

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИССОЦИИРОВАННЫХ
ФОРМ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТ А ЕВРОПИЯ. IIР. А. Пуко, В. С. Хоменко, В. В. Кузнецова,
Н. Н. Митькина и Т. И. Развина

Исследована кинетика люминесценции диссоциированных форм четырехлигандного комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ в этаноле при возбуждении в полосе поглощения лиганда ($T=293, 77^\circ \text{K}$). На основании расчета кинетических кривых определены вероятности заселения люминесцентных уровней 5D_1 и 5D_0 . При увеличении степени диссоциации комплекса происходит сокращение времени жизни уровня 5D_0 , которое обусловлено увеличением вероятности безызлучательных переходов; вероятность перехода $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ практически не изменяется. Наблюдаемое увеличение времени заселения уровня 5D_1 для формы $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ по сравнению с остальными формами объясняется уменьшением интеграла перекрывания волновых функций $4f$ -электронов иона и π -электронов органического лиганда.

При высоких концентрациях ($10^{-3} \div 10^{-2} \text{ M/л}$) и определенном pK_s среды четырехлигандный комплекс бензоилацетоната европия $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ (где BA — бензоилацетон, HP — пиперидин) может существовать в недиссоциированном состоянии. Подкисление раствора (к примеру добавлением HCl) приводит к отщеплению органических анионов и разрушению молекулы комплекса. При определенном pK_s (9, 6 и 3) можно добиться преимущественного существования в растворе диссоциированных форм комплекса; нейтрального комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_3$ и катионных комплексов $\text{Eu}(\text{BE})_2^+$ и $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, причем в каждом случае примесь других форм составляет менее 5%. Наряду с формами комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_3$, $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$ и $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, полученными в результате частичной диссоциации четырехлигандного комплекса добавлением HCl, в растворе присутствуют отщепленные молекулы бензоилацетона с концентрациями $C_{\text{BA}} = 1C_{\text{Eu}}$, $2C_{\text{Eu}}$, $3C_{\text{Eu}}$ соответственно. Формы комплекса с различной степенью диссоциации обладают качественно различными спектрами люминесценции [1].

Изменение природы координационной сферы иона Eu^{3+} при ступенчатой диссоциации комплекса $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ должно приводить к изменению локальной симметрии поля лигандов и степени перекрывания волновых функций $4f$ -электронов иона и электронов лигандов и, следовательно, к изменениям величины и характера расщепления уровней энергии и к изменению вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в молекуле.

В настоящей работе исследована кинетика люминесценции диссоциированных форм четырехлигандного комплекса европия с бензоилацетоном, получаемых как путем последовательного разрушения молекулы $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$, так и путем восстановления форм из исходных смесей бензоилацетона и хлористых или азотнокислых солей европия в этаноле. Люминесценция возбуждалась излучением импульсного лазера на молекулярном азоте, которое попадало в длинноволновую полосу поглощения лиганда ($\lambda_{\text{возб.}} = 337.1 \text{ нм}$, $t_{\text{имп.}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ сек.}$). Измерение кинетических кривых проводилось на осциллографической установке, описанной ранее [2]. Образцы исследовались в кварцевых неоткаченных кюветах при $T=293$ и 77°K .

Затухание люминесценции с уровня 5D_0

Исследовалась кинетика наиболее интенсивных полос люминесценции иона Eu^{3+} области $610 \div 620$ нм, соответствующих переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведены кривые зависимости интенсивности люминесценции от времени при $T=77^\circ \text{K}$. Как видно из рис. 1, затухание люминесценции всех форм хорошо подчиняется экспоненциальному закону. Времена жизни уровня 5D_0 приведены

