

УДК 535.37 + 544.522.123

ТУШЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ГАДОЛИНИЯ(III) В ЖИДКОМ АММИАКЕ

© 2025 г. А. М. Абдрахманов^{1,*}, Г. Л. Шарипов¹, Б. М. Гареев¹, Л. Р. Якшембетова¹

¹Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*E-mail: abdr-73@ya.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Рассмотрено влияние сольватированного электрона на фотолюминесценцию хлорида гадолиния(III) в жидком аммиаке при 293 К и давлении 8.8 атм. Растворимость кристаллогидрата GdCl_3 в аммиаке составляет 5×10^{-4} моль/л. Спектр люминесценции сольватированного иона Gd^{3+} в этом растворе совпадает со спектром люминесценции гидратированного иона Gd^{3+} в аналогичном водном растворе при атмосферном давлении. Время жизни τ в возбужденном состоянии (${}^6\text{P}_{7/2}$) иона гадолиния(III) больше в аммиаке (2.6 мс), чем в воде (2.0 мс). Люминесценция (Gd^{3+})* в аммиаке тушится сольватированным электроном (e_s^-), образующимся при растворении металлического лития. В этих условиях раствор Gd^{3+} и e_s^- неустойчивы, образуются осадки, и происходит непрерывное изменение концентраций компонентов, участвующих в реакции тушения $(\text{Gd}^{3+})^* + e_s^- \rightarrow \text{Gd}^{2+}$. Из-за этого интенсивность фотолюминесценции иона гадолиния неприменима для оценки эффективности тушения сольватированным электроном. Линейная зависимость эффективности тушения $(\tau_0 - \tau)/\tau$ от концентрации тушителя была получена путем измерения τ иона гадолиния при переменной концентрации e_s^- , которую определяли по оптической плотности раствора при 1400 нм в полосе его поглощения. Найденная по данной зависимости бимолекулярная константа скорости для предполагаемой реакции тушения составила $k = (5.3 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: сольватированный электрон, ионы гадолиний(III), тушение люминесценции, жидкий аммиак

DOI: 10.31857/S0023119325010023 EDN: SQHKIE

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества реакций сольватированного электрона (e_s^-) как сильного восстановителя (для гидратированного электрона потенциал $E_{\text{ок}}$ равен -2.9 В [1]) особый интерес представляют реакции, при которых исходный реагент в электронно-возбужденном состоянии, восстановляемый e_s^- , образует продукт в невозбужденном состоянии, не способный к излучению света. Проще говоря, это реакции тушения сольватированным электроном люминесценции. Данные реакции мало изучены. Впервые о наличии тушения радиолюминесценции (РЛ) Tb^{3+} в водных растворах гидратированным (т.е. сольватированным в воде) электроном (e_{aq}^-) было сообщено в 1979 г. [2]. Вывод о тушении (Tb^{3+})* был сделан из анализа действия на РЛ иона лантанида акцепторов электрона, присутствие которых в растворе заметно увеличивало интенсивность радиолюминесценции [2, 3]. Причем эффект активации нелинейно усиливался с ростом концентрации акцепторов, достигая насыщения при их концентрациях порядка 0.3–0.5 моль/л. Активация РЛ была

объяснена наличием реакций захвата акцепторами e_{aq}^- , конкурентных и подавляющих реакцию тушения (1):



Как известно, в водных растворах ионы (Tb^{3+})* и гидратированные электроны генерируются совместно при прямом действии ионизирующих излучений на молекулы воды и ионы Tb^{3+} с достаточно большой локальной концентрацией в треках действующих частиц [3]. Этот фактор, а также наличие достаточно больших величин констант скорости реакций e_{aq}^- с реагентами, которые можно отнести к акцепторам электрона (в этом смысле (Tb^{3+})* также акцептор), и предопределяют эффективность реакции тушения (1). Однако действие данного, называемого также специфическим, тушения РЛ быстро ослабевает по мере диффузионного расположения треков ионизирующих частиц [4–6].

