

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИОНОВ  $\text{Cr}^{3+}$   
И  $\text{Co}^{3+}$  В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

Е. Б. Свешникова и И. Б. Непорент

Показано, что механизм деградации энергии, предложенный ранее для ионов редких земель [1], справедлив для ионов переходных металлов. Измерены  $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  в различных растворителях при 77° К. Проведено сопоставление экспериментальных данных о константах безызлучательной дезактивации и значений констант, рассчитанных исходя из предположения о диполь-дипольном механизме деградации энергии. Установлено, что во всех тех растворителях, где основным процессом безызлучательной дезактивации является деградация энергии, наблюдается согласие экспериментальных и рассчитанных значений. Устранив концентрационное тушение в воде, ацетонитриле и диметилсульфоксиде, мы также получили согласие рассчитанных и экспериментальных данных. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что индуктивно-резонансный механизм деградации энергии справедлив для любых ионов независимо от величины электронно-колебательного взаимодействия в них.

В работах [1] было высказано предположение, что причиной деградации энергии ионов редких земель является индуктивно-резонансный перенос энергии от возбужденного иона к изоэнергетическим с излучением этих ионов обертонам колебаний растворителя. Было показано, что экспериментальные данные по дезактивации ионов редких земель в жидких растворах хорошо согласуются с предложенным механизмом.

Для проверки общности диполь-дипольного механизма деградации энергии мы попытались распространить его на ионы переходных металлов, спектры которых обладают более развитой электронно-колебательной структурой. Изучение деградации энергии в этих ионах позволяет ответить на вопрос, справедлив ли индуктивно-резонансный механизм для любых электронно-возбужденных объектов независимо от силы электронно-колебательного взаимодействия в них?

В силу меньшей по сравнению с ионами редких земель экранированности  $d$ -оболочек переходных металлов они активно взаимодействуют с окружающей средой и друг с другом, а поэтому прежде чем проводить сопоставление результатов расчета и эксперимента необходимо выяснить природу дезактивации ионов. Необходимо также устранить имеющиеся в литературе разногласия относительно вида спектров и  $\tau_{\text{фосф.}}$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в растворах [2-4].

## Методика

В качестве объектов исследования были выбраны соли  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , обладающие заметным выходом фосфоресценции при  $T=77^\circ \text{K}$ . Измерение  $\tau_{\text{фосф.}}$  и спектров фосфоресценции проводилось на установках, описанных ранее [5].  $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}^{3+}$  было измерено в целом ряде дейтерированных и обычных растворителей. Процент дейтерирования воды и метанола был высок (выше, чем, 99% изотопа). Диметилсульфоксид  $-d_6$  содержал 97% изотопа. Ввиду низкой растворимости солей  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  при их изучении пришлось ограничиться лишь кристаллами и растворами в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ .



Известно, что положение 0—0-полосы флюоресценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  существенно зависит от типа координации иона [6]. Поскольку лабильность комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  низка (константа скорости обмена с растворителем для него  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  сек.<sup>-1</sup>), то во всех растворителях в течение достаточно длительного периода (от нескольких часов до нескольких суток) ион  $\text{Cr}^{3+}$  существует в виде аниона  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ . Справедливость такого вывода подтверждают спектральные данные. Спектры флюоресценции  $\text{Cr}^{3+}$  в свежеприготовленных растворах близки по положению и распределению интенсивности к спектрам флюоресценции кристалла  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6$ . Заметные различия в спектрах появляются лишь со временем в растворителях, координирующих ионы  $\text{Cr}^{3+}$  через кислород; нагревание значительно ускоряет процесс внедрения растворителя в первую координационную сферу  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 1, где приведены спектры флюоресценции замороженных растворов  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6$  в воде, полученные сразу и спустя некоторое время после приготовления раствора).

Сходство спектров флюоресценции  $\text{Cr}^{3+}$  во всех свежеприготовленных растворах (независимо от используемого растворителя) свидетельствует об идентичности окружения, об отсутствии растворителя в первой координационной сфере. Поэтому наблюдаемое нами различие в  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  в метаноле и дейтерометаноле, в диметилсульфоксиде и дейтеродиметилсульфоксиде, в дейтерированной воде и дейтерометаноле свидетельствует о влиянии второй сферы окружения на вероятность деградации энергии  $k_{\text{бес.}}$   $\text{Cr}^{3+}$ , причем это влияние существует даже и в дейтерированных растворителях.

