

3

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

И Я Ф 10 -73

Г.Г.Долгов-Савельев, Б.А.Князев, Е.П.Фокин

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ И КОМПЛЕКСОВ
ЕВРОПИЯ В РАСТВОРАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

Новосибирск

1973

Г.Г.Долгов-Савельев, Б.А.Князев, Е.П.Фокин^{х)}

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ И КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ
В РАСТВОРАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ
ПУЧКОМ

А Н Н О Т А Ц И Я

Исследована кинетика люминесценции растворов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ и $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ в кетонах и ароматических углеводородах при возбуждении импульсным электронным пучком ($U_e = 0,9 \text{ МэВ}$, $t_u = 2 \text{ мксек}$). Обнаружено, что в растворах $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ спад люминесценции экспоненциальный, а в растворах $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ - представляет сумму двух экспонент. Предложен, объясняющий это явление механизм. Найдено, что энергия электронного пучка преобразуется в энергию возбуждения $^5\text{D}_0$ -уровня Eu^{3+} с эффективностью $\sim 10\%$. С помощью перестраиваемого лазера на красителе измерен коэффициент усиления растворов при $\lambda = 6110 \text{ \AA}$. Обсуждена возможность использования данных сред в лазерах с накачкой ионизирующим излучением.

х) Новосибирский институт органической химии СО АН СССР.

1. Введение

Возможность применения ионизирующего излучения для возбуждения растворов сложных органических соединений (красителей и сцинтилляторов) рассматривалась нами в работах /1,2/. Несмотря на то, что в этих системах наблюдался перенос энергии возбуждения от молекул растворителя к молекулам активной среды, эффективность η преобразования энергии электронного пучка в энергию люминесценции синглетных состояний оказалась невысокой. Более того, величина η падала с ростом мощности возбуждения.

Проведенные позднее исследования оптических свойств органических растворителей при облучении импульсным электронным пучком /3/ показали, что в течение импульса наблюдается сильная экстинкция, спадающая затем за время $(1 + 5)$ мксек. Следовательно, пороговые условия генерации реально могут достигаться только в послесвечении, и время жизни возбужденных молекул активной среды должно быть больше длительности импульса накачки и наведенной экстинкции. Единственной известной лазерной средой, удовлетворяющей этому требованию является среда, содержащая ионы Eu^{3+} или других редких земель /4/.

Выход $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$ при возбуждении ионизирующим излучением должен быть значительно больше выхода возбужденных синглетных состояний сложных молекул. Это связано с эффективным переносом на Eu^{3+} энергии с триплетных уровней растворителя, выход которых при радиолизе в 3-4 раза больше выхода возбужденных синглетов. С другой стороны, вследствие локализации возбуждения на внутренней $4f$ -оболочке европия вероятность его тушения мала /6/.

Экспериментальных работ по возбуждению растворов редких земель ионизирующим излучением практически не проводилось, лишь Матович /7/ оценил выход люминесценции при возбуждении раствора смеси Eu (ТТА) и P с уранил - ТТА-ТБФ - комплексом (90% U^{235}) в бензоле потоком нейтронов от импульсного реактора ($t_u = 1,17$ мсек). Коэффициент преобразования η энергии осколков деления U^{235} в люминесценцию с $\lambda = 6150 \text{ \AA}$ при $T = -80^\circ\text{C}$ по оценкам автора равен 4%. Однако, как легко понять из сообщения, эксперимент носил "разовый" характер, кинетика) ТТА - теноилтрифторацетон, ТБФ - трибутилфосфат, ДФДБМ - декафтордibenзоилметан, П - пиперидин.

тика люминесценции не исследовалась и наведенные потери /3/ не учитывались. Таким образом вычисленная в /7/ величина может носить лишь оценочный характер.

В настоящей работе проведены исследования кинетики и выходов люминесценции при возбуждении электронным пучком растворов $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$, $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \text{П}$ /8/ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

2. Получение комплексов декафтордибензолметана

с европием и приготовление растворов

100 г декафторбензоилметана растворили в 20 мл эфира, прибавили раствор 1.00 г ацетата Eu в 20 мл воды и встряхивали в делительной воронке в течение нескольких минут. Затем эфирный раствор отделяли, промывали 2 раза 10% раствором бикарбоната натрия и затем 2 раза - водой, высушивали CaCl_2 и упаривали. Остаток растворителя удаляли при вакууме 2-3 мм Hg . Получили 0.75 - 0.80 г твердого желтоватого вещества, очень легко растворимого в нетролинном эфире, бензоле, спирте и др. растворителях.

Вместо ацетата Eu возможно использование хлорида или нитрида, но в этих случаях к реакционной смеси добавляют водный раствор ацетат аммония.

Данные элементарного анализа $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$. Найдено % : С 39.20, 38.97 ; Н - следы; F 41.10, 40.68.

$\text{C}_{45} \text{H}_3 \text{Eu} \text{F}_{30} \text{O}_6$. Вычислено % : С 39.70; Н 0.22; F 41.86.

В ИК - спектре комплексов содержатся следующие полосы поглощения (в CCl_4): 465 сл., 512 сл., 578 сл., 620-630 ср., 935 ср., 1005 с., 1118 ср., 1190 сл., 1220 ср., 1320 сл., 1330-1335 ср., 1420 с., 1510 с., 1600 с и 1655 ср. (cm^{-1}).

Соль ДФДБМ и пиперидина получили добавлением к эфирному раствору 0.40 г ДФДБМ 0.1 мл пиперидина и упариванием. Твердый продукт с т.пл. 106-110°. 0.10 г соли

$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCH}_2\text{CO C}_6\text{F}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ прибавили к раствору 0.27 г ($\text{C}_6\text{F}_5\text{COCHCO C}_6\text{F}_5$) Eu в 10 мл эфира.

Раствор упаривали и удаляли остаток эфира в вакууме. Получили желтый твердый продукт (0,35 г) с т.пл. 140-144°.

$\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3 \cdot \text{ДФДБМ} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ - най-

дено %: С 41.66, 41.66; Н 1.03, 0.99; F 40.39, 40.46; N 0.74, 0.74. $\text{C}_{65} \text{H}_{16} \text{F}_{40} \text{N O}_8$. Вычислено %:

С 42.18; Н 0.87; F 41.06; N 0.75.

ИК спектр (в CCl_4): 465 сл., 512 сл., 578 сл., 625 ср., 935 ср., 1000 с., 1115 ср., 1190 сл., 1215 ср., 1315 сл., 1330 ср., 1420 с., 1450 с., 1450 с., 1505 с., 1610 с., 1655 ср., 2935 сл. и 2960 сл.

Растворы комплексов приготавливались непосредственно перед измерениями.

Соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ прогревались в вакууме при температуре 150°С в течение 10 часов для удаления кристаллизационной воды, а затем растворились в ацетофеноне /9/. Готовый раствор хранился в темноте, но тем не менее длительность люминесценции этих растворов (при УФ - возбуждении) за 20 дней падала с 520 до 260 мксек.

