

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ В УРАНИЛ-ФОСФАТНЫХ ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

А. С. АГАБЕКЯН, М. Е. ЖАБОТИНСКИЙ

Исходя из теории полимерных цепочек [1], предложена модель и проведено феноменологическое рассмотрение сенсibilизированной люминесценции редкоземельных ионов в растворах уранила в полифосфорных кислотах и в уранил-фосфатных стеклах. Показано, что, несмотря на то, что вид взаимодействия, вызывающего миграцию энергии и сенсibilизацию, неизвестен, можно оценить, исходя из кинетических уравнений теории полимерных цепочек и некоторых экспериментальных данных, величины вероятностей переноса энергии и матричных элементов взаимодействия между ионами. Принятая модель позволяет качественно объяснить зависимости, наблюдаемые в эксперименте. [2].

При исследовании сенсibilизированной люминесценции редкоземельных ионов (Eu^{3+} , Sm^{3+} и т. д.) в растворах уранила в полифосфорных кислотах экспериментальные данные позволили предположить, что существует, по-видимому, быстрая миграция энергии возбуждения по одинаковым ионам сенсibilизатора-уранила в полимерной цепочке с последующей передачей энергии на ближайший активатор [2]. Механизм взаимодействия, ответственного за подобную передачу, неясен и определяется, по-видимому, химическими связями сенсibilизатора и активатора в полифосфорной кислоте. Представляется возможным, не уточняя вида взаимодействия, рассмотреть феноменологически вышеупомянутые процессы передачи энергии и определить величины матричных элементов взаимодействий и вероятностей передачи энергии. Физико-химические данные позволяют считать, что фосфатные жидкости и стекла состоят из цепочечных полимерных молекул, связанных между собой дисперсионными силами и слабыми водородоподобными связями. Уранилы сшивают несколько фосфатных полимерных цепочек, образуя уранил-фосфатные полимеры, в которые через некоторые интервалы входят ионы уранила. При увеличении конденсации раствора или концентрации уранила число ионов уранила в каждой цепочке и полимерной молекуле увеличивается.

Вышеизложенные соображения позволяют привлечь для объяснения наблюдающихся экспериментальных фактов [2] теорию полимерных цепочек, развитую в [1]. Для простоты выводы теории будут сопоставляться только с экспериментами по сенсibilизированной люминесценции европия Eu^{3+} в уранил-фосфатных жидкостях, где сенсibilизатором является ион уранила UO_2^{2+} . Однако подобное феноменологическое рассмотрение может быть применено для процессов сенсibilизированной люминесценции редкоземельных ионов (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+}) как в уранил-фосфатных жидкостях, так и в уранил-фосфатных стеклах.

Полимерную цепочку, а в некотором приближении даже пространственную полимерную структуру можно рассматривать как одномерный кристалл, учитывая, что боковые связи в цепочках сильно насыщены и поэтому взаимодействие между удаленными по цепи, но сближенными в пространстве частями невелико.

Предположим, что число ионов сенсibilизатора в каждой цепочке одинаково (для каждой данной конденсации раствора и концентрации ионов уранила) и матричные элементы взаимодействия между двумя соседними ионами уранила одинаковы. Тогда, согласно [1], возбуждение какого-нибудь иона уранила делокализуется во всей цепочке и энергия возбуждения цепочки равна

$$\Delta E = \Delta E_m + D + E, \quad (1)$$

где ΔE_m — энергия возбуждения одного иона уранила, D — разность энергии взаимодействия возбужденного и нормального иона уранила со всеми остальными в этой цепочке, а

$$E = -2 |M| \cos \frac{\pi l}{m+1}, \quad (2)$$

где $l = 1, 2, 3 \dots m$ — номер энергетического уровня цепочки, m — число ионов в цепочке, M — матричный элемент взаимодействия между двумя соседними ионами уранила. Если переписать (1) для низшего возбужденного уровня ($l = 1$), то, подставляя (2), имеем