Существование такого влияния заранее не было очевидным ввиду весьма высокой величины частоты растягивающих колебаний группы  $\text{NC}$  ( $\nu_{\text{NC}} = 2100 \text{ см}^{-1}$ ) и ее близости к иону хрома. Существование зависимости  $\tau_{\text{фосф.}}$  от дейтерирования позволяет предполагать, что основным процессом безызлучательной дезактивации в этих растворителях является деградация энергии на  $\text{OH}$  и  $\text{CH}$  колебаниях растворителя. Мы попытались вычислить  $k_{\text{бес.}}$   $\text{Cr}^{3+}$  из данных о  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$  и его  $k_{\text{изл.}}$ , вычисленном из спектров поглощения, однако  $k_{\text{изл.}}$  оказалось больше  $1/\tau_{\text{фосф.}}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$ , а потому более разумным было положить  $k_{\text{изл.}} \leq 1/\tau_{\text{CD}_3\text{OD}}$ . Чтобы выяснить, справедлив ли предложенный нами ранее механизм деградации энергии, необходимо сопоставить найденные нами  $k_{\text{бес.}}$  с результатами расчета. В литературе нет единого мнения о природе 0—0-перехода в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Многие авторы [7] склоняются к мнению, что в кристаллах он преимущественно магнитно-дипольный, однако вся вибронная часть спектра флюоресценции хрома, а в растворах в основном и интенсивность 0—0-полосы, обусловлены излучением диполя, возникающим в результате снятия запрета несимметричными колебаниями окружения, т. е. излучение  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе — излучение электрического диполя. Поэтому на основе предположенного ранее [1, 11] индуктивно-резонансного механизма все расчеты  $k_{\text{бес.}}$   $\text{Cr}^{3+}$  проведены в диполь-дипольном приближении. Так же как и в предыдущих работах [1], расчет можно было произвести по формуле Ферстера

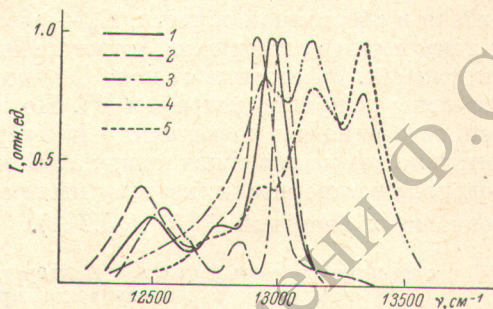


Рис. 1. Спектры флюоресценции гексаклоридида хрома при 77° К.

1 — в кристалле  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2 — в метаноле сразу после приготовления раствора, 3 — в  $\text{D}_2\text{O}$  сразу после приготовления раствора, 4 — в  $\text{D}_2\text{O}$  после нагревания раствора в течение 5 час. при 50° С, 5 — в  $\text{D}_2\text{O}$  после нагревания раствора в течение 7 час. при 50° С.

$$k_{\text{бес.}} (\text{сек.}^{-1}) = \sum_i 8.8 \cdot 10^{-25} n^{-4} \chi^2 k_{\text{изл.}} R_i^{-6} \int F(\gamma) \epsilon_p(\nu) \nu^{-4} d\nu,$$



где  $\epsilon_p(\nu)$  — молярный десятичный коэффициент поглощения растворителя,  $R_i$  — расстояние от иона до групп растворителя, ответственных за поглощение в оберточной области. Все прочие обозначения общепринятые. Суммирование осуществляется по всем молекулам растворителя, окружающим ион. Однако в отличие от предыдущей задачи для гексароданида хрома радиус начальной сферы (см. таблицу, последние два столбца) превосходит размеры молекул растворителя, а потому ряд сходится менее быстро. Учет же отдельных координационных сфер затруднен, так как нет данных об их размерах и числе молекул растворителя в них. Поэтому мы в своих расчетах воспользовались другой формулой, выведенной Галаниным и Франком [8] для излучения диполя в непрерывной поглощающей среде,

$$k_0 \text{ (сек.}^{-1}\text{)} = \frac{k_{\text{изл.}}}{R_0^3} \int F(\lambda) \alpha_p(\lambda) \lambda^4 d\lambda,$$

где  $F(\lambda)$  — спектр излучения  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\alpha_p(\lambda)$  — линейное поглощение растворителя в оберточной области,  $R_0$  — расстояние от иона  $\text{Cr}^{3+}$  до ближайших к нему групп растворителя, ответственных за высокочастотные колебания окружения. Расстояние от иона  $\text{Cr}^{3+}$  до ближайших молекул растворителя известно из кристаллографии [9]. Но для растворов оставался открытым вопрос о влиянии на величину  $k_0$  либрации молекул растворителя относительно водородной связи между атомом серы роданидной группы и атомом водорода растворителя, поэтому мы провели расчеты для двух предельных возможных значений  $R$  (6 и 4.7 Å).

