

Инверсия относительных вероятностей $f-f$ - и $f-d$ -переходов в ионах лантанидов (Ln^{3+}) при их радио- и соновозбуждении по сравнению с фотовозбуждением

Г. Л. Шарипов¹⁾

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 4 апреля 2007 г.

Проанализированы результаты работ по измерению эффективностей образования электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов (Ln^{3+}) в водных растворах в процессах радиolumинесценции и многопузырьковой сонолюминесценции. В обоих случаях электронное возбуждение происходит в результате неупругих столкновений: ионов Ln^{3+} с заряженными ионизирующими частицами в жидкости – для радиolumинесценции и ионов Ln^{3+} с частицами, обладающими высокой кинетической энергией, преимущественно свободными электронами, в газовой фазе кавитационных пузырьков – для многопузырьковой сонолюминесценции. В обоих процессах соблюдается общая закономерность – эффективности возбуждения ионов, люминесцентные состояния которых возникают при $4f-5d$ -переходах (Ce^{3+} , Pr^{3+}), существенно (на порядок и более) ниже, чем эффективности возбуждения ионов, люминесцентные состояния которых возникают при $4f-4f$ -переходах (Gd^{3+} , Tb^{3+}). Сделан вывод о меньшей вероятности $f-d$ -переходов по сравнению с вероятностью $f-f$ -переходов в ионах лантанидов в процессах возбуждения при столкновениях с заряженными частицами и об инверсии относительных вероятностей этих переходов в данных процессах по сравнению с фотовозбуждением.

PACS: 34.10.+x, 78.60.-b, 78.60.Mq

Известно, что, в отличие от вызываемых поглощением света и достаточно селективных переходов, при столкновениях электронов с ионами, атомами и молекулами могут возбуждаться состояния с любыми квантовыми числами [1]. Например, на первичных стадиях радиолиза органических жидкостей со сравнимыми выходами образуются наряду с синглетными и триплетные состояния органических молекул [2], тогда как при фотolumинесценции (ФЛ) переходы с изменением спина поглощающих фотоны частиц, как правило, синглетных в основном состоянии, запрещены и имеют низкую вероятность по сравнению с вероятностью разрешенных синглет-синглетных переходов [3]. Хотя эффективность возбуждения при столкновениях, определяемая сечением этого канала взаимодействия, зависит как от энергии (в том числе энергии возникающего возбужденного состояния), так и от квантовых состояний взаимодействующих частиц, не существует каких-либо специфических правил отбора для возбуждения при неупругих столкновениях [1]. Экспериментально определены или теоретически рассчитаны сечения возбуждения пока лишь для небольшого числа атомно-молекулярных частиц, поэтому является актуальным получение новых сведений о зако-

номерностях электронного возбуждения при столкновениях различных частиц, лежащих в основе процессов радиолиза, сонолиза, электроразрядных явлений, плазмохимии и т.д.

С этой целью в настоящей работе рассмотрены полученные ранее результаты [4–7] по изучению процессов возбуждения при радиолизе и сонолизе водных растворов с помощью лантанидного зондирования. Ионы трехвалентных лантанидов (Ln^{3+}) обладают характерными спектрами поглощения и испускания в диапазоне от УФ до ИК области, для них хорошо изучены реакции безызлучательного переноса энергии и тушения возбуждения, поэтому эти ионы широко используются для исследования процессов эволюции энергии и связанных с ней приложений в физике, химии и биологии [8].

В результате проведенных исследований получены следующие данные.