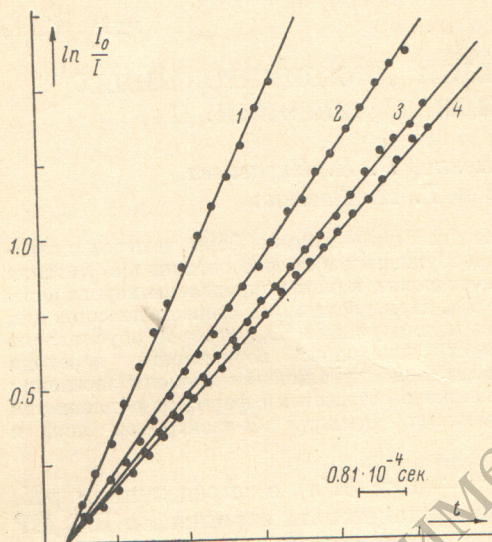


Рис. 1. Зависимости интенсивности люминесценции от времени при $T=77^\circ \text{K}$.
1 — $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, 2 — $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$, 3 — $\text{Eu}(\text{BA})_3$,
4 — $\text{Eu}(\text{BA})_4^-$.

в табл. 1. При уменьшении числа координированных органических лигандов наблюдается сокращение длительности люминесценции. При $T=293^\circ \text{K}$ затухание люминесценции форм $\text{Eu}(\text{BA})_4^-$ и $\text{Eu}(\text{BA})_3$ также экспоненциально; сокращение времени жизни уровня 5D_0 более значительно, чем при низкой температуре. Длительность люминесценции формы $\text{Eu}(\text{BA})_4^{++}$ при комнатной температуре измерить не удалось; по-видимому, $\tau < 0.1 \times 10^{-6}$ сек. и выход люминесценции мал. Сокращение времени жизни уровня 5D_0 иона европия при уменьшении числа координированных органических лигандов может быть обусловлено несколькими причинами: 1) тушением люминесценции иона Eu^{3+} отщепленными в процессе диссоциации молекулами бензоилацетона; 2) изменением вероятностей вынужденных дипольных переходов с излучением и вероятностей безызлучательных переходов в результате изменения координационной сферы иона.

Для выяснения этого вопроса нами было проведено исследование кинетики люминесценции различных форм бензоилацетоната европия, получаемых восстановлением из стехиометрических смесей $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{BA}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{BA}$ в абсолютном этаноле при добавлении в раствор пиперидина. Исходная концентрация соли европия во всех случаях была 10^{-2} М/л. При добавлении бензоилацетона в раствор хло-

Таблица 1
Длительность люминесценции диссоциированных форм бензоилацетоната европия (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)

Диссоцииро- ванные формы	I		II		III	
	$\tau \cdot 10^6$		$\tau \cdot 10^6$		$\tau \cdot 10^6$	
	$T, ^\circ\text{K}$					
	293	77	293	77	293	77
Eu (BA) $_{\bar{4}}$	157 $\pm$ 8	470 $\pm$ 25	117 $\pm$ —6	454 $\pm$ 25	—	—
Eu (BA) $_{\bar{3}}$	137 $\pm$ 8	448 $\pm$ 25	111 $\pm$ 6	431 $\pm$ 25	135 $\pm$ 8	430 $\pm$ 25
Eu (BA) $_{\bar{2}}$	—	384 $\pm$ 20	—	351 $\pm$ 20	—	—
Eu (BA) $^{++}$	—	238 $\pm$ 15	—	243 $\pm$ 15	—	378 $\pm$ 20

Примечание. I — формы, полученные разрушением $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{H}_2\text{O}$; II — формы, полученные из стехиометрических смесей $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{BA}$; III — формы, полученные из стехиометрических смесей $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{BA}$.

рида европия в соотношении 1 : 1 образуется форма $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$. При увеличении концентрации бензоилацетона спектр люминесценции иона Eu^{3+} изменяется, что обусловлено появлением в растворе примеси формы $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$. Добавлением к исходным смесям 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 определенного количества пиперидина равновесие смещали в сторону преимущественного существования форм $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$, $\text{Eu}(\text{BA})_3$ и $\text{Eu}(\text{BA})_4^-$ соответственно, при этом в растворе отсутствует избыток молекул бензоилацетона.

