

Fluoreszenzspektrometrische Untersuchungen an wäßrigen Terbium(III)-Lösungen bei 50 MPa und Temperaturen bis 200 °C

M. Baumann und B. A. Bilal

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

Z. Naturforsch. **41 a**, 974–978 (1986); eingegangen am 12. Februar 1986

Fluorescence spectroscopic investigations of aqueous terbium(III) solutions at 50 MPa and temperatures up to 200 °C

The fluorescence emission of Tb^{3+} in aqueous solution at temperatures up to 200 °C and pressures up to 50 MPa is measured and discussed. The composition of the solutions was: Tb^{3+} 0.01 molar, NaCl 1 molar, H_2SO_4 0.05 and 0.5 molar. It is found, that a pressure of 50 MPa is without influence on the emission. The augmentation of the temperature to 200 °C leads to an increase of radiationless deactivation for the fluorescence transitions $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$ (583 ± 1 nm) and $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_3$ (618 ± 1 nm). The emission by the transition $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ (544.5 ± 1 nm) remained nearly unchanged in intensity and lifetime also at higher temperature.

1. Einführung

Die Fluoreszenzemission von Lanthanidverbindungen wird durch Anwesenheit von Wasser (als Lösungsmittel oder Kristallwasser) erheblich gemindert. So zeigen in wäßriger Lösung nur noch die Elemente aus der Mitte der Reihe der Seltenen Erden, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} , deutliche Fluoreszenzeigenschaften. Die starke Verminderung der Emission der anderen Seltenen Erden ist durch Energieübertragung auf O-H-Gruppen koordinierter Wassermoleküle verursacht, die insbesondere bei den Lanthaniden eintritt, bei denen der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten Fluoreszenzniveau und dem höchsten nichtfluoreszierenden Unterniveau des Grundzustandes in etwa der Energie einer O-H-Valenzschwingung entspricht [1-6]. Bei den oben aufgeführten Lanthaniden kann nur über Obertöne der H_2O -Schwingungen eine nichtstrahlende Desaktivierung des angeregten Ions erfolgen. Für Tb^{3+} ist dies in Abb. 1 schematisch dargestellt. (Die Werte für das Termschema sind [13] entnommen.)

Außer durch bestimmte Gruppierungen in der ersten Koordinationssphäre (insbesondere O-H und C-H) wird die Fluoreszenz der Lanthanide durch die Temperatur beeinflusst [7-12]. In der Regel*

Sonderdruckanforderungen an M. Baumann, Postfach
30 17 41, D-1000 Berlin 30.

* Bei wäßrigen Sm^{3+} -Lösungen wurde eine Verdoppelung der Emission des (hypersensitiven) Übergangs $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ bei Temperaturerh. auf 200 °C festgestellt. — M. Baumann, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin 1983, unveröffentlichte Messungen.

bedingt eine Temperaturerhöhung eine Verminderung der Fluoreszenz (i.e. Temperaturquenching). In wäßriger Lösung ist die Fluoreszenz der Seltenen Erden teilweise bis zu 98 °C untersucht. Terbium

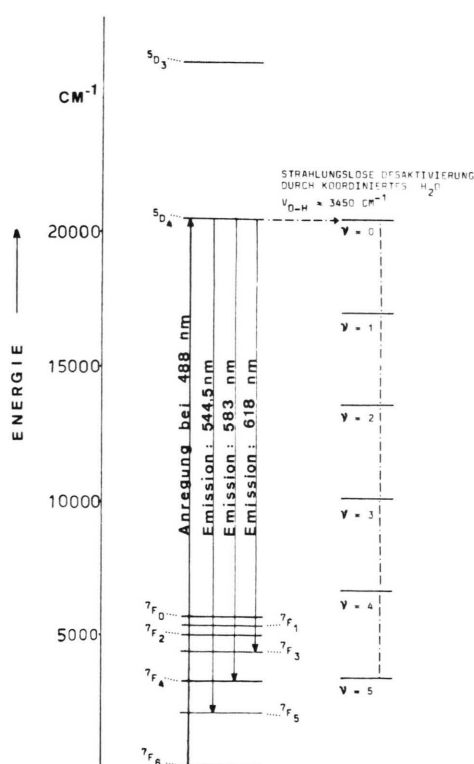


Abb. 1. Partielles Termschema von Tb^{4+} mit aufgezeigter strahlungsloser Desaktivierung über O-H-Valenzschwingungen.

