

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПОТЕРЬ В СИСТЕМЕ УРОВНЕЙ ХЕЛАТА ЕВРОПИЯ

А. П. Александров

Экспериментально изучена зависимость от температуры интенсивности и кинетики свечения ионов европия в 5D_1 - и 5D_0 -состояниях в спиртовом растворе бензоилтрифторацетоната европия при импульсном возбуждении. Найдена вероятность внутриионной передачи и величина безызлучательных потерь (в состояниях 5D_1 и 5D_0). Определена природа тушения метастабильных состояний европия.

Задача определения роли различных состояний хелата европия в потерях энергии возбуждения служила предметом исследований многих авторов [1-8]. Установлено, что безызлучательные потери происходят как в системе уровней лиганда, так и иона [1-4]. В частности, для хелатов европия существенны потери при миграции энергии по уровням иона [4]. Однако соответствующие измерения, выполненные при стационарном облучении, позволяют оценить для хелатов европия лишь квантовый выход свечения при возбуждении в различные состояния иона без определения абсолютной величины вероятности внутриионной передачи и безызлучательных потерь. Определенная информация о процессах миграции энергии и безызлучательных потерях в кристаллах дибензоилметана европия получена при изучении их люминесценции в импульсном режиме [5].

В представленной работе изучалась зависимость от температуры интенсивности и кинетики свечения спиртового раствора бензоилтрифторацетоната европия при импульсном возбуждении люминесценции в полосе поглощения лиганда. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника гигантского импульса рубинового лазера ($\tau_n \approx 30$ нсек.).

В процессе измерений одновременно контролировалась интенсивность свечения и время жизни уровней 5D_1 и 5D_0 европия (I_4 , I_6 , τ_4 и τ_6). Температурная зависимость этих величин представлена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что интенсивность свечения в обоих метастабильных состояниях растет при охлаждении. В интервале температур 290—120° К I_6 возрастает приблизительно в три раза, а I_4 — в два раза. Время жизни состояния 5D_0 (τ_6) немного растет до температуры 220° К, а затем остается практически постоянным, в то время как τ_4 непрерывно увеличивается при замораживании, возрастая в рассматриваемом температурном интервале почти в два раза.

Проведем анализ полученных экспериментальных результатов. Простейшая схема уровней хелатов представлена на рис. 2, где 1, 2 — синглетные уровни и 3 — триплетный уровень лиганда, 4 и 6 — метастабильные уровни иона (5D_1 и 5D_0), 5 — основное состояние иона (7F_j). w_{21} и w_{31} — суммы вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в основное состояние лиганда, w_{34} — вероятность передачи, w_4^{-1} , w_6^{-1} — время жизни метастабильных состояний иона. При длительности импульса $\tau_n \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек. хорошо выполняются неравенства: w_{21} , $w_{34} \gg \tau_n^{-1}$, w_4 , $w_6 \ll \tau_n^{-1}$. Тогда из решения уравнений баланса для диагональных элемен-

тов матрицы плотности всей системы^[9] ¹ получим для населенности уровня ⁵D₁ закон разгорания в виде ²

$$n_4 = 1 - e^{-\frac{w_{34}w}{w_{31}+w_{34}}t}, \quad (1)$$

максимального значения n_4 достигает после окончания импульса

$$(n_4)_{\max} = 1 - e^{-\frac{w_{34}}{w_{31}+w_{34}}\tau w}. \quad (2)$$

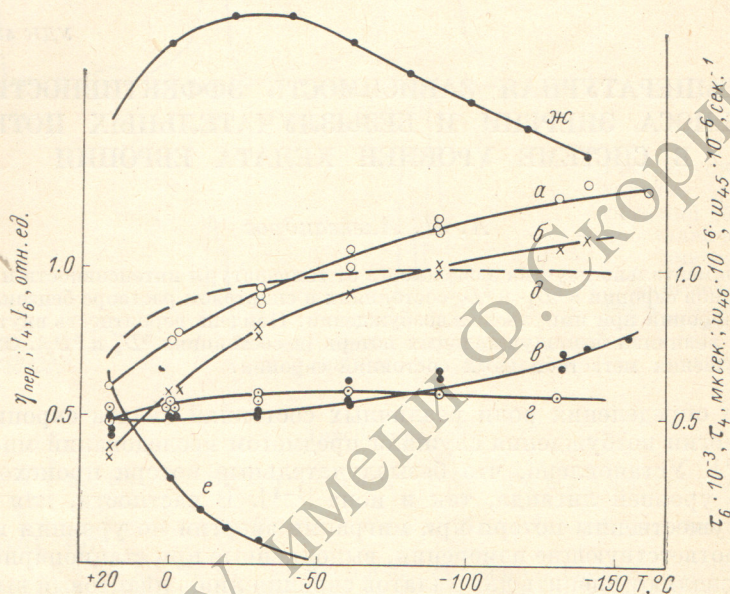


Рис. 1. Зависимость от температуры характеристик свечения спиртового раствора бензоилтрифторацетоната европия.

