

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ТЕРБИЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЕВРОПИЯ В КОМПЛЕКСАХ С НЕКОТОРЫМИ β -ДИКЕТОНАМИ

Л. И. Кононенко, В. Н. Дробязко и Н. С. Полуэктов

Установлено, что в комплексах с некоторыми β -дикетонами и органическими основаниями наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu и Sm в присутствии ионов Tb, неспособных к люминесценции в этих комплексах. Дано объяснение наблюдаемым явлениям.

Как известно, существует три вида комплексов ионов РЗЭ с органическими лигандами, в которых наблюдается возбуждение люминесценции ионов самария, европия, тербия и диспрозия путем внутримолекулярного переноса энергии. В комплексах первого типа люминесцируют ионы тербия и диспрозия (резонансные уровни Tb 3D_4 , 25 500 см⁻¹ и Dy 4F_7 , 21 000 см⁻¹), слабо — Sm и не наблюдается люминесценция иона Eu. В комплексах второго типа способны к люминесценции ионы самария и европия (резонансные уровни Sm $^4G_{5/2}$, 17 900 см⁻¹ и Eu 5D_0 , 17 300 см⁻¹) и не наблюдается люминесценция ионов Tb и Dy. Наконец, в комплексах третьего типа способны к люминесценции ионы всех четырех рассматриваемых элементов. Ранее было показано [1], что в некоторых комплексах первого типа при одновременном присутствии Tb и Eu наблюдается сенсibilизированная люминесценция европия, связанная очевидно, с передачей энергии возбуждения от иона Tb к иону Eu. Из рассмотрения данных, приведенных в работах [2-5], об относительной интенсивности люминесценции европия в присутствии тербия следует также, что в комплексах второго типа наблюдается увеличение интенсивности люминесценции европия при наличии тербия. Представляло интерес изучить это явление подробнее.

Экспериментальная часть

Были приготовлены взвеси комплексов с β -дикетонами — дибензоилметаном (НДБМ) и теноилтрифторацетоном (НТТА), содержащие европий или самарий в одном случае в смеси с Tb, в другом — с La. Готовили также взвеси комплексов в присутствии оснований (В) — 1,10-фенантролина (Фен) и 2,2'-дипиридила (Дип) общей формулы $\text{LnLig}_3\text{В}$ и с 2-аминопиридином (2-АмПи) и коллидином (Колл) общей формулы $\text{LnLig}_4\text{ВН}$. Сравнивали относительную интенсивность люминесценции Eu или Sm в комплексах, содержащих Tb или La. Возбуждение люминесценции производили ультрафиолетовым светом ртутной лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2, регистрацию интенсивности люминесценции — с помощью спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

Результаты опытов и их обсуждение

При визуальном наблюдении взвеси осадков комплексов, полученных в присутствии Tb, люминесцируют ярче таких же взвесей комплексов, полученных в отсутствие тербия, но в присутствии La. Зеленая люми-

несценция самого тербия не наблюдается как в этих взвесах, так и в полученных в отсутствие Sm или Eu, но в присутствии La.

В табл. 1 приводятся результаты сравнения интенсивности люминесценции Eu и Sm в комплексах в присутствии Tb и La.

Таблица 1

Увеличение интенсивности люминесценции лантаноидов (Ln) Eu и Sm в комплексах при замене элемента — основы La на Tb

Отношение концентрации Eu (Sm) к концентрации La или Tb = 1:9

Тип комплекса	Основание, В	Увеличение I люминесценции			
		комплексы с НДБМ		комплексы с НТТА	
		Eu	Sm	Eu	Sm
$\text{Ln}_{0.1}\text{La}_{0.9}(\text{Tb}_{0.9})\text{Lig}_3$	—	1.40	2.14	1.33	1.82
$\text{Ln}_{0.1}\text{La}_{0.9}(\text{Tb}_{0.9})\text{Lig}_3\text{B}$	Фен	1.57	2.40	3.20	3.20
	Дип	3.44	2.57	3.38	4.30
$\text{Ln}_{0.1}\text{La}_{0.9}(\text{Tb}_{0.9})\text{Lig}_4\text{BH}$	2-АмПи	3.40	3.50	2.73	3.36
	Колл	1.10	2.10	2.74	2.10

