

Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Eu³⁺ in wässriger Lösung

M. Baumann und B. A. Bilal

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Glienickerstr. 100,
D-1000 Berlin 39, F.R.G.

Z. Naturforsch. **42 a**, 901–902 (1987);
eingegangen 31. Dezember 1986

The Influence of Temperature on the Fluorescence of Eu³⁺ in Aqueous Solutions

The influence of temperature on the fluorescence of Eu³⁺ in aqueous solution is measured and discussed. By the augmentation of the temperature to 175 °C an increase of radiationless deactivation for the transitions $^7F_1 \leftarrow ^5D_0$ and $^7F_4 \leftarrow ^5D_0$ takes place. The transitions $^7F_1 \leftarrow ^5D_1$ and $^7F_2 \leftarrow ^5D_0$, known for their hypersensitivity, show a brighter fluorescence. The alteration of the emission is effected by the change in coordination and by the depopulation of the 5D_0 -level at higher temperature.

Bisherige Untersuchungen der Fluoreszenz des Eu³⁺ in heißer wässriger Lösung deuten auf eine verstärkte strahllose Desaktivierung des 5D_0 -Niveaus und vermehrte thermische Population von 5D_1 hin. Eine deutlich verstärkte Fluoreszenzemission $^7F_1 \leftarrow ^5D_1$ (540 nm) mit steigender Temperatur (bis 75 °C) wurde bei direkter Anregung des Übergangs $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (592) beobachtet [1].

Frühere Messungen der Autoren an Gd³⁺- und Tb³⁺-Lösungen [2, 3] zeigen, daß bei Temperaturen um 200 °C eine sehr stark gequenched Fluoreszenz beim Gd³⁺ auftritt, während beim Tb³⁺ eine relativ geringe Änderung eintritt.

In einer Voruntersuchung an einer 0.01 M Eu³⁺-Lösung, die 1 Mol/l NaCl enthielt, wurde bei 22 °C der Druck auf 200 MPa erhöht. Es wurde dabei kein Einfluß auf die Fluoreszenzintensität festgestellt. Die Lösung wurde dann bei einem Anfangsdruck von 11,5 ($\pm 0,7$) Mpa in einer Hochdrucksichtzelle (vgl. [3]) bis 200 °C erhitzt. Die Fluoreszenzemission wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer der Fa. SPEX, U.S.A. (Modell: Fluorolog 2) bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm gemessen. Abbildung 1 zeigt in einem partiellen Thermoschema die zur Auswertung herangezogenen Fluoreszenzübergänge.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse. Mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich deutlich die Fluoreszenzintensität der Übergänge $^7F_1 \leftarrow ^5D_0$ (592 ± 1) nm und $^7F_4 \leftarrow ^5D_0$ (699 ± 1) nm: Bei 175 °C ist die Emission bei 592 nm um 46% und bei 699 nm um 31% niedriger, bezogen jeweils auf die Wasser-Ramanbande als innerer Standard. Demgegenüber tritt bei 175 °C für die Emission bei 538 (± 2) nm ($^7F_1 \leftarrow ^5D_1$) eine Verdopplung ein; bei 617 (± 1) nm ($^7F_2 \leftarrow ^5D_0$) eine Verdopplung ein; bei 635 nm ($^7F_4 \leftarrow ^5D_1$) eine Verdopplung ein.

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

0932-0784 / 87 / 0800-0901 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

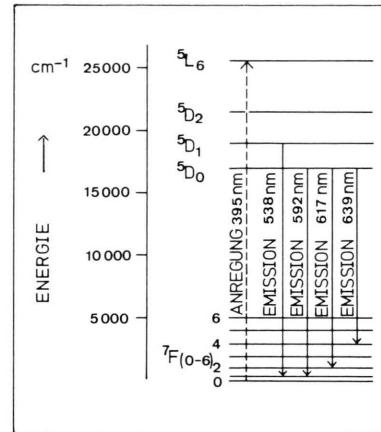


Abb. 1. Partielles Thermoschema von Eu³⁺, Energiewerte aus Carnall et al. [6].

