

УДК 541.49+546.65+535.372

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Н. С. ПОЛУЭКТОВ, В. Н. ДРОБЯЗКО,
С. Б. МЕШКОВА, С. В. БЕЛТЮКОВА, Л. И. КОНОНЕНКО

ИЗМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} И Dy^{3+} В КОМПЛЕКСАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧИСЛА КООРДИНИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ

Как было показано ранее (¹), влияние поля лигандов, приводящее к увеличению интенсивности сверхчувствительных переходов (с.ч.п.) ионов лантаноидов в спектрах люминесценции, может быть прослежено путем определения соотношения интенсивностей двух полос — одной, соответствующей с.ч.п. (с разностью квантовых чисел J комбинирующих состояний $\Delta J \leq 2$) и другой, не соответствующей с.ч.п. ($\Delta J > 2$). В качестве второй полосы может быть также взята полоса, соответствующая переходу, ин-

Соотношение Ln^{3+} : лиганд в комплексах

Таблица 1

Лиганд	Соотношение Ln^{3+} : лиганд в молекуле комплекса	Соотношение концентраций $[\text{Ln}^{3+}]$: [лиганд]	pH раствора	Лиганд	Соотношение Ln^{3+} : лиганд в молекуле комплекса	Соотношение концентраций $[\text{Ln}^{3+}]$: [лиганд]	pH раствора
Ссал	1 : 1	1 : 2	10	ДБСК	2 : 3	1 : 2	7
	1 : 2	1 : 40	11,5		1 : 4	1 : 5	14
ЭДТА	1 : 1	1 : 2	7	ПГСК	1 : 1	1 : 2	7
	1 : 2	1 : 3	11		1 : 2	1 : 3	14

Таблица 2

Соотношение интенсивностей полос люминесценции ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и значения сил осцилляторов полос поглощения ионов Ho^{3+} и Nd^{3+} в растворах комплексов

Лиганд	Соотношение Ln^{3+} : лиганд в молекуле комплекса	Eu^{3+}	Sm^{3+}	Tb^{3+}		Dy^{3+}	Силы осцилляторов для переходов, $P \cdot 10^6$	
		1	2	3	3'	4	Ho^{3+} $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$	Nd^{3+} $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}, ^5\text{I}_{7/2}$
		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{9/2}$ $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{7/2}$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^7\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$		
Акванон		0,57	0,17	3,02	1,67	0,84	6,00	9,76
Ссал	1 : 1	4,10	0,43	5,40	2,20	1,60	12,50	17,50
	1 : 2	14,80	0,48	8,80	2,90	3,50	54,80	51,00
ЭДТА	1 : 1	1,81	0,28	4,15	1,80	1,20	9,50	18,50
	1 : 2	5,70	0,48	5,00	2,30	1,44	14,90	24,30
ДБСК	2 : 3	—	—	6,23	2,36	2,95	55,80	49,50
	1 : 4	—	—	10,00	3,50	5,30	121,00	99,80
ПГСК	1 : 1	—	—	6,40	2,10	2,20	29,30	37,90
	1 : 2	—	—	9,10	2,70	4,30	76,80	72,40

тенсивность которого мало изменяется при изменении окружения, например с большим вкладом магнитно-дипольного излучения ($\Delta J=0, \pm 1$)⁽²⁾. В работе⁽³⁾ было найдено, что с увеличением числа координированных ионом лантаноида (Ln) одинаковых лигандов наблюдается возрастание интенсивностей полос спектра поглощения, соответствующих с.ч.п. Представляло интерес выяснить, имеют ли место подобные соотношения в спектрах люминесценции.

Для изучения были выбраны комплексы ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} с этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА) и такими производными фенола, как сульфосалициловая кислота (Ссал), 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислота (ДБСК) и пирогаллолсульфоновая кислота (ПГСК). Перечисленные комплексообразующие вещества в зависимости от условий образуют с ионами лантаноидов в растворах соединения с различным числом лигандов в молекуле⁽³⁾.

Растворы комплексов с различным соотношением Ln:лиганд готовили по методикам, приведенным в литературе (табл. 1)⁽³⁾. Конечная концентрация иона лантаноида в них составляла 0,01 мол/л. В случае ДБСК и ПГСК для предупреждения окисления их в сильно щелочной среде (рН 14) добавляли борогидрид натрия так, чтобы концентрация его в растворе была $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Оптимальные значения рН растворов комплексов контролировали с помощью рН-метра ЛПУ-01 со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Регистрацию спектров осуществляли при помощи спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Люминесценцию возбуждали излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2. Спектры растворов комплексов европия регистрировали в области $15\,500\text{--}19\,100\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и 7F_1), самария — в области $15\,000\text{--}18\,200\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ и ${}^6H_{7/2}$), тербия — в области $16\,250\text{--}21\,000\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 7F_5 и 7F_4), диспрозия — в области $16\,500\text{--}21\,500\text{ см}^{-1}$ (переходы ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{15/2}$). В измеренные интенсивности полос спектров люминесценции вводили поправки на спектральную чувствительность фотоумножителя и определяли энергию полос путем измерения площади под контуром полосы, построенным в координатах I (отн. лум.) $-\nu$ (см^{-1}).