В дальнейшем аналогичный эффект активации свечения Tb^{3+} акцепторами e_{aq}^- был найден при однопузырьковом сонолизе водных растворов, что

позволило утверждать о наличии данной реакции тушения и в случае однопузырьковой сонолюминесценции (СЛ) Tb^{3+} [7]. Недавно аналогичное подтверждение существования реакций тушения люминесценции гидратированным электроном было получено и для случаев радиационного и соновозбуждения люминесценции ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} [8].

Приведенные сведения о реакциях специфического тушения РЛ и СЛ возбужденных ионов лантанидов гидратированным электроном получены только на основании косвенных данных об активации этой люминесценции в присутствии акцепторов электронов. Поэтому возникла необходимость прямого экспериментального наблюдения тушения фотолюминесценции (ФЛ) иона лантанида напрямую регистрируемым в растворе сольватированным электроном и оценки его реакционной способности (получения бимолекулярной константы скорости этой реакции восстановления иона лантанида). Недавно эта задача была решена для случая иона тербия(III) [9]. Настоящая работа посвящена проверке наличия тушения сольватированным электроном ФЛ иона Gd^{3+} и вывода работы [8] о меньшей эффективности специфического тушения РЛ и СЛ этого иона по сравнению с эффективностью данного тушения в случае Tb^{3+} . Изучение тушения ФЛ иона гадолиния(III) проведено, как и в работе [9], для растворов в жидким аммиаке, так как в этой жидкости легко получать (растворением щелочных металлов) и контролировать спектрофотометрически концентрацию сольватированного электрона [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки растворов соли лантанида в аммиаке описана в работе [9]. Сжиженный аммиак (99.9%) выдерживали над металлическим натрием несколько часов, а затем перегоняли также над натрием в токе аргона. Соль $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Lanhit LTD) и металлический литий (чистота 99.9%) использовали без дополнительной очистки. Растворы хлорида гадолиния в аммиаке готовили при перемешивании на магнитной мешалке в сосудах с термоизолирующей рубашкой в атмосфере аргона. Окончательный объем раствора корректировали непосредственно перед использованием добавлением свежеперегнанного аммиака. Полученные растворы заливали в цилиндрические кварцевые пробирки с плоским дном и открытым верхом, плотно закрывающиеся путем зажатия между двух металлических пластин (верхняя пластина с силиконовой пробкой-прокладкой), снятых винтами. В пробирки после заливки растворов хлорида тербия

($V=15$ мл) также помещались небольшие полиэтиленовые контейнеры, снабженные магнитом, и с на-веской 0.6–0.8 мг металлического лития. После этого пробирки герметично закрывались. Контейнер с литием удерживался над раствором на внутренней стенке пробирки с помощью наружного магнита. В течение 10–15 мин в пробирках устанавливалась комнатная температура растворов, давление в них при этом поднималось до 8–9 бар [11], и раствор оставался в жидким состоянии. Затем погружением контейнера в раствор под воздействием наружного магнита добивались растворения лития в аммиаке с образованием в нем e_s^- . Данный процесс фиксировался по появлению характерной для e_s^- синей окраски раствора возле контейнера, которая после перемешивания раствора легкими встряхиваниями пробирки равномерно распределялась по объему, становясь при этом менее интенсивной. Наличие e_s^- в растворе и определение его концентрации проводили далее по измерениям оптической плотности или пропускания раствора при $\lambda=1400$ нм, на которой собственное поглощение света аммиаком минимально, вычислив из опубликованных данных по форме полосы и коэффициентов экстинкции при разных длинах волн [12, 13] значение $\varepsilon_{1400}=2.65 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерив пропускание света на этой длине волн пробы аммиака в пробирке до и после погружения Li, можно определить концентрацию e_s^- (эта процедура многократно повторялась для получения воспроизводимых достоверных данных). ИК-спектрометром служил сканирующий монохроматор МДР-206 с дифракционной решеткой 600 линий на область 350–1600 нм и блоком детектирования с германиевым фотодиодом (ООО “Ломо фотоника”). Спектры ФЛ иона Gd^{3+} в растворах хлорида гадолиния в аммиаке при отсутствии и при наличии e_s^- , а также измерение времени жизни возбужденных состояний при импульсном фотовозбуждении осуществляли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 Horiba JY.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что растворимость $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в аммиаке составляет $\sim 5 \times 10^{-4}$ моль/л. На рис. 1 представлены спектры ФЛ таких растворов хлорида гадолиния в жидким аммиаке, зарегистрированные при комнатной температуре с разрешением 5 нм. В спектре ФЛ гадолиния(III) (рис. 1), как и для раствора в воде, наблюдается интенсивная ультрафиолетовая линия с максимумом 311 нм, соответствующая переходу $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} [14, 15]. Ли-