а — интенсивность свечения в состоянии ⁵D₁, *б* — то же в состоянии ⁵D₀, *в* — время жизни состояния ⁵D₁, *г* — то же для ⁵D₀, *д* — эффективность внутрионного переноса, *е* — потери в состоянии ⁵D₁, *жс* — вероятность переноса ⁵D₁ → ⁵D₀.

Населенность уровня ⁵D₀ простым образом связана с населенностью уровня ⁵D₁³

$$n_6 = (n_4)_{\max} \frac{w_{46}}{w_4 - w_6}. \quad (3)$$

После окончания возбуждения n_4 и n_6 меняются по законам

$$n_4 = (n_4)_{\max} e^{-w_4 t}, \quad (4)$$

$$n_6 = (n_4)_{\max} \frac{w_{46}}{w_4 - w_6} [1 - e^{-(w_4 - w_6)t}] e^{-w_6 t}.$$

Здесь w_4^{-1} , w_6^{-1} — полные времена жизни соответствующих состояний (излучательные и безызлучательные), w_{46} — вероятность внутрионной передачи энергии. Отношение интенсивностей свечения метастабильных состояний есть

$$\frac{(I_6)_{\max}}{(I_4)_{\max}} = A \frac{w_6^{\text{изл.}}}{w_4^{\text{изл.}}} \frac{w_{46}}{w_4 - w_6}, \quad (5)$$

¹ Следуя общепринятой модели, считаем, что заселение уровней иона идет через триплетное состояние лиганда.

² Для времени $t \gg w_{34}^{-1}$, w — вероятность возбуждения уровня 3 падающим светом.

³ Прямая передача энергии возбуждения от лиганда на уровень ⁵D₀ в рассматриваемом хелате практически отсутствует.

$w_4^{\text{изл.}}$ и $w_6^{\text{изл.}}$ — вероятности излучательных переходов с уровней 5D_1 и 5D_0 , A — коэффициент, определяемый характеристиками приемной аппаратуры.

Наблюдаемое увеличение интенсивности свечения иона в состоянии 5D_1 при охлаждении, вероятно, связано с уменьшением тушения в системе лиганда, что находит свое отражение в эффективном возрастании вероятности возбуждения w . Следует иметь в виду и возможное влияние на ход зависимости от температуры интенсивности этого свечения изменения константы равновесия диссоциации четырехлигандного комплекса (начальная концентрация комплекса $\sim 10^{-3}$ моль/л). Поскольку для дальнейших вычислений конкретный характер зависимости $I_4(T)$ не существует, влияние диссоциации комплекса нами не анализировалось. Зависимость населенности уровня 5D_0 от температуры определяется двумя факторами: во-первых, изменением населенности уровня 5D_1 с температурой и, во-вторых, влиянием температуры на эффективность внутриионной передачи ($\eta_{\text{пер.}} = w_{46}/w_4$). Влияние этих двух факторов можно разделить, используя данные о температурной зависимости I_4 , I_6 и τ_4 . Предполагая независимость от температуры отношения $w_6^{\text{изл.}}/w_4^{\text{изл.}}$ и используя формулу (5), легко получить зависимость эффективности внутриионной передачи от температуры (в относительных единицах). Соответствующая кривая обозначена на рис. 1 буквой δ . До температуры около -80°C $\eta_{\text{пер.}}$ растет приблизительно на 30% по сравнению с комнатной температурой, а затем практически остается постоянной величиной. Последнее означает либо равенство нулю потерь в состоянии 5D_0 , либо одинаковый характер зависимости от температуры как вероятности передачи, так и потерь. Это видно из выражения для $\eta_{\text{пер.}} = 1/(1 + w_{45}/w_{46})$. Кажется естественным остановиться на первом предположении, т. е. положить при низкой температуре $\eta_{\text{пер.}}$ равной единице. Определив таким образом абсолютную величину эффективности внутриионной передачи, легко найти отдельно как вероятность передачи, так и вероятность потерь. Температурные зависимости соответствующих величин представлены на рис. 1 кривыми $ж$ и $е$. При комнатной температуре $w_{46} = 1.5 \cdot 10^6 \text{ сек.}^{-1}$, $w_{45} = 0.6 \cdot 10^6 \text{ сек.}^{-1}$.

