

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ В РАСТВОРАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Б. А. Князев, В. М. Моралев и Е. П. Фокин

Исследована люминесценция растворов  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  и трех- и четырехлигандных комплексов  $\text{Eu}$  с декафтордибензоилметаном (ДФДБМ) в толуоле, ацетоне и ацетофеноне при возбуждении импульсным электронным пучком ( $U=0.9$  МэВ,  $t_p=2$  нс) с энергией в импульсе  $4 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{18}$  эВ/см<sup>2</sup>. Показано, что выход ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в возбужденном состоянии  $^5D_0$  не зависит от мощности импульса возбуждения и для всех исследованных систем лежит в интервале 3.5  $\div$  5 на 100 эВ поглощенной раствором энергии. Обнаружено, что после «выключения» возбуждения затухание интенсивности люминесценции растворов  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$  описывается суммой двух экспонент, в то время как для растворов  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$  наблюдается чисто экспоненциальное затухание. Согласно предложенной кинетической схеме, начальный «быстрый» участок спада интенсивности люминесценции связан с образованием в течение импульса возбуждения промежуточных комплексов  $\text{Eu}$  с участием лабильных продуктов радиолиза. Значительные выходы и большое время жизни  $\text{Eu}^{3+}(^5D_0)$ , а также линейный рост интенсивности люминесценции с ростом энергии возбуждения указывают на возможность осуществления накачки лазеров на растворах хелатов ионизирующим излучением.

Ионизирующее излучение, уже достаточно широко применяющееся для возбуждения газовых лазеров [1-3] и др., в принципе можно использовать также для накачки жидкостных лазерных сред [4, 5]. Из трех известных типов активных сред жидкостных лазеров — растворов сложных органических соединений (красители, сцинтилляторы) [6], растворов хелатов редких земель (РЗ) [7] и растворов солей  $\text{Nd}$  в апротонных растворителях [7] — лишь в первых двух возможен перенос возбуждения (если растворитель ароматический углеводород или кетон) от молекул растворителя к активным молекулам. При радиационной накачке лазеров перенос возбуждения необходим вследствие неизбирательного характера поглощения энергии радиации в растворе.

Эксперименты по электронному возбуждению флуоресценции растворов красителей и сцинтилляторов [8] показали, что при рабочих «лазерных» концентрациях растворов ( $\sim 10^{-4}$  моль/л) эффективность преобразования энергии пучка в энергию флуоресценции невелика ( $\ll 1\%$ ), а возникающая при облучении раствора сильная экстинкция (спадающая после «выключения» возбуждения за время порядка нескольких микросекунд [9]) не позволяет достигнуть пороговых условий генерации вследствие малого времени жизни возбужденных молекул.

Более перспективными при радиационной накачке представляются растворы хелатов РЗ. Заселение возбужденных уровней  $\text{PZ}^{3+}$  ( $\tau \sim 0.1 \div 1$  мс) может происходить в отличие от красителей не только от синглетных, но и от триплетных уровней возбужденных молекул растворителя, отношение заселенности которых при радиолизе составляет 1 : 3 [10]. В растворах хелатов отсутствует самопоглощение люминесценции, что позволяет работать при высоких концентрациях активных молекул. Высокая проникающая способность ионизирующего излучения позволяет, кроме того, разрешить важное противоречие, внутренне присущее лазерам на

хелатах с оптической накачкой, связанное с невозможностью независимо менять концентрацию поглощающих центров (лиганды) и излучающих ( $R3^{3+}$ ). Вследствие низкого сечения усиления для лазерного перехода в  $R3^{3+}$  пороговая концентрация хелата должна быть не меньше  $(0.3 \div 1.0) \cdot 10^{-2}$  моль/л. При этом коэффициент поглощения излучения накачки для органической части комплекса составляет  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , и возбуждение при оптической накачке сколько-нибудь значительных объемов невозможно.

