

29

**И Н С Т И Т У Т
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СОАН С С С Р**

И Я Ф 92 - 72

Б.А.Князев, Е.П.Фокин*

**ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ЕВРОПИЯ С ДЕКАФТОРДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ**

Новосибирск

1972

Б.А.Князев, Е.П.Фокин^{х)}

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ С ДЕКАФТОРДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ

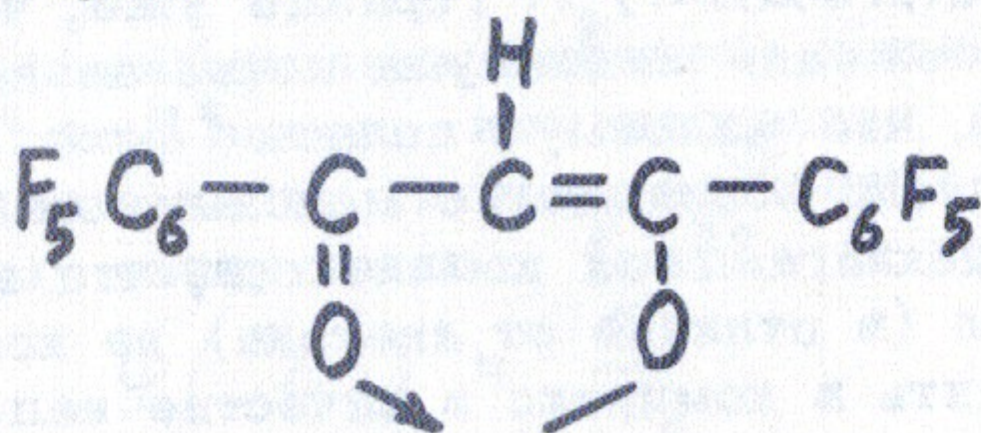
А Н Н О Т А Ц И Я

Исследованы времена жизни и квантовые выходы люминесценции при УФ-возбуждении, а также спектры поглощения растворов трех- и четырехлигандных комплексов Eu с декафтордибензилметаном (ДФДБМ) в ацетоне и толуоле при комнатной температуре. Вычислены излучательные времена жизни, квантовые выходы люминесценции уровня 5D_0 иона европия, эффективность переноса энергии от лиганда к $\text{Eu}^{3+} ({}^5D_0)$ и эффективное сечение вынужденного излучения для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Обсуждается механизм переноса энергии и тушения люминесценции.

х) Новосибирский институт органической химии СО АН СССР.

1. В связи с применением комплексных металл-органических соединений Eu , Tb и Gd в качестве активной среды жидкостных лазеров /1,2/, к настоящему времени проведены спектроскопические исследования более ста их комплексов с различными лигандами /3,4,5,6/. Несмотря на это, генерация была получена на относительно небольшом числе соединений с β -дикетонами в качестве лигандов. Наиболее низкие пороги генерации были получены на хелатах с фторзамещенными по метильной группе лигандами: $\text{Eu}(\text{ТТА})_4\text{П}$, $\text{Eu}(\text{БТФА})_4\text{И}$, $\text{Eu}(\text{орто-Cl-БТФА})_4\text{Пирр}$ и незамещенном $\text{Eu}(\text{ДБМ})_4\text{П}$ /2,7/. В работе /8/ исследованы *o*-, *m*-, *p*-галогензамещенные $\text{Eu}(\text{БТФА})_4\text{ДМА}$ и показано, что порог для замещенных в орто-положении снижается вдвое. Однако спектроскопических исследований комплексов европия с пергаллоидными ароматическими β -дикетонами не проводилось.

В настоящей работе исследованы спектроскопические характеристики растворов в толуоле и ацетоне трёх- и четырёхлигандных комплексов европия с декафтордибензоилметаном (ДФДБМ):



2. На рисунке 1 представлены полосы люминесценции ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ растворов $\text{Eu}(\text{БА})_4\text{П}$, $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ и $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ в ацетоне, полученные с помощью монохроматора МДР-2 при возбуждении импульсной ксеноновой лампой в полосе поглощения лиганда через фильтр УФС-6 ($\lambda = 320 \div 400 \text{ нм}$). Поскольку геометрия опыта сохранялась неизменной и возбуждающее УФ-излучение полностью поглощалось растворами, можно записать для отношения квантовых выходов люминесценции φ_L

$$\frac{\varphi_L}{\varphi_L'} = \frac{\tau \int I(\nu) d\nu}{\tau' \int I'(\nu) d\nu}, \quad (1)$$

\times ТТА - теноилтрифторацетон, БТФА - бензоилтрифторацетон, ДБМ - дибензоилметан, П - пиперидин, И - имидазол, Пирр - пирролин, ДМА - диметиламин.

