

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА

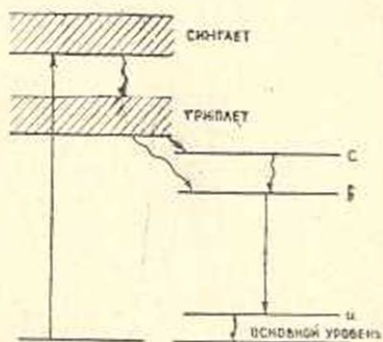
М. Е. МОВСЕСЯН, В. А. ГЕВОРКЯН, Ф. П. САФАРЯН, П. Г. МЕЖЛУМЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

Исследование люминесценции органических комплексов редкоземельных элементов представляет собой большой интерес.

Поглощение и люминесценция ионов редкоземельных элементов обусловлены переходами между уровнями электронной оболочки $4f$, и так как эта оболочка хорошо защищена от внешнего взаимодействия заполненной оболочкой $5s^2 5p^6$, то люминесценция имеет линейчатую структуру. Такая же люминесценция наблюдается и у органических комплексов редкоземельных элементов [1—10].

В отличие от активированных кристаллов и растворов неорганических солей редких земель, у которых поглощение и люминесценция обусловлены ионами редкоземельных элементов, в органических комплексах поглощение и люминесценция обусловлены разными частями молекул. Люминесценция органических комплексов редкоземельных элементов связана с миграцией поглощенной энергии. Электроны органических комплексов поглощают энергию и совершают переходы с основного уровня на верхний синглетный уровень, затем безизлучения спускаются на триплетный уровень, откуда и совершается миграция энергии к ионам редкоземельных элементов (фиг. 1).

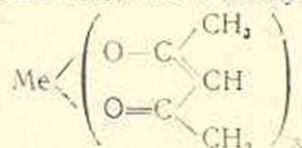


Этим и обуславливается большой квантовый выход люминесценции. Наше исследование посвящено люминесценции ацетилацетонатов.

Фиг. 1. Схема энергетических уровней комплексов. а, в, с—энергетические уровни редкоземельного иона.

Экспериментальная часть

Ацетилацетон с некоторыми металлами и редкоземельными элементами дает комплексные соединения следующего строения



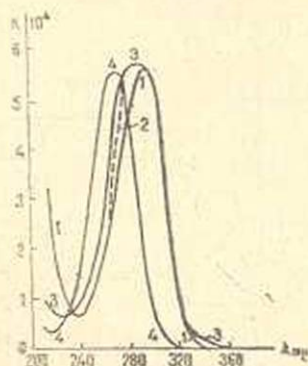
Такие комплексы синтезированы некоторыми авторами [8–10]. В нашей лаборатории синтезированы комплексы с Sm, Eu, Tb по методике, описанной в работе [8]. Для полученных соединений точки плавления после первой перекристаллизации на 1,5–2 градуса были ниже, чем данные, приведенные в литературе. После вторичной перекристаллизации точки плавления комплексов совпадали с литературными данными.

Поглощение растворов комплексов редкоземельных элементов исследовалось с помощью кварцевого спектрофотометра СФ–4. Люминесценция и в некоторых случаях (в видимой области спектра) поглощение исследовались на спектрографе ИСП–73 методом фотографической фотометрии. Охлаждение образцов производилось парами азота. Температура измерялась термопарой.

Полученные результаты и их обсуждение

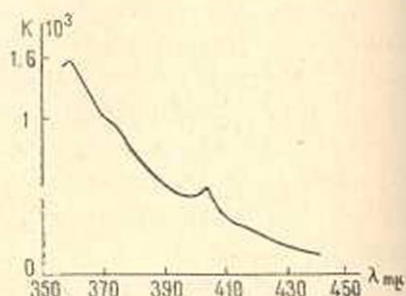
а) Спектры поглощения.