Насколько известно авторам, исследований люминесценции хелатов РЗ при радиационном возбуждении не проводилось (лишь в работе [4] наблюдалась люминесценция комплексов Eu и  $U^{235}$  при накачке потоком нейтронов). В настоящей работе исследованы выход и кинетика люминесценции при электронном возбуждении растворов  $Eu(NO_3)_3$ , Eu-трисдекафтордобензоилметана ( $Eu(\text{ДФДБМ})_3$ ) и пиперидиновой соли Eu-тетракис-декафтордобензоилметана ( $Eu(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \text{П}$ ), спектроскопические характеристики которых описаны в [11].

### Методика эксперимента

Схема эксперимента изображена на рис. 1. Источником электронов служил ускоритель ЭЛИТ-1, длительность импульса  $t_{\text{и}} = 2 \text{ мкс}$ . При энергии электронов 0.9 Мэв пучок полностью поглощался в растворах на глубине  $\sim 4 \text{ мм}$ . Поглощенный ток пучка контролировался по падению напряжения на сопротивлении  $R$ . Однородность пучка по сечению диафрагмы проверялась с помощью тонких полимерных пленок [12]. Спад интенсивности люминесценции фотографировался с экрана осциллографа С1-17.

Как показали контрольные измерения, в послесвечении всех растворов наблюдаются только переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (590 нм),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\lambda = 611 \text{ нм}$  для комплексов и 615 нм для  $Eu(NO_3)_3$ ) и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  ( $\sim 700 \text{ нм}$ ) ионов  $Eu^{3+}$ , причем только первые два перехода попадают в область спектральной чувствительности ФЭУ.

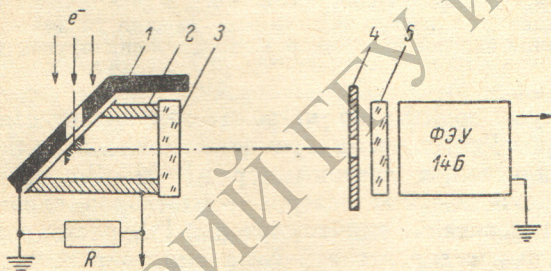


Рис. 1. Схема эксперимента.

1 — свинцовый экран, 2 — кювета с титановой фольгой  $d = 50 \text{ мкм}$ , 3 — окно, 4 — диафрагма  $\varnothing 10 \text{ мм}$ , 5 — светочувствительный элемент. При контрольных измерениях перед ФЭУ помещался монохроматор МДР-2.

Так как около 95% принимаемого излучения относилось к переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , абсолютные измерения проводились без монохроматора, а в расчетах предполагалось, что все измеренное излучение относится к этому переходу

Абсолютная интенсивность люминесценции определялась из выражения

$$I = \frac{4\pi n^2 L^2 i}{SK \mu}, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь диафрагмы 4,  $L$  — расстояние от люминесцирующего объема до диафрагмы,  $K$  — коэффициент пропускания светочувствительного элемента 5,  $i$  — измеренный ток ФЭУ,  $\mu$  (кА/Вт) — предварительно измеренная абсолютная чувствительность ФЭУ для 611 нм, и  $n$  — показатель преломления раствора.

С другой стороны,

$$I = [Eu^{3+}({}^5D_0)] \frac{h\nu}{\tau_0}, \quad (2)$$

где  $[Eu^{3+}({}^5D_0)]$  — концентрация возбужденных ионов Eu, а  $\tau_0$  — излучательное время жизни, найденное в [11]. Из (1) и (2) вычислялся выход  $G$  возбужденных ионов Eu

$$G [\text{Eu}^{3+} (^5D_0)] = \frac{4\pi n^2 \tau_0 L^2}{h\nu SK\mu} \frac{100}{W}, \left[ \frac{1}{100 \text{ эВ}} \right], \quad (3)$$

где  $W$  — энергия электронного пучка, поглощенная в растворе.

Растворы приготавливались непосредственно перед экспериментом растворением твердых комплексов или обезвоженной при  $150^\circ \text{C}$  в вакууме соли  $\text{Eu} (\text{NO}_3)_3$  в хроматографически чистых растворителях.

