

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Nd^{3+} ПРИМЕСЯМИ ВОДЫ В РАСТВОРАХ НИТРАТА НЕОДИМА В ТРИБУТИЛФОСФАТЕ И ЕГО СМЕСЯХ С НЕПОЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Е. М. Зинина и А. В. Шабля

Кинетическим методом исследовано тушение примесью воды люминесценции растворов нитрата неодима в трибутилфосфате, пердейтеотрибутилфосфате и в их смесях с четыреххлористым углеродом и гексафторбензолом. Измерены абсолютные константы тушения. Показано, что основным тушителем являются несимметричные ассоциаты воды с трибутилфосфатом. Результаты сравниваются с выводами теории индуктивно-резонансного переноса энергии от электронно возбужденного иона неодима на молекулы воды.

Известно, что длительность затухания люминесценции растворов комплексных соединений ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими лигандами больше, чем в водных растворах солей РЗЭ [1, 2]. Роль органических лигандов состоит в уменьшении вероятности деградации энергии возбуждения иона РЗЭ за счет удаления групп, содержащих легкие атомы Н (D), от центра электронного возбуждения. Одним из таких лигандов является трибутилфосфат (ТБФ), электронодонорные молекулы которого образуют с нитратами РЗЭ нейтральные сольватные комплексы постоянного состава $Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$, растворимые в ТБФ и неполярных органических растворителях [3]. Время жизни возбужденного состояния τ_0 ионов Nd^{3+} в растворах ТБФ значительно больше, чем в водных растворах, что делает реальной возможность получения вынужденного излучения в растворе ТБФ. Однако было обнаружено, что присутствие в трибутилфосфатных растворах примесей воды приводит к сильному тушению люминесценции ионов РЗЭ. Данная работа посвящена определению количественных характеристик тушения люминесценции Nd^{3+} в ТБФ и его смесях с неполярными органическими растворителями примесью воды, выяснению природы этого тушения и условий, влияющих на его эффективность.

Методика эксперимента

Были использованы азотнокислая соль неодима марки «ч», четыреххлористый углерод марки «хч». Трибутилфосфат марки «ч» и пердейтеотрибутилфосфат (95,5% дейтерирования) подвергались вакуумной дистилляции при $p=5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., $t=100^\circ$ С. Осушка растворов производилась синтетическими цеолитами типа NaA и в ряде случаев пентоксидом фосфора. Добавление воды в осушенные растворы нитрата неодима производилось смешиванием с определенными объемами растворов того же состава с известным содержанием воды.

Общее количество воды в образцах контролировалось по методике разведения анализируемых проб неполярным растворителем [4]. Концентрацию несимметричных ассоциатов воды с трибутилфосфатом в рас-

творях определяли по градуировочному графику зависимости оптической плотности полосы 3680 см^{-1} в смеси ТБФ с CCl_4 (молярное соотношение 1 : 29) от концентрации воды в этой смеси. Практическое совпадение положения максимумов полосы несимметричных ассоциатов в ТБФ и смеси ТБФ с CCl_4 (молярное соотношение 1 : 29) позволяет предположить незначительное изменение молярного коэффициента экстинкции. Оптическая плотность полосы 3680 см^{-1} несимметричных ассоциатов в растворах оценивалась при графическом выделении этой полосы, истинная форма которой известна из спектра воды в смеси ТБФ с CCl_4 (молярное соотношение 1 : 29), где присутствуют практически лишь несимметричные ассоциаты.

Спектры поглощения образцов в области $3200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ измеряли на ИК спектрофотометре Perkin-Elmer модель 457. Спектры поглощения трибутилфосфата, пердейтотрибутилфосфата и несимметричных ассоциатов воды в области $4500\text{--}12\,500 \text{ см}^{-1}$ измерялись на спектрофотометре Shimadzu SV-50A. Спектр люминесценции раствора нитрата неодима в пердейтотрибутилфосфате измерен на установке лабораторной конструкции. Времена затухания люминесценции растворов Nd^{3+} в полосе с $\lambda=880 \text{ нм}$ регистрировались через монохроматор фотоумножителем ФЭУ-83 на осциллографе С8-2. Возбуждение осуществлялось второй гармоникой неодимового лазера на стекле. Временное разрешение установки $1.2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$.