Возбуждение и люминесценция ионов Ln^{3+} при радиолизе в воде и водных растворах неорганических кислот обусловлены прямым действием излучения, то есть непосредственными столкновениями этих ионов с электронами, альфа-частицами и другими заряженными ионизирующими частицами. Этим процесс радиolumинесценции (РЛ) в водных растворах коренным образом отличается от процесса РЛ в большинстве органических растворителей, где люминес-

¹⁾e-mail: ink@anrb.ru

ценция добавок, в том числе и соединений Ln^{3+} , обусловлена, главным образом, безызлучательным переносом энергии от первично возбужденных молекул растворителей, генерируемых при прямых столкновениях с ионизирующими частицами. Выходы возбуждения молекул разных органических растворителей при радиоллизе (подчеркнем, это выходы прямого действия излучений) различаются мало и колеблются в пределах 0.5–1.5 синглетно- и 1–5 триплетно-возбужденных молекул на 100 эВ поглощенной энергии для излучений, создающих относительно небольшую плотность ионизации (электронов, рентгеновских и гамма-лучей²⁾ [2]. Иная картина наблюдается для выходов возбуждения при прямом действии таких же излучений на ионы лантанидов в водных растворах. Являясь химическими аналогами по ряду свойств, они, тем не менее, характеризуются весьма большим разбросом значений выходов возбуждения при радиоллизе [4, 5] (см. таблицу).

**Относительные выходы возбуждения
рентгенолюминесценции ($E_{\text{max}} = 45 \text{ кэВ}$) ионов
лантанидов в серной кислоте (18 моль/л).**

Ионы $\text{Ln}^{(3+)}$	Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb
Относительные выходы возбуждения ³⁾ , %	3.8	2.3	65	77	34	100

При анализе этой таблицы обращает на себя внимание прежде всего крайне низкое значение выхода возбуждения у ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} по сравнению с другими ионами Ln^{3+} . Эффективности возбуждения в этих двух группах ионов отличаются на порядок и более. Низкая эффективность возбуждения Ce^{3+} и Pr^{3+} может быть следствием того, что люминесцентные состояния этих ионов соответствуют переходам электронов с $4f$ - на $5d$ -оболочку, тогда как для остальных ионов – переходам между подуровнями внутри $4f$ -оболочки [8, 9]. На основе полученных данных можно сделать вывод, что при возбуждении ионов лантанидов в процессе столкновений с ионизирующими частицами $f-d$ -переходы имеют гораздо меньшую вероятность, чем $f-f$ -переходы.

²⁾ Действие “лучевого” излучения на вещество сводится, как известно, к действию вторичных фото- и комптоновских электронов.

³⁾ Выходы возбуждения определены как отношения выходов свечения при радиоллизе к квантовым выходам ФЛ, выход возбуждения для иона Tb^{3+} принят за 100%. Абсолютное значение выхода возбуждения для тербия (0.6 возбужденных ионов на 100 эВ поглощенной энергии бета-частиц со средней энергией 0.6 МэВ [4]) мало отличается от типичных значений выходов возбуждения для молекул органических растворителей.

В связи с изложенным, две группы ионов лантанидов в дальнейшем для удобства будем обозначать как $f-d$ - и $f-f$ -ионы. Такое разделение оправдано, так как $f-d$ -ионы резко отличаются по своим люминесцентным свойствам от $f-f$ -ионов и для процесса ФЛ. Это связано, во-первых, с тем, что при поглощении фотонов $f-d$ -переходы имеют большую вероятность, и в спектрах поглощения полосы, обусловленные ими, интенсивнее полос менее вероятных $f-f$ -переходов⁴⁾. Во-вторых, правила отбора, определяющие вероятность тех или иных переходов, действуют одинаковым образом как при поглощении, так и при излучении фотонов [3]. Вследствие этого, времена жизни возбужденных люминесцентных состояний Ce^{3+} и Pr^{3+} , дезактивирующихся через разрешенные $d-f$ -переходы [9] (наносекунды), намного короче, чем у остальных ионов (микросекунды). Кроме того, для них характерен максимальный квантовый выход ФЛ (около 1), тогда как у остальных ионов в водных растворах он имеет значение порядка 0.1 и менее [9].

Таким образом, наблюдается прямо противоположное влияние природы электронных переходов на эффективность возбуждения ионов лантанидов в процессах РЛ и ФЛ.

