

РОЛЬ СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В ДЕГРАДАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е. Б. Свешникова, С. П. Наумов и Т. А. Шахвердов

Измерены $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в осушенных и неосушенных протонированных и дейтерированных растворителях. Показано, что в некоторых дейтерированных растворителях (например, в трибутилфосфате- d_{33}) $\tau_{\text{люм.}}$ близки к $\tau_{\text{люм.}}$ в кристаллах, не содержащих высокочастотных колебаний. Неэкспоненциальный закон затухания люминесценции Yb^{3+} в неосушенных растворах объяснен с позиций образования в этих растворах комплексов Yb^{3+} с H_2O , живущих с временами, соизмеримыми с $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} . Показано, что в осушенных растворах экспериментально наблюдаемые значения $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} почти количественно предсказывает индуктивно-резонансная теория деградации энергии. Установлено, что деградация энергии возбуждения ионов иттербия в СН-содержащих растворителях является результатом взаимодействия осциллятора электронного перехода с составными частотами СН-деформационного и СН-валентных колебаний растворителя.

Существующие теории деградации энергии созданы при предположении, что колебательные волновые функции молекул можно аппроксимировать набором колебательных функций отдельных состояний, описываемых в рамках гармонического приближения или осциллятором Морзе [1, 2].

Такой подход автоматически исключает из рассмотрения составные частоты. Согласно развиваемым в работах [3, 4] представлениям, деградация энергии осуществляется по механизму индуктивно-резонансного переноса энергии от осциллятора электронного перехода к любым колебательным осцилляторам, находящимся в резонансе с этим переходом, в том числе и к составным частотам. Вероятность деградации энергии (k_g) ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов (ПМ) может быть рассчитана по формуле, аналогичной формуле Фёрстера [3],

$$k_g = \sum_i 8.8 \cdot 10^{-25} \chi^2 n^{-4} k_{\text{пл.}} R^{-6} \int f(\nu) \epsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (1)$$

где суммирование осуществляется по всем молекулам растворителя вокруг иона РЗЭ и где $\epsilon(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент поглощения растворителя в области люминесценции иона.

Ион иттербия (Yb^{3+}) в растворителях, содержащих СН-алкильные и ароматические группы, является удобным объектом для выявления роли составных частот растворителя в деградации энергии этого иона, так как спектр его люминесценции в этих растворителях перекрывается со спектром составных СН валентных и деформационных частот и не перекрывается со спектром обертонов валентных СН-колебаний (рис. 1). Поэтому для выявления вклада составных частот в деградацию энергии ионов РЗЭ мы сопоставили экспериментально наблюдаемые значения k_g ионов Yb^{3+} в большом наборе растворителей с величинами k_g , рассчитанными по формуле (1) как для случая перекрытия спектра люминесценции Yb^{3+}

со спектром поглощения обертонов валентных ОН-колебаний, так и для случая его перекрытия с составными частотами алкильных и ароматических групп.

Методика

Ионы Yb^{3+} вводились в раствор в виде азотнокислой соли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. Были использованы следующие растворители: ацетон, диметилсульфоксид, трибутилфосфат, пиридин, вода, метанол и их дейтероаналоги. До начала работы все растворители, не содержащие гидроксильных групп, были тщательно осушены. Диметилсульфоксид (DMSO) осушался гидридом кальция, пиридин — металлическим натрием. После осушки оба этих растворителя были перегнаны под вакуумом. Ацетон и трибутилфосфат (ТБФ) осушались цеолитами типа NaA (размер пор 4 Å). Кристаллизационная вода, вводимая в раствор вместе с солью, также была удалена цеолитами типа NaA. $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в различных растворителях измеряли на установке, состоящей из азотного лазера ЛГИ-21, ФЭУ-28 и осциллографа С1-65.