Результаты измерений

Были измерены длительности затухания люминесценции τ_0 осушенных растворов комплексов неодима с трибутилфосфатом и пердейтотрибутилфосфатом при концентрации 0.1 М в избытке комплексообразователя, четыреххлористом углеводе и гексафторбензоле при 77 и 293 К. Были получены величины $\tau_0 = (3 \pm 0.15) \cdot 10^{-6} \text{ с}$, и $\tau_0 = (12 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Эти

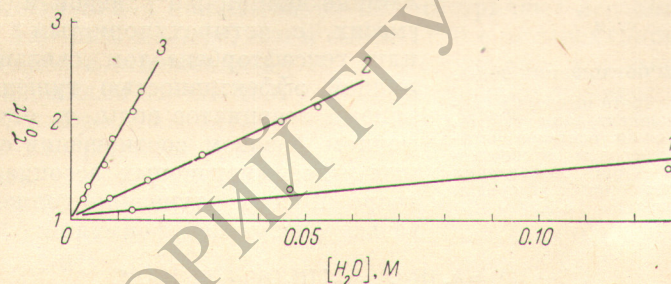


Рис. 1. Зависимость сокращения длительности затухания люминесценции τ_0/τ растворов нитрата неодима от содержания воды $[\text{H}_2\text{O}]$.

1 — в трибутилфосфате, 2 — в смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеводом (объемное соотношение 1 : 4), 3 — в смеси дейтеротрибутилфосфата с четыреххлористым углеводом (объемное соотношение 1 : 4).

результаты показали, что время жизни возбужденного состояния иона неодима определяется главным образом скоростью деградации энергии возбуждения на высокочастотных колебаниях в молекулах лигандов и не изменяется в условиях эксперимента при смене растворителя.

При добавлении воды в осушенные растворы наблюдается падение интенсивности люминесценции и сокращение ее длительности. Затухание потушенных растворов экспоненциальное. Тушение носит динамический характер, так как при замораживании влажных образцов оно исчезает. Процесс тушения описывается уравнением типа Штерна—Фольмера (рис. 1). Абсолютные константы тушения люминесценции водой определя-

¹ В дальнейшем все величины, относящиеся к дейтерированным комплексам, будут отмечаться индексом «d».

лись из соотношения: $k_t (M^{-1} \cdot c^{-1}) = (\tau^{-1} - \tau_0^{-1}) \cdot [H_2O]^{-1}$, где $[H_2O]$ — общая концентрация воды в растворе в М (моль/л). Величина константы тушения для растворов в трибутилфосфате $k_t = (1.9 \pm 0.3) \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$ оказалась существенно меньше величины константы тушения для растворов в смесях трибутилфосфата (пердейтеротрибутилфосфата) с четыреххлористым углеродом или гексафторбензолом (объемные соотношения в смесях 1 : 4): $k_t = (7.4 \pm 0.8) \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$.

При сопоставлении данных тушения люминесценции Nd^{3+} с ИК спектрами поглощения потушенных образцов (рис. 2) выявилась прямо пропорциональная зависимость величин τ^{-1} от оптической плотности в полосе

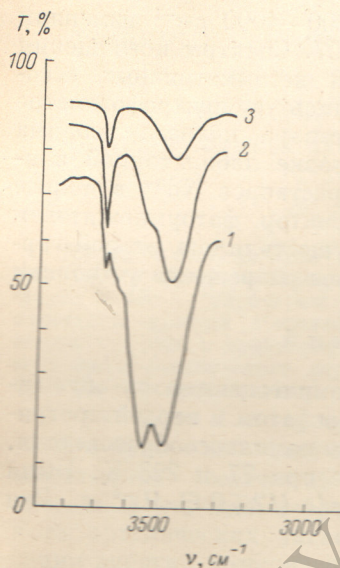


Рис. 2. Спектры поглощения воды.

1 — в растворе нитрата неодима в трибутилфосфате, концентрация 0.1 М, 2 — при разбавлении раствора четыреххлористым углеродом в соотношении 1 : 2, 3 — при разбавлении раствора четыреххлористым углеродом в соотношении 1 : 9.