где J - интенсивность люминесценции в начальный момент времени, ν - частота, τ - длительность люминесценции, а φ_L определяется как отношение числа квантов излученных в полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ к числу квантов, поглощенных лигандом. Параметры, отмеченные штрихом относятся к раствору $\xi u(\text{БА})_4\text{П}$ в ацетоне, для которого $\varphi_L = 0,054/3\%$. Подставляя в (1) измеренные значения τ и $\int J(\nu) d\nu$ найдём φ_L для исследуемых комплексов (см. таблицу).

Спектры поглощения растворов $\xi u(\text{ДФДБМ})_3$ и $\xi u(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ в видимой области были сняты на спектрофотометре "Срескод" (рис. 2). На рис. 3 приведены коэффициенты поглощения $k(\nu/c)$ растворов для перехода ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$, вычисленные по спектрам поглощения:

$$k\left(\frac{\nu}{c}\right) = \frac{1}{e} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Видно, что спектр $\xi u(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ гораздо уже, чем спектр $\xi u(\text{ДФДБМ})_3$, и положение максимума почти не зависит от растворителя. Интересно, что максимум полосы ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ раствора $\xi u(\text{ДФДБМ})_3$ в толуоле совпадает с максимумом полос поглощения растворов четырёхлигандных комплексов, что возможно связано с тем, что толуол (в отличие от ацетона) не координирует с ξu^{3+} и не может входить в комплекс в качестве недостающего лиганда.

Поскольку в спектре поглощения наблюдается ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ полоса, можно определить излучательное время жизни $\tau_0 = 1/A$ (A - коэффициент Эйнштейна) перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, используя формулу Кравца [9/

$$\tau_0({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} \cdot \frac{g({}^5D_0)}{g({}^7F_2)} \cdot \frac{N({}^7F_2)}{c \int k(\frac{\nu}{c}) d(\frac{\nu}{c})}, \quad (3)$$

где n - показатель преломления, g - статистический вес уровня, N - заселённость уровня, c - скорость света. $N({}^7F_2)$ находим из выражения

$$N({}^7F_2) = N({}^7F_0) \cdot \frac{g({}^7F_2)}{g({}^7F_0)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь ΔE — энергетический интервал между уровнем 7F_2 и основным состоянием, равный 890 см^{-1} , а заселенность основного состояния

$$N({}^7F_0) = g({}^7F_0) \cdot \frac{N_0}{\sum_i g_i \exp(-\frac{\Delta E_i}{kT})}, \quad (5)$$

где N_0 — полная концентрация ионов Eu^{3+} . При $T=296^\circ\text{K}$ из уравнений (4), (5) найдем

$$N({}^7F_0) = 0,66$$

$$N({}^7F_2) = 0,038$$

численно интегрируя $k(\nu/c)$ из рис. 3 и подставив параметры в уравнение (3) найдём величину τ_0 для всех четырех растворов (см. таблицу).

Сопоставляя наблюдаемые времена жизни τ с τ_0 , можно найти /10/ квантовый выход люминесценции $\varphi({}^5D_0)$, определяемый как отношение числа квантов, излученных в полосе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ к первоначальному числу ионов Eu^{3+} на уровне 5D_0 :

$$\varphi({}^5D_0) = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (6)$$

Сравнивая значения φ_L и $\varphi({}^5D_0)$ можно найти квантовую эффективность Q переноса энергии от лиганда к уровню 5D_0 иона европия

$$Q = \frac{\varphi({}^5D_0)}{\varphi_L} \quad (7)$$

3. Сопоставляя параметры перфтордифензилометанов европия с параметрами их незамещенного аналога $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3$, а также с параметрами одного из лучших "лазерных" хелатов $\text{Eu}(\text{ТТА})_4$ П (см. таблицу), можно заметить, что $\varphi_L [\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3]$ больше $\varphi_L [\text{Eu}(\text{ДБМ})_3]$ почти в 50 раз, тогда как $\varphi({}^5D_0)$ возросло в несколько раз, хотя фторирование метильных групп обычно приводит к значительному увеличению $\varphi({}^5D_0)$, как это видно по $\text{Eu}(\text{ТТА})_4$ П. В то же время эффективность переноса возбуждения от лиганда на 5D_0 значительно выше, чем в других хелатах. Поскольку фторзамещенные соединения имеют уровни энергии иногда