$$\Delta E_{\min} = A - 2 |M| \cos \frac{\pi}{m+1}, \quad (3)$$

где $A = \Delta E_m + D$, откуда видно, что с ростом числа ионов уранила в цепочке красная граница полосы поглощения смещается в сторону длинных волн. То же справедливо для красной границы полосы излучения цепочки. Если считать, что основная часть излучения происходит с низшего возбужденного уровня цепочки, то из (3) максимум полосы излучения тоже должен сдвигаться в сторону длинных волн. Данное явление действительно наблюдалось экспериментально [2]; при увеличении конденсации раствора (отношение $\frac{H_2O}{P_2O_5}$ от 3 до 1,5) мак-

симум полосы излучения сдвигался на $40-50 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую сторону. При известном числе ионов уранила в одной цепочке и сдвиге $\Delta E_{\min}$ можно было бы оценить величину матричного элемента взаимодействия M . Прямое определение m , по-видимому, не представляется возможным, однако можно написать кинетические уравнения для сенсibilизированной люминесценции, которые помогут определить m , а также подробно исследовать и объяснить экспериментальные факты [2], которые не объясняются имеющейся теорией индуктивно-резонансного взаимодействия [3].

Предполагается, что ионы редких земель соединяются с уранил-фосфатной цепочкой или несколькими цепочками химическими связями,

которые, по-видимому, ответственны за передачу энергии от сенсibilизатора к активатору и за передачу от сенсibilизатора и активатора к ОН группам, входящим в полифосфорные кислоты. Число ОН групп уменьшается с увеличением конденсации раствора. Экспериментально обнаружено увеличение выхода люминесценции и времен жизни ионов уранила и европия с увеличением конденсации растворов, что объяснено диссипирующими свойствами групп ОН. Это подтверждается увеличением времен жизни и интенсивностей люминесценции уранила и европия при дейтерировании растворов [2], [4].

Прежде чем перейти к математическому описанию нашей модели, отметим, что кинетические уравнения Галанина для сенсibilизированной люминесценции [5] учитывают передачу энергии от всех ионов сенсibilизатора ко всем ионам активатора в растворе. В нашей модели передача энергии идет лишь от ионов сенсibilизаторов, входящих в данную полимерную молекулу, к ионам активаторов, входящим в ту же молекулу. Ясно, что подобная ситуация не может иметь места, если взаимодействие между ионами сенсibilизатора и активатора носит индуктивно-резонансный характер, поскольку в этом случае нужно было бы учитывать передачу от всех сенсibilизаторов ко всем активаторам.

Забегая вперед, укажем, что теоретические зависимости для различных физических величин, определенные из данной модели, находятся в хорошем качественном согласии с экспериментом, тогда как данные тех же экспериментов совершенно не согласуются с выводами из индуктивно-резонансной теории [3], [5].

Диффузионный вклад в передачу энергии здесь считается малым, поскольку вязкость растворов во всех экспериментах была велика [2]. Предположив, что время переноса энергии возбуждения между сенсibilизаторами много меньше времен передачи $UO_2^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$, $UO_2 \rightarrow OH$ и $Eu \rightarrow OH$, можно написать кинетические уравнения, описывающие сенсibilизированную люминесценцию, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{n}_s &= -n_s(P_s + lP_2) - kP_1n_s, \\ \dot{n}_a &= -n_a(P_a + lP_3) + kP_1n_s, \\ \dot{n}_b &= -n_bP_b + n_slP_2 + n_aP_3l, \end{aligned} \quad (4)$$

где n_a , n_s , n_b — соответственно, число возбужденных активаторов, сенсibilизаторов и ОН групп, $\frac{1}{P_a}$, $\frac{1}{P_s}$, $\frac{1}{P_b}$ — их радиационные времена жизни, P_1 — вероятность передачи энергии от уранила к европию для пары ионов, $k = \frac{N_a}{N_s}mq$ — число ионов европия в одной молекуле, N_a — общее число ионов европия в растворе, N_s — общее число ионов уранила в растворе, q — число уранил-фосфатных цепочек в молекуле, P_2 — вероятность передачи для пары $UO_2 \rightarrow OH$, P_3 — вероятность передачи для пары $Eu \rightarrow OH$, l — число ОН групп в одной мо-