Полученные спектры поглощения растворов Sm, Eu, Tb ацетилацетонатов в этиловом спирте приведены на фиг. 2. Как видно из этих спектров, существуют две области поглощения. Максимумы поглощения исследованных ацетилацетонатов совпадают друг с другом и немного смещены в сторону длинных длин волн по сравнению с поглощением раствора чистого ацетилацетона. Совпадение максимумов поглощения ацетилацетонатов разных редкоземельных элементов еще раз показывает, что это поглощение связано с органической частью комплекса.



Фиг. 2. Зависимость коэффициента поглощения растворов ацетилацетонатов в этиловом спирте от длины волны.

1. Sm—ацетилацетонат 0,1 %.
2. Eu—ацетилацетонат 0,19 %.
3. Tb—ацетилацетонат 0,1 %.
4. ацетилацетон 0,1 %.



Фиг. 3. Зависимость коэффициента поглощения четырехпроцентного раствора Sm—ацетилацетоната в этиловом спирте от длины волны.

Поглощение самих редкоземельных ионов слабое и обычно не наблюдается на фоне интенсивного поглощения органической части комплекса. При больших концентрациях растворов оно наблюдается. Например, на фиг. 3 приведен спектр четырехпроцентного раствора.

Sm-ацетилацетоната в этиловом спирте. На этом спектре хорошо виден максимум при 4030Å . Такой же максимум поглощения дают растворы неорганических солей Sm [7] и стекла активированные Sm [5–6].

Линейчатое поглощение, относящееся к редкоземельному иону, наблюдалось также для Eu-ацетилацетоната. Максимумы поглощения в этом случае были на длинах волн 4660Å , 4651Å и 4638Å . Эти максимумы не смещаются при температуре жидкого азота.

б) Спектры люминесценции.

Люминесценция Sm-ацетилацетоната достаточно сильная, особенно интенсивна линия 6453Å . При низкой температуре линии спектра люминесценции Sm-ацетилацетоната усиливаются и несколько сужаются.

В табл. 1 приведены длины волн линий и относительные интенсивности спектра люминесценции Sm-ацетилацетоната при температуре -185°C .

Для Eu-ацетилацетоната при комнатной температуре наблюдается только несколько линий люминесценции. Но при температуре -185°C появляются новые линии, кроме того усиливаются и сужаются прежние линии. В табл. 2 приведены данные спектра люминесценции Eu-ацетилацетоната при температуре -185°C .

Таблица 1

 -185°C

$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{см}^{-1})$	I
6120	16339	20	6534	15305	2,5
6182	16176	20	6649	15203	8
6196	16139	15	7003	14279	5
6453	15497	25	7033	14219	5
6506	15370	25			

Таблица 2

 -185°C

$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{см}^{-1})$	I
5924	16880	1	6301	15868	1
5959	16779	1	6326	15808	1
6115	16433	25	6495	15396	1
6137	16294	20	6546	15277	1
6164	16223	15	6880	14534	3
6196	16137	10	6962	14364	3
6253	15992	5	7023	14239	3

Особый интерес представляет спектр люминесценции Tb-ацетилацетоната. Люминесценция Tb-ацетилацетоната интенсивная при комнатной температуре, особенно интенсивны линии 5420Å , 5446Å и 5472Å . В этой области заключена почти вся энергия люминесценции. Люминесценция для этого комплекса особенно усиливается при повышении температуры, наблюдаются смещения линий и перераспределение интенсивностей люминесценции. В табл. 3 и 4 приведены данные Tb-ацетилацетоната как при комнатной температуре, так и при температуре -185°C .

Для всех исследованных комплексов, кроме люминесценции редкоземельных элементов, наблюдается люминесценция органической части в синей области спектра.