3. Постановка эксперимента

Схема измерений изображена на рис.1. Абсолютная мощность люминесценции определялась так же, как в работе /1/. Все измерения (за исключением одного, описанного ниже) проводились без удаления кислорода из раствора. Поскольку интенсивность и наблюдаемая длительность люминесценции падали с увеличением поглощенной раствором дозы облучения (см. ниже), все количественные измерения проводились со свежеприготовленными растворами.

Как показали контрольные измерения с монохроматором МДР-2, в послесвечении наблюдались лишь переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$,

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ европия, причем более 90% интенсивности приходится на переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda=611$ нм для комплексов и 615 нм для $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в ацетофеноне). Это обстоятельство позволило проводить абсолютные измерения без монохроматора. Ниже для простоты считается, что вся люминесценция относится к переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

4. Перенос энергии

Высокая интенсивность люминесценции, а также характерная зависимость /1,10/ от концентрации раствора (рис.2) показывают, что заселение уровня 5D_0 осуществляется через возбужденные состояния растворителя. В отличие от сцинтилляторов и красителей /1,11/ европий одинаково хорошо люминесцирует при облучении и в ароматических углеводородах, и в кетонах. Поскольку в последних перенос энергии от синглетных уровней растворителя исключен, этот факт говорит о преобладании переноса через триплетные состояния.

5. Влияние дозы облучения на люминесценцию

Радиационная устойчивость растворов комплексов европия по отношению к люминесцентным свойствам оказалась довольно высокой. Интенсивность люминесценции (измеренная в момент окончания импульса возбуждения $t=0$) спадает при поглощенной дозе 60 мрад приблизительно в 1,3 раза для растворов в толуоле и в 1,8 раза для растворов в сгустке (рис.3). Этот спад обусловлен либо уменьшением эффективности переноса возбуждения от растворителя к Eu^{3+} из-за быстрого конкурирующего тушения накапливающимися продуктами радиолиза, либо уменьшением числа люминесцирующих центров. Длительность люминесценции τ также уменьшается с поглощенной дозой (рис.4). Если построить зависимость $(\tau)^{-1} = f(D)$, то экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Поскольку тушение описывается уравнением Штерна - Фольмера /12/, прямые на рисунке 4б указывают, что концентрация тушителя линейно растет с дозой. Это тушение, по-видимому, обусловлено увеличением скорости тушения триплета T_1 лиганда /8/ за счет взаимодействия с накопленными продуктами радиолиза.

6. Кинетика люминесценции

Спад люминесценции $I(t)$ растворов солей и комплексов европия во всех растворителях при УФ-возбуждении /8/ - экспоненциальный. Зависимость $I(t)$ при возбуждении электронным пучком растворов $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ также экспонен-

циальная, но длительность люминесценции (таблица 1) меньше, чем при УФ-возбуждении ($\tau_e < \tau_{\text{УФ}}$).

Люминесценция растворов $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ при возбуждении электронным пучком во всех растворителях вначале спадает не экспоненциально, но примерно через 50 мксек $I(t)$ переходит в экспоненту (постоянная времени равна τ_{e1}), - см. рисунки 5а и 6а, где кривые слева представляют из себя осциллограммы, перестроенные по точкам в полулогарифмическом масштабе. Из рисунка 6 видно, что характер кривой существенно зависит от энергии E импульса возбуждения, и что при малых E $I(t)$ почти экспоненциальна. Рисунок 5 показывает, что характер начального участка спада люминесценции почти не зависит от растворителя. Это должно означать, что начальный участок $I(t)$ обусловлен влиянием наиболее характерных промежуточных продуктов радиолиза, таких как сольватированный электрон, радикалы или ионрадикалы. Удаление из растворов кислорода немного уменьшает тушение (рис.7), но как будет показано ниже, мало влияет на выход возбужденных состояний $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$ (таблица П).

Если, как показано на рис.8, продолжить экспоненциальный участок приведенных осциллограмм до пересечения с осью ординат ($t=0$), то в полулогарифмическом масштабе разность между наблюдаемой кривой $I(t)$ и экстраполированной прямой $I_1(t)$ представляет в пределах экспериментального разброса точек прямую $I_2(t)$. Если же построить зависимости $I_1(t=0)$ и $I_2(t=0)$ от энергии импульса возбуждения E , то получим зависимости, изображенные на рис.9 кривыми 1 и 2, соответственно.

Вследствие очень крутого спада $I(t)$ в начальный момент времени (рис.5), а также необходимости большого усиления на осциллографе для регистрации на той же осциллограмме значительно более слабого экспоненциального "хвоста", полную интенсивность $I(t=0)$ оказалось выгоднее определять по сумме $I_1(t=0) + I_2(t=0)$. Экспериментальный разброс точек при больших E определяется главным образом неточностью определения $I_2(t=0)$ (см. рис.5, 6, 8).

Из кривой 3 рисунка 9 видно, что суммарная интенсивность люминесценции $I(t=0)$ линейно растет с энергией импульса возбуждения. Зависимость $I(t=0)$ от энергии возбужде-

ния для растворов $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \Pi$ также линейна (рис. 10). Это говорит о том, что во всех исследованных растворах в течение импульса возбуждения не наблюдается зависящего от мощности возбуждения тушения $^5\text{D}_0$ состояний Eu^{3+} . Что касается существенной разницы в кинетике спада люминесценции четырехлигандного комплекса и остальных систем, то она обусловлена скорее всего тем, что в $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \Pi$ все места в координационной сфере иона европия заняты и неосуществимо ни "близкое" взаимодействие с тушителем, ни появление в координационной сфере какого-либо продукта радиоллиза.

Как показано в Приложении, все особенности наблюдаемого спада люминесценции (рис. 5-9) можно объяснить, предложив появление в растворе в результате радиоллиза ионов или комплексов Eu^{3+} с двумя типами окружения, - одно из которых соответствует обычному, наблюдаемому при УФ-возбуждении (τ_1), второе - комплексу, образуемому с участием продуктов радиоллиза (τ_2). На рисунке 11 представлено время жизни этих образований в зависимости от энергии возбуждения. Следует отметить, что представленный на рисунке спад τ_e связан с тушением люминесценции лабильными продуктами радиоллиза (в отличие от тушения, описанного в разделе 5), поскольку они не накапливаются от импульса к импульсу. Например, если после мощного ($1 \cdot 10^{19}$ эв/см³) импульса возбуждения, возбудить среду слабым ($2 \cdot 10^{17}$ эв/см³) импульсом, постоянная времени τ_e вновь увеличится.

Детальное обсуждение механизмов образования подобных комплексов и их тушение с обсуждением возможных в каждом растворителе элементарных процессов выходит за рамки настоящей работы и будет проведено в работе /13/.

7. Выход возбужденных ионов $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0)$.

