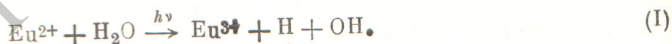


## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Eu (II).

Р. Г. Булгаков, В. П. Казаков и В. Н. Коробейникова

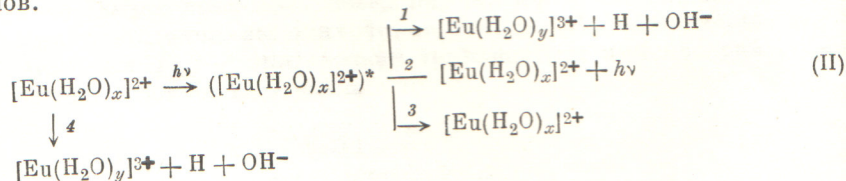
Определен квантовый выход фотопереноса электрона ( $\varphi$ ) в кислых водных растворах Eu (II) при 298° К;  $\varphi=1.00 \pm 0.05$ . Отсутствие фотолюминесценции в растворе Eu (II) при этой температуре связывается с предпочтительным протеканием процесса фотопереноса. Вероятность фотопереноса сильно уменьшается при понижении температуры, при этом появляется интенсивная синяя фотолюминесценция Eu (II). Сделан вывод, что возбужденный ион Eu (II), образующийся при поглощении УФ кванта, может дезактивироваться по одному из двух механизмов — либо путем окислительно-восстановительного перехода с испусканием кванта флуоресценции, либо путем окислительно-восстановительного взаимодействия с молекулами среды. Получена зависимость интенсивности фотолюминесценции Eu (II) от температуры в интервале 85÷245° К. Сложный характер этой зависимости связывается со структурными переходами в замороженном растворе.

При изучении поглощения и флуоресценции двухвалентных ионов лантанидов (Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup>, Sm<sup>2+</sup>) Бутимент [1] не обнаружил флуоресценцию водных растворов этих ионов. Известно, что для иона Eu<sup>2+</sup> характерна реакция фотопереноса [2, 3]



Вейсом [2], Дейнтоном и Дугласом [3, 4] изучались аналогичные реакции для различных двухвалентных ионов (Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>). Образование атомов H вследствие реакции фотопереноса было подтверждено методом ЭПР Воеводским с сотрудниками [5].

Реакция (I) может протекать либо как одностадийный процесс, в котором фотоперенос электрона с образованием атомов водорода и есть элементарный акт, либо через образование возбужденного аквоиона (Eu<sup>2+</sup>)\*, который может дезактивироваться по одному из следующих трех механизмов.



В первом процессе этой схемы будет происходить термическая окислительно-восстановительная реакция с образованием известных продуктов [Eu (III), H и OH<sup>-</sup>]. Собственно такая же реакция протекает с Eu (II), находящимся в основном электронном состоянии (темновая реакция 4). Но в отличие от нее процесс (I) в силу большей реакционной способности электронно-возбужденного Eu (II) должен протекать со значительно большей скоростью.

Процесс 2 отвечает излучательному переходу [Eu (II)] в основное состояние, процесс 3 — безызлучательному переходу. Фотоперенос через



стадию образования ионов в возбужденном состоянии Вейсом [6] предполагал для Fe (II). Очевидно, определение квантового выхода реакции (I) позволит выяснить количественные соотношения между конкурирующими процессами 1 и 2, 3.

Данная работа посвящена доказательству существования фотовозбужденного двухвалентного Eu (II) по его люминесценции и определению квантового выхода реакции (I).

### Экспериментальная часть

Приготовление растворов Eu (II). В работе использовались следующие реактивы:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  99.96% марки ЕИ-1 РЭТУ 1078-63, HCl, дважды перегнанная (по Хенигшмиду [7]), Zn металлический, марки ЧДА,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  марки ЧДА,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки ЧДА; все остальные реактивы были марки ХЧ. Растворы Eu (II) готовились растворением навески  $\text{EuCO}_3$  в HCl или  $\text{HClO}_4$ . Карбонат Eu (II) получали по стандартной методике с использованием редуктора Джонса для восстановления хлорида Eu (III) [8]. Перед растворением карбоната европия все применяемые растворы для обескислороживания подвергались вакуумированию в течение 40—50 мин. с последующим напуском аргона. Карбонат растворялся в кислоте также в атмосфере аргона. После этого раствор либо переносился в токе аргона в спектрофотометрическую кювету толщиной 1 см, которая закрывалась шлифованной крышкой, либо быстро замораживался в кварцевой ампуле погружением ее в жидкий азот.