$\tau$  флуоресценции и константы деградации роданидного комплекса  $\text{Cr}^{3+}$  в различных растворителях при 77° К,  $k_{\text{изл.}} \leq 40 \text{ сек.}^{-1}$

Растворитель	$\tau_{\text{эксп.}}$ , мсек.	$k_{\text{эксп.}}$ , сек. <sup>-1</sup>	$k_{\text{теор.}}$ , Å $R = 6.0$	$k_{\text{теор.}}$ , Å $R = 4.7$
H <sub>2</sub> O+NaNCS	2.0	460	63	127
H <sub>2</sub> O+глицерин	4.2	198	—	—
D <sub>2</sub> O+глицерин	6.3	119	—	—
D <sub>2</sub> O+NaNCS	9.0	71	5.3	11.6
CH <sub>3</sub> OH	8.5	78	31.5	64
CD <sub>3</sub> OD	25.0	—	—	—
C <sub>5</sub> NH <sub>5</sub>	8.0	85	6	12
CH <sub>3</sub> CN+N7aNCS	9.0	71	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO(C < 0.03 M)	9.5	65	6	12
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO(C < 0.03 M)	12.5	40	—	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	10.6	46	6	12
CH <sub>3</sub> OD	19.0	—	—	—
CD <sub>3</sub> OH	16.0	—	—	—

\* Все значения  $k_{\text{эксп.}}$  исправлены по сравнению с [11], так как более высокие значения  $\tau$  флуоресценции  $\text{Cr}^{3+}$  были получены в партии CD<sub>3</sub>OD с более высоким процентом дейтерирования и за  $k_{\text{изл.}}$  принято  $1/\tau_{\text{CD}_3\text{OD}}$  этих растворов.

### Сравнение результатов расчета и экспериментальных данных

Сравнивать предсказания любой теории деградации энергии электронного возбуждения с экспериментальными данными о константе безызлучательной дезактивации имеет смысл лишь в том случае, если деградация (размен электронной энергии возбуждения иона на колебания растворителя) является единственным или основным процессом дезактивации, а прочие процессы, такие как обратимая фотохимическая реакция, обратимый перенос электрона, концентрационные обменные взаимодействия, либо отсутствуют, либо подавлены деградацией. Для выяснения природы дезактивации ионов переходных металлов в различных растворителях при  $T=77^\circ \text{ К}$  была исследована зависимость  $\tau_{\text{фосф.}}$  от 1) дейтерирования



растворителя; 2) концентрации соли переходных металлов в растворе; 3) концентрации солей щелочных металлов; 4) времени, прошедшего с момента приготовления образца.

Результаты исследования показали, что для трибутилфосфата, пиридина, водно-глицериновых растворов и спиртов ( $\tau_{\text{фосф.}}$  и  $k_{\text{без.}}$  для этанола и пропанола близки к данным для метанола) независимо от концентраций роданида хрома в растворе наблюдается разумное согласие экспериментальных и рассчитанных значений констант деградации, что указывает на справедливость для иона хрома индуктивно-резонансного механизма деградации энергии.

Из таблицы видно, что  $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}^{3+}$  в полностью и частично дейтерированном метаноле различаются. Расчеты по формуле (1) могут объяснить различия в  $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ , если предположить, что группа  $\text{CH}_3$  удалена от иона  $\text{Cr}^{3+}$  больше, чем группа  $\text{OH}$ . Это предположение согласуется с данными работы [10], в которой расположение метиль-

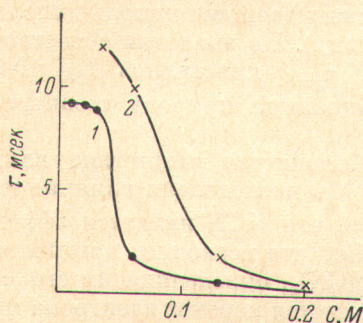


Рис. 2. Зависимость  $\tau_{\text{фосф.}}$  гексароданида хрома в диметилсульфоксиде (1) и дейтеродиметилсульфоксиде (2) от концентрации гексароданида хрома в растворе при  $T=77^\circ \text{K}$ .

