

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, Л. И. КОНОНЕНКО, С. В. ВЕЛЬТЮКОВА,  
С. А. ГАВА, В. Н. ДРОБЯЗКО

**«СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ» ПЕРЕХОДЫ В СПЕТРАХ  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В РАСТВОРАХ  
НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Как известно, в спектре ионов лантаноидов узкие слабые линии, соответствующие переходам между состояниями электронов с  $\Delta J=2$  (так называемые «сверхчувствительные» переходы — с.ч.п. (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>)), наиболее значительно изменяются по интенсивности при изменении окружения. Изменению интенсивности полос поглощения с.ч.п. посвящен ряд исследований (<sup>3-6</sup>). Установлено, что при изменении рода комплекса с увеличением интенсивности одной полосы поглощения какого-либо элемента наблюдается пропорциональное увеличение интенсивности полосы поглощения, соответствующей другому с.ч.п., и также пропорциональное увеличение интенсивности с.ч.п. другого элемента (<sup>3</sup>). Интенсивность с.ч.п. возрастает с увеличением числа координированных лигандов (<sup>4</sup>), а также с их массой (<sup>5</sup>).

В спектрах люминесценции ионов самария и европия имеются полосы, соответствующие с.ч.п. — это у Sm  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$  (~1150 нм) и  ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (~640 нм) и у Eu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (~615 нм).

В настоящей работе была поставлена задача изучить изменение спектров люминесценции ионов Sm и Eu при комплексообразовании. При этом из двух полос спектров люминесценции с.ч.п. Sm<sup>3+</sup> нами была выбрана вторая, поскольку первая находится в и.-к. области, где мала чувствительность используемого нами спектрометра. В связи с тем, что квантовый выход люминесценции зависит от степени внутримолекулярной передачи энергии от органической части молекулы комплекса к иону лантаноида и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния иона лантаноида — факторов, меняющихся от комплекса к комплексу, то для характеристики изменений, происходящих в спектрах люминесценции при комплексообразовании, сравнивались между собой интенсивности полос люминесценции соответствующих с.ч.п. и несоответствующих им. Интенсивность отдельных полос люминесценции в спектре комплексов европия изучена в (<sup>7</sup>).

Аппаратура и техника работы. Для регистрации спектров люминесценции использовали спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Спектры люминесценции возбуждались излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120 А со светофильтром УФС-2 ( $\lambda=365$  нм). Спектры люминесценции растворов комплексов Sm и Eu регистрировали в области 400–660 нм. В измеренные интенсивности полос спектров люминесценции вводили поправки на спектральную чувствительность фотоумножителя и определяли относительную энергию полос путем измерения площади под контуром полосы, построенного в координатах  $I_{\text{отн. люм}} - \nu$ .

В табл. 1 приведены изученные комплексообразующие вещества, растворы комплексов которых исследовались, а также их концентрация, которая бралась различной, в зависимости от интенсивности люминесценции растворов, для того чтобы регистрируемые полосы спектра на ленте самописца были достаточной величины. Растворы комплексов готовили по прописям, приведенным в литературе.

Результаты опытов и их обсуждение. При рассмотрении записи спектров люминесценции можно заметить, что относительная интенсивность полос спектра при переходе от аква-иона к растворам комплексов и так же от одного из них к другому изменяется. На рис. 1 в каче-

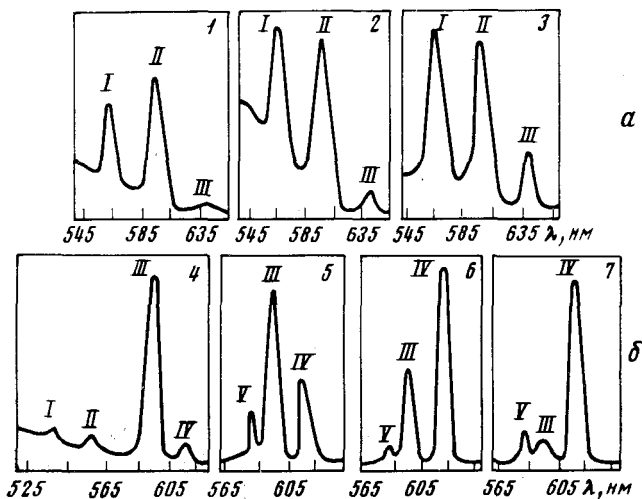


Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{Sm}^{3+}$  (а) и  $\text{Eu}^{3+}$  (б) в растворах некоторых комплексов: а: 1 -  $\text{Sm}$  - хлорид, 2 -  $\text{Sm}$  - Сал - Фен, 3 -  $\text{Sm}$  - ТТА. Переходы  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (I),  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (II)  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (III); б: 4 -  $\text{Eu}$  - хлорид, 5 -  $\text{Eu}$  - Фен, 6 -  $\text{Eu}$  - СалФен, 7 -  $\text{Eu}$  - ДБМ. Переходы  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$  (I),  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$  (II),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (III),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (IV),  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$  (V)

стве примера приведены записи спектров люминесценции растворов хлорида и некоторых комплексов самария и европия.