даже на 3000 см^{-1} ниже, чем незамещенные /4/, то всё вышеизложенное можно объяснить тем, что триплетный уровень T_1 аниона лиганда (ДФДБМ)⁻ лежит лишь на $800 + 2000 \text{ см}^{-1}$ выше, чем уровень 5D_0 иона европия (см. рис.4). Действительно, в спектре поглощения раствора $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ в ацетоне (рис.26) на хвосте сильной (по-видимому $S_0 \rightarrow S_1$) полосы поглощения наблюдается более слабая полоса в районе 18000 см^{-1} , которую можно связать с полосой запрещенного перехода $S_0 \rightarrow T_1$, вероятность которого при галогенировании органических молекул значительно увеличивается /11/. В спектрах остальных трёх растворов эта полоса не наблюдается. Либо она слабее, либо больше сдвинута в коротковолновую область.

Если уровень T_1 расположен как показано на рис. 4, то скорость переноса возбуждения $T_1 \rightarrow {}^5D_0$ должна быть очень высокой, поскольку энергетический интервал между T_1 и 5D_0 имеет величину порядка характеристической энергии колебаний в органических молекулах. Подобное расположение уровня T_1 позволяет объяснить и невысокий квантовый выход люминесценции

$\varphi({}^5D_0)$, если предположить, что тушение $\text{Eu}^{3+}({}^5D_0)$ может происходить только через "довозбуждение" на триплетный уровень T_1 , как это наблюдается для хелатов $\text{Tb}(\text{БА})_4\text{П}$ и $\text{Tb}(\text{ТТА})_4\text{П}$ /4/. Для такого тушения необходима встреча с "горячей" молекулой, имеющей энергию не ниже разности энергии ΔW между T_1 и 5D_0 . Если $\Delta W = 800 + 1500 \text{ см}^{-1}$, то при 296°K доля "горячих" молекул равна:

$$\exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = (5 + 3) \cdot 10^{-4}$$

т.е. в толуоле их концентрация равна $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поскольку коэффициент диффузии $\sim 1 \cdot 10^{10}$ л/моль.сек /10/, константа скорости термической активации равна

$$k_a = (6 : 36) \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$$

Фактическую скорость тушения $k_{\text{туш.}}$ для $\text{Eu}^{3+}({}^5D_0)$ найдем из выражения

$$\varphi({}^5D_0) = \frac{k_{\text{изл.}}}{k_{\text{изл.}} + k_{\text{туш.}}} = 0,16 \quad (8)$$

где $k_{\text{изл.}} = 1/\tau_0 \approx 10^3$. Из (6) найдем $k_{\text{туш.}} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$,

следовательно $k_a / k_{\text{туш.}} = (1 \div 6) \cdot 10^4$

т.е. если каждое столкновение с "горячей" молекулой довозбуждает 5D_0 на T_1 , то для T_1 вероятность релаксировать снова на 5D_0 в $k_a / k_{\text{туш.}}$ раз выше, чем вероятность тушения триплета k_T . Так как $k_{T_1 \rightarrow {}^5D_0} \sim (10^{11} \div 10^{12}) \text{сек}^{-1}$ /5/, то

$$k_T \sim (10^6 \div 10^8) \text{сек}^{-1}.$$

Такая величина k_T является обычной для $T_1 \rightarrow S_0$ конверсии /10/, в частности при тушении растворённым кислородом ($C_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при обычных условиях) со скоростью контролируемой диффузией

$$k_{\text{туш.}} = \frac{1 \cdot 10^{10} \text{ л/мольсек}}{1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}} \approx 10^7 \text{ сек}^{-1}$$

Т.о. проведённая оценка не противоречит предложенному механизму переноса энергии и тушения люминесценции.