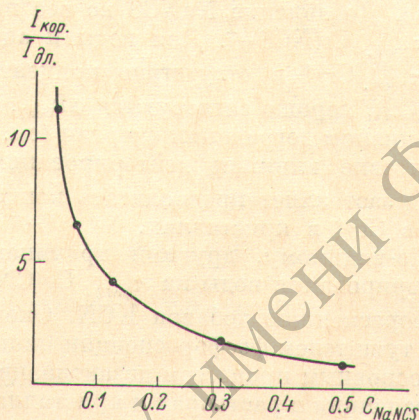


Рис. 3. Зависимость от концентрации роданида Na отношения интенсивности короткой к интенсивности длинной компонент фосфоресценции гексароданида хрома ( $C=0.03 \text{ M}$ ) в воде при  $T=77^\circ \text{K}$ .

$\lambda$  наблюдения = 790 нм,  $\tau$  короткой компоненты — 100 мсек.,  $\tau$  длинной компоненты — 2 мсек.

ной и гидроксильной групп относительно роданида хрома установлено методом ЯМР, т. е. исследование деградации позволяет делать некоторые выводы относительно расположения молекул растворителя в ближайшем к иону окружении.

При исследовании безызлучательной дезактивации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  еще в трех растворителях: воде, ацетонитриле и диметилсульфоксиде согласие экспериментальных и расчетных значений наблюдалось лишь при определенных условиях опыта. Мы постараемся показать, что в этих растворителях концентрационное тушение является основным процессом дезактивации, определяющим  $\tau_{\text{фосф.}}$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , сравнивать результаты расчета и эксперимента имеет смысл, лишь устранив этот процесс. Так, для диметилсульфоксида следует сравнивать  $k_{\text{без.}}$ , рассчитанные в диполь-дипольном приближении (см. таблицу), лишь с  $k_{\text{без.}}$ , полученными из экспериментальных значений  $\tau_{\text{фосф.}}$  в сильно разбавленных растворах. В области концентраций от 0.03 до 0.13 M в диметилсульфоксиде (рис. 2) наблюдается резкое сокращение  $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}^{3+}$ . Концентрационное тушение  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  удаётся устранить, если добавить в раствор роданистую соль любого щелочного металла. При избытке в растворе  $\text{NaNCS}$   $\tau_{\text{фосф.}} \text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  во всей области концентраций остается постоянным и равным  $\tau_{\text{фосф.}}$  разбавленных



растворов.<sup>1</sup> Можно предположить, что добавление роданида Na приводит к разрыву мостиков между ионами хрома и тем самым способствует устранению концентрационного тушения.

Если короткое  $\tau_{\text{фосф.}}$  роданида хрома в замороженных стеклообразных растворах роданида хрома в воде и ацетонитриле и отсутствие влияния на него дейтерирования растворителя объясняется наличием концентрационного тушения, то можно ожидать, что добавление роданида Na устранит концентрационное тушение и в этом случае. Действительно, добавление роданида Na приводит к появлению длинной компоненты свечения роданида  $\text{Cr}^{3+}$ . На рис. 3 приведена кривая зависимости соотношения интенсивности длинной и короткой компонент свечения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  от концентрации роданида Na в растворе. При избытке роданида Na в растворе короткая компонента полностью исчезает, наблюдаются заметные различия в  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичные результаты получены и в ацетонитриле. Добавление NaNCS во все прочие растворители никак не влияет на  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ . Для воды и ацетонитрила значения  $k_{\text{дез.}}$ , найденные из  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$  в отсутствие концентрационного тушения (при избытке NaNCS), хорошо согласуются с  $k_{\text{дез.}}$ , предсказываемыми диполь-дипольным механизмом деградации энергии (см. таблицу). По аналогии с растворами отсутствие влияния дейтерирования на  $\tau_{\text{фосф.}}$  кристаллов  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  заставляет предполагать концентрационную природу дезактивации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах.