### Результаты и обсуждение

Интенсивность люминесценции, измеренная в момент окончания импульса тока, всех растворов  $\text{Eu} (\text{NO}_3)_3$  и комплексов  $\text{Eu}$  растет линейно с ростом энергии возбуждения  $W$  (рис. 2, кривые 1), т. е. в данном случае в отличие от растворов красителей [8] не происходит сколько-нибудь заметного тушения люминесценции продуктами радиолиза. Измеренные величины выходов  $G [\text{Eu}^{3+} (^5D_0)]$  приведены в таблице (концентрация растворов 0.01 моль/л).

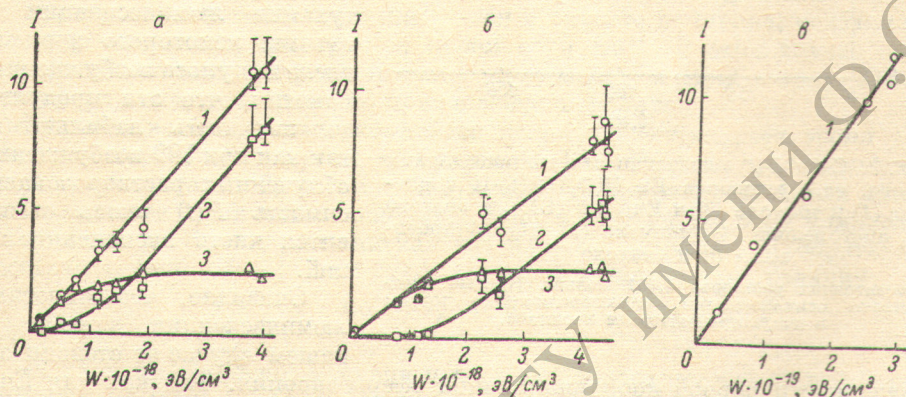


Рис. 2.

1 — интенсивность люминесценции  $I (t=0)$  растворов в момент окончания импульса возбуждения в зависимости от энергии возбуждения  $W$ : а — 0.11 моль/л  $\text{Eu} (\text{NO}_3)_3$  в ацетофеноне, б — 0.01 моль/л  $\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3$  в ацетофеноне, в — 0.01 моль/л  $\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3 \cdot \text{П}$  в толуоле. 2 —  $I_1 (t=0)$  и 3 —  $I_2 (t=0)$  (рис. 3). Разброс точек обусловлен в основном неточностью графической экстраполяции  $I (t)$  к  $t=0$  (рис. 4).

При увеличении концентрации толуольных растворов комплексов  $G$  стремится к значению  $6 \pm 1$ , которое совпадает с суммарным выходом синглетных и триплетных возбужденных состояний при радиолизе толуола [13, 14]:  $G_S + G_T = 1.45 + 4.0 = 5.45$ . То, что  $G [\text{Eu}^{3+} (^5D_0)]$  в ацетонных растворах вдвое выше выхода триплетных состояний при радиолизе [15, 16], по-видимому, объясняется переносом возбуждения от ионных и радикальных продуктов.

Спад интенсивности люминесценции  $I (t)$  всех растворов комплексов и соли  $\text{Eu}$  при импульсном возбуждении в ультрафиолетовой (УФ) области всегда экспоненциальный. При электронном возбуждении растворов  $\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3 \cdot \text{П}$   $I (t)$  также всегда спадает экспоненциально (рис. 3). Спад интенсивности люминесценции растворов  $\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3$  и  $\text{Eu} (\text{NO}_3)_3$  (рис. 3, 4), а также  $\text{Tb} (\text{NO}_3)_3$  в течение  $\sim 50$  мкс носит неэкспоненциальный

Растворитель	$\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3 \cdot \text{П}$	$\text{Eu} (\text{ДФДБМ})_3$
Толуол (воздух)	$3.5 \pm 0.7$	$3.5 \pm 0.7$
Толуол (продувка Ar)	—	$5.3 \pm 1.0$
Ацетон (воздух)	$5.5 \pm 1.1$	$4.1 \pm 0.8$
Ацетон (продувка Ar)	—	$4.1 \pm 0.8$

характер, после чего становится экспоненциальным. Отклонение от экспоненциальности растет с ростом энергии возбуждения.

