

Т. И. ВЕЙНБЕРГ

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ
УРАНОВЫХ СТЕКОЛ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 VI 1941)

Фотолюминесценция кристаллов и растворов ураниловых солей является предметом значительного числа исследований⁽¹⁻³⁾. В настоящей работе изучались урановые стекла с точки зрения влияния химического состава стекол, а также концентрации урана, загрязненности материалов и условий варки на выход люминесценции.

Мы стремились охватить по возможности широкую область стекол, наиболее сильно отличающихся по своим составам и свойствам. На силикатных, борных и фосфорных стеклах простых составов исследовалось влияние кислотных окислов, металлов щелочного и щелочно-земельного ряда, а также алюминия, бора и свинца. Ввиду того, что на фотолюминесценцию стекол оказывает чрезвычайно сильное влияние загрязнение их посторонними примесями и особенно железом, для большинства наших плавок применялись материалы, подвергавшиеся специальной очистке, так же как и тигли для варки стекла. Уран вводился во все стекла в виде азотнокислого уранила из расчета содержания в стекле одного процента UO_3 .

Для того, чтобы иметь возможность установить влияние упомянутых факторов на фотолюминесценцию урана в стекле, были проведены измерения абсолютного выхода люминесценции. Выход определялся как отношение энергии, излучаемой урановым стеклом, ко всей поглощенной энергии, возбуждающей его к свечению. Энергия излучения определялась из спектров излучения, получаемых при возбуждении линией $\lambda = 365m\mu$, выделенной из спектра ртутной лампы. Поглощение стекол определялось для этой же длины волны. Определение выхода производилось сравнением спектров излучения урановых стекол и растворов флуоресцеина, выход флуоресценции которого известен⁽⁴⁾ и равен 67% в пределах применявшихся нами концентраций. Сравнение спектров излучения стекол и растворов производилось фотометрированием на спектрофотометре. Для получения истинных значений выхода учитывалась величина реабсорбции флуоресцеина. В результате проведенных измерений были получены кривые спектрального излучения, а также значения абсолютных выходов для всех исследованных стекол.

Известно⁽⁵⁾, что уран в стекле может находиться или в форме четырехвалентной закиси урана (UO_2) или шестивалентной окиси урана (UO_3). Последняя в сильно щелочных стеклах является кислотным окислом и образует так называемые уранаты, окрашивающие стекла в оранжевый цвет, причем люминесценция отсутствует. В кислых стеклах окись урана, наоборот, является основанием и образует уранилы, которые и обладают способностью давать интенсивную

фотолюминесценцию и окрашивает стекла в светлый желто-зеленый цвет. Закись урана придает стеклу темнозеленую окраску и также не флуоресцирует. Обычно в стеклах уран находится одновременно в нескольких различных формах. Только в виде исключения, применяя специфические составы, можно получить стекло, содержащее уран в какой-либо одной форме. Положение равновесия между различными формами урана не может оказывать влияния на фотолюминесценцию стекол. В целях систематического анализа были исследованы все полученные нами стекла, независимо от содержания в них уранила. В дальнейшем же исследовались и условия получения стекол с максимальным содержанием уранила с целью получения стекол, дающих значительный выход фотолюминесценции для практических целей.

