

З. М. СВЕРДЛОВ и А. Н. СЕВЧЕНКО

ДЛИТЕЛЬНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ -185°C

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 15 VI 1948)

В литературе ⁽¹⁾ описана длительная катодолюминесценция калий-уранил-сульфата $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и калий-уранил-нитрата $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре -185°C . При световом возбуждении, по тем же данным, длительное послесвечение отсутствует.

Цель настоящей работы — выяснить вопрос о том, свойственно ли длительное послесвечение ураниловых солей при низких температурах только катодолюминесценции или оно возможно и при световом возбуждении. Различные кристаллы ураниловых солей охлаждались в дюаровском сосуде с жидким воздухом до температуры -185°C и освещались ультрафиолетовыми лучами $\lambda = 366 \text{ м}\mu$ и $253,7 \text{ м}\mu$ ртутного спектра и полным светом высоковольтной (10 000 V) конденсированной искры между железными электродами. При этом оказалось, что при возбуждении люминесценции коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами ($\lambda \sim 250,0 \text{ м}\mu$) ураниловые кристаллы и урановые стекла обладают послесвечением длительностью от 5 до 8 сек. При возбуждении люминесценции этих соединений длинноволновыми ультрафиолетовыми лучами $\lambda = 366,0 \text{ м}\mu$ длительное послесвечение практически отсутствует.

Для выяснения механизма этого процесса нами проведено изучение законов затухания и спектров длительной люминесценции ураниловых солей и урановых стекол при температуре -185°C . Возбуждение люминесценции производилось полным излучением мощной ртутной лампы СВД. Кривая затухания люминесценции записывалась на фотопленку с помощью короткопериодного зеркального гальванометра, присоединенного к сурьмяно-цезиевому фотоэлементу с усилителем.

Полученные кривые затухания для ураниловых солей изображены на рис. 1. Аналогичные кривые затухания получены для урановых стекол. Как видно из приведенных кривых, затухание длительного послесвечения ураниловых соединений протекает по сложной кривой, сильно отклоняющейся от экспоненты. Кривая затухания также отклоняется от гиперболы второго порядка.

Съемка спектров длительного послесвечения производилась на фосфороскопе Бекереля. Люминесценция калий-уранил-сульфата воз-

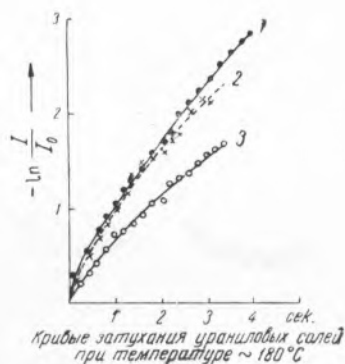


Рис. 1. 1 — уранил-сульфат, 2 — уранил-нитрат, 3 — калий-уранил-сульфат

буждалась полным излучением высоковольтной (10 000 V) конденсированной искры между железными электродами, а люминесценция сернокислого уранила возбуждалась полным излучением мощной (500 W) ртутной лампы СВД. Наблюдаемый объект помещался в дюаровский стакан с прозрачным окном. Освещение объекта производилось с помощью кварцевой лампы и кварцевой линзы. Диски фосфороскопа Бекереля, насаженные на ось мотора, дающего 30 оборотов в минуту, обеспечивали поочередное экранирование источника возбуждения и щели спектрографа, на которое проектировалось изображение люминесцирующего объекта. Диск фосфороскопа открывал объект через 0,1 сек. после прекращения возбуждения и закрывал его через 0,5 сек.

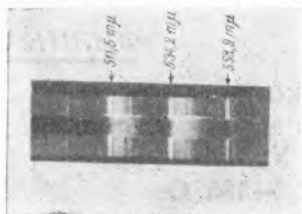


Рис. 2

На рис. 2 приведен полученный спектр длительного послесвечения калий-уранил-сульфата. Этот спектр помещен между спектрами флуоресценции этого же кристалла, снятыми при той же температуре. Возбуждение флуоресценции производилось тем же источником света через ультрафиолетовый фильтр прозрачный до 2400 Å.

На рис. 3 приведены кривые почернения для спектров длительного послесвечения и флуоресценции калий-уранил-сульфата, а на рис. 4 приведены аналогичные кривые для сернокислого уранила.