Определение квантового выхода фотопереноса. Все спектрофотометрические измерения проводились на регистрирующем спектрофотометре SPECORD. Квантовый выход фотопереноса определяли по изменению оптической плотности солянокислого раствора Eu (II). Источником света служила ртутная лампа ДРШ-250 (осветитель ОСЛ-1). Для фильтрации излучения использовали комбинированный  $\text{CoSO}_4$ — $\text{NiSO}_4$  фильтр. Пропускание такого фильтра составляло для излучения с  $\lambda=225$  нм  $< 5\%$ ;  $\lambda=253.7$  нм —  $64\%$ ;  $\lambda=312.6$  нм —  $73\%$ ;  $\lambda=350$  нм  $< 5\%$  и  $\lambda=580$  нм  $< 12\%$ . Перед первыми измерениями фильтр облучали в течение 4 час. для стабилизации его пропускания [9], которое периодически контролировали спектрофотометрически. Интенсивность излучения определяли по ферриоксалатному актинометру [9]. Облучение проводилось в 1 см кварцевой кювете.

Снятие спектров фотолюминесценции и температурного изменения ее интенсивности. Люминесценция возбуждалась ртутными линиями ( $\lambda=312.6$  или 248 нм), выделяемыми двойным монохроматором ДМР-4М из спектра ртутной лампы ДРШ-250. Для получения спектров фотолюминесценции использовали монохроматор спектрофотометра СФ-4, развертка длины волн которого производилась реверсивным двигателем через редуктор. Приемником света служил фотоумножитель ФЭУ-46, сигнал которого регистрировался на потенциометре ЭПШВ 60МЗ. Растворы Eu (II) в HCl и  $\text{HClO}_4$ , замороженные в кварцевой ампуле, помещались в прозрачный кварцевый сосуд Дьюара. Изменение температуры образца достигалось пропуском через сосуд Дьюара тока азота необходимой температуры.

Снятие кривых фототермолюминесценции. Раствор Eu (II) в HCl замораживался в платиновой чашечке быстрым погружением ее в жидкий азот и помещался в колодец нагревательного устройства, обеспечивающий линейный со временем подъем температуры. Скорость нагрева составляла 10 град./мин. Облучение замороженного образца в течение 30 мин. проводилось нефльтрованным светом ртутной лампы ПРК-4. Интенсивность светового потока, падающего на образец, составляла  $3 \cdot 10^{12}$  фот./сек. Термолюминесценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-64, охлаждаемым твердым  $\text{CO}_2$ .



Eu (II) в растворе HCl имеет две диффузные полосы поглощения с максимумами  $\lambda=248$  и  $320$  нм со слабо проявляющейся структурой последней полосы [1]. Снятый нами спектр Eu (II) в HCl и HClO<sub>4</sub> (рис. 1) обнаруживает, кроме того, некоторый перегиб у  $\lambda=275$  нм. Отношение молярных коэффициентов экстинкции  $\epsilon(\lambda=248)/\epsilon(\lambda=320)=3.10 \pm 0.01$ , полученное из измерения 17 спектров, оказалось несколько выше, чем определенное из данных работы [10]. Как видно из рис. 1, спектр Eu (II) в разных средах (HCl и HClO<sub>4</sub>) не обнаруживает какого-либо сдвига положения максимумов полос.

Квантовый выход фотопереноса ( $\varphi$ ). При определении  $\varphi$  изменение оптической плотности раствора регистрировалось по обеим полосам поглощения.