лекуле, m — число ионов уранила в одной цепочке. Для полностью дейтерированных растворов под n_b , $\frac{1}{P_b}$, P_2 и P_3 следует понимать, соответственно, число возбужденных OD групп, их радиационные времена жизни, вероятность передачи энергии для пары $UO_2 \rightarrow OD$ и $Eu \rightarrow OD$. Для неполностью дейтерированных растворов следует учитывать как передачу от UO_2 и Eu на OH , так и на OD .

Уравнения (4) легко решаются:

$$\begin{aligned} n_s &= n_s(0) \exp \{ -(P_s + lP_2) t - kP_1 t \}; \\ n_a &= \frac{n_s(0) kP_1}{P_s + lP_2 + kP_1 - (P_a + lP_3)} \{ \exp [-(P_a + lP_3) t] - \\ &- \exp [-(P_s + lP_2) t - kP_1 t] + n_a(0) \exp [-(P_a + lP_3) t] \}; \\ n_s(0) &= N_s \cdot \beta_1, \quad n_a(0) = N_a \cdot \beta_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где β_1 и β_2 — коэффициенты, характеризующие эффективность накачки UO_2 и Eu . Значение n_b не представляет интереса, так как энергия, передаваемая к OH или OD от ионов уранила и европия, по-видимому, тратится на безызлучательные переходы. Как видно из уравнения (5), затухание люминесценции уранила экспоненциально и увеличивается с увеличением числа активаторов. Форма кривой разгорания активаторов имеет максимум со временем максимума $T_{\max}$ для $n_a'(0) = 0$, равным

$$T_{\max} = \frac{\ln \left[\frac{(P_s + lP_2) + kP_1}{P_a + lP_3} \right]}{P_s + lP_2 + kP_1 - (P_a + lP_3)}, \quad (6)$$

которое уменьшается при увеличении N_a . При уменьшении числа N_a активаторов до $N_a \leq \frac{N_s}{mq}$, величина k становится и остается равной

единице, причем, наряду с полимерными молекулами, в которых есть ионы европия, имеются и молекулы, где их нет. Если обозначим число возбужденных ионов уранила в молекулах первого и второго типа соответственно n_{sa} и n_s , то уравнения (4) примут вид:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{sa} &= -(P_s + lP_2) n_{sa} - P_1 n_{sa}, \\ \dot{n}_s &= -(P_s + lP_2) n_s, \\ \dot{n}_a &= -(P_a + lP_3) n_a + P_1 n_{sa}, \\ n_b &= -P_b n_b + n_a lP_3 + (n_{sa} + n_s) lP_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Решения уравнений (7) имеют вид:

$$\begin{aligned} n_s &= n_s(0) \exp [-(P_s + lP_2) t], \\ n_{sa} &= n_{sa}(0) \exp [-(P_s + lP_2) t - P_1 t], \\ n_a &= \frac{n_{sa}(0) P_1}{P_s + lP_2 + P_1 - (P_a + lP_3)} \{ \exp [-(P_a + lP_3) t] - \\ &- \exp [-(P_s + lP_2 + P_1) t] \}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $n_{sa}(0) = N_a m q \beta_1$, $n_s(0) = (N_s - N_a \cdot m q) \beta_1$. (9)

Как видно из уравнений (8), форма кривой затухания люминесценции ионов уранила представляет из себя сумму двух экспонент. Если подставить значения $n_{sa}(0)$ и $n_s(0)$ из (9), то

$$n_s + n_{sa} = N_a m q \beta_1 \exp [-(P_s + lP_2)t + P_1 t] + (N - N_a m q) \beta_1 \exp [-(P_s + lP_2)t]. \quad (10)$$

Кривая разгорания люминесценции ионов европия имеет максимум, уменьшающийся пропорционально N_a , но время достижения максимума разгорания от числа активаторов не зависит:

$$T_{\max} = \frac{\ln \left[\frac{P_s + lP_2 + P_1}{P_a + lP_3} \right]}{P_s + lP_2 + P_1 - (P_a + lP_3)}. \quad (11)$$

Все эти зависимости действительно наблюдались в эксперименте [2].

