

1987, 36, 2

УДК 535.372

Р. АВАРМАА

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ Eu^{3+} В РАСТВОРЕ

R. AVARMAA. Eu^{3+} -IOONIDE LIGANDKESTA RELAKSATSIOONIKIIRUSTE MOOTMINE LAHUSES
LUMINESTSENTSISPEKTRITE ABIL

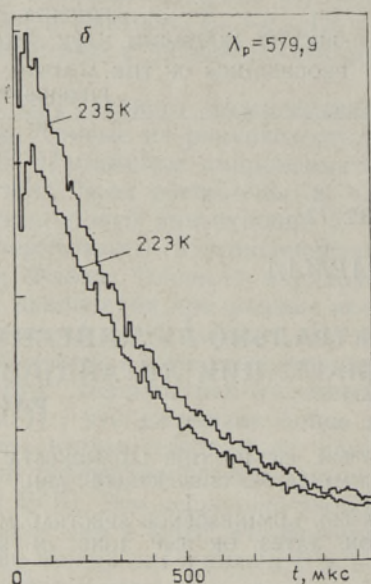
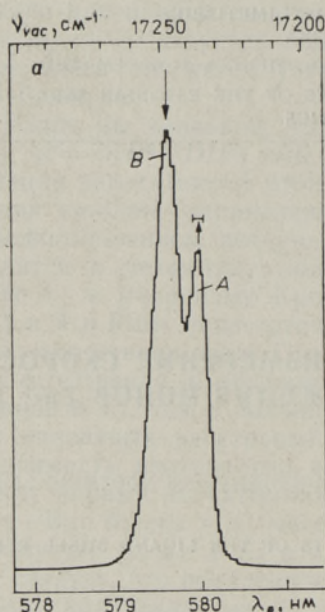
R. AVARMAA. LUMINESCENCE SPECTRAL MEASUREMENTS OF THE LIGAND SHELL RELAXATION RATES OF Eu^{3+} IONS IN SOLUTION

(Представил К. К. Ребане)

Процессы колебательной, вращательной и трансляционной релаксаций в жидкостях широко исследуются методами спектроскопии рассеяния света (см. обзор [1]). Для примесных твердых тел детальные сведения о колебательной релаксации получаются как по стационарным спектрам горячей люминесценции [2], так и по их пикосекундной кинетике [3]. Однако люминесцентная методика гораздо меньше используется для изучения релаксационных процессов в жидкостях, по-видимому, из-за недостаточной разрешенности структуры спектров. Недавно было показано, что узкие 0—0-линии в спектрах примесного иона европия могут служить тонким индикатором состава координационной сферы иона в жидких растворах [4–7]. В частности, было обнаружено, что в стеклющихся растворах при понижении температуры появляется селективность возбуждения центров с различным составом сольватной оболочки, что свидетельствует о существенном замедлении релаксации ближайшего окружения ионов Eu^{3+} [6].

Отсюда вытекает возможность непосредственного измерения скорости перестройки лигандной оболочки люминесцирующих ионов после импульсного оптического возбуждения, создающего термодинамически неравновесное состояние. Установление равновесия в возбужденном электронном состоянии проявляется в кинетике отдельных компонентов свечения, аналогично колебательной [2, 3] или спин-решеточной релаксаций [8]. В настоящем сообщении рассмотрим первые измерения скорости релаксации лигандного состава внутренней координационной сферы ионов европия в жидком пропанольном растворе.

Измерения проводились с 10^{-2} М раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в *n*-пропанолe, используя описанную ранее аппаратуру [5, 6]. Линия лазера на красителе (ширина $0,3 \text{ см}^{-1}$) настраивалась на коротковолновый компонент бесфононной 5D_0 — 7F_0 -линии (см. рисунок, а), свечение регистрировалось на длинноволновом спутнике, расположенном на интервале $10,5 \text{ см}^{-1}$ от первого. Лазерный луч преобразовался акустооптическим модулятором в импульсы длительностью 9 мкс с частотой повторения 500 Гц, кинетика затухания люминесценции записывалась в анализаторе LP-4900 с разрешением 10 мкс на канал. Из-за близкого расположения длин волн возбуждения и регистрации принимались меры для возможно полного устранения рассеянного света.



Кинетика спектра *n*-пропанольного раствора нитрата европия: *a* — линии 5D_0 — 7F_0 -перехода в спектре возбуждения люминесценции при $T=220$ К ($\lambda_p=592$ нм); *б* — кинетика люминесценции при импульсном возбуждении ($\Delta t=9$ мкс) на компоненте *B* и регистрации на компоненте *A*.