Значение длительности люминесценции комплексов европия, полученных таким образом, приведены в табл. 1 (II). Несмотря на наличие в растворе воды (в качестве исходных препаратов брались кристаллогидраты европия), они удовлетворительно коррелируют с данными, приведенными в первом столбце той же таблицы.

При смешивании раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствора бензоилацетона в соотношении 1 : 1 также образуется форма $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, причем ее спектр люминесценции несколько отличается от спектра формы $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$, получаемой смешиванием растворов хлорида европия и бензоилацетона [3]. При увеличении концентрации бензоилацетона от $1 \cdot 10^{-2}$ до 5×10^{-2} М/л спектр люминесценции иона Eu^{3+} не изменяется, т. е. в растворе не появляется примесей других форм. Это может быть обусловлено более высокой координирующей способностью аниона NO_3^- по сравнению с Cl^- . Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации бензоилацетона выход и длительность люминесценции иона Eu^{3+} при 77°K практически не изменяется, т. е. тушение избыточными молекулами бензоилацетона отсутствует.

Таким образом, приведенные выше результаты и экспоненциальность затухания люминесценции при 77°K свидетельствуют о том, что сокращение времени жизни уровня 5D_0 в ряду $\text{Eu}(\text{BA})_4^- \rightarrow \text{Eu}(\text{BA})^{++}$ обусловлено увеличением вероятностей внутримолекулярных процессов. Анализ спектров люминесценции различных диссоциированных форм бензоилацетоната европия показал, что локальная симметрия поля лигандов уменьшается с уменьшением числа координированных органических лигандов вокруг центрального иона [3]. Там же на основании исследования сверхчувствительных переходов в поглощении диссоциированных форм бензоилацетоната неодаима было показано, что при увеличении степени диссоциации уменьшается bathochromic сдвиг центра тяжести полосы поглощения иона Nd^{3+} (переходы $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^4G_{7/2}$) по сравнению с акваионом, что объясняется уменьшением ковалентности связи металл-лиганд. Симбатно изменяется и сила осциллятора сверхчувствительных переходов. Строение молекул диссоциированных форм бензоилацетоната европия и неодаима в хорошем приближении можно считать одинаковым. Естественно считать, что и в случае европия вероятности излучательных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ падают с уменьшением числа координированных органических лигандов. Таким образом, сокращение времени жизни иона Eu^{3+} объясняется увеличением вероятностей безызлучательных переходов, последнее может быть обусловлено как внутримолекулярными факторами, так и тем, что изменение внутренней координационной сферы (замещение молекул бензоилацетона анионами Cl^- и NO_3^-) приводит к более тесному контакту иона Eu^{3+} с молекулами растворителя.

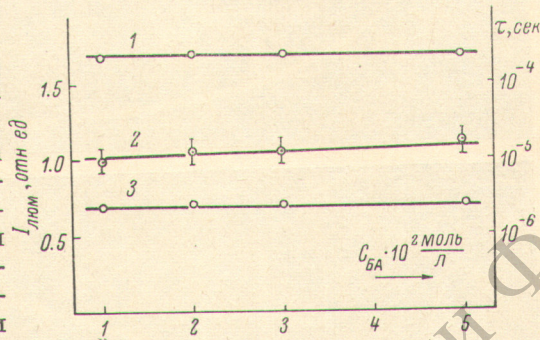


Рис. 2. Зависимость интенсивности и длительности люминесценции $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этаноле при $T=77^\circ \text{K}$ от концентрации бензоилацетона.

1 — длительность люминесценции $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -перехода, 2 — относительная интенсивность люминесценции $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, 1, 2$ -переходов, 3 — длительность люминесценции $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ -перехода.