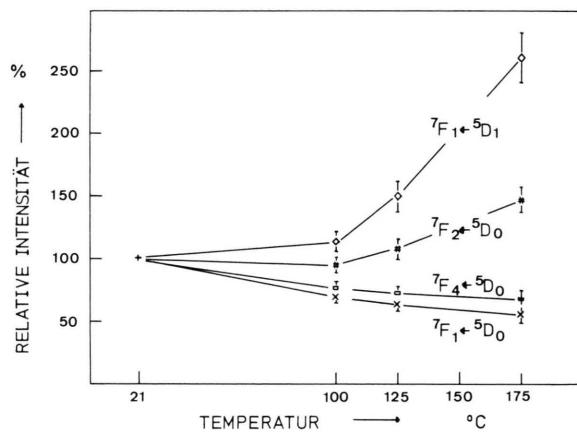


Abb. 2. Relative Intensitäten der Fluoreszenzübergänge von Eu³⁺ in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur. (Intensität bei 21 °C = 100% für den jeweiligen Übergang.)

$\leftarrow ^5D_0$ verstärkt sich die Intensität um 39%, was sie zur stärksten Emissionsbande innerhalb des Fluoreszenzspektrums werden läßt.

Neben der Erhöhung der Emission bei 175 °C erfolgt ein „blue shift“ des Emissionsmaximums, der sich schon bei 100 °C andeutet. Ein „blue shift“ des Übergangs $^7F_1 \leftarrow ^5D_1$ war wegen der hier vorliegenden größeren Meßunge nauigkeit nicht eindeutig nachzuweisen.

Es sei angemerkt, daß die Banden, die ihre Intensität bei 175 °C verstärken, als „hypersensitiv“ bekannt sind.

Zur Erklärung der Fluoreszenzemission des Eu³⁺ in heißer wässriger Lösung können bekannte, die Fluoreszenz beeinflussende Faktoren herangezogen werden.



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 digitized 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.

Untersuchungen innerhalb der Reihe der Seltenen Erden hatten zum Ergebnis, daß ein Abstand von weniger als 2000 cm^{-1} zwischen zwei metastabilen elektronischen Niveaus, abhängig von der Temperatur, zu einer merklichen Population des höheren führt [4]; d.h., im Falle des Europiums, daß von dem 5D_0 -Niveau eine thermisch bedingte Population des 5D_1 -Niveaus erfolgt, was die Fluoreszenz durch diesen Übergang begünstigt. (Bei Eu^{3+} liegt das 5D_1 -Niveau nur 1700 cm^{-1} über dem 5D_0 -Niveau.)

Der energetische Abstand zwischen zwei Fluoreszenzniveaus ist auch die Ursache für das einleitend erwähnte unterschiedliche Emissionsverhalten heißer wäßriger Gadolinium- und Terbiumlösungen. Bei Gd^{3+} beträgt der Unterschied zwischen den beiden fluoreszierenden Niveaus $^6P_{5/2}$ und $^6P_{7/2}$ ca. 600 cm^{-1} [5]; bei Tb^{3+} sind es zwischen 5D_3 und 5D_4 ca. 6000 cm^{-1} [6].

Die bei 175°C eintretende Änderung der Fluoreszenzemission des Eu^{3+} scheint jedoch nicht ausschließlich mit einer unterschiedlichen Population der Elektronenniveaus erklärbar.

Die Erhöhung der Intensität bei 617 nm weist auf andere Einflüsse hin. Für diese Emission ist bekannt, daß sie auf Änderungen in der Koordinationssphäre „hypersensitiv“ reagiert. Dies gilt sowohl für Koordination in Flüssigkeiten als auch in Festkörpern.

Belegt Eu^{3+} beispielsweise in einem Kristallgitter eine Stelle, die nicht übereinstimmt mit dem Symmetriezentrum, so wird verstärkt eine Emission bei ca. 617 nm gemessen [7].

In wäßriger Lösung in Anwesenheit von Komplexbildnern, z.B. Karbonat-Ionen kann die Fluoreszenzemission bei 617 nm bis auf das 100fache ansteigen [8, 9].