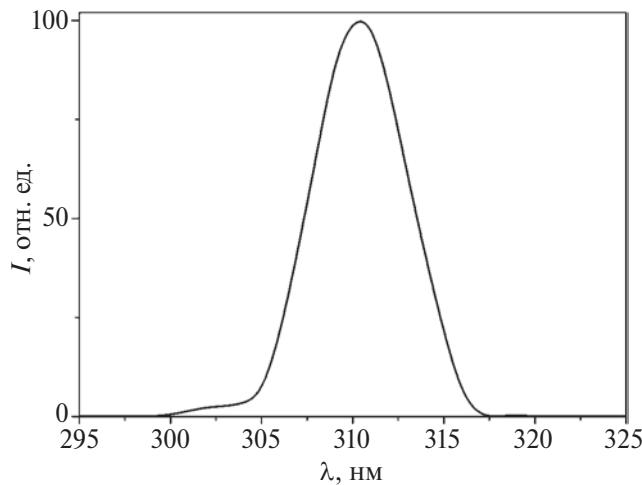


Рис. 1. Спектры ФЛ растворов GdCl_3 в воде и аммиаке при температуре 293 К ($\lambda_{\text{ex}} = 276$ нм, $\Delta\lambda = 5$ нм).

ния, соответствующая переходу $^6\text{P}_{5/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ (306 нм), при условиях эксперимента не разрешается. Наблюдаемое время жизни гадолиния(III) в воде 2000–2300 мкс, квантовый выход – 17.5% [14, 15]. Значения времени жизни τ возбужденного $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ состояния иона гадолиния при 293 К в аммиаке $\tau = 2.6 \pm 0.1$ мс. Растворы кристаллогидрата хлорида гадолиния в жидким аммиаке не стабильны, примерно через 60 мин становится заметным выпадение соли в осадок, что, вероятно, связано с образованием нерастворимого гидроксида гадолиния вследствие медленной реакции аммиака с водой [16].

Погружение контейнера с литием в жидким аммиак или в раствор в нем хлорида гадолиния ведет к окрашиванию раствора, что свидетельствует об образовании в аммиаке сольватированного электрона [17]. Окраска довольно быстро исчезает, так как e_s^- не стабилен в растворе и расходуется, по всей видимости, в результате его реакций с примесями адсорбированных на стенках пробирки молекул воды, кислорода и других газов, ионов металлов, органических молекул, в том числе с примесями, вносимыми в раствор контейнером и навеской щелочного металла, а также с навеской хлорида гадолиния. По данным работы [18], минимизировать действие всех этих реакций и получить достаточно стабильный раствор e_s^- (константа скорости взаимодействия e_s^- с самим аммиаком очень мала $k_{\text{аммиак}} < 10^{-17} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [16]) можно только после специальной подготовки емкости для хранения раствора, а именно после многократной прокалки при 400 К и вакуумирования. Мы не могли создать такие условия, тем более учитывая неизбежность присутствия в растворе ионов гадолиния(III), хлора, молекул воды ($k_{\text{вода}} = 0.16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [16]), вносимых