Обычным способом возбуждения люминесценции иона Yb^{3+} в кристаллах и стеклах является возбуждение резонансного уровня $^2F_{5/2}$. Этот способ мало пригоден для измерения $\tau_{\text{люм.}}$ и $I_{\text{люм.}}$ слабо люминесцирующих в Н-содержащих растворителях ионов Yb^{3+} , так как эту люминесценцию трудно отделить от рассеянного возбуждающего света. Поэтому для этих систем был использован предложенный в работе [5] метод сенсибилизации ионов РЗЭ красителями в сольваторазделенных ионных парах. В качестве сенсибилизаторов были использованы дианионы красителей флуоресцеинового ряда: эозин, эритрозин, флоксин, бенгальский красный. Такой способ возбуждения позволял измерять $\tau_{\text{люм.}}$ малых (10^{-5} — 10^{-4} М) концентраций Yb^{3+} в различных растворителях.¹ Недостатком метода сенсибилизации является невозможность измерять $\tau_{\text{люм.}}$ акцептора, сравнимые с $\tau_{\text{люм.}}$ донора в сольваторазделенной ионной паре, т. е. τ порядка 10^{-7} с (оценка взята из данных работы [5]). $\tau_{\text{люм.}}$ такого порядка, как будет видно ниже, следует ожидать в воде и метаноле. Однако эту трудность можно обойти, оценив влияние дейтерирования на $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} из сравнения интенсивностей сенсибилизированной люминесценции Yb^{3+} в этих растворителях и их дейтероаналогах в условиях одинакового поглощения растворов в области слабой диссоциации ионных пар. Возможность такой оценки влияния дейтерирования на $\tau_{\text{люм.}}$ сенсибилизированной люминесценции Yb^{3+} следует из наблюдавшегося на опыте параллелизма изменения $\tau_{\text{люм.}}$ и $I_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} при переходе от полностью дей-

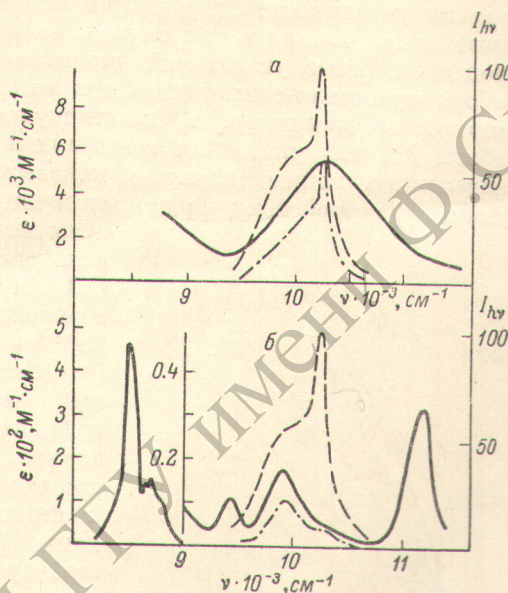


Рис. 1. Перекрытие спектра люминесценции Yb^{3+} и спектра поглощения растворителя в воде (а) и диметилсульфоксиде (б) при $T = 293$ К.

Штриховая линия — нормированный спектр люминесценции Yb^{3+} , сплошная — спектр поглощения растворителя (в диметилсульфоксиде масштаб поглощения в области составной частоты увеличен в 10 раз), штрих-пунктирная линия — перекрытие спектра излучения Yb^{3+} и спектра поглощения растворителя.

Штриховая линия — нормированный спектр люминесценции Yb^{3+} , сплошная — спектр поглощения растворителя (в диметилсульфоксиде масштаб поглощения в области составной частоты увеличен в 10 раз), штрих-пунктирная линия — перекрытие спектра излучения Yb^{3+} и спектра поглощения растворителя.

¹ В осушенных в течение нескольких дней растворах диметилсульфоксида ионные пары диссоциировали, люминесценция Yb^{3+} и характерный сдвиг спектра поглощения красителя при этом исчезали. В пиридине в отсутствие следов воды бинарные растворы красителя и Yb^{3+} обесцвечивались.

терированного метанола к метанолу, дейтерированному по гидроксильной группе. Непосредственное измерение τ сенсibilизованной люминесценции Yb^{3+} в воде и метаноле было затруднительным из-за малой величины выхода люминесценции в этих системах.

Спектры люминесценции Yb^{3+} были записаны на люминесцентной установке со спектральной шириной щели 18 \AA , а спектры поглощения растворителей в области люминесценции Yb^{3+} и спектры поглощения Yb^{3+} в различных растворителях были измерены на спектрофотометре Cary-17 со спектральной шириной щели 3 \AA .

Эксперимент и его обсуждение

Сравнивать экспериментально определяемые величины k_g с расчетом величин вероятностей деградации энергии на колебаниях растворителя имеет смысл только в том случае, если этот процесс является основным процессом безызлучательной дезактивации иона. Отсутствие влияния выбора красителя-сенсibilизатора на $\tau_{\text{люм.}} \text{Yb}^{3+}$ в дейтерированных растворителях (например, в диметилсульфоксиде- d_6) подтверждает вывод работы [5], что указанная сенсibilизация осуществляется в сольваторазделенных ионных парах, и показывает, что краситель не оказывает тушащего воздействия на люминесценцию иона Yb^{3+} . Не было обнаружено влияния красителя на $\tau_{\text{люм.}} \text{Yb}^{3+}$ и в тех системах (например, в смеси ТБФ и CCl_4), в которых краситель находился не в мономерной, а, по-видимому, в димерной форме.