Обнаруженная закономерность соблюдается и для многопузырьковой сонолюминесценции (МСЛ) концентрированных водных растворов трихлоридов лантанидов [6, 7]. При высоких концентрациях в растворе возможно проникновение различных добавок, в том числе галогенидов металлов, внутрь кавитационных пузырьков, возникающих при сонолизе, и непосредственное участие их во внутрипузырьковых процессах, в том числе и переход в возбужденное состояние [10]. Следует отметить, что детальный механизм возбуждения эмиттеров свечения внутри пузырьков в процессе МСЛ до последнего времени не был окончательно установлен. Несмотря на многолетние исследования, оставался неочевидным выбор между тепловой и электрической теориями МСЛ [10]. Согласно тепловой теории, возникновение свечения является результатом термического возбуждения, то есть соударений эмиттеров с различными высокоэнергетическими частицами внутри нагретой в фазе сжатия пузырьков до высоких (более 10^4 К) тем-

⁴⁾ При фотовозбуждении ионов лантанидов с люминесцентными состояниями, соответствующими низколежащим (по энергии) $f-f$ -переходам, эти состояния можно получить и за счет поглощения фотонов при высокоэнергетических $f-d$ -переходах с последующей быстрой внутренней конверсией. Высокая эффективность возбуждения в интенсивные $f-d$ -полосы поглощения позволяет наблюдать ФЛ таких ионов в гораздо меньших концентрациях, чем при возбуждении в $f-f$ -полосы [9].

ператур парогазовой смеси. Однако, в “чистом виде” такой механизм характерен лишь для однопузырьковой сонолюминесценции, и результаты последних работ сторонников электрической теории [11, 12] позволяют отдать ей предпочтение в случае МСЛ. Согласно указанным работам, возбуждение эмиттеров в процессе МСЛ является результатом электронного удара, то есть столкновений преимущественно со свободными электронами, возникающими вследствие электрического пробоя пузырьков при температурах в них не более 10^3 К. Основываясь на электрическом механизме МСЛ, можно предположить наличие аналогии между РЛ и МСЛ ионов Ln^{3+} (общий механизм возбуждения – соударения с заряженными частицами) и большой разницы в эффективностях возбуждения различных ионов в процессах МСЛ и ФЛ.

Исследования спектров МСЛ показали, что, действительно, при высоких концентрациях ионов лантанидов на фоне континуума излучения растворителя, обусловленного излучением возбужденных молекул воды и ОН-радикалов, наблюдаются характерные линии испускания Ln^{3+} . При этом наиболее интенсивны линии Tb^{3+} и Gd^{3+} , тогда как люминесценция Pr^{3+} вовсе не наблюдается, то есть его возбуждение очень неэффективно по сравнению с возбуждением этих $f-f$ -ионов. Хотя малоинтенсивная люминесценция другого $f-d$ -иона – Ce^{3+} наблюдается, однако выяснено, что она возникает вследствие тривиального механизма сонофотолюминесценции – переизлучения ионами Ce^{3+} , находящимися в объеме раствора, УФ излучения возбужденных молекул растворителя, образующихся внутри кавитационных пузырьков.

Установить относительные эффективности возбуждения ионов лантанидов в процессе МСЛ, аналогично тому, как это сделано для РЛ, достаточно сложно. Ввиду гетерогенности системы, в которой происходит высвечивание возбужденных ионов лантанидов, трудно внести корректные поправки на квантовый выход люминесценции. Во-первых, эти выходы для газовой фазы внутри кавитационных пузырьков неизвестны, во-вторых, большое время жизни возбужденных состояний $f-f$ -ионов (сотни микросекунд, а в некоторых случаях миллисекунды [9]) приводит к возможности перехода части возбужденных ионов в объем раствора, что ведет к изменениям кинетики высвечивания и общего выхода МСЛ. Эта возможность подтверждается недавним исследованием изотопного эффекта (влияния дейтерирования растворителя на выход МСЛ Tb^{3+}) [13].