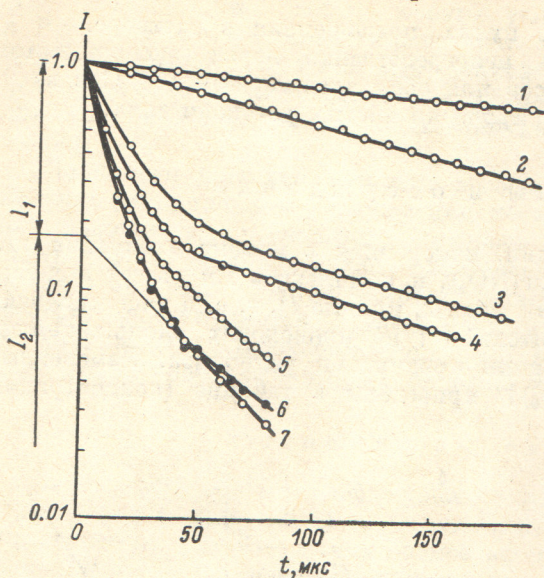


Рис. 3. Спад  $I(t)$  интенсивности люминесценции (в отн. ед.) растворов  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \text{П}$  в ацетоне (1) и толуоле (2) и  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$  в ацетоне (3), ацетофеноне (4), толуоле (5), гексафторбензоле (6) и бензоле (7).

Концентрация растворов 0.001 моль/л. Кривые представляют осциллограммы, перестроенные по точкам в полулогарифмическом масштабе.

Важно отметить, что характер начального участка  $I(t)$  одинаков даже в растворителях весьма различной природы, таких как толуол, ацетон и гексафторбензол, тогда как экспоненциальный «хвост» спадает с постоянной времени, близкой к характерной для каждого раствора при УФ возбуждении. Удаление из растворов кислорода не меняет характера кривых. Все это прямо указывает на определяющую роль продуктов радиолитического в быстрого затухания люминесценции в течение некоторого времени после импульса возбуждения. Заметим, что эти продукты должны быть лабильными, так как при УФ возбуждении облученных растворов зависимость  $I(t)$  вновь становится чисто экспоненциальной.

Очевидно, что кинетика люминесценции зависит в нашем случае от степени за-

полненности первой координационной сферы европия. Так как для  $\text{Eu}^{3+}$  характерное координационное число равно 8 [7], в первую координацион-

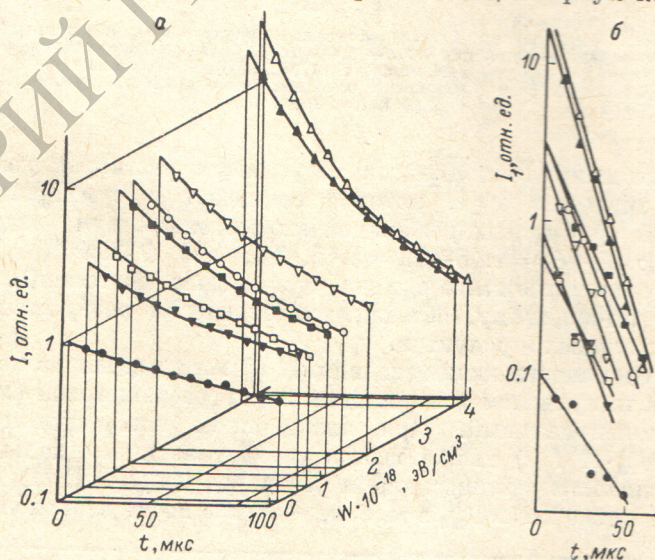


Рис. 4.