Für die Fluoreszenz bei 538 nm ($^7F_1 \leftarrow ^5D_1$) gilt ähnliches. So sind z.B. aus Absorptionsmessungen an Lösungen, in denen Europium unterschiedlich koordiniert (komplexiert) vorliegt, für diesen Übergang überproportional starke Intensitätsänderungen feststellbar. In Acetonitril unter Anwesenheit von Nitrat gelöst, weist Eu^{3+} bei 538 nm eine 10mal höhere Absorptivität auf als in einer wäßrigen Lösung, in der Eu^{3+} als Aquo-Ion vorliegt [10].

Im Fluoresenzspektrum des Eu^{3+} hat die Emission bei 538 nm wegen der relativ geringen Intensität allerdings nur untergeordnete Bedeutung.

Aus Vorstehendem wird deutlich, daß für das untersuchte System bei der Lösungstemperatur von 175°C eine Änderung in der Koordinationssphäre des Eu^{3+} wahrscheinlich ist. Dies ist nicht sofort ersichtlich, da in der Lösung keine Komplexbildner, abgesehen von Cl^- vorhanden sind. Allerdings müssen unterschiedliche Lösungsmittelleigenschaften bei erhöhter Temperatur, i.e. die des Wassers bei 175°C , berücksichtigt werden, die durch die Veränderung sowohl des partiellen Molvolumens des gelösten Elektrolyten als auch der Clustergröße (Nahordnung) der H_2O -Moleküle hervorgerufen werden.

Die Clustergröße des Wassers umfaßt bei Raumtemperatur $300\text{--}400$ Moleküle. Bei 100°C sinkt die Größe des Molekülverbandes auf unter 80 und bei 200°C sind es nur noch 16 [11]. Für das partielle molare Volumen in Wasser gelöster Salze gilt sehr oft, daß sich der Wert bei 100°C nicht viel von dem bei Raumtemperatur unterscheidet [12]. Ab 100°C nimmt das partielle Molvolumen der gelösten Elektrolyte stark ab, und zwar um so mehr, je kleiner das Ion und je höher seine Ladung ist. Über 150°C beispielsweise ist das partielle Molvolumen von CaCl_2 negativ. Dieses in überhitzten Salzlösungen auftretende Ausmaß der Elektrostriktion zeigt, wie die gelösten Ionen die Lösungsmittelstruktur bei höherer Temperatur verändern bzw. wie sehr die Lösungsmittelleigenschaften des Wassers von der Temperatur abhängen. Vereinfacht kann man sagen, daß Wasser über 150°C sich in seinen Eigenschaften stark von Wasser bei Raumtemperatur unterscheidet.

Im untersuchten System gilt somit, daß bei 175°C für das Seltenerden-Ion eine erheblich kompaktere Koordination vorliegt, bei der auch Cl^- , mehr als unter Normalbedingungen, einem Teil der Koordinationssphäre besetzt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sowohl unterschiedliche Besetzung der Elektronenniveaus als auch veränderte Koordinationsverhältnisse in überhitzter wäßriger Lösung die Fluoreszenzemission des Eu^{3+} bei höherer Temperatur verändert.

- [1] Y. Haas u. G. Stein, Chem. Phys. Lett. **8**, 366 (1971).
- [2] M. Baumann u. B. A. Bilal, unveröffentlicht.
- [3] M. Baumann u. B. A. Bilal, Z. Naturforsch. **41a**, 974 (1986).
- [4] Y. Haas, G. Stein u. E. Würzberg, J. Chem. Phys. **58**, 2777 (1973).
- [5] W. T. Carnall, P. R. Fields u. K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 443 (1968).
- [6] W. T. Carnall, P. R. Fields u. K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4447 (1968).
- [7] G. Blasse, in Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Editor: K. A. Gschneider and L. Eyring, North-Holland Publ. Comp., New York 1979, pp. 238 – 274.
- [8] S. P. Sinha, Fresenius Z. Anal. Chem. **313**, 238 (1982).
- [9] M. Baumann u. B. A. Bilal, unveröffentlicht.
- [10] Y. Haas u. G. Stein, J. Phys. Chem. **75**, 3668 (1971).
- [11] P. Möller, Anorganische Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1986, p. 162 – 168.
- [12] A. J. Ellis and I. M. McFadden, Geochim. Cosmochim. Acta **36**, 413 (1972).