0340-4811 / 86 / 0700-0974 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland
Lizenz

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

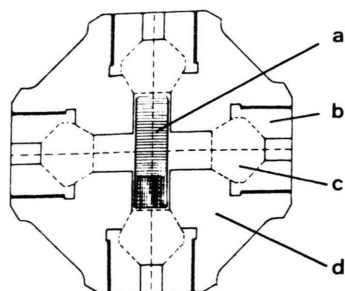


Abb. 2. Hochdrucksichtzelle. a) Innenbehälter aus PTFE; b) Fensterverschraubung; c) Fensterhalter; d) Edelstahlkörper.

zeigt relativ zu anderen Lanthaniden eine geringe Beeinflussung.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit bzw. ob die Fluoreszenz von Terbium gequenchet wird, wenn die Temperatur einer wäßrigen Lösung bis auf 200 °C erhöht wird.

2. Experimentelle Angaben

Meßlösungen: Die untersuchten Lösungen waren 0,01 molar an Tb^{3+} , 1 molar an NaCl sowie 0,05 und 0,5 molar an H_2SO_4 . Zur Herstellung der Lösungen wurde Terbium(III)-Chlorid-Hexahydrat (99,999%) der Fa. Aldrich Chemical Company sowie NaCl (p. a.) und H_2SO_4 (p. a.) der Fa. Merck verwendet.

Probenbehälter: Während der Messung befand sich die Lösung in einer durchscheinenden Teflonküvette*. Andere Küvettenmaterialien wie Quarz und Saphir haben sich nicht bewährt; unter den obwaltenden Versuchsbedingungen wurden diese Küvetten durch die Lösungen sichtlich angegriffen.

Hochdruckerzeugung: Die Küvette mit der Probenlösung wurde in eine mit Saphirfenstern ausgestattete Hochdrucksichtzelle gestellt (Abbildung 2). Ein Gaskompressor erzeugte den bei den Versuchen benötigten Druck. Als Druckmedium diente Argon.

Optische Anordnung: Die Anregung der Terbiumfluoreszenz erfolgte mit einem Argonionen-Laser durch ein Saphirfenster der Hochdrucksichtzelle. Verwendung fand die 488 nm Linie (Anregung auf das 5D_4 Niveau des Tb^{3+} , siehe auch Abb. 1) mit einer Leistung von 2,5 Watt. Zur Auswertung der

Terbiumemission war die Hochdruckzelle durch ein Lichtleitersystem optisch mit einem Fluoreszenzspektrometer (Herst. SPEX, USA, Modell 'Fluorolog 2') verbunden. Die für die zeitaufgelösten fluoreszenzspektroskopischen Messungen benötigten Lichtimpulse erzeugte eine im Strahlengang des Lasers rotierende Chopperscheibe. Die Lebensdauer der Terbiumfluoreszenz wurde mit einem Vielkanalanalysator (Fa. Canberra, USA) bestimmt. Die Meßwertaufnahme erfolgte jeweils 20–60 Minuten nach Erreichen der Versuchstemperatur.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Messung der Fluoreszenzintensität

Es wurde, wie in Abb. 1 aufgezeigt, mit dem Laser das 5D_4 Niveau des Tb^{3+} angeregt. Zur Auswertung kamen die Fluoreszenzemissionen bei 544,5 nm ($^5D_4-^7F_5$), 583 nm ($^5D_4-^7F_4$) und 618 nm ($^5D_4-^7F_3$). Die maximale Versuchstemperatur war 200 °C. Die Lösungen standen gleichbleibend unter einem Druck von 50 MPa.