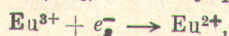
а — спад интенсивности люминесценции  $I$  раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в ацетофеноне (0.11 моль/л) при различных энергиях возбуждения  $W$ . б — спад интенсивности  $I_1$  быстрой компоненты люминесценции (рис. 3). Получен графическим вычитанием «медленной» экспоненты  $I_2$  из полной интенсивности  $I$ . Энергии возбуждения  $W$  те же, что в случае а.

ную сферу в трехлигандном комплексе могут входить в качестве моноденантных лигандов еще две молекулы растворителя (для соли —

8 молекул), скорость замещения которых  $\sim 10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$  [17], тогда как  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \text{П}$  имеет стабильную полностью заполненную координационную сферу.

Наблюдаемые зависимости спада интенсивности люминесценции невозможно объяснить тривиальным тушением  $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$  короткоживущими продуктами радиолиза, но они могут быть объяснены, если предположить образование в растворе в течение импульса возбужденных ионов  $\text{Eu}$  с двумя типами окружения, одно из которых обычное, а второе включает в себя промежуточный продукт радиолиза  $\text{R}$ , уменьшающий время жизни  $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$ . Наиболее вероятно, что этот продукт является сольватированным электроном или короткоживущим радикалом, время жизни которого много меньше длительности импульса (иначе взаимодействие  $\text{R}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  продолжалось бы и после импульса и спад  $I(t)$  имел бы более сложный вид). Значительное характерное время спада ( $\sim 10$  мкс) первого участка  $I(t)$  с необходимостью означает, что  $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$  и продукт  $\text{R}$ , замещающий моноденантный лиганд, вступают в химическую связь, образуя промежуточный комплекс типа  $\text{Eu}^{3+*} \cdot \text{R}$ ,<sup>1</sup> в котором  $\text{R}$  стабилизируется по крайней мере на 10 мкс. В случае сольватированного электрона ( $e_s^-$ ) механизм образования комплекса может заключаться в захвате полярона, связанного с сольватированным электроном, полем иона  $\text{Eu}^{3+}$ . В этом случае одна или несколько молекул растворителя, входящих в первую координационную сферу иона, одновременно принадлежат и полярону.

Тушение возбуждения в комплексе может осуществляться тремя путями: 1) переносом энергии возбуждения  $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$  на нижележащие уровни продукта  $\text{R}$ , 2) увеличением константы безызлучательного тушения вследствие увеличения спин-орбитального взаимодействия в комплексе  $\text{Eu}^{3+*} \cdot \text{R}$ , если  $\text{R}$  — парамагнитная частица ( $e_s^-$ , радикал), 3) обратимым восстановлением [18, 19]  $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$  во внутрикомплексной реакции



если  $\text{R} \equiv e_s^-$ .

Из-за очень большого времени жизни  $\text{Eu}^{3+*}$  распределяется по объему гомогенно и трековые эффекты в образовании промежуточного комплекса не должны играть существенной роли.

Кинетика процесса в течение импульса возбуждения описывается системой уравнений

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = \frac{G(\text{R})W}{100t_n} - k_1[\text{R}][\text{Eu}^{3+*}] - k_2[\text{R}][\text{Q}], \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{Eu}^{3+*}]}{dt} = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})W}{100t_n} - k_1[\text{R}][\text{Eu}^{3+*}], \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{Eu}^{3+*} \cdot \text{R}]}{dt} = k_1[\text{R}][\text{Eu}^{3+*}]. \quad (6)$$