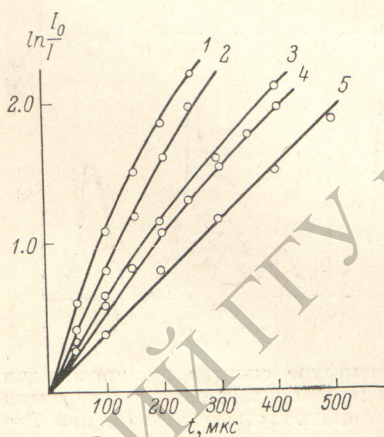


Рис. 2. Изменение кривых затухания люминесценции Yb^{3+} в трибутилфосфате- d_{37} по мере осушки раствора $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$.

1 — неосушенный раствор, 2 — раствор после однократной осушки, 3 — после двукратной, 4 — после трехкратной осушки, 5 — осушенный раствор.

Опыт показывает, что во всех апротонных растворителях кристаллизационная вода, вводимая в них вместе с солью РЗЭ, сильно тушит люминесценцию Yb^{3+} , сокращает τ его люминесценции и приводит к неэкспоненциальному закону ее затухания (рис. 2). Оценка констант скоростей тушения иона Yb^{3+} по формуле Гунццкого—Багдасарьяна [6] показала, что во всех исследованных растворителях экспериментально наблюдаемая величина тушения на 3—4 порядка превышает его расчетную величину. Неэкспоненциальность затухания люминесценции и величины констант скоростей тушения нельзя объяснить, не вводя предположение о существовании во всех исследуемых растворителях комплексов воды с сольваторазделенными ионными парами [7]. Время обмена воды в этих комплексах должно быть соизмеримо с временем жизни возбужденного состояния Yb^{3+} , так как только в этих условиях решение дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени концентрации различных возбужденных центров, представляет собой сумму экспонент, число которых совпадает с числом указанных центров. Решение этих уравнений выявляет связь между константами скоростей дезактивации иона Yb^{3+} и константами скоростей обмена воды между различными центрами. Однако в отличие от случая быстрого обмена лигандами [8] выражения, связывающие скорости обмена лигандами и параметры дезактивации в растворе, весьма громоздки, даже в простейшем случае только двух центров.

При 77 K затухание люминесценции этих растворов [например, стеклообразных растворов трибутилфосфата или пиридина+толуола (1:1)] остается неэкспоненциальным. Однако в отличие от жидких растворов

$\tau_{\text{люм.}}$ длинной компоненты свечения не зависит от концентрации воды в растворе и совпадает с $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в многократно осушенных цеолитами жидких растворах. Затухание люминесценции Yb^{3+} осушенных растворов полностью экспоненциально, $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в них не зависит от температуры опыта. Мы полагаем, что наблюдающееся постоянство величины $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} позволяет утверждать, что в многократно осушенном цеолитом растворе $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} определяется только параметрами самого растворителя. Эти величины $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} ($\tau_{\text{люм.}}^{\text{эксп.}}$) приведены в таблице.

Сравнение рассчитанных по формуле Фёрстера и экспериментальных величин $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в осушенных растворах при $T = 293 \text{ K}$

Растворитель	$\tau_{\text{люм.}}^{\text{эксп.}}$, мкс	$\tau_{\text{люм.}}^{\text{теор.}}$, мкс	$\int f(\nu)\epsilon(\nu)\nu^{-4} \times d\nu \cdot 10^{19}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^6$	R_i , Å
H_2O^*	0.17	0.09	4.2	2.2
D_2O	5	3.9	0.1	2.2
CH_3OH^*	0.9	0.23	1.8	2.2, 3.6
CD_3OH	0.8	0.26	0.9	2.2
CH_3OD	4.5	4.5	0.9	3.6
CD_3OD	12.5	29	0.15	2.2, 3.6
C_5NH_5	9	17	0.32	3.3, 4.6, 5.2
C_5ND_5	132	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	18	19	1.0	5.0
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	18	21	1.4	5.0
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	150	170	0.1	—
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	22	140	5.75	6.0, 7.4, 8.8,
$(\text{C}_4\text{D}_9\text{O})_3\text{PO}$	270	—	—	10

* В этих растворителях $\tau_{\text{люм.}}$ были оценены из сравнения $I_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в них и в их дейтероаналогах.