Кинетика люминесценции с 5D_1 уровня. Заселение люминесцентных уровней

Осциллограммы импульсов люминесценции с уровней 5D_0 (передний фронт импульса) и 5D_1 для четырехлигандного комплекса приведены на рис. 3. Кривые разгорания люминесценции с уровня 5D_0 и затухания

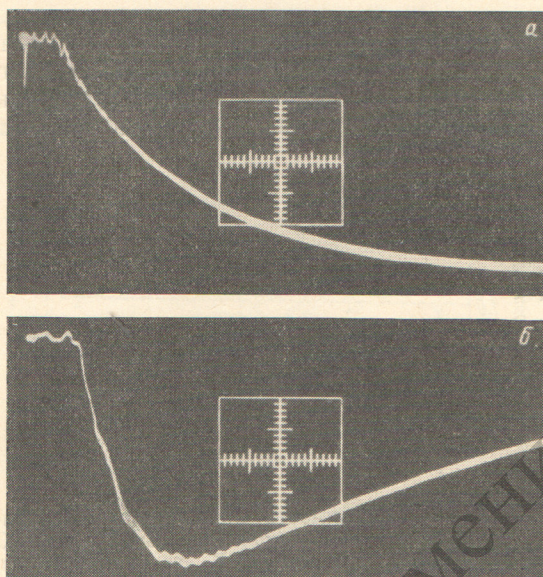


Рис. 3. Осциллограммы импульсов люминесценции $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{HP}$ в этаноле при $T=77^\circ\text{K}$.

$a - \lambda_{\text{рег.}} = 611,0 \text{ нм}$, переход $^5D_0 \rightarrow ^1F_2$, цена деления шкалы $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$; $б - \lambda_{\text{рег.}} = 536,0 \text{ нм}$, переход $^5D_1 \rightarrow ^1F_1$, цена деления шкалы $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$

люминесценции с уровня 5D_1 экспоненциальны (рис. 4), причем длительность обоих процессов одинакова. Отсюда следует, что уровень 5D_0 заселяется в результате безызлучательного перехода $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$, что согласуется с [4, 5]. Это остается справедливым для всех диссоциированных форм. Как видно из табл. 2, постоянная времени затухания люминесценции $^5D_1 \rightarrow ^8F_j$ не изменяется при диссоциации до $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$. Для формы $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ она значительно выше, причем зависит от вида неорганических анионов, входящих в координационную сферу иона Eu^{3+} . Вероятность излучательных переходов с уровня 5D_1 по порядку величины та же, что и для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, и время жизни этого уровня в основном определяется безызлучательными переходами. При $T=77^\circ\text{K}$ основной

вклад в дезактивацию уровня 5D_1 будет вносить, по-видимому, процесс $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$; вероятность этого процесса равна $0,5 \cdot 10^6 \text{ сек.}^{-1}$ и не изменяется при диссоциации комплекса. Увеличение длительности люми-

