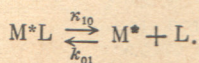


# СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ СЕЛЕКТИВНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

В. П. Груздев и В. Л. Ермолаев

Предлагается спектроскопический метод определения констант скоростей быстрых реакций перехода возбужденных ионов или молекул в растворах из одной формы в другую. Метод основан на анализе кинетики затухания люминесценции или наведенного поглощения после импульсного селективного фотовозбуждения. Метод позволяет наблюдать релаксацию системы из неравновесного состояния в равновесное, если скорость химической реакции установления равновесия больше скорости дезактивации возбужденных состояний. Особенно наглядным и простым в интерпретации является случай существования в растворе только двух типов возбужденных частиц, как это имеет место в обеих описанных нами ниже экспериментальных ситуациях. При этом ион металла либо координирован с одним лигандом (ML), либо только сольватирован (M) растворителем. Первый тип центра может переходить во второй, и наоборот, за счет реакций диссоциации комплекса  $\kappa_{10}$  и присоединения лиганда  $k_{01}$  за время жизни возбужденных состояний.



Решая систему дифференциальных уравнений, описывающую изменение концентраций возбужденных центров во времени при учете реакций лигандного обмена и условия  $\kappa_{10}, k_{01} L \gg \kappa_1, \kappa_0$ , и переходя к экспериментально наблюдаемой интенсивности люминесценции системы в определенном спектральном диапазоне  $I(\nu)$  после прекращения возбуждения, получим

$$I(\nu) = (N_1 \alpha_0 - N_0 \alpha_1) (\kappa_1^{\text{II}}(\nu) - \kappa_0^{\text{II}}(\nu)) \exp[-(\kappa_{10} + k_{01} L) t] + (N_1 + N_0) (\kappa_1^{\text{I}}(\nu) \alpha_1 + \kappa_0^{\text{I}}(\nu) \alpha_0) \exp[-(\kappa_0 \alpha_0 + \kappa_1 \alpha_1) t], \quad (1)$$

при этом  $\kappa_{10} + k_{01} L = \kappa_{10} \alpha_0^{-1}$ . Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_0$  — доли возбужденных комплекса и сольвата в состоянии равновесия ( $\alpha_1 + \alpha_0 = 1$ );  $N_1$  и  $N_0$  — концентрации возбужденных центров в начальный момент времени;  $\kappa_1^{\text{I}}(\nu)$ ,  $\kappa_0^{\text{I}}(\nu)$  — спектральная плотность константы скорости излучения закомплексованной и незакомплексованной форм на длине волны регистрации. Первый член в (1) описывает релаксацию системы к равновесию по возбужденным состояниям, второй — люминесценцию системы в равновесном состоянии. Для возможности регистрации скорости химической реакции диссоциации комплекса  $\kappa_{10}$  по кривой кинетики люминесценции необходимы: селективность возбуждения одной из форм ( $N_1 \alpha_1^{-1} \neq N_0 \alpha_0^{-1}$ ), различие в спектральных плотностях излучательной константы на длине волны наблюдения ( $\kappa_1^{\text{I}}(\nu) \neq \kappa_0^{\text{I}}(\nu)$ ).

Для экспериментальной иллюстрации предлагаемого спектроскопического метода мы выбрали две системы: комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  с 1, 10-фенатролином в  $\text{D}_2\text{O}$  и комплексы  $\text{Tb}^{3+}$  с салицилат-анионом в метаноле- $h_4$  в присутствии избытка ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Ионы РЗЭ вводились в раствор в виде нитратов. Все измерения проводились при 293 К.

За счет больших коэффициентов экстинкции обоих ароматических лигандов на длине волны возбуждения (азотный лазер ЛГИ-21) селективно возбуждались посредством безызлучательного переноса энергии от триплетного уровня лигандов только ионы РЗЭ, связанные в комплекс. Сенсibilизация  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в обоих случаях осуществлялась за время, меньше 500 нс. На рис. 1 представлены измеренные в суммарном свете по точкам методом задержанной развертки кинетики затухания люминесценции (сенсibilизированной) растворов  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ) с фенатролином в  $\text{D}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5D_4$ ) с салицилат-ионом в метаноле- $h_4$  (б). В обоих случаях кривые удовлетворительно описываются суммой двух экспонент, быстрой ( $\tau_2$ ) и медленной ( $\tau_1$ ). Поскольку в обоих случаях концентрации выбирались так, чтобы равновесие было сильно сдвинуто в сторону сольватов РЗЭ, медленная экспонента описывает люминесценцию успешных диссоциировать селективно возбужденных комплексов и затухает с временем жизни сольватированных растворителем ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ) и  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5D_4$ ). Быстрая экспонента описывает переходную химическую реакцию и определяется скоростью диссоциации комплексов в возбужденном состоянии (в (1)  $\alpha_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = 0$ ). Определенная из этих данных величина константы скорости диссоциации возбужденных фенатролиновых комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  равна  $\kappa_{10} = 2.9 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ , салицилатных комплексов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  —  $\kappa_{10} = 8 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ .