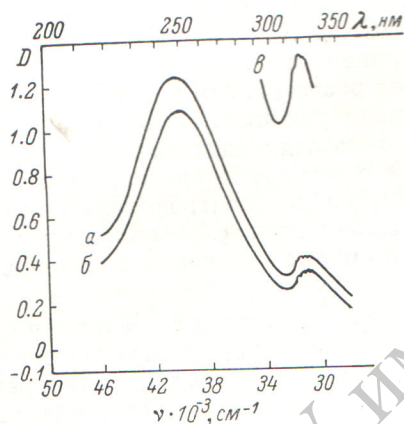


Рис. 1. Спектры поглощения иона Eu (II) в водных растворах.

*a* — в 0.65 М HCl, [Eu(II)] =  $10^{-3}$  М; *б* — в 0.65 М HClO<sub>4</sub>; [Eu(II)] =  $8.4 \cdot 10^{-4}$  М; *в* — отдельный участок полосы поглощения с более высокой концентрацией европия в 0.65 М HCl, [Eu(II)] =  $3 \cdot 10^{-3}$  М иллюстрирует слабо проявляющуюся тонкую структуру.

Были проведены многократные определения изменения оптической плотности растворов Eu (II) от времени без облучения этих растворов.

Эти опыты показали, что темновое изменение оптической плотности (D) раствора при облучении во всех случаях не превышает 8% от изменения (D) раствора при постоянном спектрофотометрическом контроле протекания темновой реакции.

Это позволило с удовлетворительной точностью определить изменение оптической плотности раствора за счет чисто фотохимического разложения. Значение  $\varphi$ , определенное таким образом, оказалось равным  $1.00 \pm 0.05$  при температуре 298° К. Интересно отметить, что во всех опытах темновое изменение оптической плотности раствора со временем после облучения идет медленнее, чем до него (рис. 2).

В работах [4, 11] было определено значение  $\varphi$  по изменению магнитной восприимчивости раствора Eu (II), в результате фотохимической реакции (I) оно было равно  $0.15 \div 0.2$  при [EuCl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.15 М и [HCl] = 0.5 М. Такое значительное расхождение для значений  $\varphi$ , определенного в нашей работе и в [4, 11], очевидно, объясняется тем, что авторы [4, 11] использовали более длинноволновое излучение ( $\lambda=366$  нм), чем в настоящей работе ( $\lambda=253.7$  и  $312.6$  нм). Таким образом, высокое значение квантового выхода

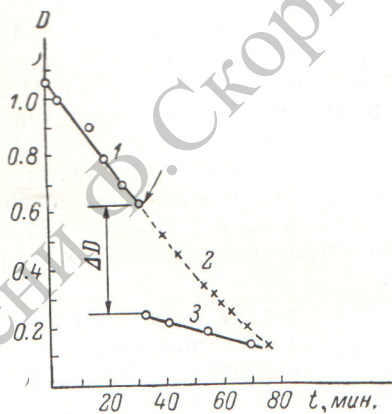


Рис. 2. Изменение оптической плотности (D) солянокислого раствора Eu (II), [HCl] = 0.65 М; [Eu (II)]<sub>0</sub> =  $2.5 \cdot 10^{-3}$  М,  $t=298^\circ$  К.

1 — в рабочей кювете в результате темновой реакции (без облучения); 2 — в фоновой кювете,  $\Delta D$  — изменение оптической плотности в результате облучения в течение 1 мин.; 3 — изменение оптической плотности, соответствующее протеканию темновой реакции после облучения; стрелкой указан момент облучения; интенсивность светового потока составляла  $8 \cdot 10^{15}$  фот./сек.



фотопереноса ( $1.00 \pm 0.05$ ), определенное нами, заставляет считать, что при  $298^\circ \text{K}$  протекание процесса (I) более предпочтительно.

Спектры фотолюминесценции и температурная зависимость фотолюминесценции замороженных растворов Eu (II). Излучательный переход из возбужденного состояния Eu (II) [процесс (2) схемы (II)] может быть зарегистрирован при понижении температуры исследуемой системы. Действительно, нами было обнаружено, что у растворов Eu (II), замороженных в жидком азоте, появляется яркая синяя фотолюминесценция, которую прекрасно видно невооруженным глазом. На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции таких растворов.