Вычислим из экспериментальных данных (рис. 9, 10 и др.) выходы G [1/100 эв поглощенной энергии] возбужденных ионов Eu^{3+} . Поскольку элементарные процессы спонтанного излучения и тушения возбужденных уровней статистически независимы, интенсивность (мощность) излучения \mathcal{J} единицы объема зависит только от концентрации возбужденных ионов $[\text{Eu}^{3+*}]$ в данный момент времени и излучательного времени жизни $\tau_0 = A^{-1}$ (A - коэффициент Эйнштейна)

$$\mathcal{J} = [\text{Eu}^{3+*}] \cdot \frac{h\nu}{\tau_0} \quad (1)$$

Зная абсолютную чувствительность ξ [$\frac{\text{кА}}{\text{Вт}}$] ФЭУ для $\lambda = 611 \text{ нм}$ /1/, τ_0 (сек), сечение отверстия диафрагмы 4 рис.1 S (см²), энергию кванта люминесценции $h\nu$ показатель преломления раствора n , и измеряя энергию импульса возбуждения W (эв), амплитуду сигнала фотоумножителя i (а) и расстояние от кюветы до ФЭУ L (см) найдём величину G :

$$G([\text{Eu}^{3+*}]) = \frac{4\pi n^2 \tau_0 L^2}{h\nu \cdot S} \cdot \frac{i}{\xi} \cdot \frac{100}{W} \quad (2)$$

Результаты расчетов приведены в таблице II.

Экстраполируя кривую рис.26 в область $C \rightarrow \infty$ найдём, что предельный выход $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0)$ при электронном возбуждении раствора $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ в толуоле будет $G_{\text{max}} = 6 \pm 1,2$ (или $\eta = 12 \pm 2,4\%$). Эта величина соответствует суммарному выходу возбужденных синглетных и триплетных состояний при радиоллизе бензола /14/ ($G(\text{толуол}) \approx G(\text{бензол})/15/$):

$$G_S + G_T = 1,45 + 4,0 = 5,45.$$

Наблюдаемые выходы $G([\text{Eu}^{3+*}])$ в пределах точности эксперимента равны $G_S + G_T$. Это означает, что наблюдается практически стопроцентный перенос энергии от растворителя к ионам Eu .

8. Коэффициент усиления и коэффициент потерь при электронном возбуждении растворов

При средней по объему энергии возбуждения $E = 2,4 \cdot 10^{19}$ эв/см³ с помощью таблицы II найдём для $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \cdot \Pi$ в ацетоне

$$[\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0)] = (1,3 \pm 0,26) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$$

Т.к. сечение усиления $\sigma = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ /8/, то коэффициент усиления

$$\alpha = \sigma \cdot [\text{Eu}^{3+}(\text{D}_2\text{O})] = (0,039 \pm 0,008) \text{ см}^{-1}$$

а усиление за один проход кюветы ($l = 5 \text{ см}$) в центре полосы люминесценции равно $(I_0/I) = \exp\{\sigma \cdot [\text{Eu}^{3+}(\text{D}_2\text{O})] \cdot l\} = \exp(\alpha l) = 1,16 \pm 1,26$.

Экспериментально при $E = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ эв/см}^3$ на установке описанной в работе /3/ получено $(I_0/I)_{\text{экс.п.}} = 1,13 \pm 0,05$. Усиление меньше расчетного, по-видимому, из-за того, что спектральная ширина зондирующего пучка была $\sim 30 \text{ \AA}$, а усиление на краях полосы значительно слабее.

На основании экспериментальных данных /1,3/ найдем наведенные потери, возникающие при облучении электронным пучком органических растворителей и сравним их с "полезными" потерями на зеркалах. При $\tau = 0,98$ и длине активной зоны резонатора $l = 5 \text{ см}$, потери на пропускание зеркал

$$k = \frac{1-\tau}{l} = 0,004 \text{ см}^{-1}$$

Т.е. $\alpha \gg k$. Однако при $E = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ эв/см}^3$ генерации не наблюдалось, несмотря на то, что "искривление" оптической оси резонатора за счет образования эффективной призмы /3/ было скомпенсировано перекосом одного из зеркал \sim на $40'$.

Используя данные работ /1,3/ можно оценить наведенные потери, обусловленные разбросом отклонения "призмы" от среднего (k_1), рассеянием на тепловых неоднородностях (k_2), наведенным оптическим поглощением (k_3). Величина этих потерь после исчезновения "сильной" /3/ экстинкции равна:

$$k_1 = 0,040 \text{ см}^{-1}$$

$$k_2 = 0,009 \text{ см}^{-1}$$

$$k_3 = 0,004 \text{ см}^{-1}$$

Сумма потерь $k + k_1 + k_2 + k_3 = 0,057 \text{ см}^{-1}$. Таким образом

$\sum k_i > \alpha$. Потери на поглощение и рассеяние принципиально не устранимы, но их величина мала. В основном коэффициент погло-

щение связан с образованием тепловой призмы. Этот вид потерь легко устранить, применяя для возбуждения электроны с энергией $\geq 5 \text{ Мэв}$ или однородно возбуждал среду осколками деления /7/.

9. Выводы

1. Исследована люминесценция растворов солей и комплексов европия при возбуждении импульсным электронным пучком.

2. Обнаружено, что спад люминесценции растворов четырехлигандных комплексов Eu экспоненциальный, а трехлигандных - представляет сумму двух экспонент. Последнее объяснено возникновением при радиолизе двух типов окружения ионов европия.

3. Найдено, что коэффициент преобразования η энергии электронного пучка в энергию возбуждения ионов европия при импульсном облучении растворов солей и комплексов Eu в кетонах и ароматических углеводородах равен $0,07 \pm 0,11$ и в пределах исследованного диапазона доз не зависит от мощности возбуждения.

4. С помощью перестраиваемого лазера на родамине В измерен коэффициент усиления раствора $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$ в ацетоне, который при энергии возбуждения $2,4 \cdot 10^{19} \text{ эв/см}^3$ оказался равным $1,13 \pm 0,05$ (на пути 5 см), что близко к расчетной величине $1,16 \pm 1,26$.

5. Из приведенных результатов следует, что растворы хелатов Eu в кетонах и ароматических углеводородах могут быть использованы в качестве активных сред жидкостных лазеров при накачке ионизирующим излучением.

В заключение авторы благодарят Т.Н.Герасимову за синтез комплексов европия, М.П.Терпугову за приготовление абсолютных растворов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в ацетофеноне, В.М.Моралева за полезное обсуждение результатов и В.Д.Ищенко за помощь в работе.

П р и л о ж е н и е

Рассмотрим возможные механизмы, обуславливающие не экспоненциальный спад люминесценции (рис. 5, 6, 8, 9).