Из таблицы видно, что, варьируя растворитель [переходя от H_2O к $(\text{C}_4\text{D}_9\text{O})_3\text{PO}$], можно изменять $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} более чем на 3 порядка. Оценка $\tau_{\text{изл.}}$ из спектров поглощения ионов Yb^{3+} по формуле работы [9] дает величину ~ 1 мс для всех растворителей, кроме воды ($\tau_{\text{изл.}}$ Yb^{3+} в воде ~ 1.7 мс).²

Сопоставление этих данных с $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в дейтерированных растворителях показывает, что Yb^{3+} может люминесцировать в дейтерированных растворителях с заметным выходом ($\sim 0.1-0.25$). Экспериментально наблюдаются следующие закономерности изменения $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в различных растворителях: 1) рост $\tau_{\text{люм.}}$ в ряду H_2O , CH_3OD , C_5NH_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, т. е. по мере удаления высокочастотных групп растворителя от иона Yb^{3+} ; 2) сильное влияние дейтерирования на $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} .

Мы провели количественное сопоставление величин $\tau_{\text{люм.}} = (k_g + k_{\text{изл.}})^{-1}$, полученных из индуктивно-резонансной теории деградации энергии и эксперимента. Были рассчитаны интегралы перекрытия спектра люминесценции Yb^{3+} и спектров поглощения растворителей (рис. 1). Величины этих интегралов перекрытия ($\int f(\nu)\epsilon(\nu)\nu^{-4}d\nu$) приведены в таблице. Вклад в деградацию энергии иона Yb^{3+} молекул растворителя, непосредственно сольватирующих ион, был вычислен по формуле (1). В соответствии с данными работы [10] и монографии [11] мы предположили, что ион Yb^{3+} окружен тремя молекулами ТБФ и девятью молекулами всех прочих растворителей.³

Расчет по формуле (1) требовал знания расстояния до высокочастотных групп растворителя, а также числа этих групп в различных сферах окружения иона Yb^{3+} . Данные о расстоянии от иона Yb^{3+} до ближайшего координирующего атома были взяты нами из [10]. Расстояния до центра

² Найденные нами величины $\tau_{\text{изл.}}$ близки к $\tau_{\text{люм.}}$ Yb^{3+} в кристаллах, не содержащих высокочастотных колебаний.

³ Степень диссоциации азотнокислой соли иттербия в пиридине и ацетоне не учитывалась ввиду отсутствия надежных данных о его $k_{\text{дисс.}}$ в этих растворителях.

яжести ближайших СН-групп (R_i) были рассчитаны из структуры молекул растворителя (см. таблицу). В пиридине и ТБФ k_g Yb^{3+} были вычислены как суммы вкладов в его деградацию энергии СН-групп этих молекул, находящихся на различных расстояниях от иона (см. таблицу). Результаты расчетов приведены в таблице. При вычислении k_g не был учтен вклад в деградацию энергии иона Yb^{3+} молекул растворителя, не участвующих в непосредственной сольватации этого иона, число которых и степень их упорядоченности неизвестны. Однако на основании работы [12], где сравнивались $\tau_{lum.}$ комплексов $Ln(NO_3)_3 \cdot (ТБФ)_3$ в CCl_4 и в ТБФ, можно ожидать, что такой способ расчета завышает $\tau_{lum.}$ иона не более чем в 2 раза.

Сопоставление данных расчета и эксперимента показывает, что во всех растворителях, кроме ТБФ, получено достаточно хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных значений $\tau_{lum.}$ Yb^{3+} . Возможно, что в случае ТБФ структура молекул ТБФ нарушается при сольватации ионов, и учет расстояний до различных СН-групп этих молекул проведен нами неверно. Из таблицы видно, что расчет дает почти количественное согласие с экспериментом для растворителей, содержащих гидроксиль-

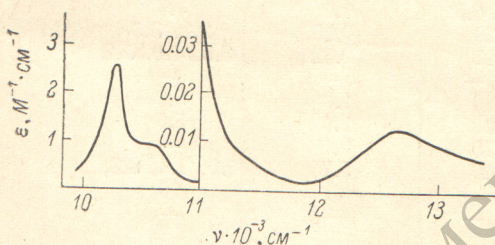


Рис. 3. Спектр поглощения $Yb(NO_3)_3$ в D_2O .

Масштаб поглощения в области вибронного повторения увеличен в 100 раз.