Одним из аргументов для отнесения наблюдаемой люминесценции к иону Eu (II) является тот факт, что она исчезает после фоторазложения исследуемого раствора. Так, после облучения в течение нескольких минут (нефильтрованный свет ртутной лампы) замороженного раствора Eu (II) при последующем его замораживании фотолюминесценция не обнаруживается. На спектре поглощения этого раствора исчезают полосы поглощения Eu (II), и вместе с линейчатым спектром появляется интенсивное поглощение, при  $\lambda=400 \text{ нм}$  характерное для Eu (II). Контрольный же раствор, подвергавшийся аналогичным операциям, но не облученный, сохраняет свою яркую синюю фотолюминесценцию. Можно было бы предположить, что при замораживании выпадают кристаллы раствора  $\text{EuCl}_2$ , которые и обуславливают обнаруженную фотолюминесценцию. Против этого говорит, однако, тот факт, что люминесценция исчезает через некоторое время после нагревания образца вследствие удаления его из жидкого азота, хотя образец еще находится в замороженном состоянии, а, как известно, кристаллы  $\text{EuCl}_2$ , как и другие люминесцирующие кристаллы Eu (II), обладают яркой синей люминесценцией и при комнатной температуре. Таким образом, при облучении УФ светом растворов Eu (II) наблюдается конкуренция двух процессов: излучательных переходов из возбужденного состояния Eu (II) и фотопереноса. Вероятность протекания каждого из этих процессов зависит от температуры системы, т. е. процесс фотопереноса — активационный.<sup>1</sup>

В свете всего вышеизложенного большой интерес представляют недавно опубликованные работы [12, 13]. В более ранней работе [12] сообщалось о новой полосе флуоресценции ( $\lambda_{\text{макс}}=350 \text{ нм}$ ), наблюдающейся при поглощении света ( $\lambda=250-310 \text{ нм}$ ) водным  $\text{HClO}_4$  раствором Eu (III) в полосе поглощения переноса заряда. Эта флуоресценция была отнесена к гидратированному иону Eu (III). Эти же авторы в [13] выделили из этой широкой полосы флуоресценции две компоненты с  $\lambda_{\text{макс}}=390 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{макс}}=350 \text{ нм}$  с разной относительной интенсивностью в зависимости от длины волны возбуждающего света. Первая из них была отнесена к излучательному переходу из возбужденного состояния комплекса переноса заряда  $[\text{Eu}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}]$ , а вторая к излучательным переходам из возбужденного состояния гидратированного иона Eu (II), образующегося в результате фотопереноса электрона к Eu (III). Однако нами было найдено, что спектр флуоресценции раствора Eu (II) в  $\text{HClO}_4$  при  $77^\circ \text{K}$  состоит из одной широкой полосы с  $\lambda_{\text{макс}}=450 \text{ нм}$  как при возбуждении в полосе поглощения с  $\lambda=248 \text{ нм}$ , так и в полосе с  $\lambda=320 \text{ нм}$ . Разница в положении максимумов полос флуоресценции Eu (II) в  $100 \text{ нм}$ , по данным работы [13] и нашей,

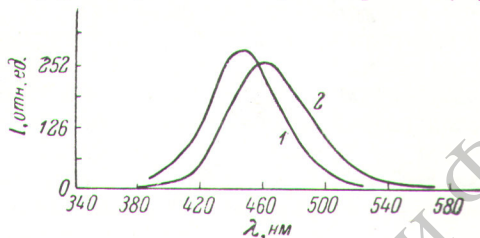


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции растворов Eu (II), замороженных при  $77^\circ \text{K}$ .

1 — в 2 М растворе  $\text{HClO}_4$ ,  $[\text{Eu}(\text{II})]=10^{-2} \text{ M}$ ;  
2 — в 0.65 М растворе  $\text{HCl}$ ,  $[\text{Eu}(\text{II})]=10^{-2} \text{ M}$ .

<sup>1</sup>  $\varphi$  фотопереноса при  $77^\circ \text{K}$  очень мал, так как даже интенсивное облучение при этой температуре не снижает яркости фотолюминесценции.



не может быть сведена к сдвигу положения максимума за счет охлаждения раствора. Мы не наблюдали сдвига более чем на 10 нм при изменении температуры раствора от 77 до 240° К.