В заключение вычислим /12/ для растворов хелатов βu сечение вынужденного излучения из выражения

$$\sigma({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \Delta\nu} \cdot \frac{1}{\tau_0} \quad (9)$$

Из таблицы видно, что вычисленное сечение усиления ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода ионов βu^{3+} в исследованных хелатах примерно в 3 раза меньше, чем сечение усиления системы $Nd^{3+} (POCl_3)$ ($8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) и примерно равно сечению усиления стёкол с неодимом: $(2 \div 4) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ /13/.

Таким образом на основании результатов настоящей работы можно сделать вывод, что растворы βu (ДФДБМ) $_4$ П в ацетоне и толуоле обладают достаточно высоким выходом люминесценции при комнатной температуре и имеют довольно высокие коэффициенты усиления вынужденного излучения для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода, что позволяет использовать их в качестве активной среды жидкостного лазера. Понижение рабочей температуры должно увеличить выход люминесценции примерно до 90% (см. величину Q в таблице).

Авторы благодарят Т.Н.Герсимову за синтез комплексов и Г.Г.Долгова-Савельева за интерес к работе.

Таблица. Флуоресцентные характеристики некоторых хелатов европия

Хелат	Растворитель	τ мксек	τ_0 мксек	$\varphi(\% D_0)$	φ_L	Q	$\sigma \cdot 10^{20}$ см ²	Литература
$\xi u(BA)_4 \Pi$	ацетон	229			0,054			/3/
$\xi u(ДФДБМ)_4 \Pi$	ацетон	502	1250	0,40	0,36	0,90	3,0	
	толуол	215	1030	0,21			3,0	
$\xi u(ДФДБМ)_4 \Pi$	ацетон	270	950	0,28	0,23	0,82	2,7	
	толуол	170	1070	0,16			2,1	
$\xi u(ДБМ)_3$	ацетон				0,006			/3/
	толуол	66	560	0,12	0,005	0,042		/4/
$\xi u(ГГА)_4 \Pi$	ацетон	550	670	0,82	0,43	0,52		/4/
	этанол	370	440	0,84	0,13	0,15		/4/