Как видно из табл. 1, наблюдаемое увеличение I Eu или Sm в присутствии Tb составляет от 1.1 до 4.3 раза. За исключением комплекса с 2,2'-дипиридилем и НДБМ, возрастание I люминесценции больше у самария, чем у европия, что, вероятно, связано с тем, что резонансный уровень самария $^4G_{7/2}$ расположен выше уровня европия 5D_0 , а следовательно, ближе по энергии к уровню Tb 5D_4 . Остановившись на объяснении наблюдаемой сенсibilизированной люминесценции Sm и Eu в комплексах данного типа, следует принять во внимание уже отмеченный факт, что в них люминесценция самого иона тербия при комнатной температуре не наблюдается. Однако при низких температурах, согласно [6], люминесценция иона тербия в комплексе с НДБМ наблюдается, в то время как в комплексе с НТТА она отсутствует [5]. Последнее не дает возможности объяснить увеличение интенсивности люминесценции Eu и Sm в присутствии Tb, так как если тербий не возбуждается в комплексе, то он не может служить донором энергии для возбуждения европия. Более вероятно наблюдаемые явления можно, согласно [7-10], объяснить тем, что возбуждение иона тербия происходит через возбужденное синглетное состояние молекулы, и что уровень тербия 5D_4 при комнатной температуре безызлучательно дезактивируется через нижерасположенное или близкое по энергии триплетное состояние молекулы. В присутствии же самария или европия, являющихся акцепторами энергии, часть ее может передаваться иону Sm или Eu, что приводит к увеличению интенсивности их люминесценции (рис. 1). При этом обмен энергиями между ионами тербия (донора, Д) и ионами евро-

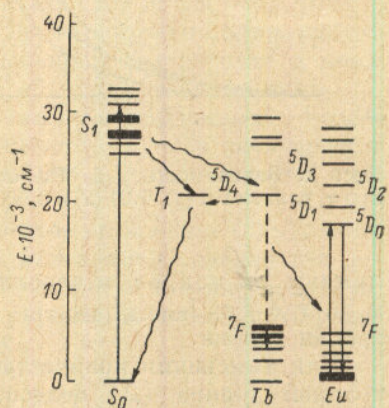
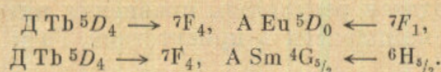


Рис. 1. Схема переноса энергии между ионами Tb и Eu в микрокристаллах комплексов с НТТА или НДБМ.

Для иона Eu уровни энергии органической части молекулы не показаны. Волнистыми стрелками показаны безызлучательные переходы.

пия или самария (акцептора, А) может происходить, например, по следующим уравненным по энергии переходам:



Количественные соотношения между увеличением интенсивности люминесценции иона акцептора и концентрацией иона донора

Для изучения количественных взаимоотношений между I Eu и Sm и содержанием Tb готовили взвеси осадков комплексов лантаноидов с теноилтрифторацетоном и фенантролином состава: $\text{Eu}_x \text{Tb}_y \text{La}_{1-x-y} \text{TТА}_3 \text{Фен}$ и $\text{Sm}_x \text{Tb}_y \text{La}_{1-x-y} \text{TТА}_3 \text{Фен}$.