Таблица 2

Времена заселения и дезактивации люминесцентных уровней

Соединение	$T = 293^\circ\text{K}$				$T = 77^\circ\text{K}$					
	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $\tau_{\text{разг.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$dT \rightarrow ^5D_1$, 10^6 сек.^{-1}	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $\tau_{\text{зат.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $\tau_{\text{разг.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $\tau_{\text{разг.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$dT \rightarrow ^5D_1$, 10^6 сек.^{-1}	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $\tau_{\text{зат.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $\tau_{\text{разг.}} \cdot 10^6 \text{ сек.}$	$d^5D_1 \rightarrow ^5D_0$, 10^6 сек.^{-1}	$I_5D_1 \rightarrow ^7F_{6,4,3}$, отн. ед.
$\text{Eu}(\text{BA})_4^- \begin{cases} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{cases}$	$0,12 \pm 0,02$	8,5	$0,64 \pm 0,07$ $0,53 \pm 0,05$ $0,72 \pm 0,07$	$0,54 \pm 0,05$ $0,52 \pm 0,05$ $0,69 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,03$	6,2	$1,84 \pm 0,10$ $1,78 \pm 0,10$ $1,81 \pm 0,10$	$1,98 \pm 0,10$ $1,77 \pm 0,10$ $1,78 \pm 0,10$	0,52 0,56 0,55	1 —
	$0,12 \pm 0,02$	8,3	$0,70 \pm 0,07$ $0,57 \pm 0,06$ $0,59 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,05$ $0,57 \pm 0,06$ $0,57 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,03$	7,0	$2,03 \pm 0,10$ $2,10 \pm 0,10$ $1,73 \pm 0,10$	$1,96 \pm 0,10$ $2,01 \pm 0,10$ $1,80 \pm 0,10$	0,50 0,50 0,56	1,05 —
$\text{Eu}(\text{BA})_2^+ \begin{cases} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{cases}$	—	—	—	—	$0,14 \pm 0,03$	7,3	$1,69 \pm 0,10$	$1,77 \pm 0,10$ $1,84 \pm 0,10$	0,58 —	0,46 —
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Eu}(\text{BA})^{++} \begin{cases} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{cases}$	—	—	—	—	—	—	$2,72 \pm 0,15$	$2,80 \pm 0,15$	—	0,12 —
	—	—	—	—	—	—	$3,77 \pm 0,20$	$3,77 \pm 0,20$	—	0,21 —

Примечание. I, II, III — объяснение см. в Примечании к табл. 1.

несценции с уровня 5D_1 для формы $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ может быть обусловлено уменьшением вероятностей безызлучательных переходов с этого уровня или уменьшением вероятностей процессов, приводящих к заселению уровня. Измерение относительных выходов люминесценции с уровня 5D_1 для диссоциированных форм (табл. 2) показало, что выход люминесценции $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ значительно ниже, чем у остальных форм. Исследуя кинетику раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этаноле ($C_{\text{Eu}} = 10^{-2}$ М/л), нам не удалось при имеющемся временном разрешении установки наблюдать разгорание люминесценции с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} , что говорит о быстрой дезактивации уровня 5D_1 . Эти факты однозначно свидетельствуют в пользу второго предположения, а именно, что длительность люминесценции с уровня 5D_1 в форме $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ определяется временем заселения уровня, которое в данном случае превышает время собственной дезактивации.

При добавлении бензоилаcetона к раствору соли европия значительно увеличивается интенсивность люминесценции последнего. Сенсибилизация люминесценции РЗИ различными кетонами при возбуждении в полосе поглощения кетонов исследована в работе [6]. Сенсибилизация объясняется межмолекулярным переносом энергии возбуждения от триплетного уровня кетона к ионам редких земель. При определенном химическом строении кетона возможно образование устойчивых комплексных соединений РЗЭ, в этом случае сенсибилизация люминесценции обусловлена внутримолекулярным переносом энергии.

При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} , который выступает в роли акцептора энергии возбуждения, сверх стехиометрического отношения 1 : 1 (концентрация бензоилаcetона оставалась постоянной и была равна 10^{-2} м/л) практически не наблюдается увеличения интенсивности люминесценции. Спектр и кинетика люминесценции иона Eu^{3+} также не изменяются. Это говорит об образовании устойчивого комплекса $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$. Уровень 5D_1 заселяется в результате внутримолекулярного переноса энергии.

