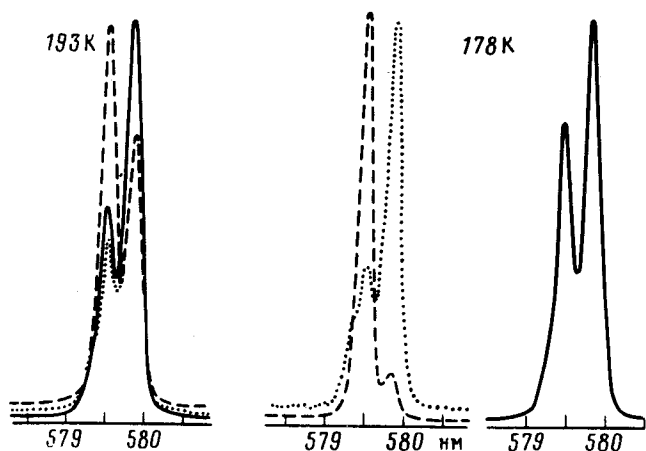


Рис. 2. Спектры возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$  при 193 К (слева) и 178 К (справа). Сплошная линия – регистрация около 593 нм, прерывистая и пунктирная линии – селективная регистрация, соответственно на коротковолновой и длинноволновой компонентах резонансного  $^5D_0 - ^7F_0$ -перехода. Все кривые масштабированы по максимуму

3. В соответствии с вышеуказанным, при  $T > 200 \text{ К}$  спектр резонансной люминесценции не зависит от длины волны возбуждения (рис. 1, а). Однако при дальнейшем охлаждении наступает критическая область температур, где время релаксации состава сольватной оболочки становится сравнимым с временем распада  $^5D_0$ -состояния (в  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\tau \approx 2 \text{ мс}$ ). В таких условиях начинает проявляться селективность возбуждения отдельных БФЛ (рис. 1, б), которая затем становится практически полной (рис. 1, в). При этом раствор находился полностью в жидком состоянии – температура плавления метанола 176 К, в эксперименте (переохлажденный) раствор замерз лишь при 160 К. Отметим, что наблюдаемое перераспределение общей интенсивности в пользу коротковолновой компоненты при понижении температуры связано с термодинамикой сольватации.

Резонансный характер БФЛ вместе со спектральной селективностью четко проявляется и в спектрах возбуждения (рис. 2). Здесь регистрацию около 593 нм (в широкой  $^5D_0 - ^7F_1$ -полосе) можно считать неселективной, а селективность обнаруживается при узкополосной регистрации на любой из компонент  $^5D_0 - ^7F_0$ -перехода.

Спектральная селективность наступала в той же области температур также в других спиртовых растворах (этанол, пропанол), но отсутствовала в ацетоне вплоть до затвердения раствора. Это указывает на связь скорости перестройки сольватной оболочки с вязкостью растворителя. Что касается структуры изучаемых центров, то она окончательно не выяснена, но переход от длинноволновой формы (579,9 нм при 180 К) к коротковолновой (579,5 нм) можно представить как замену одного аниона  $\text{NO}_3^-$  в первой координационной сфере одной — двумя молекулами воды, присутствующей в неосушенном растворе. Наблюдаемый плавный переход к спектральной селективности при понижении  $T$  свидетельствует о том, что мы действительно имеем дело со структурно различными центрами в жидком растворе, а не с образованными при охлаждении микрокристаллическими кластерами. Энергетический барьер, разделяющий разные дискретные состояния сольватной оболочки, должен зависеть от микроскопической вязкости растворителя. Последняя быстро растет при охлаждении жидкостей, способных переходить в стеклообразное состояние <sup>10</sup>. В маловязких растворителях (таких как ацетон) релаксация сольватной оболочки иона, видимо, не замораживается до затвердения раствора.

В уширении отдельных компонент<sup>1)</sup> преобладает неоднородная составляющая <sup>8</sup>, связанная с различиями более далеких сфер окружения  $\text{Eu}^{3+}$ . Их релаксация происходит намного быстрее, чем в первой сфере (возможно, в наносекундной области <sup>7,11</sup>), и этим объясняется отсутствие селективности в пределах отдельных БФЛ (ср. кривые 2 и 3 на рис. 1, б).

В итоге показана возможность селективного возбуждения люминесценции примесных ионов в жидкости, что можно рассматривать как первую демонстрацию частичного снятия неоднородного уширения узких БФЛ в жидких растворах. Созданы также предпосылки для непосредственного изучения кинетики взаимопревращения центров с разным составом координационной сферы. Предварительные измерения показали осуществимость таких экспериментов. Подобные процессы перестройки могут иметь аналогию с медленной спектральной диффузией в стеклах <sup>12</sup>. Можно надеяться и на наблюдение аналога фононного крыла в жидкости.

Автор искренне благодарен К.К.Ребане за многие обсуждения, И.В.Ренге, К.Х.Маурингу и А.П.Суйсалу за помощь в эксперименте.

#### Литература

1. Физика примесных центров в кристаллах, Отв. ред. Г.С.Завт, Изд. АН ЭССР, Таллин, 1972.
2. Szabo A. Phys. Rev. Lett., 1970, 25, 924.
3. Персонов Р.И., Альшиц Е.И., Быковская Л.А. Письма в ЖЭТФ, 1972, 15, 609.
4. Riseberg L.A. Phys. Rev. Lett., 1972, 28, 786.
5. Алимов О.К., Басиев Г.Т., Воронько Ю.К., Федоров В.С. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 142.
6. Ребане К.К. Ж. прикл. спектр., 1983., 38, 906.
7. Рубинов А.Н., Томин В.И. Ж. прикл. спектр., 1983, 38, 42.
8. Авармаа Р. Изв. АН Эст.ССР, сер. физ.-матем., 1986, 35, 000.
9. Авармаа Р.А., Ренге И.В. Оптика и спектроскопия (в печати).
10. Strambini G.B., Gonnelli M. Chem. Phys. Lett., 1985, 115, 196.
11. Brawer S. J. Phys. Chem., 1982, 86, 3759.
12. Горюховский А.А., Корровитс В.Х., Пальм В.В., Труммал М.А. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 249.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
3 февраля 1986 г.

<sup>1)</sup> Ширина линий  $5 \text{ см}^{-1}$  при 190 К.