Содержание Eu и Sm в каждой серии опытов было постоянным и составляло $x=0.0001$, 0.01 и 0.1 в случае Eu и $x=0.001$ и 0.005 в случае Sm. Содержание тербия в каждой серии опытов изменялось от $y=0.001$ до $y=1-x$. Полученные взвеси осадков комплексов фотометрировали по

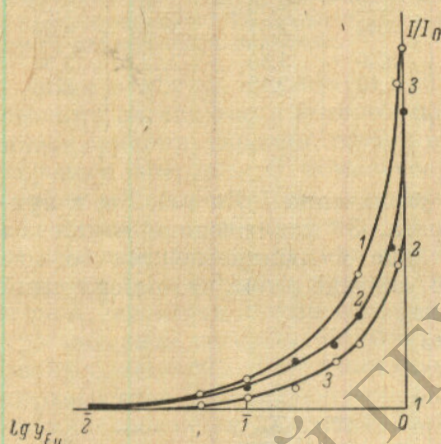


Рис. 2. Зависимость I/I_0 Eu от $\lg y$ при x , равном 0.1 (1), 0.01 (2) и 0.0001 (3).

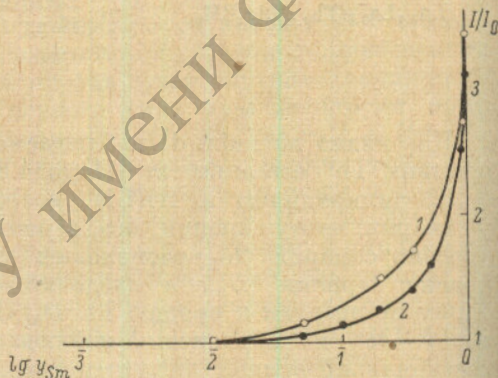


Рис. 3. Зависимость I/I_0 Sm от $\lg y$ при x , равном 0.005 (1) и 0.001 (2).

линиям Eu или Sm и строили графики зависимости I/I_0 от $\lg y$ (рис. 2 и 3), где $I = I_{\text{люм. Eu (Sm) + Tb}}$, $I_0 = I_{\text{люм. Eu (Sm) + La}}$, $\lg y$ — логарифм концентрации тербия.

Для выяснения количественных взаимоотношений между I и концентрацией донора $[D]$ целесообразно воспользоваться представлениями, развитыми для описания процессов переноса энергии между ионами лантаноидов в неорганических непроводящих кристаллофосфорах, хотя в настоящее время еще неизвестно, обладают ли рассматриваемые соединения фотопроводимостью и возможен ли в них перенос другого типа — электронно-дырочный. Согласно [11], при высоких концентрациях ионов Ln^{3+} перенос энергии происходит путем индуктивного резонанса, причем степень взаимодействия зависит от расстояния r между взаимодействующими ионами как $r^{-\theta}$, где $\theta=6, 8$ или 10 соответственно для взаимодействий типа диполь-диполь, диполь-квадруполь и квадруполь-квадруполь. При изменении концентрации $[D]$ степень взаимодействия изменяется, как $[D]^{0/3}$, так как r пропорционально $[D]^{-1/3}$. При малых концентрациях $[D]$ возможна передача энергии по миграционному механизму [12]; в этом случае $\theta=3$ и степень взаимодействия пропорциональна непосредственно концентрации $[D]$, которая является величиной, ограничивающей

скорость процесса. Воспользовавшись представлениями о константах скорости процессов [13, 14] можно записать

$$F_0 = \frac{K_f}{K_f + K_i}, \quad (1)$$

$$F = \frac{K_f + K_s [D] + K_m [D]^{0/3}}{K_f + K_i}, \quad (2)$$

где F_0 и F — квантовые выходы люминесценции в отсутствие и в присутствии донора, K_f , K_i , K_s и K_m — константы скорости процессов люминесценции (K_f), внутреннего тушения (K_i) и переноса энергии по миграционному (K_s) и мультипольному (K_m) типу взаимодействий. Отсюда

$$\frac{F}{F_0} = \frac{I}{I_0} = 1 + K_1 [D] + K_2 [D]^{0/3}, \quad (3)$$

где $K_1 = K_s/K_f$ и $K_2 = K_m/K_f$, I_0 и I — интенсивность люминесценции в отсутствие и в присутствии донора. Для выяснения степени θ решали систему уравнений типа $I/I_0 - 1 = K_1 y + K_2 y^{0/3}$ для двух значений y , например $y=1-x$ и $y=0.1$, полагая θ равным 6, 8 или 10 и затем рассчитывали I/I_0 для других значений y . Наилучшее совпадение между найденными и рассчитанными значениями I/I_0 было получено при $\theta=8$.