Постоянная времени заселения уровня 5D_1 при 77°K , рассчитанная по кривой разгорания люминесценции $^5D_1 - ^7F_1$, практически одинакова для форм $\text{Eu}(\text{BA})_4$, $\text{Eu}(\text{BA})_3$, $\text{Eu}(\text{BA})_2^+$ и равна $(0.14 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$ сек. (табл. 2). В случае формы $\text{Eu}(\text{BA})^{++}$ из-за падения интенсивности люминесценции Eu^{3+} и наложения свечения с коротким временем жизни, которое, по-видимому, принадлежит органике, нам не удалось наблюдать разгорание люминесценции с уровня 5D_1 . Однако увеличение времени затухания люминесценции $^5D_1 - ^7F_1$, как было показано выше, свидетельствует об увеличении времени заселения уровня. Если заселение уровня 5D_1 происходит в результате внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от триплетного уровня органического лиганда, то вероятность этого процесса будет зависеть от интеграла перекрывания спектров излучения доноров и спектра поглощения акцептора ($\int_{\text{II}}$) и интеграла перекрывания волновых функций $4f$ -электронов иона и π -электронов лиганда. Степень ковалентности связи металл—лиганд и соответственно степень перекрывания волновых функций электронов можно характеризовать

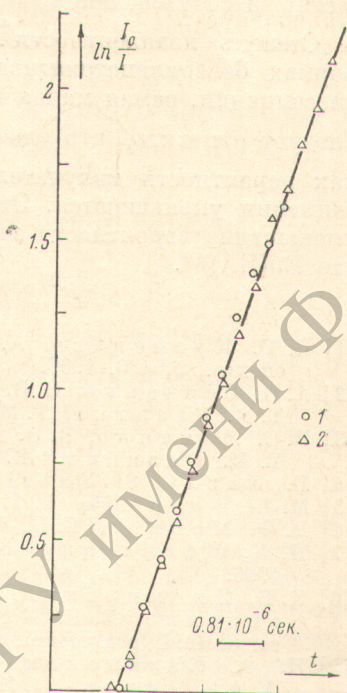


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции $\text{Eu}(\text{BA})_4\text{NR}$ при $T = 77^\circ \text{K}$ от времени.

1 — разгорание люминесценции с уровня 5D_0 , 2 — затухание люминесценции с уровня 5D_1 .

длинноволновым сдвигом в спектрах поглощения комплексов РЗИ по сравнению с акваионом [7, 8].

В работе [9] проведено сопоставление степени ковалентности связи с отношением $k_n / \int_n$ для комплексов Tb^{3+} с ароматическими кислотами, где k_n — вероятность переноса энергии возбуждения от триплетного уровня лиганда к иону, определенная по методу триплет-триплетного переноса на тушитель. Как показано в работе, наблюдается определенная корреляция этих параметров: с увеличением степени ковалентности растёт и соотношение $k_n / \int_n$.

Степень ковалентности связи металл—лиганд в диссоциированных формах бензоилацетонатного комплекса падает с увеличением степени диссоциации, самая малая ковалентность связи для формы $Eu(BA)^{++}$ [3]. Следует отметить, что одновременно можно ожидать уменьшение $\int_n$, так как вероятности излучательных переходов при последовательной диссоциации уменьшаются. Этими факторами, по-видимому, и обусловлено уменьшение вероятности внутримолекулярного переноса энергии в случае $Eu(BA)^{++}$.

Литература

- [1] В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, В. С. Хоменко. Ж. прикл. спектр., 5, 480, 1966.
- [2] А. Н. Севченко, В. В. Кузнецова, Р. А. Пуко, В. С. Хоменко, Т. И. Развина, Т. М. Кожан. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1014, 1972.
- [3] В. С. Хоменко, В. В. Кузнецова, Н. Н. Митькина, Р. А. Пуко, Т. И. Развина, Ж. прикл. спектр., 1974.
- [4] E. Nardy, S. Yatsiv. J. Chem. Phys., 41, 574, 1964.
- [5] M. L. Bhaumik, L. J. Nugent. J. Chem. Phys., 43, 1680, 1965.
- [6] В. Ф. Морина, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 31, 599, 1971.
- [7] Н. К. Давиденко, К. Б. Яцимирский. Ж. структ. химии, 7, 532, 1966.
- [8] К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1966.
- [9] Н. А. Казанская, В. Л. Ермолаев, А. В. Мошинская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе. Опт. и спектр., 28, 1150, 1970.

Поступило в Редакцию 7 июня 1972 г.