поглощения 3680 cm^{-1} . Согласно приведенной в работе [5] интерпретации, полоса 3680 cm^{-1} обязана наличию молекул воды, ассоциированных с одной молекулой ТБФ — несимметричных ассоциатов $HOH \dots OP (OC_4H_9)_3$; полоса 3550 cm^{-1} является полосой поглощения симметричных ассоциатов $(C_4H_9O)_3 PO \dots HOH \dots OP (OC_4H_9)_3$ и полоса 3460 cm^{-1} — налагающиеся друг на друга полосы поглощения симметричных и несимметричных ассоциатов. При разбавлении ТБФ неполярным растворителем уменьшается относительная концентрация симметричных ассоциатов и соответственно растет относительная концентрация несимметричных ассоциатов (рис. 2).

Естественно было предположить, что разница абсолютных констант тушения люминесценции Nd^{3+} водой в ТБФ и его смесях с четыреххлористым углеродом или гексафторбензолом связана с различной эффективностью тушения двумя типами ассоциатов воды, т. е. при неизменном фазовом соотношении симметричных и несимметричных ассоциатов в растворе процесс тушения должен описываться следующей формулой:

$$\tau^{-1} - \tau_0^{-1} = k_t [H_2O] = k'_t [H_2O]' + k''_t [H_2O]''$$

где $[H_2O]'$ — молярная концентрация несимметричных ассоциатов в растворе, $[H_2O]''$ — молярная концентрация симметричных ассоциатов; k'_t , k''_t — бимолекулярные константы тушения люминесценции Nd^{3+} соответствующими формами ассоциатов.

Для проверки этого предположения были измерены при $T = 293$ К времена затухания люминесценции и ИК спектры поглощения ряда образцов, общую концентрацию воды в которых изменяли путем разбавления исходного влажного раствора 0.1 М $Nd(NO_3)_3$ в трибутилфосфате различными объемами осушенного четыреххлористого углерода.

Изменение концентрации люминесцирующих комплексов в растворе в диапазоне от 0.01—1 М не приводит, как показали измерения τ_0 в осушенных растворах нитрата неодима в пердейтеротрибутилфосфате при 77 К, к изменению длительности затухания люминесценции (т. е. отсутствует концентрационное тушение) в пределах 10% точности измерений.

Концентрация несимметричных ассоциатов $[H_2O]'$ в образцах по мере их разбавления изменялась сложным образом (рис. 3): с одной стороны, она уменьшалась за счет изменения общего объема раствора при добавлении осушенного растворителя, с другой стороны, происходило ее увеличение за счет развала симметричных ассоциатов при разбавлении

растворов неполярным органическим растворителем. Величина тушения люминесценции τ_0/τ хорошо следует за изменениями $[\text{H}_2\text{O}]'$ концентрации несимметричных ассоциатов в образцах по мере их разбавления (рис. 3). В соответствии с этим находится и линейная зависимость сохранения длительности затухания люминесценции неодама τ_0/τ от концентрации несимметричных ассоциатов $[\text{H}_2\text{O}]'$ в растворах ТБФ и смесях ТБФ с четыреххлористым углеродом (рис. 4). Углы наклона прямых тушения в обеих системах близки друг другу (рис. 4). Таким образом, приведенные

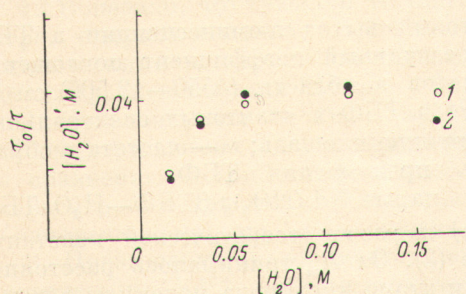


Рис. 3. Зависимости концентрации несимметричных ассоциатов $[\text{H}_2\text{O}]'$ (1) и сокращения длительности затухания люминесценции τ_0/τ (2) от концентрации воды $[\text{H}_2\text{O}]$ в растворе нитрата неодама в ТБФ, изменяющейся по мере разбавления четыреххлористым углеродом.

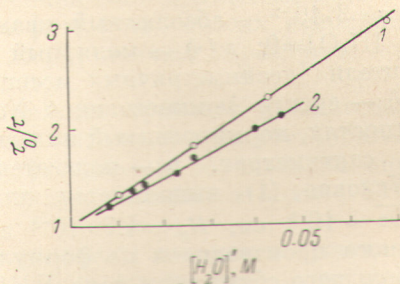


Рис. 4. Зависимость сокращения длительности затухания люминесценции τ_0/τ растворов нитрата неодама от концентрации несимметричных ассоциатов $[\text{H}_2\text{O}]'$.