Учитывая это, а также тот факт, что фотолюминесценцию растворов Eu (II) при 298° К не удается обнаружить при прямом возбуждении, нам кажется более верной первая интерпретация [12] новой флуоресценции растворов Eu (III) при 298° К, а именно отнесение полосы при 350 нм не к переходам из Eu (II), а к полосе флуоресценции переноса заряда возбужденного комплекса [Eu (III)—H<sub>2</sub>O].

Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции. Выше отмечалось, что фактором, определяющим вероятность каждого из конкурирующих процессов, а именно фотопереноса и излучательных переходов из возбужденного состояния Eu (II), является температура. На кривой температурной зависимости

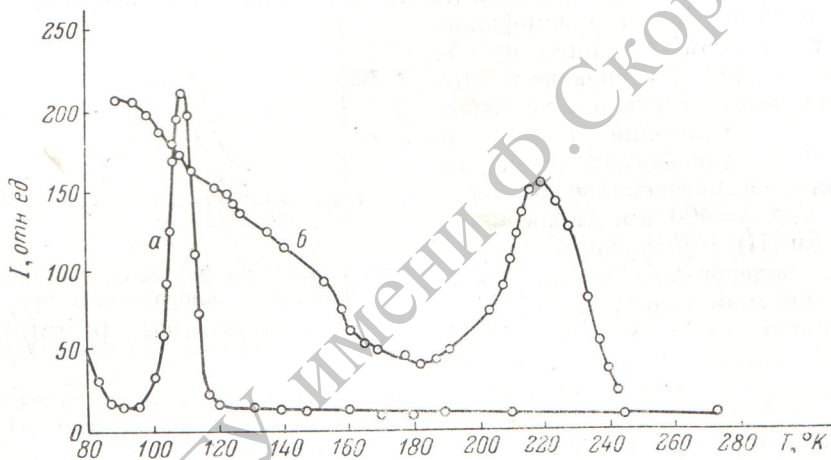


Рис. 4. Термолюминесценция (а) и температурная зависимость фотолюминесценции (б), замороженных солянокислых растворов Eu (II), [Eu (II)]=1 М, [HCl]=0.65 М.

интенсивности фотолюминесценции замороженных растворов Eu (II) в солянокислой среде рис. 4, б можно отметить несколько хорошо воспроизводимых перегибов. При этом интересен тот факт, что в области «высоких» температур начиная с ~185° К наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции, кривая проходит через максимум при ~220° К. Следует отметить, что увеличение интенсивности фотолюминесценции замороженных растворов с повышением температуры наблюдали и ранее. Так, Хаякава и Хирата нашли увеличение яркости фотолюминесценции (с максимумом интенсивности при ~200° К) при нагревании замороженного раствора UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [14]. В работе [15] описано подобное усиление фотолюминесценции при нагревании замороженных спиртовых растворов ароматических соединений (максимум интенсивности при 180° К), которую авторы связали со структурными изменениями растворителя. В [16] наблюдали уменьшение времени жизни возбужденного состояния Eu (III) и соответственно начало увеличения интенсивности фотолюминесценции вблизи ~180° К, при этом, так же как и в нашем случае, соответствующая кривая проходит через максимум при ~220° К.

Наблюдаемое в нашем случае увеличение интенсивности, конечно, не может быть отнесено к «тушению» люминесценции и, очевидно, связано со структурными изменениями первого координационного окружения Eu (II). Известно [17], что при температуре 186° К происходит переход кубической структуры льда в гексагональную. Таким образом, характер изменения интенсивности фотолюминесценции зависит скорее не от валентного состояния европия [раствор Eu (II) в нашем случае и Eu (III)



в работе [16]), а от структурных изменений замороженного раствора, происходящих при нагревании. Перегиб у  $160^\circ\text{K}$  может быть обусловлен переходом стеклообразного льда в кубическую модификацию, который начинается при  $150^\circ\text{K}$  [17]. Излом в области  $\sim 120$  и  $\sim 120-130^\circ\text{K}$ , вероятнее всего, связан с переходами, происходящими в стеклообразном состоянии льда.