1. Тушение возбужденных ионов европия короткоживущими продуктами Q радиолиза путём непосредственного взаимодействия с Eu^{3+} при внедрении их в первую координационную сферу. Скоростные уравнения:

$$\frac{d[\text{Eu}^{3+*}]}{dt} = -k_{kv} \cdot [\text{Eu}^{3+*}] - k_T [Q] \cdot [\text{Eu}^{3+*}] \quad (1П)$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = -k_Q \cdot [Q] \quad (2П)$$

Здесь k_{kv} , k_T и k_Q - константы скоростей излучательного распада Eu^{3+*} , тушения Eu^{3+*} тушителем Q , исчезновения тушителя Q за счет взаимодействия с окружением $[X]$ - означает концентрацию X в растворе в данный момент времени.

Считая начальные концентрации $[\text{Eu}^{3+*}]_0$ и $[Q]_0$ пропорциональными энергии возбуждения E (см. рис. 9), найдём

$$[\text{Eu}^{3+*}] = [\text{Eu}^{3+*}]_0 \cdot \exp\left\{-k_{kv} t - \frac{k_T [Q]_0}{k_Q} (1 - e^{-k_Q t})\right\} \quad (3П)$$

При $t > k_Q$

$$[\text{Eu}^{3+*}]_{t > k_Q} \approx [\text{Eu}^{3+*}]_0 \cdot \exp\left\{-k_{kv} t - \frac{k_T [Q]_0}{k_Q}\right\} \quad (4П)$$

Экстраполяция (4П) к $t \rightarrow \infty$ даст нам величину $\gamma_1(t=0)$ из рис. 8:

$$\gamma_1(t=0) \propto E \cdot e^{-\alpha E} \quad (5П)$$

где α - константа. Следовательно,

$$\gamma_2(t=0) = \gamma - \gamma_1 \propto E \cdot (1 - e^{-\alpha E}) \quad (6П)$$

Т.о., как можно показать, хотя (при выполняющемся в нашем случае условии $k_T [Q]_0 \ll k_Q$ разность $\gamma_2(t) = \gamma(t) - \gamma_1(t)$ близка к экспоненте и предложенный механизм объясняет вид $\gamma(t)$ рис. 5, 6), наблюдаемые зависимости

$\gamma_1(t=0)$ и $\gamma_2(t=0)$ от E отличаются вычисленных (5П) и (6П).

II. Образование в результате радиолиза вокруг Eu^{3+} двух типов координационных сфер, в одну из которых входит реакционноспособный промежуточный продукт R . Более быстрое тушение в этом случае можно объяснить либо тушением за счет взаимодействия $\text{Eu}^{3+} (^5D_0)$ или триплетного уровня лиганда /8/ с парамагнитной частицей R , входящей в комплекс, либо прямым переносом возбуждения с Eu^{3+} на R или обратным восстановлением Eu^{3+} до Eu^{2+} (если R - сольватированный электрон).

Образование комплекса типа $(\text{Eu}^{3+*} \cdot R)$ происходит в течение импульса возбуждения и конкурирует с исчезновением R за счет взаимодействия с окружением.

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{G(R)}{100} \cdot \frac{dE}{dt} - k_1 [R] [\text{Eu}^{3+*}] - k_2 [R] [Q] \quad (7П)$$

$$\frac{d[\text{Eu}^{3+*}]}{dt} = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{100} \cdot \frac{dE}{dt} - k_1 [R] [\text{Eu}^{3+*}] \quad (8П)$$

$$\frac{d[\text{Eu}^{3+*} \cdot R]}{dt} = k_1 [R] [\text{Eu}^{3+*}] \quad (9П)$$

Здесь $G(X)$ - выход продукта X , Q - молекула, реагирующая с R (либо растворитель, либо невозбужденный ион Eu^{3+}). Пусть $dE/dt = E/t_u$. Т.к. в (7П) второй член справа много меньше третьего, то в стационарном (по R) случае

$$[R] = \frac{G(R)}{100} \cdot \frac{E}{k_R [Q] t_u} \quad (10П)$$

$$[\text{Eu}^{3+*}] = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{G(R)} \cdot \frac{k_2 [Q]}{k_1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{G(R)}{100} \cdot \frac{1}{[Q]} \cdot \frac{E}{t_u}\right) t \right\} \quad (11П)$$

То есть $\gamma_1(t=0) \propto 1 - \exp(-\text{const} \cdot E)$ (12П)

Поскольку $[\text{Eu}^{3+*}] + [\text{Eu}^{3+*} \cdot R] = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{100} E$ (13П)

то

$$[\text{Eu}^{3+*} \cdot R]_{t=0} = \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{100} E - \frac{G(\text{Eu}^{3+*})}{G(R)} \cdot \frac{k_2}{k_1} [Q] \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{G(R)}{100} \cdot \frac{E}{[Q]}\right) \right\} \quad (14П)$$

и $\gamma_2(t=0) \propto c_1 E + c_2 (1 - e^{-c_3 E})$ (15П)

Полученные функциональные зависимости (12П) и (15П) хорошо ложатся на экспериментальные точки рисунка 9.
х) t_u - длительность импульса возбуждения.

Таблица 1. Наблюдаемое время жизни люминесценции комплексов Eu в растворах при УФ и e^- - возбуждения $E = 2 \cdot 10^{19}$ эв/см³. Для трёхлигандного комплекса $\tau_e \equiv \tau_{e1}$

хелат	растворитель	$\tau_{\text{УФ}}$ мксек	τ_e мксек	$\frac{\tau_e}{\tau_{\text{УФ}}}$
$\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \text{ П}$	ацетон	502	432	0,86
	толуол	215	164	0,76
$\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$	ацетон	270	172	0,63
	толуол	160	72	0,45

Таблица II. Выходы G возбужденных ионов Eu^{3+*} и эффективность преобразования η энергии электронного пучка в энергию, занесенную на 5D_0 - уровне европия в растворах. $C = 0,01$ мол/л.

хелат	растворитель	растворенный газ	η %	G 1/100 эв
$\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4 \text{ П}$	толуол	воздух	$7 \pm 1,4$	$3,5 \pm 0,7$
	ацетон	воздух	$10,8 \pm 2,2$	$5,5 \pm 1,1$
$\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$	толуол	воздух	$7 \pm 1,4$	$3,5 \pm 0,7$
		аргон	$10,6 \pm 2,2$	$5,3 \pm 1,0$
	ацетон	воздух	$8 \pm 1,6$	$4,1 \pm 0,8$
		аргон	$8 \pm 1,6$	$4,1 \pm 0,8$

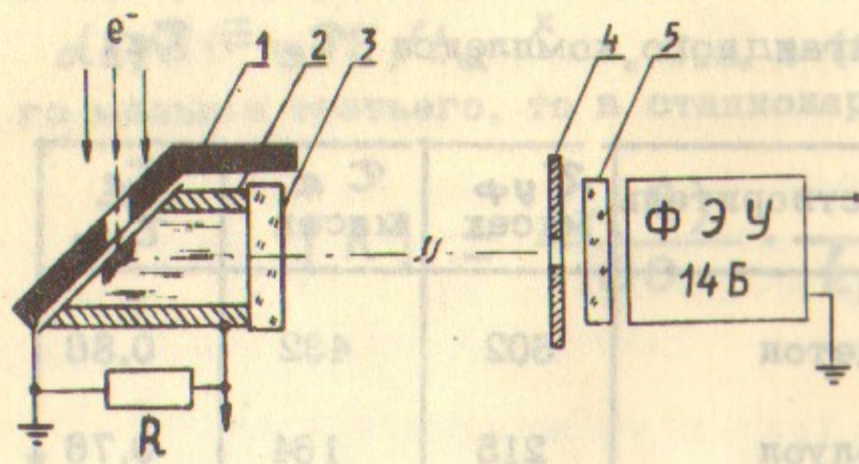


Рис. 1.
Схема измерений.
1-свинцовый экран, 2-кювета с титановой фольгой (50 мк), 3-окно, 4-диафрагма (Ø 10мм), 5-светофильтр. Перед ФЭУ иногда помещался монохроматор МДР-2.