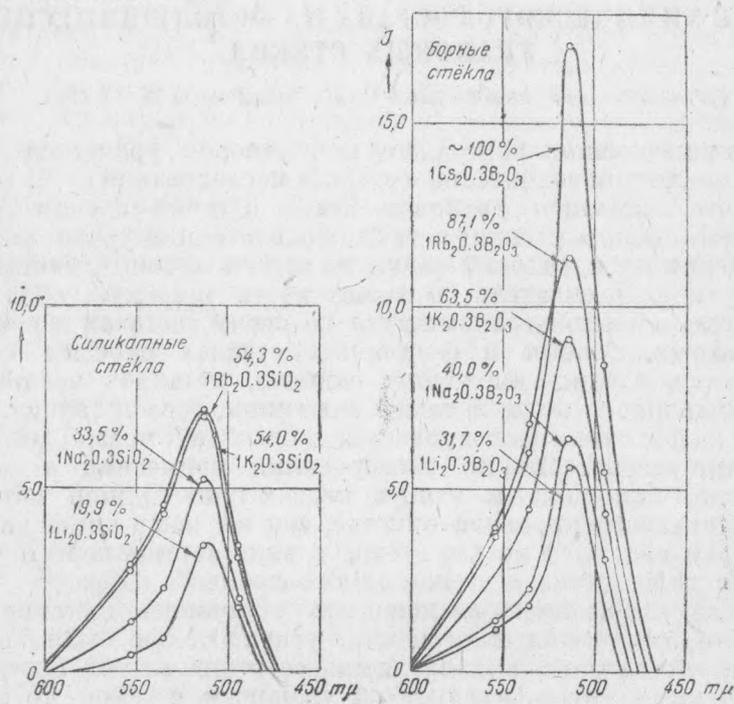


Рис. 1. Влияние щелочных окислов на фотолюминесценцию силикатных и борных стекол с ураном

Полученные кривые спектрального излучения, а также значение выходов флуоресценции дали вполне определенную картину влияния химического состава на фотолюминесценцию урановых стекол.

На рис. 1 даны кривые спектрального излучения силикатных и борных стекол состава $1\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и $1\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, а также их выходы флуоресценции. Как видно, при замене металлов щелочного ряда от Li до Cs как в силикатных, так и в борных стеклах происходит последовательное повышение выхода. Это объясняется, вероятно, тем, что по мере увеличения ионных радиусов щелочных металлов уменьшается сила их электрических полей, благодаря чему они оказывают меньшее влияние на флуоресцирующие ионы уранила. Однако одновременно и окраска стекол при переходе от литиевых стекол к Rb и Cs изменяется от интенсивно желтой к более светлой желто-зеленой. Очевидно, что кроме влияния на флуоресцирующие ураниловые центры ионы щелочных металлов с большим радиусом способствуют сохранению урана в виде уранила и препятствуют образованию уранатов.

Влияние соотношения между количествами щелочного и кислотного окислов в силикатных и борных стеклах представлено на рис. 2. Оказывается, что увеличение кислотности способствует увеличению выхода флуоресценции. Это может быть объяснено ростом числа ураниловых центров с увеличением кислотности стекла, а также уменьшением расстраивающего действия щелочных металлов по мере уменьшения щелочности стекла. Наибольший выход флуоресценции, близкий к 100%, дало стекло состава $1\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$. Судя по спектральному поглощению этого стекла, весь или почти весь уран находится в нем в виде уранила.

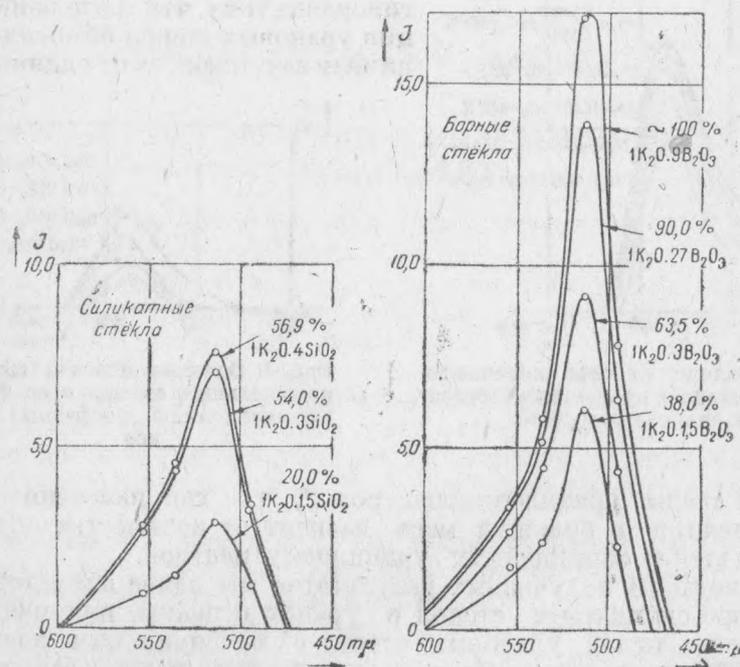


Рис. 2. Влияние увеличения кислотности на фотолюминесценцию стекол с ураном

На рис. 3 даны кривые излучения трехкомпонентных стекол состава $1\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$, где RO последовательно заменяется окислами двухвалентных металлов щелочно-земельного ряда. В этом случае расположение кривых оказалось обратным тому, которого можно было ожидать на основании рассмотрения стекол предыдущих серий. С увеличением ионного радиуса двухвалентного металла кривая спектрального излучения, а следовательно и выход флуоресценции последовательно снижаются. В этом случае, очевидно, решающее влияние оказывают не радиусы ионов, а положение химического равновесия между уранилами и уранатами, которое заметно сдвигается в сторону ураната с увеличением атомного веса двухвалентного металла.