При температурах от комнатной до примерно 240 К наблюдалось одноэкспоненциальное затухание ($\tau=320$ мкс), соответствующее распаду 5D_0 -состояния Eu^{3+} в неосушенном растворе. Дальнейшее понижение температуры приводило к появлению в кинетике стадии нарастания (рисунк, б). Последняя отражает кинетику превращения «коротковолновых» центров (*B*) в «длинноволновые» (*A*). Кривые не начинаются с нулевой интенсивности из-за частичного перекрывания компонентов *A* и *B*, а также из-за недостаточного временного разрешения. Разложение кинетических кривых на две экспоненты дало следующие значения: при $T=235$ К, $\tau_1=13$, $\tau_2=320$ мкс, а при $T=223$ К, $\tau=25$, $\tau_2=320$ мкс. При более низких температурах релаксационная постоянная времени τ_1 удлинялась еще более — в соответствии с наступлением селективности возбуждения в стационарном спектре около $T=190$ К. Аналогичная двухэкспоненциальная кинетика наблюдалась в случае, когда регистрировался компонент *B*, а возбуждение было в резонансе с *A*.

Согласно имеющимся представлениям [7], в неводных растворах нитрата европия первая координационная сфера Eu^{3+} содержит как молекулы растворителя и H_2O , так и анионные лиганды NO_3^- . Последние, являясь заряженными частицами, в основном и обуславливают сдвиг частоты электронного перехода. Длинноволновый компонент (*A*) резонансного 5D_0 — 7F_0 -перехода соответствует форме с одним дополнительным NO_3^- -лигандом, замещающим две координированные с Eu^{3+} молекулы воды или растворителя, по сравнению с коротковолновой формой (*B*).

Процесс релаксации можно представить следующим образом. Селективное импульсное возбуждение на компоненте *B* создает среди подмножества возбужденных ионов Eu^{3+} термодинамически неравновесное состояние, характеризующееся недостатком NO_3^- -лигандов. Стремящаяся к равновесию релаксация, происходящая за время жизни 5D_0 -состояния,

приводит к нарастанию интенсивности компонента *A* (одновременное убывание компонента *B* невозможно зарегистрировать из-за рассеянного света). Скорость релаксации соответствует частоте, с которой происходит обмен NO_3^- -лигандов между первой и более удаленными сферами окружения центрального иона европия. Сравнительно большая скорость этого процесса связана с тем, что комплексы Eu^{3+} с NO_3^- -ионами неустойчивы в жидких растворах (см. также [9]). Замораживание релаксации обусловлено главным образом увеличением вязкости растворителя, но следует отметить, что само проявление дискретного спектрального дублета свидетельствует и о наличии определенного потенциального барьера между двумя формами. Поэтому процесс релаксации нельзя описывать просто диффузией, а при низких температурах могут проявляться и туннельные переходы.

Приведенные предварительные результаты показывают перспективность такой методики для исследования релаксационных процессов в растворах. Увеличение временного разрешения и отношения сигнала к шуму позволило бы изучать релаксационную кинетику в разных жидкостях в широком температурном интервале и получать более четкое представление о механизмах перестройки координационной оболочки люминесцирующих ионов или молекул.

Автор благодарен К. К. Ребане за внимание и интерес к работе, И. Ренге и А. Суйсалу за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson, G. D., Carroll, P. J. J. Phys. Chem., **89**, № 8, 1344—1354 (1985).
2. Ребане К. К., Саари П. М. Изв. АН СССР. Сер. физ., **40**, № 9, 1778—1784 (1976).
3. Ребане К. К., Саари П. М. Изв. АН СССР. Сер. физ., **48**, № 3, 428—433 (1984).
4. Breen, P. J., Horrocks, W. D. Inorg. Chem., **22**, № 3, 536—540 (1983).
5. Авармаа Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **35**, № 1, 110—113 (1986).
6. Авармаа Р. А. Письма в ЖЭТФ, **44**, № 5, 224—226 (1986).
7. Авармаа Р. А., Ренге И. В. Опт. и спектр., **60**, вып. 5, 980—982 (1986).
8. Avarmaa, R., Suisalu, A. Chem. Phys. Lett., **52**, № 3, 567—571 (1977).
9. Rard, J. A. Chem. Rev., **85**, № 6, 555—582 (1985).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/X 1986