Vorab wurde die Fluoreszenz des Terbiums bei Raumtemperatur dahingehend untersucht, ob der Druck von 50 MPa eine Veränderung hervorruft. Ein Druckeffekt war jedoch nicht zu beobachten**. Es ist anzunehmen, daß eine Beeinflussung der energetischen Lage der für die Lichtabsorption und Emission verantwortlichen elektronischen Niveaus erst ab 2000 MPa deutlich wird [14].

Im Gegensatz zur Druckerhöhung führt eine Temperaturerhöhung zu sichtbarer Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften. Auffällig ist eine relative Abnahme der Emission bei 583 nm und 618 nm relativ zu der bei 544,5 nm. In Abb. 3 sind die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Fluoreszenzspektren wiedergegebenen. (Die Intensitäten sind bei 544,5 nm normiert.)

Die auftretenden Unterschiede in der relativen Intensität der Emissionsbanden bei den verschiedenen Temperaturen wird erklärt durch eine partiell verstärkte Desaktivierung über Obertöne der Valenzschwingungen der koordinierten Wassermoleküle. Es wird angenommen, daß die Größe des Temperatureffekts umgekehrt proportional dem Energie-

* Zum Patent angemeldet; Anmeldenummer: 2 825 368 (1985).

** Dies steht in Übereinstimmung mit Messungen an Gd^{3+} -, Tb^{3+} - und Eu^{3+} -Lösungen bei 200 MPa. – M. Baumann, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin 1983, unveröffentlicht.

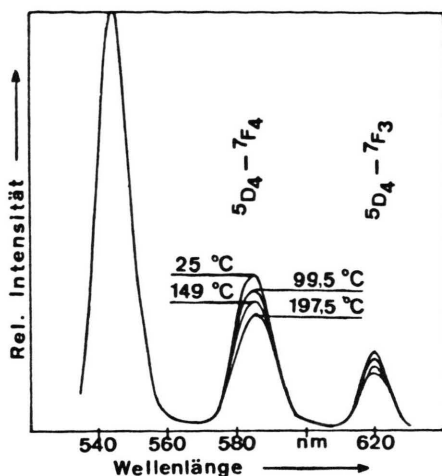


Abb. 3. Relative Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur im System: Tb^{3+} 0,01 molar, H_2SO_4 0,5 molar, NaCl 1 molar; Druckbelastung 50 MPa gleichbleibend bei allen Temperaturen.

unterschied der an der Fluoreszenz beteiligten Niveaus ist, bzw. um so niedriger ausfällt je mehr Phononen an der Desaktivierung beteiligt sind. Für die Übergänge $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_3$ (618 nm) und $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$ (584 nm) ist ein 5-Phononen-Prozeß wahrscheinlich, während die strahlungslose Desaktivierung beim $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ (544,5 nm) wegen der größeren Energielücke 6 Phononen benötigt. Tritt temperaturbedingt eine vermehrte Population der Obertöne der Valenzschwingungen des H_2O ein, so wird sich dies am stärksten bei den längerwelligen Emissionsbanden bemerkbar machen, bei denen die Desaktivierung nur über 5 Stufen läuft. Dies wird abgeleitet aus den Unterschieden in der Übergangswahrscheinlichkeit: $\nu_1 = 100$; $\nu_5 \approx 0,000267$; $\nu_6 \approx 0,000023$ (aus Ref. [5]).

Prinzipiell kann eine relative Intensitätsänderung von Emissionsbanden auch von einer sich ändernden Koordination des Lanthanidions herrühren. So ist bei der vorliegenden Lösungszusammensetzung eine partielle Komplexbildung des Tb^{3+} mit HSO_4^- wahrscheinlich [15], die, abhängig von der Temperatur, Änderungen unterliegt. Das Ausmaß eines solchen Einflusses ist nicht bekannt.