Рассчитанные величины соотношения интенсивностей полос спектра люминесценции ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} в комплексах с различным количеством молекул лиганда представлены в табл. 2. (Данные для комплексов Eu^{3+} и Sm^{3+} с ДБСК и ПГСК не могли быть получены вследствие малой интенсивности люминесценции.) Величина соотношения интенсивностей указанных полос возрастает с увеличением числа молекул лиганда, координированных ионом лантаноида. При переходе от акваиона к комплексам европия с ЭДТА и тербия с Ссал, ЭДТА и ПГСК наблюдается прямая пропорциональность между величиной соотношения интенсивностей полос и числом координированных молекул лиганда. Близка к прямой пропорциональности эта зависимость в случае комплексов Sm и Dy с ЭДТА, Sm с Ссал и Dy с ПГСК (рис. 1). Наибольшее увеличение соотношения интенсивностей полос при возрастании количества молекул лиганда наблюдается в случае комплексов Eu с ЭДТА и Tb с ПГСК и ДБСК.

Представляло интерес сравнить наблюдаемые изменения соотношения интенсивностей полос спектров люминесценции ионов лантаноидов с про-

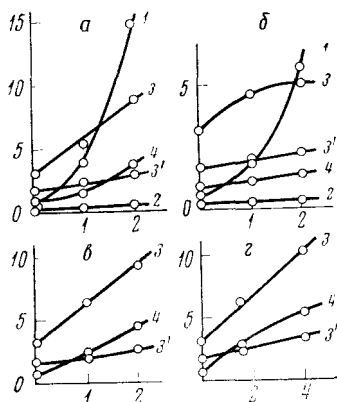


Рис. 1. Зависимость соотношения интенсивностей полос спектров люминесценции ионов европия (1), самария (2), тербия (3 и 3') и диспрозия (4) от числа координированных молекул лиганда: Ссал (а), ЭДТА (б), ПГСК (в) и ДБСК (г).

исходящими изменениями в спектрах поглощения. С этой целью мы сравнили найденные соотношения интенсивностей полос Eu и Sm со значениями сил осцилляторов полос поглощения соответствующих комплексов Nd, а полос Tb и Dy — с таковыми для комплексов Ho. Величины сил осцилляторов полос поглощения Nd ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2,4G_{7/2,5/2}$) и Ho ($^5I_8 \rightarrow ^5G_4$) (³) приведены также в табл. 2.

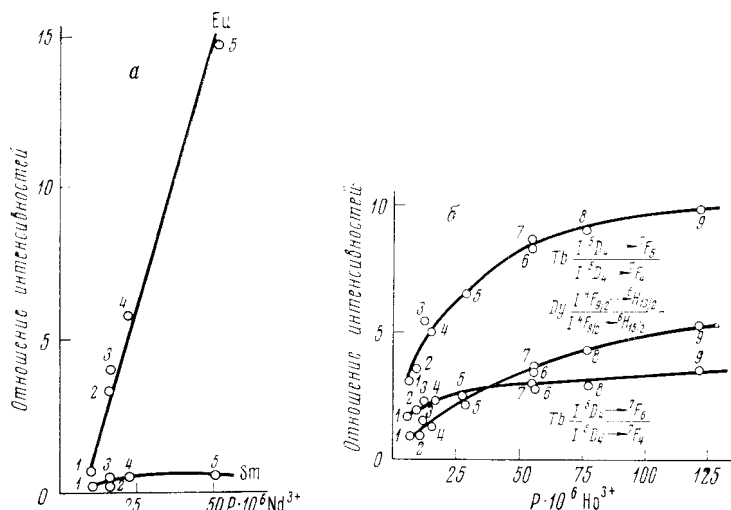


Рис. 2. Зависимость соотношения интенсивностей полос спектров люминесценции ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} (а), а также Tb^{3+} и Dy^{3+} (б) от сил осцилляторов полос поглощения Nd^{3+} (а) и Ho^{3+} (б) в растворах соответствующих комплексов: 1 — акваион; 2 — ЭДТА (1:4), 4 — (1:2); 3 — Ссал (1:4), 7 — (1:2); 5 — ПГСК (1:4), 8 — (1:2); 6 — ДБСК (2:3), 9 — (1:4)

На рис. 2 графически представлены зависимости отношения интенсивностей полос спектра люминесценции для ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} (рис. 2а), Tb^{3+} и Dy^{3+} (рис. 2б) от значения сил осцилляторов полос поглощения Nd^{3+} и Ho^{3+} . Как видно из рис. 2, имеет место корреляция между обеими величинами.

Таким образом, увеличение числа координированных ионом лантаноида лигандов одинаково проявляется в увеличении интенсивности с.ч.п. как в спектрах поглощения, так и люминесценции.

Лаборатории Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Одесса

Поступило
25 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко и др., ДАН, т. 220, № 5, 1133 (1975).
- ² Н. А. Казанская, Оптика и спектроскопия, т. 29, № 6, 1100 (1970).
- ³ Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Журн. прикл. спектроскопии, т. 17, в. 5, 819 (1972).