Таблица 3

20 °C

λ (Å°)	ν (см ⁻¹)	1	λ (Å°)	ν (см ⁻¹)	1
4867	20275	1	6170	16204	0,5
4880	20492	1	6191	16152	0,5
5420	18450	18	6227	16059	0,5
5446	18362	25	6243	16018	0,5
5472	18275	17	6250	16000	0,5
5817	17196	3	6449	15506	0,5
5845	17126	2	6523	15330	0,5
5884	16995	1	6551	15265	0,5
5914	16909	1	6593	15167	0,5
5934	16852	1			

Таблица 4

-185 °C

λ (Å°)	ν (см ⁻¹)	1	λ (Å°)	ν (см ⁻¹)	1
4867	20752	3	6131	16310	0,5
4880	20492	3	6145	16273	0,5
4899	20412	3	6175	16194	1
4907	20379	3	6191	16152	1
4916	20342	3	6226	16060	1
5420	18450	19	6243	16018	1
5447	18361	17	6249	15999	0,5
5473	18274	25	6449	15506	0,5
5817	17191	3	6492	15436	0,5
5845	17126	3	6525	15326	0,5
5884	16995	1	6552	15264	0,5
5914	16909	1	6588	15179	0,5
5934	16852	0,5	6588	15179	0,5

Авторы выражают глубокую благодарность кандидату химических наук С. А. Варданяну за консультации по синтезу комплексов.

Ереванский государственный
университет

Поступила 21 XII 1964

Մ. Ե. ՄՈՎՍԵՅԱՆ, Վ. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ֆ. Պ. ՏԱՖԱՐՅԱՆ,
Պ. Գ. ՄԵԺԴՄՅԱՆ

ՍԱՄԱՐԻՈՒՄԻ, ԵՎՐՈՊԻՈՒՄԻ ԵՎ ՏԵՐԲԻՈՒՄԻ ԱՅԵՏԻՎ-ԱՅԵՏՈՆԱՏՆԵՐԻ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված և ուսումնասիրված է Sm— , Eu— , Tb— աղտիլ-աղտո-
ղտաների լյումինեսցենցիան սենյակի և -185°C ջերմաստիճաններում:
Չափվել են լյումինեսցենցիայի գծերի ալիքի երկարությունը, հարաբերական
ինտենսիտիվությունը և կյանումը: Որոշ մեծադրական կոմպլեքսների մոտ,
բացի կոմպլեքսի օրգանական մասի կյանումից, նկատվել է նաև հարվադրուտ
հոդերին բնորոշ գծային կյանում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Севченко А. Н., Морочевский А. Г. Исследование люминесценции внутренних комплексных соединений самария и европия. Известия АН СССР, серия физ., 15, № 5, 628, 1951.
2. Кузнецова В. В. Влияние температуры на спектральнолюминесцентные свойства комплексных соединений редких земель. ДАН БССР, 5, № 5, 1961.
3. Севченко А. Н., Трофимов А. К. Исследование фотолюминесценции бензоилде-
тонатов европия и самария. ЖЭТФ, 21, вып. 2, 1961, 220.
4. Кузнецова В. В., Севченко А. Н. Труды XIII Всесоюзного совещания по спектро-
скопии, июль 1960 г.
5. Карапетян Г. О. Люминесценция стекол с редкоземельными активаторами. Из-
вестия АН СССР, серия физ., 25, № 6, 1963.

6. Вейнберг Т. И. Люминесценция стекол, содержащих медь, свинец и самарий. Известия АН СССР, серия физ., 13, № 1, 1949, 203.
7. Зайдель А. Н., Ларинов Я. И. Спектроскопия растворов солей редких земель. УФН, 21, вып. 2, 1939, 211.
8. Ануфриев Б. Б., Зайдель А. Н. О характере спектров поглощения бензоилацетоната самария ЖЭТФ, 24, вып. 1, 1953, 114.
9. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. Изд. Томского университета. Томск, 1959.
10. Whan R. E. and Crosby G. A. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes Benzoilacetate and Dibenzoylmethide Chelates. Journ. of Molecular Spectroscopy, vol. 8, п. 4, April 1962.