Рис. 2.
Зависимость интенсивности γ люминесценции от концентрации C растворов. Кривые - подобраны по экспериментальным точкам зависимость типа $\gamma \sim \frac{C}{a + bC}$ /1/, где a и b - константы.

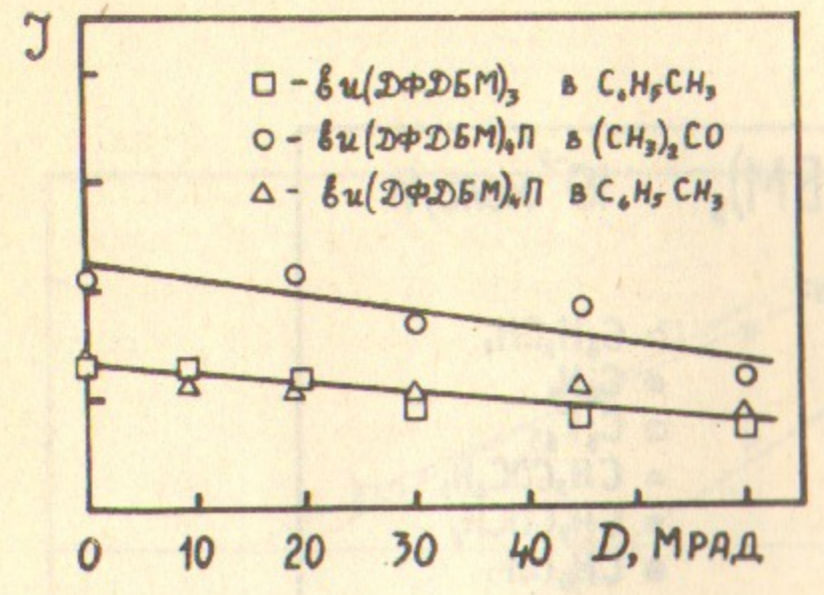
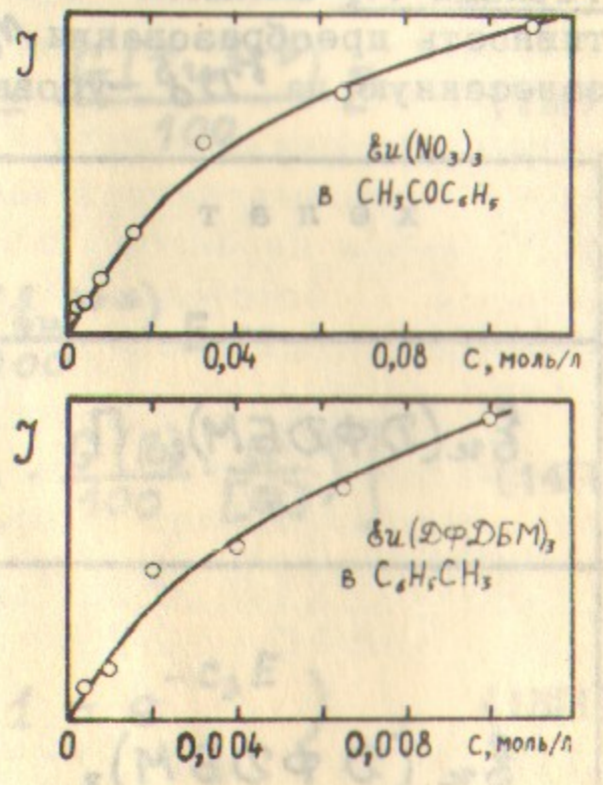
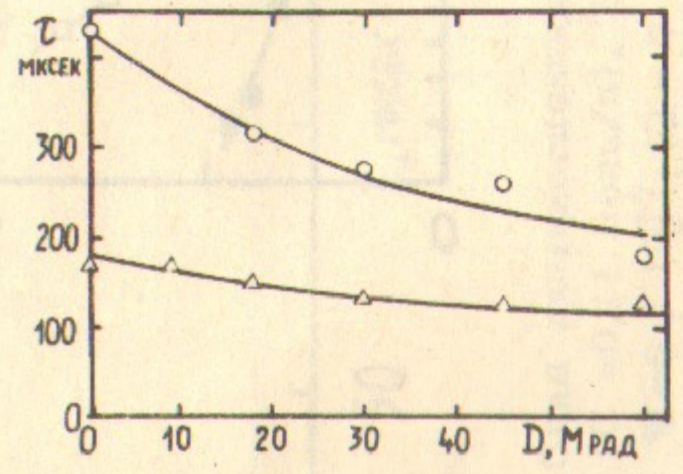


Рис. 3.
Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Uu в растворах от дозы D , поглощенной раствором до измерения. $C=0.01$ моль/л.

Рис. 4.

Зависимость времени жизни люминесценции τ растворов $Uu(DFDPM)_4P$ в толуоле и ацетоне от поглощенной дозы D . Экспериментальные точки соответствуют точкам рис.3: \circ - ацетон; Δ - толуол.