Von der Lösungstemperatur nicht beeinträchtigt erwies sich die Emission bei 544,5 nm ($^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$). Auch bei 200 °C war eine Intensitätsveränderung nicht festzustellen. Einschränkend sei die meßtechnisch bedingte Fehlerbreite ($\pm 10\%$) der Intensitätsmessungen erwähnt, die damit 10mal höher war als

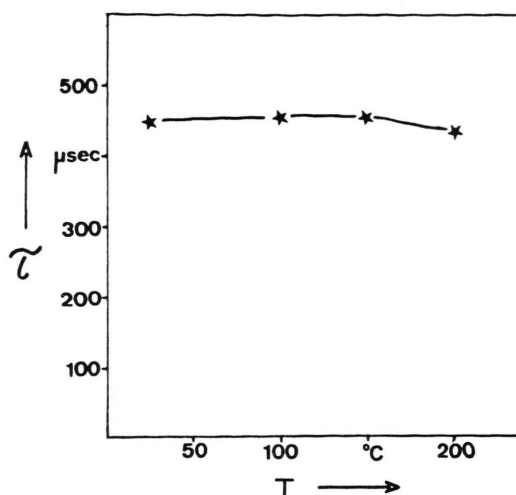


Abb. 4. Fluoreszenzlebensdauer von Tb^{3+} in Abhängigkeit von der Temperatur (Übergang $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$); Lösung wie bei Abbildung 3.

bei den gleichzeitig durchgeführten Lebensdauer-messungen ($\pm 1\%$). Unter Berücksichtigung dessen ist aufgrund der Werte für die Fluoreszenzlebensdauer eine geringfügige Verminderung auch bei dieser Emissionsbande anzunehmen ($\leq 5\%$).

3.2. Messung der Fluoreszenzlebensdauer

Aussagekräftiger als die Intensität der Fluoreszenz ist deren Lebensdauer. Der Fluoreszenzlebensdauer fehlt die Abhängigkeit von den optischen Gegebenheiten der Meßapparatur, die Intensitätswerte oft zu "relativen" Größen macht.

Die untersuchten Lösungen wiesen bei höherer Temperatur eine leicht erniedrigte Fluoreszenzlebensdauer auf (Abb. 4), gemessen jeweils bei der Wellenlänge 544,5 nm ($^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$). Dieses Verhalten korreliert mit den Ergebnissen der Intensitätsmessungen. Der bei Normalbedingungen erzielte durchschnittliche Wert von 450 µsec liegt um ca. 30 µsec unter den in den Referenzen [16–18] angegebenen Werten für die Tb^{3+} -Fluoreszenzlebensdauer in wäßrigen Lösungen oder in Salzen mit maximalem Kristallwassergehalt. Der Unterschied ist bedingt durch die jeweilige Zusammensetzung der untersuchten Proben.

Auch die in dieser Arbeit gemessene Fluoreszenzlebensdauern stellen nicht die Werte für das Aquoion dar. Die Lebensdauer hierfür liegt zwi-

schen 430 und 435 μsec^* . Andere Werte bei Normaltemperaturen sind in der Regel verursacht durch einen Austausch des H_2O in der ersten Koordinationssphäre des Tb^{3+} durch andere meist weniger quenchende Gruppierungen.

In vorliegenden Lösungen ist die erhöhte Fluoreszenzlebensdauer durch Komplexierung mit HSO_4^- hervorgerufen (ein Bericht über die Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der H_2SO_4 -Konzentration der Lösung soll noch folgen).

Abschließend ist anzumerken, daß die mitgeteilten Ergebnisse eng an die angeführten Versuchsbedingungen gebunden sind. Wenn Tb^{3+} in der Lösung im Laufe der Temperaturerhöhung eine Änderung in der Koordination erfährt, komplexiert wird oder auch hydrolysiert, wird die Fluoreszenz in Intensität und Lebensdauer drastisch verändert. Insbesondere wegen der bei höheren Temperaturen bevorzugt eintretenden Hydrolysereaktionen sind niedrige Anfangs-pH-Werte erforderlich.

4. Zusammenfassung

Unter einem Druck von 50 MPa ist die Fluoreszenzintensität und die Fluoreszenzlebensdauer von Terbium in einer wäßrigen Lösung bis zu einer Temperatur von 200 °C gemessen worden. Bei Anregung auf 488 nm (Argonionenlaser) wurden die Fluoreszenzübergänge $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ ($544,5 \pm 1$ nm), $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ (583 ± 1 nm) und $^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$ (618 ± 1 nm) ausgewertet: Bei 200 °C liegt das Temperaturquenching bei dem Fluoreszenzübergang $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ (544,5 nm) unter 5%. Die anderen Übergänge sind deutlich geschwächt.