Возможность наблюдения этого явления в суммарном свете люминесценции обусловлена общим изменением констант скоростей излучения с уровнями  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_4$   $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  за счет резкого понижения симметрии и увеличения силы кристаллического поля в комплексе по сравнению с сольватом. Если проводить наблюдение затухания люминесценции в узкой спектральной области, то, как следует из формулы (1), форма кривой затухания будет зависеть от длины волны наблюдения и при  $\kappa_1^{\text{I}}(\nu) = \kappa_0^{\text{I}}(\nu)$  кинетика люминесценции раствора будет экспоненциальной. Действи-

тельно, при регистрации затухания люминесценции раствора  $\text{Eu}^{3+}$  с фенатролином в  $\text{D}_2\text{O}$  в линии, соответствующей «сверхчувствительному» переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , неэкспоненциальность наибольшая, при наблюдении в линии  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (матричные элементы перехода слабо зависят от симметрии комплекса) — наименьшая.

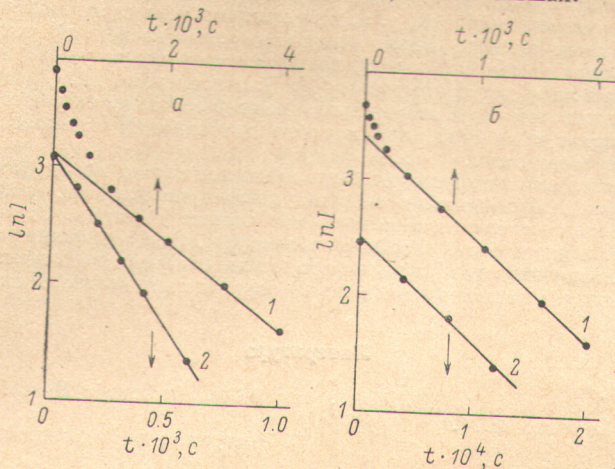


Рис. 1.

Точками изображены экспериментальные кривые затухания сенсibilизованной люминесценции растворов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $10^{-3}$  М) с фенатролином ( $10^{-3}$  М) в  $\text{D}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Tb}^{3+}$  ( $6 \cdot 10^{-3}$  М) с салицилат-анионом ( $6 \cdot 10^{-5}$  М) в метаноле (б) после импульсного возбуждения  $\lambda = 337$  нм при 293 К. Прямые представляют разложение экспериментальных кривых на две экспоненты, 1 — равновесная люминесценция, 2 — переходный процесс.

Поскольку полоса  $\text{Tb}^{3+}$ , соответствующая переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , несколько сдвигается ( $\Delta\nu \approx 60 \text{ см}^{-1}$ ) в длинноволновую сторону при образовании комплекса с салицилат-анионом, наблюдается сходная зависимость формы кривой затухания люминесценции при регистрации в разных участках полосы  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , как показано на рис. 2.

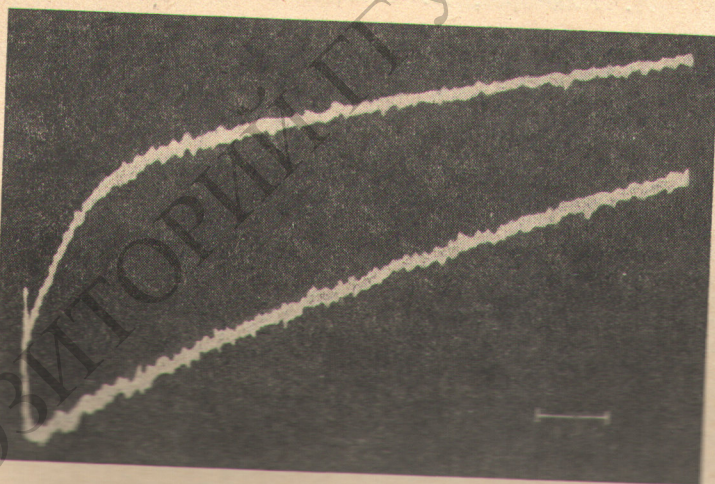


Рис. 2. Осциллограммы затухания люминесценции раствора  $\text{Tb}^{3+}$  ( $6 \cdot 10^{-3}$  М) с салицилатом натрия ( $6 \cdot 10^{-5}$  М) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при регистрации на частотах:  $\nu_{\text{рег}} = 6250 \text{ см}^{-1}$  (верхняя кривая),  $\nu_{\text{рег}} = 6485 \text{ см}^{-1}$  (нижняя кривая).