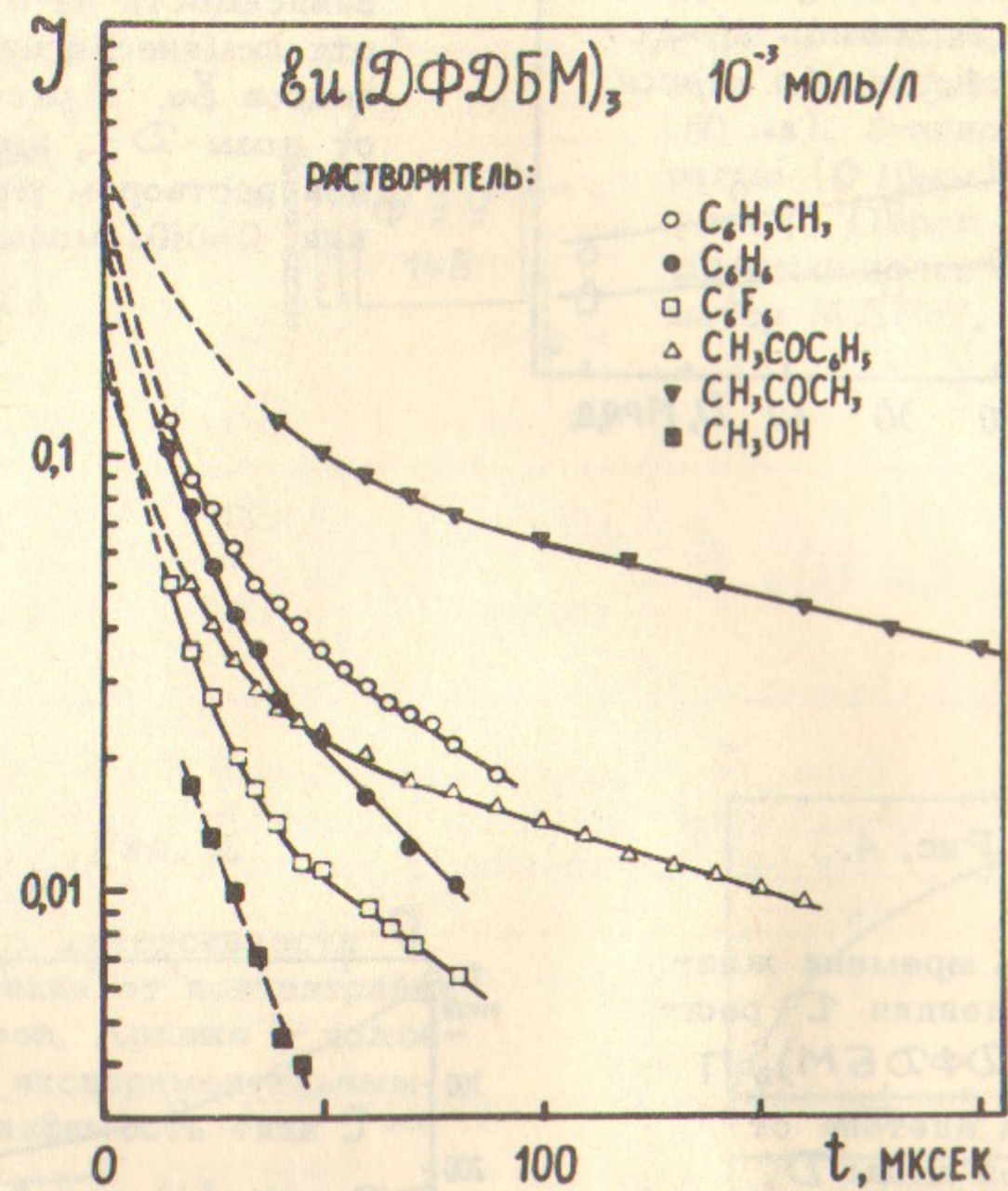


Рис.5. Спад люминесценции $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$ в различных растворителях ($C = 0,001$ моль/л).

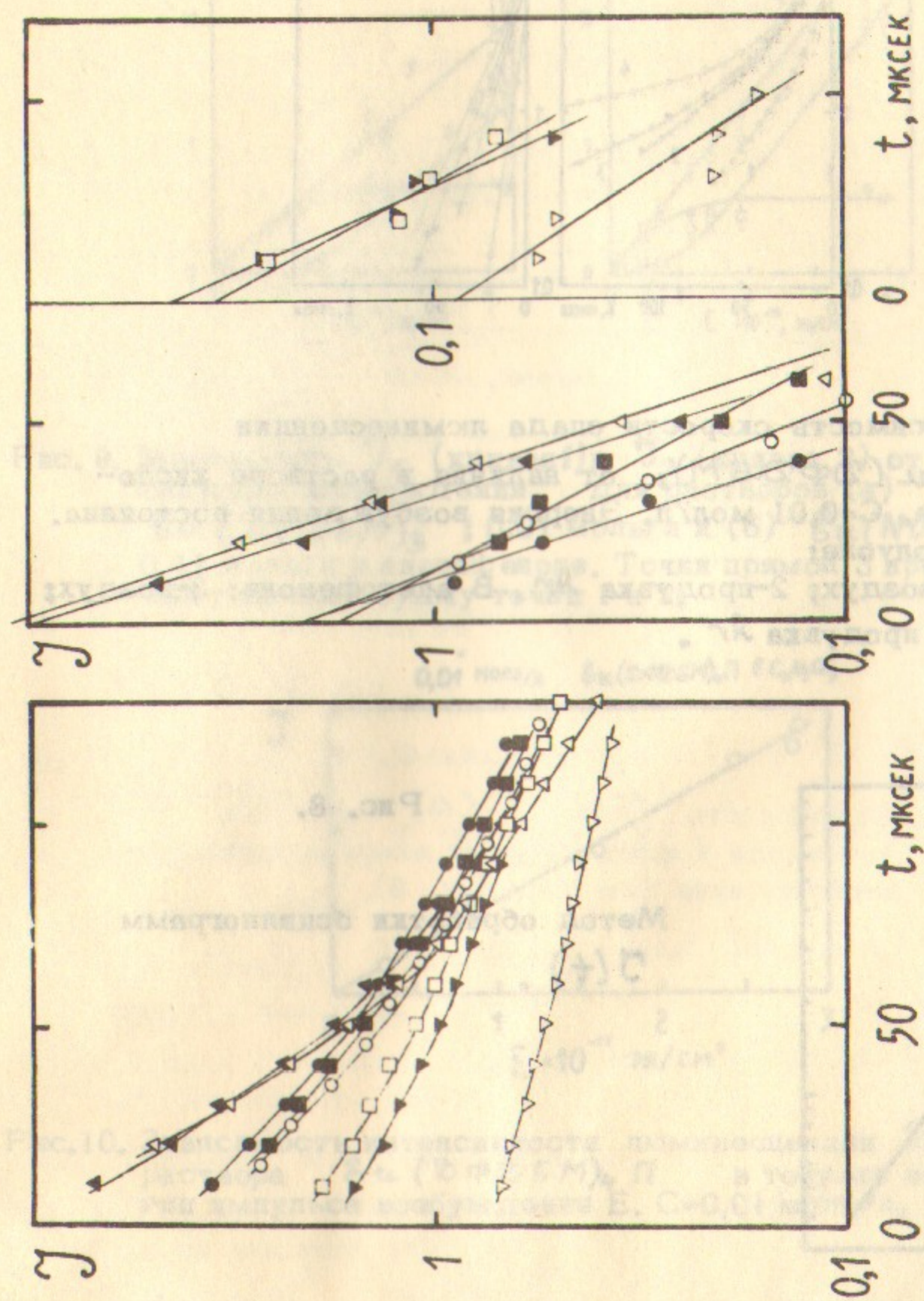


Рис.6. Спад люминесценции раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в ацетоне ($C = 0,11$ моль/л). Энергия возбуждения E: $\nabla - 7,1 \cdot 10^{17}$; $\square - 5 \cdot 10^{17}$; $\triangle - 3,8 \cdot 10^{18}$; $\blacksquare - 1,1 \cdot 10^{18}$; $\circ - 1,9 \cdot 10^{18}$; $\blacktriangledown - 1,4 \cdot 10^{17}$. Справа: разность $I_2 = I - I_1$