1 — в трибутилфосфате, 2 — в смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом (объемное соотношение 1:4).

экспериментальные данные показывают, что основным тушителем являются несимметричные ассоциаты, т. е. $k_t' > k_t''$ и $k_t' \approx k_t'' [\text{H}_2\text{O}]'/[\text{H}_2\text{O}]$. Так как относительная концентрация несимметричных ассоциатов в ТБФ примерно в 4.6 раза меньше, чем в смеси ТБФ с четыреххлористым углеродом (объемное соотношение 1:4), то в соответствии с вышеприведенными рассуждениями абсолютная константа тушения люминесценции Nd^{3+} водой в ТБФ должна быть меньше, чем в смеси ТБФ с CCl_4 , что согласуется с прямыми измерениями (рис. 1).

Константа тушения люминесценции Nd^{3+} несимметричными ассоциатами в смеси ТБФ с четыреххлористым углеродом (рис. 4) $k_t' = (\tau^{-1} - \tau_0^{-1}) / [\text{H}_2\text{O}]' = (8.1 \pm 0.8) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Несколько более сильное тушение люминесценции Nd^{3+} в ТБФ по сравнению со смесью ТБФ с CCl_4 можно, вероятно, отнести за счет участия в тушении симметричных ассоциатов, относительная концентрация которых в ТБФ значительна ($\sim 80\%$ при $T = 293 \text{ K}$).

Обсуждение результатов

Было проведено сравнение экспериментального значения константы тушения люминесценции Nd^{3+} несимметричными ассоциатами с теоретическим, полученным в предположении безызлучательного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму от электронно возбужденного иона Nd^{3+} на молекулы воды с переводом последних в высокое возбужденное колебательное состояние [6] при учете динамического характера тушения.

Согласно результатам работы [7], в случае больших диффузионных смещений за время жизни донора, т. е. при

$$\sqrt{2D\tau} \gg R_0, \quad (1)$$

расчет теоретической константы диполь-дипольного переноса можно производить по формуле

$$k_{\text{теор.}} = \frac{4\pi N R_0^6}{3000 R_m^3 \tau_0}, \quad (2)$$

где D — суммарный коэффициент диффузии донора и акцептора, R_0 — критический радиус переноса, R_m — расстояние наибольшего сближения донора и акцептора, N — число Авогадро, τ_0 — истинное время жизни донора.

Критический радиус переноса для пары $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ}$ определяли по Ферстеру [8]

$$R_0 = 5.86 \cdot 10^{-25} q n^{-4} \int \Phi(\nu) \varepsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu,$$

где $q = 3 \cdot 10^{-2}$ — абсолютный квантовый выход люминесценции в ТБФ при $[\text{H}_2\text{O}] = 0$; $\varepsilon(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент поглощения тушителя [несимметричных ассоциатов в области (4550—12 500) см^{-1}]; $\Phi(\nu)$ — спектр люминесценции Nd^{3+} в ТБФ в квантовых спектральных плотностях, нормированный на единичную площадь; ν — частота в обратных сантиметрах, n — показатель преломления ТБФ.

Условие (1) выполняется для пары $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ}$ ($\sqrt{2D\tau} \sim 10^{-5}$ см, $R_0 = 4.7 \cdot 10^{-8}$ см) и расчет теоретической константы переноса производился по формуле (2). За R_m принималось расстояние наибольшего сближения иона Nd^{3+} и атома кислорода молекулы воды.

Предварительно в предположении $k'_t = k_{\text{теор.}}$ было рассчитано теоретическое значение расстояния наибольшего сближения $R_m^{\text{теор.}} = 1 \cdot 10^{-8}$ см. Такое сближение между ионом Nd^{3+} и атомом кислорода молекулы воды не может реализоваться, так как наименьшее возможное расстояние $\text{Nd}^{3+} \dots \text{O}$, согласно [9], $\sim 2.5 \cdot 10^{-8}$ см. Для наиболее вероятного в данной системе сближения (молекула воды несимметричного ассоциата подходит к кислороду лиганда NO_2^-) $R_m \approx 4.7 \cdot 10^{-8}$ см, рассчитанного по [9], теоретическая константа переноса $k_{\text{теор.}} = 4.8 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ значительно меньше экспериментальной величины $k'_t = 8.1 \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Причиной столь существенного расхождения величин $k_{\text{теор.}}$ и k'_t , очевидно, является отличие конкретного механизма тушения от модели, положенной в основу расчета $k_{\text{теор.}}$. С другой стороны, применимость в данных условиях модели безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии от иона Nd^{3+} на колебания молекул окружения подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных ($k \approx 1/\tau_0$) и рассчитанных по [6] ($k_{\text{расч.}}$) величин констант внутрикомплексного безызлучательного размена энергии возбуждения иона Nd^{3+} на высокочастотные колебания групп C—H (D) в молекулах лигандов: для комплексов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ $k = (3.3 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{расч.}} = 8.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; для комплексов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}^d$ $k^d = (8.1 \pm 0.45) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{расч.}}^d = 2.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Расчет $k_{\text{расч.}}$ производили по формуле