Рассмотрим более подробно зависимость от температуры потерь в системе иона. Нетрудно убедиться, построив график $w_{\text{пот.}}$ от $1/T$, что эта зависимость как для состояния 5D_0 , так и для состояния 5D_1 экспоненциальна: $w_{45} = w_{45}^0 e^{-\Delta E_1/kT}$ и $w_{65} = w_{65}^0 e^{-\Delta E_2/kT}$ (ΔE — энергия «активации», w_{45}^0 , w_{65}^0 — вероятности, не зависящие от температуры). Такой характер температурной зависимости потерь свидетельствует о том, что они определяются переносом энергии на некоторые вышерасположенные уровни (путем теплового их заселения). Из графиков $\ln w$ от $1/T$ определены вероятности переноса и расстояния до тушащих уровней. Они представлены в таблице. Там же приведены разности энергий между уровнями 5D_1 и 5D_0 (ΔE_{46}), 5D_2 и 5D_1 (ΔE_{74}), 5D_1 и триплетным уровнем лиганда (ΔE_{43}) и вероятности переноса энергии ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ (w_{46}), $T \rightarrow {}^5D_1$ [10]. Сопоставляя данные таблицы, можно сделать вывод, что аналогично хелату тербия [4] дезактивация метастабильных состояний европия в бензоилтрифторацетонате связана с передачей энергии с уровня 5D_0 на 5D_1 , а для 5D_1 с передачей на триплетный уровень или, возможно, на 5D_2 . Это подтверждается как совпадением энергии «активации» вероятностей такой передачи с разностью энергий соответствующих состояний, так и совпадением величины предэкспоненты в вероятности передачи ${}^5D_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^5D_1 \rightarrow T$ с вероятностью прямой передачи.

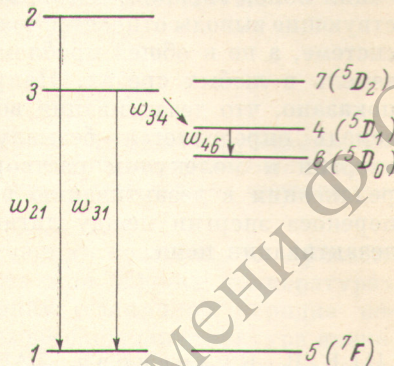


Рис. 2. Схема уровней бензоилтрифторацетоната европия.

1, 2, 3 — уровни лиганда, 4—7 — уровни иона.

Состояния	ΔE , см ⁻¹	ν^0 , сек. ⁻¹	ν_{31} , сек. ⁻¹	ν_{46} , сек. ⁻¹	ΔE_{46} , см ⁻¹	ΔE_{34} , см ⁻¹	ΔE_{71} , см ⁻¹
5D_1	2500 ± 100	(8 ± 4) · 10 ¹⁰	~ 10 ¹⁰	—	—	2300	2500
5D_0	1800 ± 100	(2 ± 1) · 10 ⁶	—	1.5 · 10 ⁶	1700	—	—

Таким образом, отличие квантового выхода спиртового раствора бензоилтрифторацетоната европия от единицы связано с потерями энергии как в системе уровней лиганда, так и иона. В ионе европия тушение имеет место в обоих метастабильных состояниях (5D_0 и 5D_1) и определяется дезактивацией путем передачи энергии на вышележащие уровни. Следует подчеркнуть, что в данной работе рассмотрена безызлучательная релаксация ионов европия, входящих в состав хелатного соединения, и соответствующие выводы относятся только к рассматриваемой конкретной хелатной системе, а не к общей проблеме релаксации возбуждения в ионах редких земель в любых средах. Например, в работах авторов [11] убедительно показано, что дезактивация возбужденных состояний ряда ионов редких земель определяется безызлучательным диполь-дипольным переносом энергии к молекулам растворителя. Вклад рассмотренного механизма релаксации в дезактивацию иона зависит от соотношения вероятностей переноса энергии между лигандом и ионом и вероятности собственной дезактивации иона.

Литература

- [1] В. В. Кузнецова. ДАН БССР, 5, 203, 1961.
- [2] M. L. Vhaumik. J. Chem. Phys., 40, 3741, 1964.
- [3] M. Kleinerman. J. Chem. Phys., 51, 2370, 1969.
- [4] W. R. Dawson, J. L. Крорр, M. W. Windsoz. J. Chem. Phys., 45, 2410, 1966.
- [5] В. В. Кузнецова, Р. А. Пупко, В. С. Хоменко, Т. И. Развина. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 753, 1973.
- [6] M. L. Vhaumik, L. J. Nugent. J. Chem. Phys., 43, 1680, 1965.
- [7] В. В. Кузнецова, Р. А. Пупко, В. С. Хоменко, Т. И. Развина. Тез. докл. на XI Европейск. конгр. по молекулярной спектр., 310, Таллин, 1973.
- [8] А. П. Александров. Тез. докл. на XI Европейск. конгр. по молекулярной спектр., 306, Таллин, 1973.
- [9] А. П. Александров, В. Н. Генкин. Опт. и спектр., 21, 758, 1966.
- [10] А. П. Александров, Э. П. Волкова, В. Н. Генкин. Опт. и спектр., 27, 439, 1969.
- [11] Е. В. Свешникова, И. Б. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 378, 1973.

Поступило в Редакцию 17 октября 1973 г.