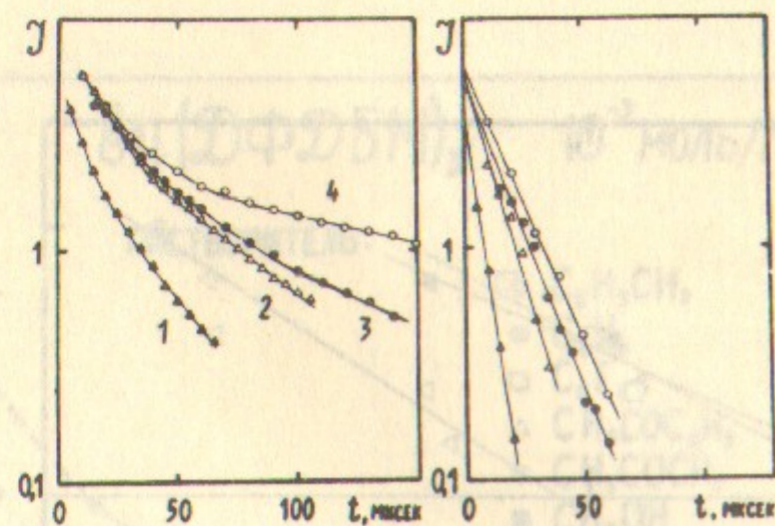


Рис. 7. Зависимость скорости спада люминесценции γ (ДФДБМ), от наличия в растворе кислорода, $C=0,01$ мол/л. Энергия возбуждения постоянна. В толуоле: 1- воздух; 2- продувка Ar . В ацетофеноне: 3-воздух; 4 - продувка Ar .

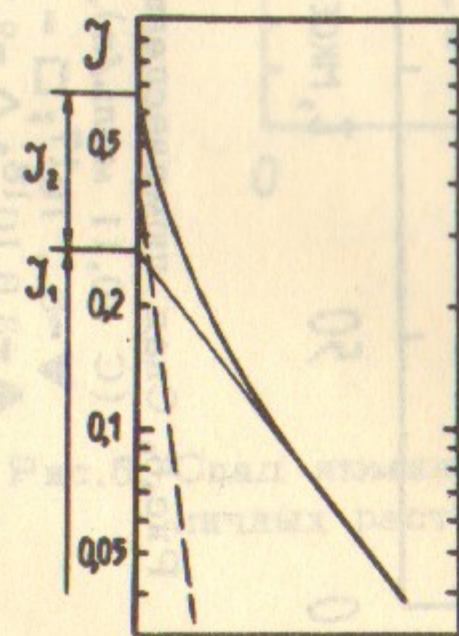


Рис. 8.

Метод обработки осциллограмм $J(t)$.

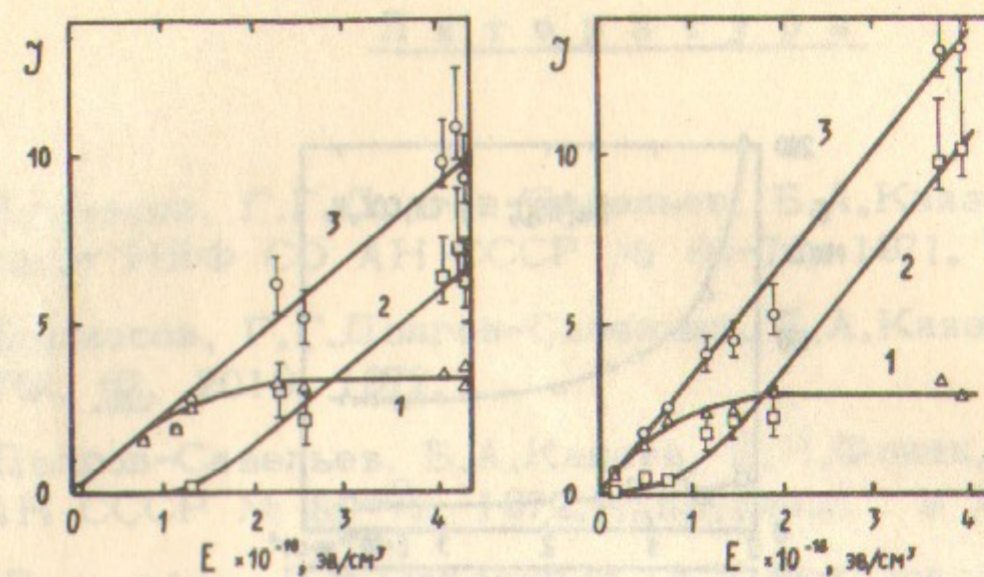


Рис. 9. Зависимость J_1 (кривая 1) и J_2 (кривая 2) от энергии импульса возбуждения для растворов (а) $\text{Cu}(\text{ДФДБМ})_3$; 0,01 моль/л и (б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 0,11 моль/л в ацетофеноне. Точки прямой 3 представляют из себя сумму точек 1 и 2.

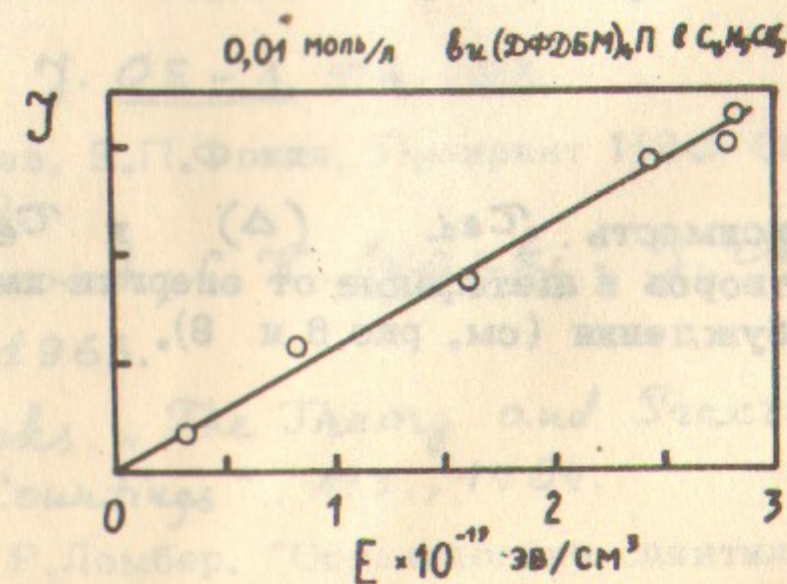


Рис. 10. Зависимость интенсивности люминесценции $J(t=0)$ раствора $\text{Cu}(\text{ДФДБМ})_3$ в толуоле от энергии импульса возбуждения E . $C=0,01$ моль/л.