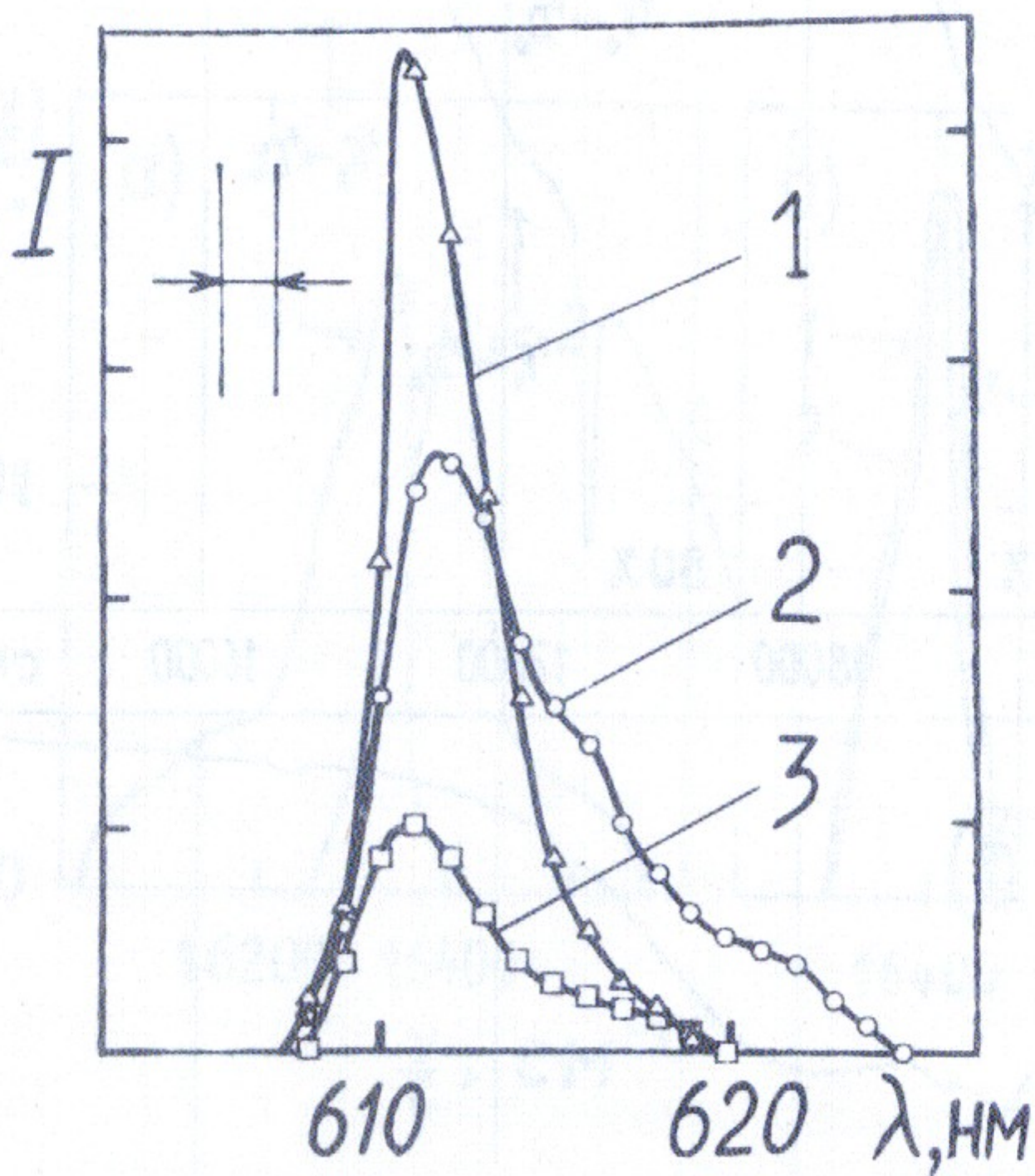


Рис. 1. Относительная интенсивность ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ полосы люминесценции растворов $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ (1), $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ (2) и $\text{Eu}(\text{БА})_4\text{П}$ (3) в ацетоне при УФ возбуждении.