В табл. 2 приведены значения K_1 и K_2 в уравнении (3), полученные указанным способом для различных содержаний Eu и Sm.

Как видно из табл. 2, значения K_1 и K_2 приблизительно одинакового порядка и несколько уменьшаются с уменьшением содержания x иона акцептора (в случае Sm значения K_2 имеют обратную зависимость).

В табл. 3 приведены сравнения рассчитанных и найденных в опыте значений I/I_0 . Как видно из табл. 3, в большинстве случаев наблюдается довольно близкое совпадение между найденными и рассчитанными значениями I/I_0 .

Таким образом, можно считать, что выведенное выражение (3) удовлетворительно описывает ход изменения I/I_0 с изменением содержания донора — ионов тербия. Найденная величина $\theta=8$ дает основание полагать, что взаимодействие между ионами тербия и европия или самария происходит по диполь-квадрупольному механизму.

Таблица 3

Сравнение найденных и рассчитанных величин I/I_0 при различных концентрациях донора [D]

Элемент акцептор	y	$x=0.1$		$x=0.01$		$x=0.0001$	
		расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
Eu	1.0	3.2	3.2	2.7	2.83	—	—
	0.9	2.88	3.02	2.23	2.0	1.9	1.9
	0.5	1.86	1.83	1.65	1.56	1.44	1.40
	0.35	—	—	1.42	1.40	1.29	1.30
	0.20	1.31	1.30	1.23	1.30	1.16	1.12
	0.10	1.15	1.18	1.11	1.18	1.08	1.095
	0.05	1.07	1.02	1.06	1.10	1.04	1.04

Таблица 3 (продолжение)

	ν	$x \approx 0.005$		$x = 0.001$	
		расч.	эксп.	расч.	эксп.
Sm	1.0	3.45	3.45	3.10	3.10
	0.9	—	—	2.70	2.50
	0.5	—	—	1.59	1.58
	0.35	1.70	1.70	—	—
	0.20	1.39	1.50	—	—
	0.10	—	—	1.10	1.14
	0.05	1.10	1.16	—	—

Литература

- [1] Н. С. Полуэктов, Р. А. Виткун, М. А. Тищенко, Л. И. Кононенко. Ж. прикл. спектр., 5, 625, 1966.
- [2] Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Р. А. Виткун, М. П. Никонова. Укр. хим. ж., 30, 629, 1964.
- [3] Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, М. П. Никонова. Зав. лабор., 30, 779, 1964.
- [4] Е. В. Мелентьева, Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко. Ж. аналит. химии, 22, 183, 1967.
- [5] В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, В. С. Хоменко, Л. А. Хильманович. Применение люминесценции для контроля и анализа материалов, содержащих редкоземельные элементы. Минск, 1970.
- [6] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire. J. Chem. Phys., 34, 743, 1961.
- [7] M. Kleinerman. J. Chem. Phys., 51, 2370, 1969.
- [8] K. Kreher, E. Butter. Z. phys. Chem., 242, 177, 1969.
- [9] K. Kreher, E. Butter. Z. phys. Chem., 242, 184, 1969.
- [10] K. Kreher, E. Butter. Z. phys. Chem., 243, 152, 1970.
- [11] М. Н. Толстой. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 124. Изд. «Наука», М., 1970.
- [12] L. G. Van Uitert, E. F. Dearborn, J. J. Rubin. J. Chem. Phys., 46, 420, 1967.
- [13] П. Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, М., 1951.
- [14] С. Рид. Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, 123. ИЛ, М., 1960.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1970 г.