ные, алифатические и ароматические группы, в ряду которых интеграл перекрытия спектров меняется более чем на порядок (см. таблицу). Для этих же растворителей заметно варьируются расстояния от иона до ближайших высокочастотных групп (см. последний столбец таблицы). Хорошее согласие эксперимента и расчета, наблюдающееся, несмотря на значительные изменения параметров, входящих в формулу (1), подтверждает применимость этой формулы для количественного предсказания закономерностей деградации энергии, таких как зависимость k_g (R) от $\epsilon_{CH}(\nu)$ или от распределения интенсивности в спектре люминесценции иона. Формула (1) правильно предсказывает величину k_g не только для гидроксилсодержащих растворителей, в которых спектр люминесценции Yb^{3+} перекрывается со спектром поглощения второго обертона ОН-колебаний, но и для апротонных растворителей, где его спектр люминесценции перекрывается лишь со спектром поглощения составных частот и не перекрывается со спектром $3\nu_{CH}$ (рис. 1). Таким образом, полученный результат подтверждает необходимость учета составных частот колебаний при расчете k_g возбужденных состояний соединений.

Существование только одной полосы люминесценции иона Yb^{3+} и высокая точность измерения $\epsilon(\nu)$ растворителя в области указанной люминесценции делает этот ион наиболее удобным объектом для количественного сравнения предсказаний теории и эксперимента. Если при расчете k_g учесть вклад несольватирующих ион молекул растворителя, а также истинные значения $\epsilon(\nu)$ молекул растворителя, непосредственно координирующих ион, то это должно привести к еще лучшему согласию $\tau_{lum.}^{эсп.}$ и $\tau_{lum.}^{теор.}$. Однако не следует забывать, что формула (1) для деградации энергии выведена при предположении, что возбуждение не затрагивает колебаний растворителя, проявляющихся в его ИК спектре, в области люминесценции иона, т. е. при предположении, что $\varphi_{CH}^1 = \varphi_{CH}^0$, где φ — волновая колебательная функция ОН-, NH- или СН-колебаний, а 0 и 1 обозначают основное и возбужденное состояние системы. Это допущение является всего лишь приближением, которое выполняется в различных растворителях в разной степени. О строгости этого приближения можно судить по интенсивности вибронных повторений и изменению этой частоты при возбуждении. С точностью до 0.05% от $I_{lum.}$ 0—0-пере-

хода нам не удалось обнаружить вибронное повторение CD валентных колебаний в DMSO. В то же время в растворах, содержащих 2 M $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в D_2O , наблюдается полоса поглощения, отстоящая от 0—0-полосы на 2380 см^{-1} (рис. 3) и отличающаяся от нее по интенсивности в 200 раз. Полученное нами согласие экспериментальных и рассчитанных значений k_g во всех растворителях, в том числе и в гидроксилсодержащих, указывает на возможность использовать для оценки k_g приближения $\varphi_{\text{HN}}^1 = \varphi_{\text{HN}}^0$ в тех случаях, когда на опыте наблюдается слабая вибронная связь электронного возбуждения с этими колебаниями.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Л. Ермолаеву за полезное обсуждение работы в ходе ее выполнения. Авторы благодарны также Р. Эргашеву, принимавшему участие в начале работы, и В. В. Рылькову, предоставившему нам возможность измерить спектры растворителя на Cary-17.

Литература

- [1] В. R. Henry, W. Siebrand. In: Organic Molecular Photophysics, 1, 153, N. Y.—L., 1973.
- [2] Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 36, 340, 1974.
- [3] Е. Б. Свешникова, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 30, 379, 1974.
- [4] V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova. Chem. Phys. Lett., 23, 349, 1973.
- [5] Т. А. Шахвердов, З. Н. Тураева. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1952, 1975.
- [6] Н. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян. Опт. и спектр., 15, 100, 1963.
- [7] Е. М. Зинина, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 39, 686, 1975.
- [8] В. П. Груздев, В. Л. Ермолаев. Ж. неорган. химии, 20, 2650, 1975.
- [9] G. N. Lewis, M. Kasha. J. Am. Chem. Soc., 67, 994, 1945.
- [10] В. М. Angelov. Chem. Phys. Lett., 31, 505, 1975.
- [11] К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Армоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. «Наукова Думка», Киев, 1966.
- [12] Е. Б. Свешникова, А. П. Серов, В. П. Кондакова. Опт. и спектр., 39, 285, 1975.

Поступило в Редакцию 30 апреля 1976 г.