

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНОФОРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Г. М. ГАЕВОЙ, М. Е. ЖАБОТИНСКИЙ, Ю. И. КРАСИЛОВ,
Ю. П. РУДНИЦКИЙ, Г. В. ЭЛЛЕРТ

Показано, что электронное возбуждение ионов уранила и редкоземельных ионов в полифосфорных кислотах передается при участии сопряженных π -связей в полимерных структурах.

Полифосфорные кислоты представляют удобную матрицу для исследования люминесценции ионов уранила, редкоземельных ионов и некоторых других активаторов.

Спектр поглощения уранила в этой матрице хорошо разрешен, а концентрационного тушения люминесценции не наблюдается вплоть до 22,5% (моль). При этом полосы люминесценции несколько уширяются и сдвигаются в длинноволновую сторону на 40—50 см^{-1} .

Из химических данных известно, что упаривание полифосфорных кислот ведет к полимеризации. Ионы уранила сшивают полимерные цепочки в более сложные молекулы. При этом, по мере упаривания, уменьшается количество ОН-групп, связанных с данным ионом уранила, что сопровождается увеличением квантового выхода люминесценции. Это свидетельствует о том, что ОН-группы играют роль

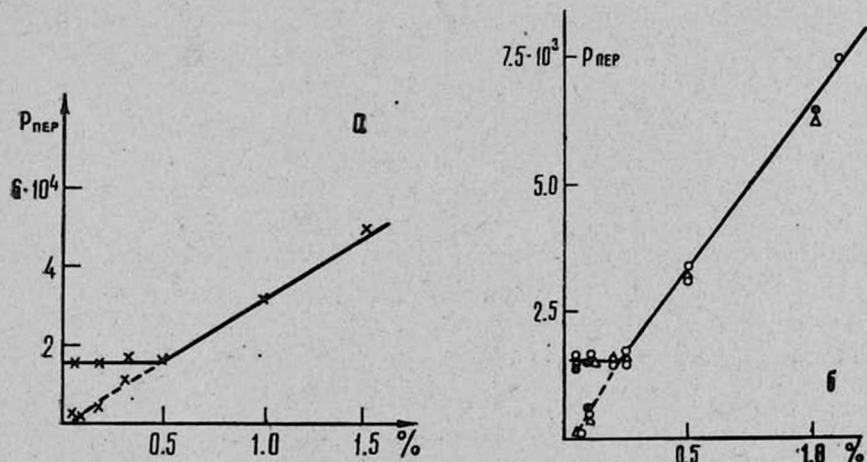


Рис. 1а, б. Зависимость вероятности передачи $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ при а) $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,71$

б) $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,13$ и содержании уранила: $\circ$ — 0,05% (моль) $\times$ и Δ — 5% (моль)
 $\bullet$ — 22,5% (моль).

тушителей люминесценции, что подтверждается дейтерированием фосфорных кислот.

При коактивации растворов уранилом и европием форма спектра люминесценции уранила не изменяется,⁴ но интенсивность и время жизни люминесценции уменьшаются по мере увеличения концентрации европия. Одновременно увеличивается свечение европия. Так, если в раствор, содержащий 2,5% (моль) уранила, ввести 1% (вес) европия, то интенсивность люминесценции уранила падает более, чем в 10 раз, а люминесценция европия при этом примерно в 300 раз сильнее, чем в растворе, не содержащем уранила.

Спектр возбуждения Eu^{3+} , соответствующий спектру поглощения UO_2^{2+} , и зависимость времени жизни уранила от концентрации Eu^{3+} свидетельствуют о безызлучительной передаче энергии от уранила к европию. Сопоставление кривых разгорания Eu^{3+} и затухания люминесценции UO_2^{2+} доказывает наличие этой передачи. При соотношении числа частиц Eu^{3+} и UO_2^{2+} , превышающем единицу, тушение уранила перестает увеличиваться с концентрацией европия. Насыщение в тушении можно объяснить образованием сложной молекулы с близкорасположенными UO_2^{2+} и Eu^{3+} при резонансной передаче между ними. Избыточные ионы Eu^{3+} , не входящие в такие молекулы, не участвуют в тушении уранила.

Температурный ход тушения показывает отсутствие существенного вклада диффузионных процессов.

На рис. 1 изображены зависимости вероятности передачи от концентрации европия в растворах, содержащих различные концентрации уранила, и при различных степенях полимеризации растворов. Сплошные линии изображают вероятность, вычисленную по положению максимума свечения Eu^{3+} , пунктир изображает ту же вероятность, вычисленную из времени затухания уранила. Перегиб на сплошной кривой соответствует концентрации Eu^{3+} , при которой сферы сбора отдельных ионов перекрываются. Отсюда можно оценить радиусы этих сфер $R \sim 12 \text{ \AA}$ и $R \sim 18 \text{ \AA}$, т. е. сфера сбора увеличивается с полимеризацией растворов.

Совокупность экспериментальных фактов не может быть объяснена привлечением лишь индуктивно-резонансного и диффузионного механизмов переноса энергии возбуждения.

Представляется вероятным, что перенос энергии электронного возбуждения от UO_2^{2+} к Eu^{3+} или ОН-группам в этом случае осуществляется за счет своеобразного обменного механизма, обусловленного пространственной делокализацией электронной плотности UO_2^{2+} по полимолекуле. При этом определяющую роль играет наличие в рассматриваемых полимолекулах связей с большой долей π -электронов. Здесь на каждую δ -связь приходится по 0,3—0,5 π -связей [2].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Ван Везер, Фосфор и его соединения. ИЛ, М., 1962.
2. М. Я. Кабачник, Tetraedan, 20, 665 (1964).

ՊՈԼՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ԼՅՈՒՄԻՆՈՖՈՐՆԵՐՈՒՄ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԳՐԳՈՄԱՆ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Մ. ԳԱՅԵՎՈՅ, Մ. Է. ԺԱԲՈՏԻՆՍԿԻ ՅՈՒ. Ի. ԿՐԱՍԻԼՈՎ,
ՅՈՒ. Պ. ՌՈՒՂՆԻՏԿԻ, Գ. Վ. ԷԼԼԵՐՏ

Ցույց է տրված, որ պոլիֆոսֆորային թթուներում ուրանիլի և հազվագյուտ հողերի իոնների էլեկտրոնային զրգռումը պոլիմերային ստրուկտուրաներում փոխանցվում է համալուծ π -կապերի մասնակցությամբ:

ON THE ELECTRON EXCITATION TRANSFER IN PHOSPHORS
ON THE BASE OF POLYPHOSPHOR ACIDS

G. M. GAYEVOY, M. E. ZHABOTINSKII, Yu. I. KRASSILOV,
Yu. P. RUDNITSKII and G. V. ELLERT.

It is shown that the electron excitation of uranyl ions and rare earth ions in the polyphosphor acids is transferred through the polymer structure with the participation of conjugated π -bonds.