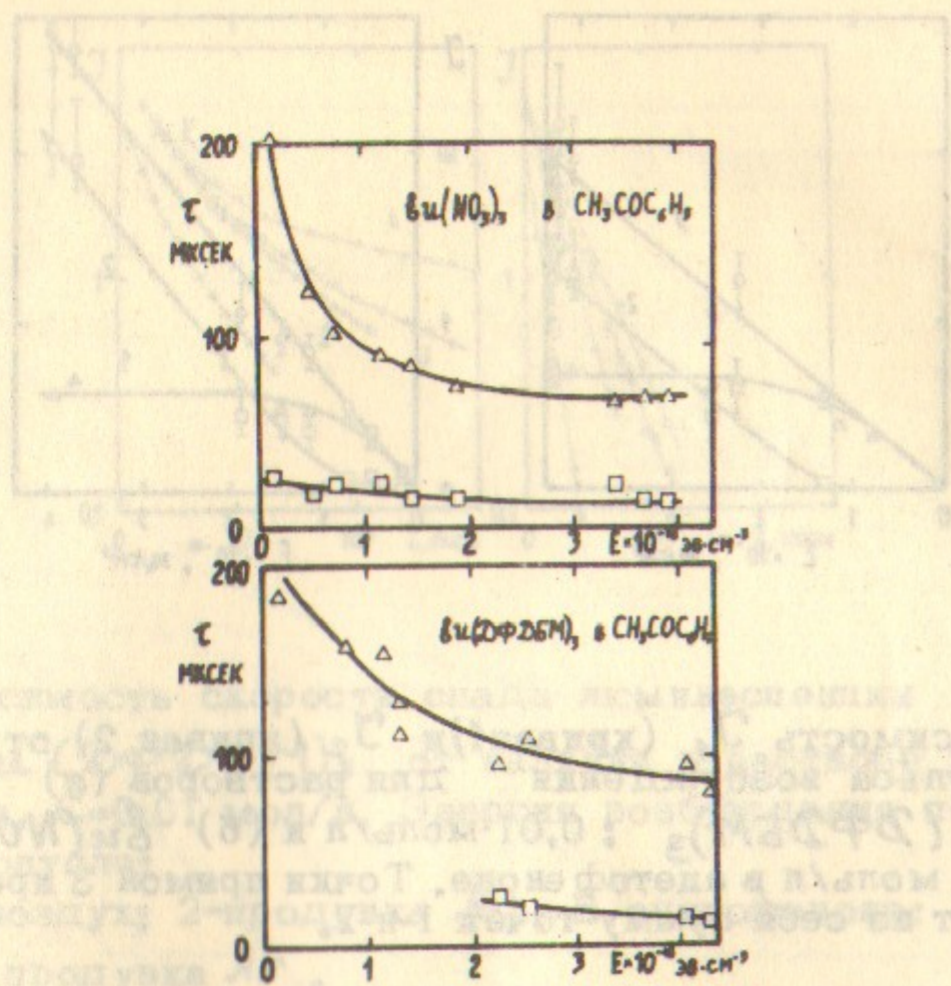


Рис.11. Зависимость τ_{el} (Δ) и τ_{ex} (\square) растворов в метаноле от энергии импульса возбуждения (см. рис.6 и 9).

Л и т е р а т у р а

1. В.С.Бурмасов, Г.Г.Долгов-Савельев, Б.А.Князев, Е.П.Фокин. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 66-71, 1971.
2. В.С.Бурмасов, Г.Г.Долгов-Савельев, Б.А.Князев, Е.П.Фокин. ЖЭТФ, 62, 2019, 1972.
3. Г.Г.Долгов-Савельев, Б.А.Князев, Е.П.Фокин. Препринт ИЯФ СО АН СССР № 82-72, 1972. Направлено в ЖПС.
4. Л.Д.Деркачёва, Г.В.Перегудов, А.И.Соколовская. УФН, 91, 247, 1967.
5. М.В.Алфимов. Химия высоких энергий, 6, 3, 1972.
6. В.Л.Ермолаев, Б.М.Антипенко, Е.Б.Свешникова, В.С.Тачин, Т.А.Шахвердов в сб. "Молекулярная фотоника", стр. 44. Ленинград, 1970.
7. *V. Matovich. Internat. Quant. Electr. Conf., Miami, 1968*
IEEE J. QE - 4, 379, 1968.
8. Б.А.Князев, Е.П.Фокин. Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 82-72, 1972.
9. *V. Matovich, S.K. Suzuki. J. Chem. Phys*, 39, 1442, 1963.
10. *J.B. Birks. "The Theory and Practice of Scintillation Countings". N:4., 1964.*
11. Э.Шрам, Р.Ломбер. "Органические сцинтилляционные детекторы", Атомздат, 1967.
12. С.Паркер. "Фотолюминесценция растворов; "Мир", 1972.
13. Б.А.Князев, В.М.Моралёв, Е.П.Фокин. Направлено в журнал "Химия высоких энергий", 1973.
14. *R.R. Kentz, L.M. Berkeley. J. Phys. Chem*, 74, 3047, 1970.
15. *R. Cooper, J.K. Thomas. J. Chem. Phys.* 48, 5097, 1968.

1. H.C. Бурмасов, Т.Т. Дюрова-Савельева, Е.А. Кирилл, Е.П. Фокин, Препринт ИЯФ СО АН СССР, М 80-1981/811.

2. H.C. Бурмасов, Т.Т. Дюрова-Савельева, Е.А. Кирилл, Е.П. Фокин, ЖСТФ, № 2016, 1972.

3. Т.Т. Дюрова-Савельева, Е.А. Кирилл, Е.П. Фокин, Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 80-1981/811, Материалы к ЖПС.

4. Л.Д. Деркачев, Т.В. Терехов, А.Н. Соколовская, УФН, № 247, 1967.

5. М.Б. Алимов, Химия высоких энергий, 3, 1972.

6. В.Л. Ермолов, Е.И. Степанов, Е.И. Соколов, В.С. Такин, Т.А. Шаверов в сб. "Молекулярная фотоника", стр. 44, Ленинград, 1970.

7. E. Matzner, *Journal of Chemical Physics*, 47, 1967.

8. E.A. Кирилл, Е.П. Фокин, Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 82-1981/811.

9. *Journal of Chemical Physics*, 47, 1967.

10. G.B. Binkley, *The Theory and Practice of Spectroscopy*, 1964.

11. J. Shimada, *Journal of Chemical Physics*, 47, 1967.

12. E. Matzner, *Journal of Chemical Physics*, 47, 1967.

Ответственный за выпуск **С.Н. Родионов**
 Подписано к печати **I/III.73г., МН 08085**
 Усл. **1,0** печ.л., тираж **200** экз. Бесплатно.
 Заказ № **10** ПРЕПРИНТ

Отпечатано на ротационной машине в ИЯФ СО АН СССР, вг