Значение $\frac{N_a}{N_s}$ (точка перегиба на графике функции $T_{\max} = T_{\max}(N_a)$), для которого время максимума разгорания перестает зависеть от N_a , т. е. при $k = \frac{N_a}{N_s} m q = 1$, было определено из эксперимента [2] и было равно

0,0025 для конденсации $\frac{H_2O}{P_2O_5} = 2,13$, и равно 0,005 для конденсации

$\frac{H_2O}{P_2O_5} = 2,71$. Отсюда получаем, что число ионов уранила в одной моле-

куле равно для $\frac{H_2O}{P_2O_5} = 2,13$, $q m_1 = 400$, а для $\frac{H_2O}{P_2O_5} = 2,71$, $q m_2 = 200$. Величина

матричного элемента взаимодействия будет сильно зависеть от q . Возьмем для q , которое в нашей модели определяет число связей E_u^{3+} , значение 8 [6], [7]. Тогда $m_1 = 50$ и $m_2 = 25$. Взяв из эксперимента [2] величины сдвигов максимумов полос излучения ионов уранила в цепочках и подставляя значения m_1 и m_2 в формулу (3), можно получить величину матричного элемента того взаимодействия между ионами уранила в цепочке, которое вызывает миграцию энергии. Получается значение $M = 2,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Из той же работы [1] следует, что сила осциллятора перехода на первый возбужденный уровень для цепочки при достаточно больших m пропорциональна m :

$$f_1 \sim \text{const} \cdot \nu |Q_m|^2 m,$$

где ν — частота перехода в см^{-1} . M — матричный элемент перехода для одного иона уранила. Отсюда следует, что при увеличении длины цепочек, т. е. величины m , радиационное время жизни возбужденного состояния в цепочке уменьшается. Однако общее время жизни уранила увеличивается с конденсацией из-за того, что одновременно сильно уменьшается число стоков энергии, приводящих к тушению уранила.

Авторы выражают благодарность Ю. П. Рудницкому за ценные обсуждения.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила 19.IV.1968.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
2. Г. М. Гаевой, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Красилов, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, Изв. АН АрмССР, Физика, 3 (1968).
3. D. L. Dexter, Journ. of Chem. Phys., 21, 836 (1953).
4. Gallagher, Journ. of Chem. Phys., 43 № 5, стр. 1742.
5. М. Д. Галанин, Труды ФИАН, Исследования по оптике, XII, 3 (1960).
6. В. С. Корольков и др., Оптика и спектроскопия, 23, 914 (1967).
7. A. Lempicki, H. Samelson, Appl. Optics, Suppl. on Chemical Lasers, 205—213 (1965).

ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՈՒՄԸ ՈՒՐԱՆԻԼ-ՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ս. ԱՂԱՐԵԿՅԱՆ, Մ. Ե. ԺԱԲՈՏԻՆՍԿԻ

Կատարված է ուրանիլ-ֆոսֆատային հեղուկներում և ապակիներում էներգիայի փոխանցման պրոցեսների հետազոտումը, Գնահատված է էներգիայի փոխանցումը առաջացնող փոխադրեցության մատրիցական էլեմենտի մեծությունը: Ընտրված մոդելը որակապես բացատրում է փորձնական տվյալները:

ENERGY TRANSFER IN URANYL-PHOSPHATE LIQUIDS AND GLASSES

A. S. AGABEKIAN and M. E. ZHABOTINSKI

Energy transfer in uranyl-phosphate liquids and glasses is investigated. The matrix element of interaction that results in transfer of excitation between ions is estimated. The treated model is in good agreement with the experimental data.