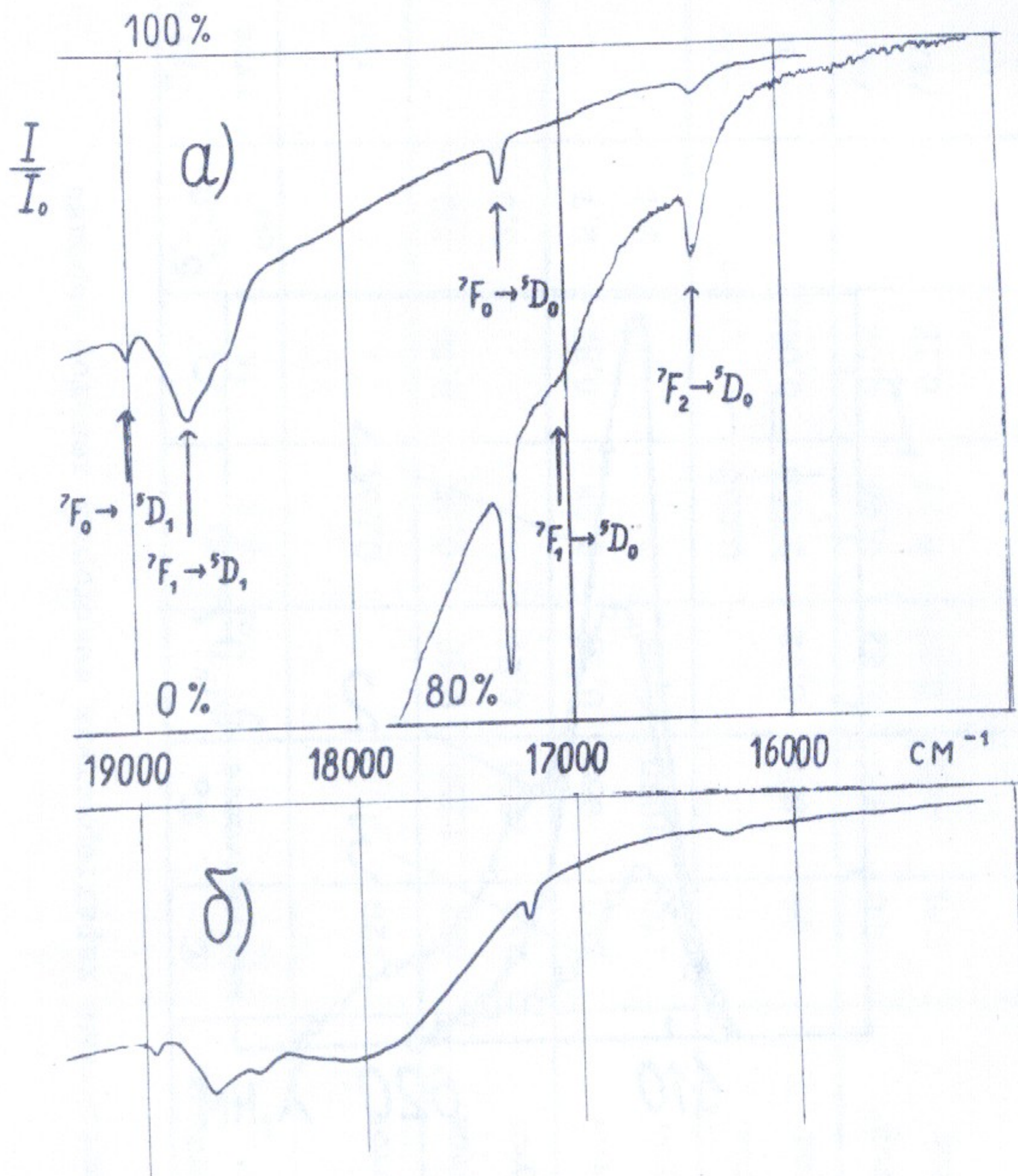


Рис.2. Пропускание I/I_0 растворов $vi(DFDBM)_3$ в толуоле (а) и ацетоне (б). Длина кюветы $l = 86$ мм. Четырёхлигандные комплексы имеют аналогичные спектры.