* M. Baumann, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin 1983, unveröffentlichte Messungen.

5. Weiterführende Anmerkungen

Die mitgeteilten Messungen sind von praktischer Bedeutung für die Anwendung fluoreszenzspektroskopischer Methoden zur Untersuchung der Komplexierungen von Tb^{3+} in hydrothermalen Systemen. Bisher wurden als optische Untersuchungsmethoden für heiße, unter hohem Druck stehende wäßrige Lösungen vorwiegend die Raman- und die Absorptions-Spektroskopie verwendet. Bei diesen Verfahren ist von Nachteil, daß hohe Probenkonzentrationen für einen auswertbaren Meßeffect vorliegen müssen. Ein weiteres Problem stellt oft die Eichung bei quantitativen Untersuchungen dar. Im Falle von zeitaufgelösten fluoreszenzspektroskopischen Messungen der Terbiumemission genügen Probenkonzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} mol/l, abhängig von den optischen Gegebenheiten der vorhandenen Apparatur und des zu messenden Systems. Die Meßwerte selbst stellen Absolutwerte dar und sind damit apparate-unabhängig.

Als vorteilhaft erweist sich weiterhin, daß Terbium nahezu in der Mitte der Reihe der Seltenen Erden steht; Messungen an Terbium sind für die anderen Lanthanide von Relevanz. Da insgesamt die Komplexchemie in heißen wäßrigen Lösungen wenig untersucht ist und bei chemischen Fragestellungen in derartigen Systemen meist von den bei Normalbedingungen gewonnenen Ergebnissen abstrahiert werden muß, dürften über die Reihe der Lanthanide hinaus, fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an heißen Terbiumlösungen auch für weitere dreiwertige Ionen von Aussagekraft sein.

Danksagung

Die Hochdrucksichtzelle ist eine Konstruktion von A. Truong, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin. – Die vorliegende Arbeit beruht auf experimentellen Ergebnissen des Verfassers während seines Aufenthaltes am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung GmbH, Berlin.

- [1] A. Heller, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2058 (1966).
- [2] J. L. Kropp and M. W. Windsor, J. Phys. Chem. **71**, 477 (1967).
- [3] Y. Haas u. G. Stein, J. Phys. Chem. **75**, 3677 (1971).
- [4] Y. Haas u. G. Stein, Chem. Phys. Lett. **11**, 143 (1971).
- [5] Y. Haas u. G. Stein, J. Phys. Chem. **76**, 1093 (1972).
- [6] Y. Haas u. G. Stein, Chem. Phys. Lett. **15**, 12 (1972).
- [7] J. L. Kropp u. W. R. Dawson, J. Chem. Phys. **45**, 2419 (1966).
- [8] Y. Haas u. G. Stein, Chem. Phys. Lett. **8**, 366 (1971).
- [9] H. Ratinen, Phys. Stat. Sol. (A) **12**, 175 (1972).
- [10] Y. Haas, G. Stein u. E. Würzberg, J. Chem. Phys. **58**, 2777 (1973).
- [11] Y. Haas, G. Stein u. E. Würzberg, J. Chem. Phys. **60**, 258 (1974).
- [12] G. Stein u. E. Würzberg, J. Chem. Phys. **62**, 208 (1975).
- [13] W. T. Carnall, P. R. Fields u. K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4447 (1968).
- [14] K. B. Keating u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **34**, 143 (1961).
- [15] B. M. Antipenko, V. L. Ermolaev u. T. A. Privalova, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 651 (1972).
- [16] J. J. Freeman, G. A. Crosby u. K. E. Lawson, J. Mol. Spectrosc. **13**, 399 (1964).
- [17] G. H. Dieke u. L. A. Hall, J. Chem. Phys. **27**, 465 (1957).
- [18] H. Bonrath, H. Heber, K. H. Hellwege, S. Hüfner u. H. Lämmermann, Naturwiss. **48**, 713 (1961).