Таким образом, кривая *b* на рис. 4 не отвечает какому-либо одному активационному процессу чисто температурного тушения, а отражает структурные изменения, происходящие в замороженном растворе. Первое такое изменение в низкотемпературной области отражается пиком термолюминесценции (ТЛ) (кривая *a* на рис. 4), начало которого соответствует началу уменьшения интенсивности фотолюминесценции с повышением температуры. Природа пика ТЛ заслуживает отдельного рассмотрения. Гидратированный электрон ( $e_{\text{гидр.}}^-$ ), который мог появиться в результате процесса  $\text{Eu}(\text{II}) + h\nu = \text{Eu}(\text{III}) + e_{\text{гидр.}}^-$ , до сих пор не был обнаружен в кислых растворах вследствие протекания реакции захвата  $e_{\text{гидр.}}^-$  протонами среды с образованием атомов  $\text{H}$ , которые легко регистрируются по сигналу ЭПР. Таким образом, наличие пика ТЛ может быть обусловлено либо рекомбинацией атомов  $\text{H}$ , либо термическим освобождением небольшого числа гидратированных электронов, которые избежали гибели по реакции  $e_{\text{гидр.}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$ . Их небольшое количество объясняет то, что их не удается обычно обнаружить другими методами (ЭПР, оптическая спектроскопия и т. д.). Мы полагаем, что второе допущение более реально, ибо, по известным в литературе данным [18, 19], атомы  $\text{H}$  гибнут в кислых растворах при нагреве еще до температур  $100-140^\circ\text{K}$ , наблюдаемый же нами пик ТЛ только начинается при  $100^\circ\text{K}$ . В связи с этим необходимо подчеркнуть еще одно обстоятельство. Поскольку ТЛ есть свидетельство протекания реакции  $\text{Eu}(\text{II}) \xrightarrow{h\nu} \text{Eu}(\text{III}) + e_{\text{гидр.}}^-$ , то это означает, что при  $77^\circ\text{K}$  фотоперенос с образованием  $e_{\text{гидр.}}^-$  становится лишь маловероятным, но не прекращается вовсе, т. е. излучательный переход из возбужденного состояния ( $\text{Eu}^{2+}$ ) \* становится преобладающим, но не единственным.

#### Литература

- [1] R. D. S. Butement. *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 617, 1948.
- [2] R. H. Potteril, O. J. Walker, J. Weiss. *Proc. Roy. Soc.*, **156**, 561, 1936.
- [3] F. S. Dainton, D. G. L. James. *J. Chem. Phys.*, **48**, 17, 1951.
- [4] D. L. Douglas, D. M. Yost. *J. Chem. Phys.*, **17**, 1345, 1949.
- [5] Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский. *ДАН СССР*, **134**, 145, 1960.
- [6] J. Weiss. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1194, 1952.
- [7] Г. Брауер. *Руководство по препаративной неорганической химии*. 152, ИЛ, М., 1956.
- [8] Д. И. Рябчиков. *Неорганические синтезы*, сб. 2. ИЛ, М., 1951.
- [9] Дж. Калверт, Дж. Питтс. *Фотохимия*. Изд. «Мир», М., 1968.
- [10] М. И. Громова, М. Н. Литвинова, В. М. Пешкова. *Вестн. МГУ, химия*, **1**, 30, 1969.
- [11] D. L. Douglas, D. M. Yost. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1687, 1950.
- [12] Y. Naas, G. Stein. *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 313, 1969.
- [13] Y. Naas, G. Stein, M. Tomkiewicz. *J. Chem. Phys.*, **74**, 2558, 1970.
- [14] S. Hayakawa, M. J. Hirata. *J. Chem. Phys.*, **30**, 330, 1959.
- [15] X. И. Мамедов, Р. З. Лайпанов. *Ж. прикл. спектр.*, **9**, 842, 1968.
- [16] D. D. Pant, B. C. Bhat, D. N. Sanwal. *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, **9**, 324, 1971.
- [17] J. A. McMillan, S. C. Los. *Nature*, **206**, 806, 1965.
- [18] R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor. *Disc. Farad. Soc.*, **19**, 166, 1955.
- [19] F. S. Dainton, F. T. Gones. *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 1681, 1965.