Время задержки равновесной люминесценции в обоих случаях. Осциллограмма снята при разных значениях частоты линии. Масштаб времени — 10 нс/дел.

В принципе, к аналогичному неэкспоненциальному характеру затухания люминесценции может привести процесс переноса энергии возбуждения



(2)

или реакция замещения растворенного иона в комплексе. Скорость этих процессов должна сильно зависеть от концентрации иона комплексобразователя (бимолекуляр-

ные процессы). Нами были проведены измерения кинетик люминесценции в широком диапазоне концентраций ионов РЗЭ от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  М для  $\text{Eu}^{3+}$  и от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-2}$  М для  $\text{Tb}^{3+}$ . Показатель быстрой экспоненты в пределах экспериментальной точности не зависит от концентрации ионов РЗЭ, следовательно, процессы (2) не играют роли. При однородном составе раствора, т. е. при наличии только закомплексованных или только незакомплексованных форм, затухание люминесценции экспоненциально. Нам не известны данные о скоростях такого типа процессов у возбужденных ионов, полученные каким-либо другим методом [1]. Для исследованных нами систем отсутствуют данные и для скоростей лигандного обмена в основном состоянии, что, к сожалению, не позволяет пока сравнить скорости диссоциации комплексов в основном и возбужденном состояниях.

Предлагаемый нами метод может быть применен также при других не люминесцентных способах детектирования индивидуальных комплексов, например по затуханию наведенного поглощения в монохроматических участках. Однако такие измерения потребуют гораздо более сложной аппаратуры. При современных возможностях импульсного селективного возбуждения и техники измерения быстрых фотопроцессов метод может быть с успехом применен для определения констант скоростей вплоть до  $10^9$  с $^{-1}$ .

### Литература

- [1] R. D. W. Kemmitt, M. A. R. Smith. *Inorganic Reaction Mechanisms*, vol. 3, London, 1974.

Поступило в Редакцию 28 мая 1976 г.

УДК 541.124.7 : [546.32+546.33

## ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ИОНИЗАЦИЯ В ПАРАХ КАЛИЯ И НАТРИЯ, ВОЗБУЖДАЕМЫХ СВЕТОМ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

А. Ключарев, В. Сепман и В. Вуйнович

Из энергетических соображений следует, что процессы ассоциативной ионизации с резонансных уровней щелочных атомов могут идти лишь за счет процессов парного столкновения возбужденных атомов



Для реакции (1) должна быть характерна квадратичная зависимость ионного тока от концентраций возбужденных атомов.

В последние годы была разработана методика измерения величин константы скорости процессов (2) с резонансных уровней щелочных атомов, основанная на непосредственном измерении ионного тока и концентрации возбужденных атомов в экспериментальном объеме.

Экспериментальные установки такого типа применялись ранее для оценок констант ассоциативной ионизации с резонансных уровней цезия [1] и рубидия [2]. Представлялось естественным распространить эти исследования и на остальные металлы щелочной группы.

В этой работе проведено экспериментальное определение констант скорости процесса (1) в парах калия и натрия. Оптическое возбуждение осуществлялось с использованием системы стеклянных светофильтров  $\text{CS}_4 + \text{OS13}$  в К и  $\text{SЗС21} + \text{OS12}$  (13) в Na, что позволило с учетом температурного сдвига границы пропускания стеклянных фильтров осуществить селекцию по длинам волн возбуждающего излучения ( $\lambda_1 = 764 - 770$  нм в К,  $\lambda_2 = 589$  нм в Na). Давление паров щелочных металлов было порядка  $10^{-3}$  тор. Концентрация на резонансных уровнях оценивалась методом поглощения [1, 2]. Заселенность  $4^2P$ -уровней калия определялась по поглощению линий переходов резкой серии  $6^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2, 3/2}$ . Используя описанную ранее в [3] методику, мы провели оценку относительных сил осцилляторов для переходов побочных серий калия. Результаты этих измерений для двух соседних переходов  $f_n/f_{n+1}$  резкой серии калия приведены на рис. 1.

Подобные измерения были проведены и для диффузионной серии калия, которые в пределах погрешности ( $\pm 10\%$ ) совпали с данными из [4]. Оцененное методом лучеиспускания отношение сил осцилляторов спектрального дублета для переходов  $n^2S_{1/2} - 4P_{1/2, 3/2}$  в диапазоне изменения  $6 \leq n \leq 13$  оказалось равным  $(1 \pm 0.1)$  (сравним, например, с аналогичными результатами для Cs и Rb в [3]).

Поскольку опубликованные в литературе значения чисел  $f$  для высоких членов серии, полученные в условиях ЛТР, в плазме дают, как правило, надежные результаты,