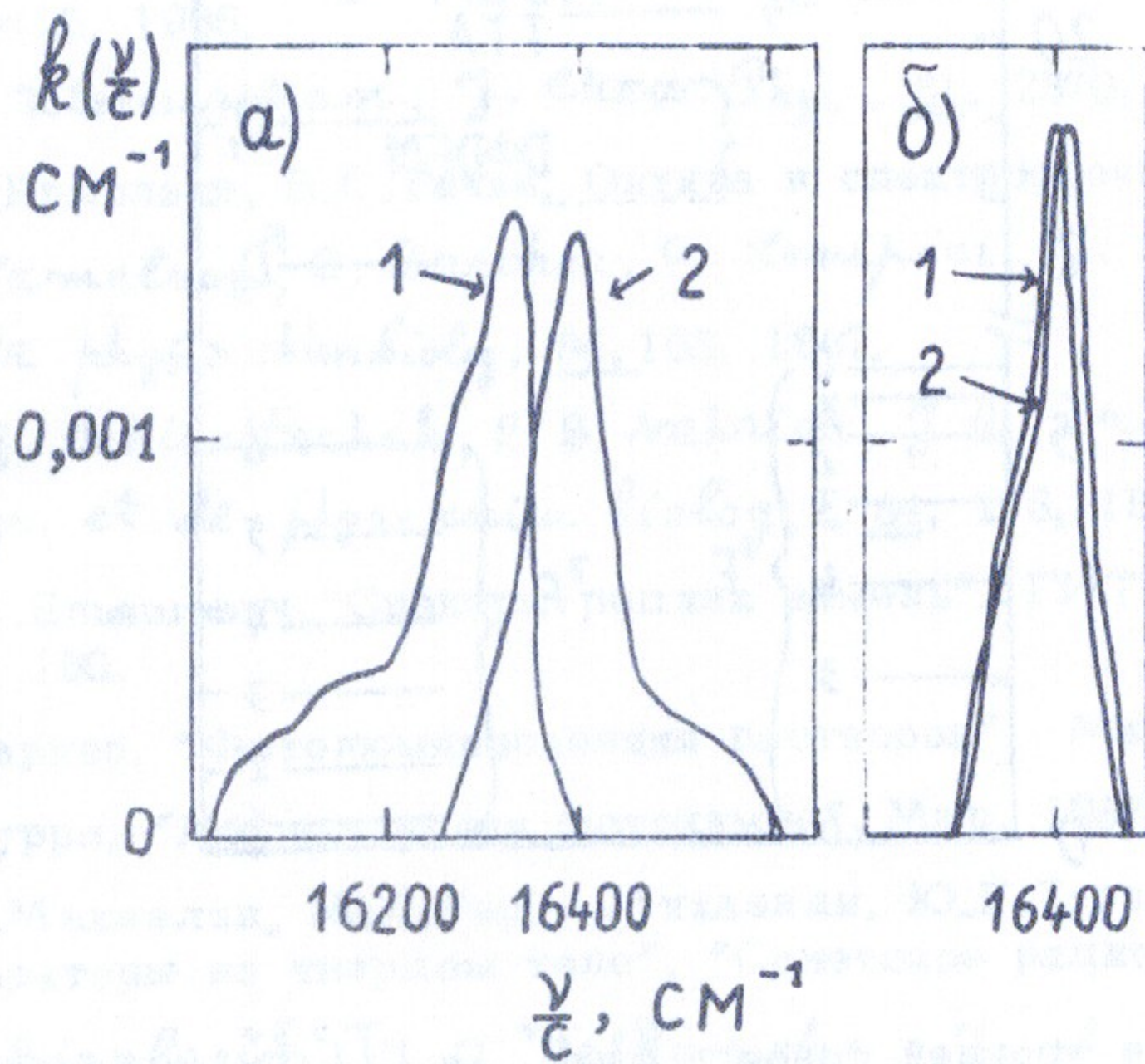


Рис.3. Коэффициент поглощения $k(\nu/c)$ растворов $\xi_{\text{u}}(\text{ДФДБМ})_3$ (а) и $\xi_{\text{u}}(\text{ДФДБМ})_4$ П (б) в ацетоне (1) и толуоле (2). Концентрация растворов: 1а - $3,4 \cdot 10^{-2}$; 2а - $3,4 \cdot 10^{-2}$; 1б - $2,9 \cdot 10^{-2}$; 2б - $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