С учетом этих обстоятельств, в работе [7] было проведено количественное сравнение эффективностей внутрипузырькового возбуждения в процессе

МСЛ только для двух ионов – представителей $f-d$ - и $f-f$ -групп: Ce^{3+} и Gd^{3+} . Эти ионы имеют близкие значения энергий возбужденных люминесцентных состояний (около 32000 см^{-1} для обоих ионов), тем самым при сравнении устраняется фактор возможного влияния энергии возникающего при столкновении частиц возбужденного состояния (о чем говорилось ранее) на выход возбуждения. Оказалось, что эффективность возбуждения $f-d$ -иона – Ce^{3+} не менее чем в 50 раз меньше эффективности возбуждения $f-f$ -иона – Gd^{3+} . В то же время, эффективности возбуждения двух $f-f$ -ионов – Gd^{3+} и Tb^{3+} – достаточно близки [7], то есть, как и в случае РЛ, различаются не на порядок, а не более чем в 2–3 раза.

Таким образом, соблюдается общая закономерность: при сонолизе (столкновения с заряженными частицами – электронами в газовой фазе) и радиоллизе (столкновения в жидкости) возбуждение $f-f$ -ионов лантанидов происходит намного эффективней, чем возбуждение $f-d$ -ионов. Наблюдается инверсия относительных вероятностей $f-f$ - и $f-d$ -переходов по сравнению с ФЛ.

Подобная инверсия относительных вероятностей переходов различного типа характерна и для РЛ органических растворителей. Небольшое (в 2–3 раза) превышение выхода триплетных возбужденных состояний, возникающих при радиоллизе вследствие запрещенных при фотовозбуждении ST-переходов, над выходом синглетных возбужденных состояний, образующихся за счет разрешенных SS-переходов, обычно объясняют тем, что в условиях ослабления квантовых запретов под действием кулоновских полей взаимодействующих частиц распределение электронов по возбужденным состояниям определяется статистическими весами этих состояний [2]. Подобное объяснение вряд ли применимо для описанных случаев существенного превышения выходов возбуждения $f-f$ -ионов лантанидов над выходами возбуждения $f-d$ -ионов. Возможно, низкая эффективность возбуждения $f-d$ -ионов связана с тем, что при возбуждении ионов Ln^{3+} в результате столкновений с заряженными частицами высокую вероятность имеют только переходы, происходящие без изменения главного квантового числа.

Проведенное исследование также позволяет поставить следующие вопросы. Приведены два примера инверсии относительных вероятностей переходов различного типа в процессах возбуждения при соударениях с заряженными частицами по сравнению с фотовозбуждением (РЛ в органических растворителях и РЛ, а также СЛ, ионов лантанидов в водных растворах). Всегда ли подобная инверсия вероятностей ма-

ловоятных (запрещенных) переходов и переходов с гораздо большей вероятностью (разрешенных) имеет место? Если да, то существует ли общая причина этого эффекта, и в чем она состоит?

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. Р.Г.Булгакову за полезное обсуждение данной работы.

1. Г. Ф. Друкарев, *Столкновения электронов с атомами и молекулами*, М.: Наука, 1978.
2. *Formation and role of excited states in radiolysis*, Ed. A. Singh, N.Y.: Pergamon press, 1976.
3. С. Паркер, *Фотолюминесценция растворов*, М.: Мир, 1972 (С. А. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Amsterdam–London–N.Y.: Elsevier, 1968).
4. В. П. Казаков, Г. Л. Шарипов, *Радиолюминесценция водных растворов*, М.: Наука, 1986.
5. Г. Л. Шарипов, В. П. Казаков, Г. А. Толстикова, Докл. АН СССР **293**, 56 (1987).
6. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН. сер. хим. 1866 (2003).
7. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН. сер. хим. 1341 (2005).
8. В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева, *Редкоземельный зонд в химии и биологии*, М.: Наука, 1980.
9. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова, *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*, Киев: Наукова думка, 1989.
10. М. А. Маргулис, Успехи физических наук **170**, 263 (2000).
11. М. А. Маргулис, Журнал физической химии **80**, 1908 (2006).
12. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис, Журнал физической химии **81**, 136 (2007).
13. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Письма в ЖЭТФ **83**, 584 (2006).