По-видимому, другими причинами объясняется отсутствие влияния дейтерирования воды на  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ .<sup>2</sup> Мы исследовали влияние на его фосфоресценцию добавок KCN. Оказалось, что KCN является эффективным тушителем фосфоресценции цианида Co, что позволяет предполагать, что основным процессом дезактивации  $\text{Co}(\text{CN})_6$ , определяющим его  $\tau_{\text{фосф.}}$  в растворах и кристаллах, является перенос электрона между  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{CN}^-$ .

Дополнительные сведения, подтверждающие концентрационную мостиковую природу дезактивации ионов  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ , дало параллельное исследование изменений  $\tau_{\text{фосф.}}$  и спектров фосфоресценции образцов в зависимости от времени, прошедшего после приготовления растворов.

Оказалось, что во всех кислородсодержащих растворителях внедрение растворителя в первую сферу сопровождается сдвигом спектра в коротковолновую сторону и при этом в метаноле, трибутилфосфате, разбавленном растворе диметилсульфоксида, как и следовало ожидать, наблюдается уменьшение  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$ . В то же время растворители  $\text{D}_2\text{O}$  и ацетонитрил ведут себя аномально с точки зрения теории деградации, внедрение этих растворителей в первую координационную сферу (т. е. сближение центров электронного возбуждения и центров колебаний, на которых размещается электронная энергия), приводит к росту  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$ . Например,  $\tau_{\text{фосф.}}$  раствора, реакция аквотации в котором была ускорена нагреванием до  $50^\circ \text{C}$ , в течение 13.5 час. росло постепенно от 100 мксек до 2 мсек; дальнейшее нагревание привело к падению  $\tau_{\text{фосф.}}$   $\text{Cr}^{3+}$ .

Экспоненциальным затухание было лишь для свежих растворов и для растворов с максимальным  $\tau_{\text{фосф.}}$ . Эти результаты становятся понятными, если предположить, что внедрение молекулы воды в первую координационную сферу  $\text{Cr}^{3+}$  устраняет концентрационное тушение. Максимальное  $\tau_{\text{фосф.}}$  соответствует тому моменту, когда у большей части анионов  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$  произошел обмен одного аниона роданида на воду.

Кратко сформулируем результаты работы: 1) выяснена природа безызлучательной дезактивации двух ионов переходных металлов в кристаллах и ряде растворителей; 2) доказано, что деградация энергии ионов  $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$

<sup>1</sup> Интересно, что добавление небольших (меньше 15%) количеств  $\text{H}_2\text{O}$  в растворы диметилсульфоксида и ацетонитрила также приводит к росту  $\tau_{\text{фосф.}}$ .

<sup>2</sup>  $\tau_{\text{фосф.}}$  кристалла  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6 = 680$  мксек., совпадает с [3].



осуществляется под действием колебаний молекул растворителя, удаленных от иона  $\text{Cr}^{3+}$  на расстояние 4—6 Å; 3) для ионов переходных металлов, так же как и для ионов редких земель, справедлив диполь-дипольный механизм деградации энергии и, следовательно, значительные (на 1—2 порядка) различия в величине электронно-колебательного взаимодействия в этих ионах не влияют на механизм деградации энергии.

В заключение мы рады возможности поблагодарить В. Л. Ермолаева за идею данной работы и обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. *Опт. и спектр.*, 30, 379, 1971; Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 35, 148, 1971.
- [2] G. V. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2189, 1970.
- [3] K. K. Chatterjee, L. S. Forster. *Spectrochim. Acta*, 20, 1603, 1964.
- [4] И. Н. Андреева, В. И. Студенов, В. А. Латышева, Н. Г. Бахшиев. *Ж. прикл. спектр.*, 12, 1075, 1970.
- [5] Н. А. Казанская, Е. Б. Свешникова. *Опт. и спектр.*, 28, 699, 1970; В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. *Опт. и спектр.*, 16, 587, 1964.
- [6] Ф. Басоло, Р. Пирсон. *Механизм неорганических реакций*, 66. Изд. «Мир», 1971.
- [7] R. A. Condrate, L. S. Forster. *J. Chem. Phys.*, 48, 1514, 1968.
- [8] М. Д. Галанин, И. М. Франк. *ЖЭТФ*, 21, 114, 1951.
- [9] V. Tanenchi, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 319, 1957.
- [10] L. S. Frankel. *J. Phys. Chem.*, 73, 3897, 1969.
- [11] Е. Б. Свешникова, И. Б. Непорент. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 36, 1087, 1972.

Поступило в Редакцию 14 марта 1972 г.

---