$$k_{\text{расч.}} = \sum_i 5.86 \cdot 10^{-25} n^{-4} k_{\text{изл.}} R_i^{-6} \int \Phi(\nu) \varepsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu,$$

где $k_{\text{изл.}}$ — суммарная константа скорости излучения с уровня ${}^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} на уровни ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$; $\varepsilon(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент поглощения трибутилфосфата (пердегтеротрибутилфосфата) в оберточной области (4550—1250) см^{-1} , $R_i = 6.5 \cdot 10^{-8}$ см — среднее расстояние от иона Nd^{3+} до центра тяжести C—H (D) групп молекулы ТБФ. Суммирование проводили по трем молекулам лигандов.

По всей вероятности, причиной превышения экспериментальной величины k'_t константы тушения люминесценции Nd^{3+} несимметричными ассоциатами над теоретическим значением $k_{\text{теор.}}$ следует считать специфические взаимодействия между люминесцирующим комплексом $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ и тушителем $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ}$, которые приводят к увеличению времени t нахождения донора и акцептора на расстоянии наибольшего сближения по сравнению с диффузионным временем столкновения $t_{\text{диф.}}$, так что $t_{\text{диф.}} < t < \tau$. Таким специфическим взаимодействием в данной системе может быть образование водородной связи между молекулой воды несим-

метричного ассоциата и лигандом NO_3^- люминесцирующего комплекса $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO} \cdot \cdot \cdot \text{NOH} \cdot \cdot \cdot \text{ONO}_2^-$. Возможность к образованию водородной связи существует лишь для тушителей — несимметричных ассоциатов воды. В случае симметричных ассоциатов затяжки встречи не происходит, что и приводит к определяющей роли несимметричных ассоциатов в тушении люминесценции Nd^{3+} .

В ы в о д ы

1. Показано, что тушение люминесценции Nd^{3+} примесями воды в растворах нитрата неодима в трибутилфосфате и его смесях неполярными органическими растворителями носит диффузионный характер и описывается уравнением типа Штерна—Фольмера.

2. Показано, что большая эффективность тушения люминесценции Nd^{3+} водой в смесях ТБФ с неполярными органическими растворителями по сравнению с трибутилфосфатными растворами обусловлена определяющей ролью тушителя — несимметричных ассоциатов воды с ТБФ — и измерена константа этого тушения.

3. Превышение экспериментальной величины константы тушения люминесценции Nd^{3+} несимметричными ассоциатами над теоретическим значением и большая эффективность тушения несимметричными ассоциатами по сравнению с симметричными объяснены затяжкой встречи в акте тушения за счет образования водородной связи между тушителем и люминесцирующим комплексом.

Л и т е р а т у р а

- [1] A. Heller. J. Am. Chem. Soc., 89, 467, 1967.
- [2] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Chem. Phys. Lett., 23, 349, 1973.
- [3] К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, Э. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1966.
- [4] А. В. Карякин, А. В. Петров, Э. Э. Сендеров, А. И. Сухановская. Ж. аналит. химии, 37, 840, 1966.
- [5] Г. В. Юхневич, А. В. Карякин, А. В. Петров. Ж. прикл. спектр., 3, 142, 1965.
- [6] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 379, 1971.
- [7] Н. Н. Туницкий, X. С. Багдасарьян. Опт. и спектр., 15, 100, 1963.
- [8] T. Förster. Modern. Quant. Chem. p. III, Acad. Press, N. Y.—L. 1965.
- [9] Ф. Коттон, Д. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Изд. «Мир», М., 1969.

Поступило в Редакцию 16 мая 1974 г.