Для спектра раствора хлорида самария в области 400—600 нм характерны три полосы с максимумами при 563 нм (переход  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ), 596 нм ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ) и 640 нм ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ). Наиболее интенсивной является полоса, соответствующая переходу на подуровень  ${}^6H_{7/2}$ . В спектрах люминесценции растворов комплексов с салициловой кислотой и фенантролином, а также с теноилтрифторацетоном относительная интенсивность полосы с.ч.п.  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  возрастает.

Таблица 1

Изученные растворы комплексов и их концентрации

№№ п.п.	Комплексообразующее вещество	Растворитель	Концентрация Ме, М		Источник
			Sm	Eu	
1	Хлорид	Вода	4,0	0,2	
2	Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)	Вода	0,10	0,04	(9)
3	Фенантролин (Фен)	Водно-ацетоновый, 50%	0,02	0,02	(8)
4	Сульфосалициловая кислота (Ссал)	Вода	0,4	0,04	(10)
5	Салициловая кислота и фенантролин (СалФен)	Бензол	0,02	0,01	(8)
6	Ацетилацетон (АА)	Водно-ацетоновый, 50%	0,04	0,02	(12)
7	Бензоилацетон (БА)	Водно-ацетоновый раствор, бензол	0,04	0,04	(12)
8	Теноилтрифторацетон и фенантролин (ТТАФен)	Бензол	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	(13)
9	Теноилтрифторацетон (ТТА)	Водно-ацетоновый, 50%	0,01	$2 \cdot 10^{-5}$	(12)
10	Дибензоилметан (ДБМ)	Бензол	0,05	0,04	(11)

В спектре раствора хлорида европия наблюдаются четыре полосы с максимумами при 535 нм (переход  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ), 550 нм ( ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ ), 590 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ), 615 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). Наиболее интенсивной является полоса спектра, соответствующая переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Полоса спектра, соответствующая с.ч.п.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , мало интенсивна. При переходе к растворам комплексов с фенантролином, салициловой кислотой и фенантролином, и с дибензоилметаном относительная интенсивность полосы с.ч.п.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  возрастает, интенсивность же полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  снижается. Вместе с тем следует отметить появление в спектре полосы с максимумом при 582 нм, которая отсутствует в спектре раствора хлорида. Эта полоса соответствует переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , или, что более вероятно,  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ , который также должен представлять с.ч.п. В спектрах растворов комплексов полоса люминесценции  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ , наблюдаемая в растворе хлорида, была слишком мала по интенсивности и не могла быть зарегистрирована.

По степени увеличения интенсивности полос с.ч.п. Sm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ) и Eu ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) комплексобразующие вещества могут быть расположены в ряд, который одинаков для обоих элементов: аква-ион < ЭДТА < Фен < Ссал < СалФен < АА < БА < ТТАФен < ТТА < ДБМ.

В табл. 2 приведены найденные значения отношений интенсивностей полос с.ч.п. Sm и Eu соответственно к интенсивностям полос Sm  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  и Eu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , не соответствующих с.ч.п.

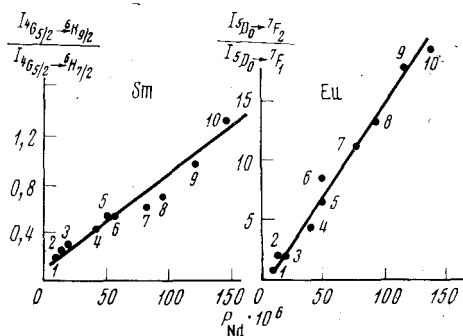


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей полос люминесценции ионов

$$\text{Sm} \frac{I_{4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}}}{I_{4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}}} \text{ и } \text{Eu} \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}$$