Кривые спектрального излучения стекол, представляющих собой метафосфаты щелочно-земельных металлов и свинца, даны на рис. 4. Как оказалось, стекла этого ряда резко отличаются от всех других стекол. В них почти весь уран находится в закисной — четырехвалентной форме, вследствие чего и выходы флуоресценции очень незначительны. Все же они последовательно возрастают с увеличением атомного радиуса металла. Так как концентрация ионов уранила во всех этих стеклах очень мала, то увеличение выходов вряд ли объясняется уменьшением поляризующего влияния ионов двухвалент-

ного металла на ионы уранила. Вероятнее, что увеличение выхода происходит за счет увеличения количества кислорода в стекле, что способствует образованию высшей степени окисления урана. Из рассмотрения кривых спектрального излучения и выхода урановых стекол видно, что картина влияния химического состава сильно осложняется наличием в стеклах нескольких форм окислов урана. Возникающие в стекле равновесия между уранилами и уранатами и закисью и окисью урана играют часто решающую роль. Чрезвычайно сильное влияние химического состава не противоречит тому, что фотолюминесценция урановых стекол объясняется наличием защищенных от влияния окру-

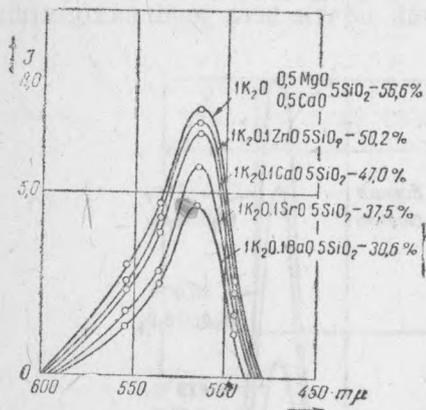


Рис. 3. Влияние окислов щелочно-земельных металлов на фотолюминесценцию силикатных стекол

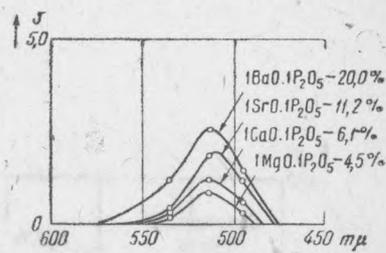


Рис. 4. Влияние окислов щелочно-земельных металлов на фотолюминесценцию фосфатных стекол

жающей среды ураниловых центров⁽⁶⁾, так как изменение выхода флуоресценции в большой мере зависит от количества образовавшихся в стекле защищенных ураниловых центров.

На основании полученных результатов мы далее исследовали систему боро-силикатных стекол с ураном с целью получения для практических целей урановых стекол с максимальным возможным выходом флуоресценции. На этой системе было исследовано влияние концентрации урана, загрязненности материалов железом и условий варки на фотолюминесценцию урановых стекол. В результате были получены в производственных условиях стекла, обладающие выходом флуоресценции порядка 50—60% от теоретически возможного. Эти стекла могут быть уже использованы для практических целей как в качестве светящихся экранов, так и для повышения эффективности газоразрядных ламп, богатых ультрафиолетовым излучением.

Поступило
14 VI 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Wawilow u. W. Lewschin, Z. Physik, 48, 397 (1928). ² E. L. Nichols and M. K. Slattery, J. Opt. Soc. Am., XII, 449 (1926). ³ R. Delorme et F. Perrin, J. de Physique et le Radium, X, № 5, 177 (1929). ⁴ S. I. Wawilow, Z. Physik, 22, 266 (1924). ⁵ W. Weyl, Sprechsaal, 67, № 27 (1934). ⁶ W. Weyl, Z. Elektrochem. angew. Physik. Chem., 41 (1935).