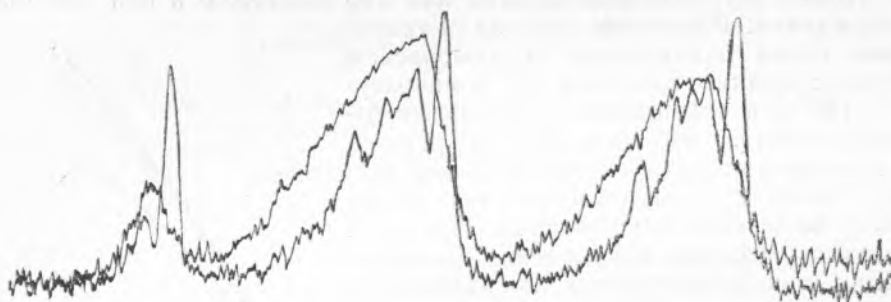


Рис. 3

Анализ спектра длительного послесвечения калий-уранил-сульфата (рис. 2) показывает, что полосатая структура, характерная для спектра люминесценции ураниловых солей, известная из работы С. И. Вавилова и В. Л. Левшина (2) и других авторов, сохраняется, но внутри полос исчезает дискретная структура, характерная для ураниловых солей при температуре -185°C . Кроме этого, в длительном послесвечении отсутствуют линии 511,5, 534,2 и 558,9 $\text{m}\mu$, соответствующие волновыми числам 19554, 18718 и 17891 cm^{-1} . Если считать, что линии 19554, 18718 и 17891 соответствуют электронным переходам с нижнего уровня верхнего возбужденного состояния на колебательные молекулярные уровни невозбужденного состояния, то тем самым эти линии будут связаны только с молекулярными колебаниями электрона внутри группы UO_2 и не связаны с колебаниями этой группы в пространственной решетке кристалла *. Сильная интенсивность этих линий свидетельствует о большой вероятности чисто молекулярной флуоресценции уранил-калий-сульфата при температуре -185°C . Отсутствие этих линий в спектре длительного послесвечения калий-уранил-

* См., например, схему Ван-Гееда (3), которая хотя и не верна в общем виде, но может, повидимому, применяться для интерпретации в первом приближении закономерностей спектров ураниловых солей.

сульфата свидетельствует о том, что в этом излучении практически отсутствуют линии, соответствующие чисто молекулярным переходам. В спектре длительного послесвечения уранил-сульфата это явление выражено слабее, но в нем тоже имеет место ослабление аналогичных линий и перераспределение энергии в спектре по сравнению со спектром обычной флуоресценции.

На основе полученных экспериментальных данных нельзя еще сделать окончательных выводов о механизме описанного процесса длительного послесвечения. Однако для интерпретации экспериментальных фактов могут быть высказаны две гипотезы, требующие для своего подтверждения дополнительных экспериментов.

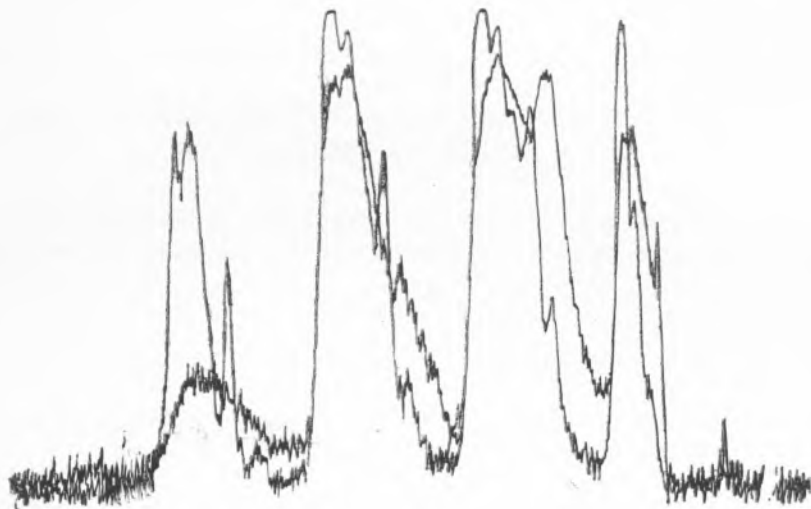


Рис. 4

1. Наблюдаемое длительное послесвечение является результатом образования в образце при низкой температуре мест с нарушенной кристаллической решеткой; вследствие этих нарушений у ураниловых кристаллов может появиться длительное свечение фосфорного типа, причем группа UO_2 выполняет в этих фосфорах роль активатора.

2. У ураниловых соединений при низкой температуре небольшая часть электронов может локализоваться на метастабильном уровне, из которого они могут с малой вероятностью возвратиться только на какой-либо уровень невозбужденного состояния. Подъем электронов вверх на возбужденный уровень мало вероятен вследствие слабого взаимодействия метастабильного уровня с уровнем возбужденного состояния. Этим можно объяснить сильное ослабление головных линий в спектре, соответствующих колебательным молекулярным переходам. Диффузный характер полос длительной люминесценции свидетельствует о том, что метастабильный уровень сильно размыт.

Для окончательного решения вопроса о том, какая из этих гипотез верна, необходимы дополнительные исследования.

Выражаем благодарность акад. С. И. Вавилову за ряд ценных указаний при выполнении настоящей работы.

Поступило
20 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Nichols and L. Howes, Fluorescence of the Uranyl Salts, Washington, 1919. ² S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin. Z. Phys., 48, 397 (1928). ³ Van Heel, Leiden comm. Suppl., No. 187 (3-14) (1931).