от значения сил осцилляторов  $P \cdot 10^6$  полосы поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  (переход  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2,5/2}$ ) в растворах различных комплексов. Числа у точек соответствуют номеру комплексобразующего вещества в табл. 1

Таблица 2

Отношения интенсивностей полос люминесценции ионов Sm и Eu и значения сил осцилляторов полосы поглощения Nd в растворах комплексов

Комплексообразующее вещество	Отношение интенсивностей полос, соответствующих переходам		Силы осцилляторов ( $P \cdot 10^6$ )
	Sm ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	Eu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	
Хлорид	0,17	0,57	9,76
Фенантролин	0,23	1,93	13,00
Этилендиаминтетраацетат	0,28	1,81	18,50
Сульфосалициловая кислота	0,43	4,10	41,10
Салициловая кислота и фенантролин	0,54	6,50	51,00
Ацетилацетон	0,52	8,40	51,96
Бензоилацетон	0,60 **	10,90 *	83,50 *; 87,80 **
Теноилтрифторацетон и фенантролин	0,68	13,10	97,00
Теноилтрифторацетон	0,96	15,50	123,9
Дибензоилметан	1,35	19,00	146,9

\* Для бензольного раствора.

\*\* Для водно-ацетонового раствора.

Представляет интерес сравнение изменения интенсивности полос с.ч.п. в спектрах люминесценции с изменением, наблюдаемым в спектрах поглощения. С этой целью мы сравнили наблюдаемые величины

$$\frac{I_{\text{Sm}} \text{ } ^4G_{5/2} \rightarrow \text{ } ^6H_{5/2}}{I_{\text{Sm}} \text{ } ^4G_{5/2} \rightarrow \text{ } ^6H_{7/2}}, \quad (\text{A})$$

$$\frac{I_{\text{Eu}} \text{ } ^5D_0 \rightarrow \text{ } ^7F_2}{I_{\text{Eu}} \text{ } ^5D_0 \rightarrow \text{ } ^7F_1} \quad (\text{B})$$

с величинами силы осциллятора полосы поглощения с.ч.п. Nd ( $^4I_{9/2} \rightarrow \rightarrow ^2,3G_{7/2, 5/2}$ ). Эти величины также приведены в табл. 2 и взяты из литературы (хлорид (<sup>14</sup>), ЭДТА (<sup>4</sup>), АА (<sup>15</sup>)) или определены нами экспериментально для остальных комплексов в условиях, в которых производилась регистрация спектров люминесценции. На рис. 2 представлены корреляционные графики величин (А), (Б) от значений сил осциллятора с.ч.п. Nd в растворах тех же комплексов. Как видно из рисунка, наблюдается пропорциональность между изменением этих величин. Эти данные свидетельствуют о том, что влияние поля лигандов, определяющее интенсивность с.ч.п., примерно одинаково проявляется как в спектрах поглощения, так и люминесценции.

Лаборатории Института общей и неорганической химии  
Академии наук УССР  
Одесса

Поступило  
22 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. R. Judd, Phys. Rev., v. 127, 750 (1962). <sup>2</sup> G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., v. 37, 511 (1962). <sup>3</sup> Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, т. 206, 1395 (1972). <sup>4</sup> Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Журн. прикл. спектроскоп., т. 17, 5, 820 (1972). <sup>5</sup> Н. С. Полуэктов, В. Т. Мищенко и др., ДАН, т. 241, 646 (1973). <sup>6</sup> Н. С. Полуэктов, Л. А. Овчар и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 19, 6, 1060 (1973). <sup>7</sup> В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, В. С. Хоменко, Журн. прикл. спектроскоп., т. 2, 147 (1965). <sup>8</sup> Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, ЖНХ, т. 7, 1869 (1962). <sup>9</sup> К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина и др., Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1966, стр. 323. <sup>10</sup> Н. С. Полуэктов, С. Б. Мешкова, ЖНХ, т. 10, 1588 (1965). <sup>11</sup> Л. И. Кононенко, Т. П. Пионтковская, ЖАХ, т. 24, 381 (1969). <sup>12</sup> Л. И. Кононенко, М. И. Тищенко, В. Н. Дробязко, ЖАХ, т. 26, 729 (1971). <sup>13</sup> Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктов, М. П. Никонова, Зав. лаб., т. 30, 779 (1964). <sup>14</sup> W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., v. 49, № 10, 4412 (1968). <sup>15</sup> М. С. Полуэктов, С. В. Бельтюкова, Доп. АН УРСР, сер. Б, № 5, 451 (1974).