Здесь  $G(X)$  — выход продукта  $X$ ,  $Q$  — молекула, за счет взаимодействия с которой исчезает  $\text{R}$  (растворитель или невозбужденный  $\text{Eu}^{3+}$ ). Так как в (4) второй член много меньше третьего, то в стационарном по  $\text{R}$  случае

$$[\text{R}] = \frac{G(\text{R})}{100} \frac{W}{k_2[\text{Q}]t_n}. \quad (7)$$

Тогда к моменту окончания импульса возбуждения, который на рис. 3 и 4 принят за начало координат  $t=0$ ,

$$[\text{Eu}^{3+*}] = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{G(\text{R})} \frac{k_2[\text{Q}]}{k_1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_1}{k_2[\text{Q}]} \frac{G(\text{R})}{100} W\right) \right\}, \quad (8)$$

$$[\text{Eu}^{3+*} \cdot \text{R}] = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{100} W - \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{G(\text{R})} \frac{k_2[\text{Q}]}{k_1} \times \\ \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_1}{k_2[\text{Q}]} \frac{G(\text{R})}{100} W\right) \right\}. \quad (9)$$

<sup>1</sup>  $\text{Eu}^{3+*} \equiv \text{Eu}^{3+} (^5D_0)$ .

Экспериментальные точки  $I_1(W)$  и  $I_2(W)$  хорошо ложатся на кривые, описываемые функциональными зависимостями типа (9) и (8), что свидетельствует в пользу предложенного механизма люминесценции.

В заключение следует отметить, что большая величина выхода возбужденных ионов  $\text{Eu}$  и линейный ее рост с увеличением энергии накачки, а также значительная длительность люминесценции дают основание считать перспективной радиационную накачку лазеров на растворах четырехлигандных комплексов  $\text{Eu}$ .

Авторы благодарят Г. Г. Долгова-Савельева, по инициативе которого была проведена настоящая работа, и М. В. Алфимова за полезное обсуждение результатов, Т. Н. Герасимову за синтез комплексов  $\text{Eu}$  и М. П. Терпугову за приготовление абсолютных растворов  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$  в ацетофеноне.

#### Литература

- [1] Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Данилычев, А. Ф. Сучков. Вестн. АН СССР, № 3, 12, 1972.
- [2] Г. Г. Долгов-Савельев, Б. А. Князев, Ю. Л. Козьминых, В. В. Кузнецов, А. М. Оришич. Ж. прикл. спектр., 12, 930, 1970.
- [3] В. Ф. Жаров, В. К. Малиновский, Ю. С. Неганов, Г. М. Чумак. Письма в ЖЭТФ, 16, 249, 1972.
- [4] E. Matovich. Internat. Quantum Electronics Conf. Miami, May 1968; IEEE J. Quant. Electronics, QE-4, 379, 1968.
- [5] В. С. Бурмасов, Г. Г. Долгов-Савельев, Б. А. Князев, Е. П. Фокин. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 66—71, 1971.
- [6] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 46, 1968.
- [7] И. М. Батяев. Успехи химии, 11, 1333, 1974.
- [8] В. С. Бурмасов, Г. Г. Долгов-Савельев, Б. А. Князев, Е. П. Фокин. ЖЭТФ, 62, 2019, 1972.
- [9] Г. Г. Долгов-Савельев, Б. А. Князев, Е. П. Фокин. Ж. прикл. спектр., 20, 805, 1974.
- [10] М. В. Алфимов. Химия высоких энергий, 6, 3, 1972.
- [11] Б. А. Князев, Е. П. Фокин. Ж. прикл. спектр., 20, 818, 1974.
- [12] Б. П. Санников. Симп. по сильноточной электронной оптике. Тез. докл. Томск, 1973.
- [13] R. Cooper, J. K. Thomas. J. Chem. Phys., 48, 5097, 1968.
- [14] R. R. Hentz, L. M. Perkey. J. Phys. Chem., 74, 3047, 1970.
- [15] S. Arai, L. M. Dorfman. J. Phys. Chem., 69, 2239, 1965.
- [16] Sh. A. Chandhri, K.-D. Asmus. J. Phys. Chem., 76, 26, 1972.
- [17] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, 1. Изд. «Мир», М., 1969.
- [18] M. Anbar, P. Neta. Internat. J. Appl. Radiat. Isotopes, 18, 493, 1967.
- [19] M. Faraggi, Y. Tendler. J. Chem. Phys., 56, 3287, 1972.

Поступило в Редакцию 16 июля 1974 г.