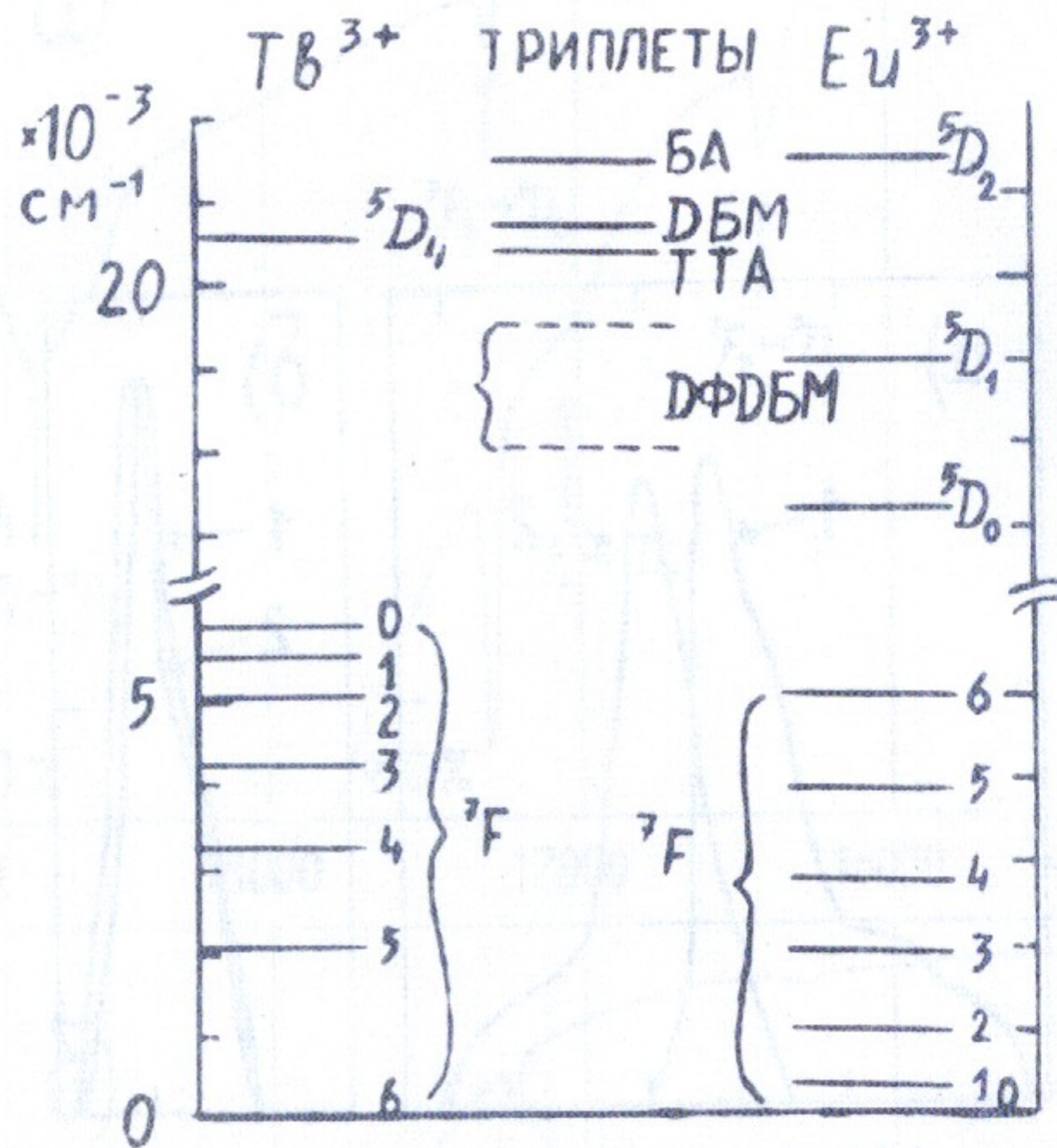


Рис. 4. Схема уровней ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} и анионов некоторых лигандов. Пунктиром обозначено вероятное положение T_1 уровня (ДФДБМ).

Л и т е р а т у р а

1. Л.Д.Деркачёва, Г.В.Перегудов, А.И.Соколовская. УФН, 91, 247, 1967.
2. И.М.Батяев. "Успехи химии", 11, 1333, 1971.
3. M. L. Vanthick, C. L. Telk. *J. of Optical Soc. Amer.* 54, 1211, 1964.
4. W. R. Dawson, J. L. Klopf, M. W. Windsor. *J. Chem. Phys.* 45, 2410, 1966.
5. M. Kleinerman. *J. Chem. Phys.* 51, 2370, 1969.
6. В.Л.Ермолаев, В.С.Тачин. Оптика и спектроскопия, 29, 93, 1970.
7. H. Samelson, C. Brecher, A. Lemprici. *J. de chim. phys. et de phys.-chim. biolog.* 64, 165, 1967.
8. E. J. Schimitschek, R. B. Krich, J. A. Trias. *J. de chim. phys. et de phys.-chim. biolog.* 64, 173, 1967.
9. М.А.Ельяшевич. "Спектры редких земель", ГИТТЛ, 1953, стр. 160.
10. С.Паркер. "Фотолюминесценция растворов", Мир, 1972.
11. Н.Турро. "Молекулярная фотохимия", Мир, 1967.
12. А.Л.Микаэлян, М.Л.Тер - Микаэлян, Ю.Г.Турков. "Оптические генераторы на твёрдом теле", "Советское радио", 1967, стр.16.
13. M. Vignwaht, J. A. Gelbwachs. *J. of Applied Phys.* 43, 2335, 1972.

Содержание

1. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

2. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

3. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

4. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

5. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

6. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

7. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

8. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

9. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

10. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

11. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

12. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

13. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

14. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

15. В.А. Князев, Л.В. Князева, А.И. Князев. 1971 г.

Ответственный за выпуск Б.А.Князев
Подписано к печати МН 16529 от 27/ХП-72г.,
Усл. 0,6 печ.л., тираж 200 экз.Бесплатно.
Заказ №92 . ПРЕПРИНТ.

Отпечатано на ротапинтере в ИЯФ СО АН СССР, вг