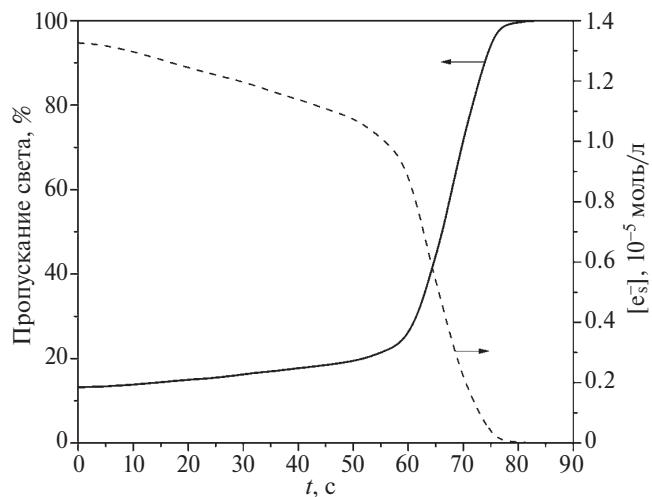


Рис. 2. Зависимость пропускания света на длине волны 1400 нм раствора GdCl_3 в жидким аммиаке от времени после кратковременного погружения в него металлического Li, и рассчитанная по этой зависимости кривая изменения концентрации сольватированного электрона в растворе.

при растворении с кристаллогидратом хлорида гадолиния. Поэтому изучение тушения ФЛ иона Gd^{3+} проводили в описанных условиях непрерывного изменения концентрации тушителя e_s^- . Контроль над изменением этой концентрации осуществляли по измерениям поглощения света e_s^- в ИК-области. Для исследования влияния сольватированного электрона на ФЛ ионов Gd^{3+} проведены две серии экспериментов.

В первой измеряли пропускание света при 1400 нм растворами хлорида гадолиния в аммиаке, регистрируемое после погружения Li. Данная кинетика и рассчитанная по ней кривая убыли концентрации e_s^- представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, сольватированный электрон в описанных условиях эксперимента расходуется в течение ~ 80 с.

Регистрация тушения интенсивности ФЛ иона гадолиния(III) в зависимости от концентрации сольватированного электрона осложняется, во-первых, поглощением возбуждающего света и люминесценции гадолиния(III) сольватированным электроном. Во-вторых, на снижение интенсивности ФЛ, не связанное с наличием тушителя при восстановлении возбужденного иона гадолиния e_s^- , оказывает действие также выпадение первично растворенного соединения гадолиния в осадок (осадкообразование усиливается после добавления Li), быстро уводящее эмиттер из зоны воздействия возбуждающего излучения. Причины осадкообразования и влияние этого явления на измеряемую интен-

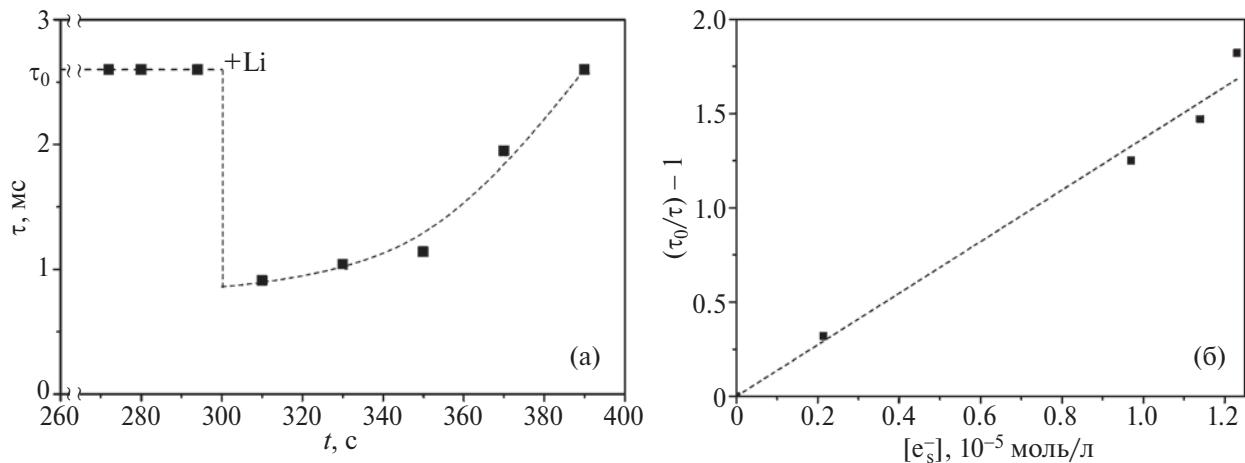


Рис. 3. Зависимость времени жизни возбужденного иона гадолиния(III) на длине волн 310 нм в жидким аммиаке от времени после кратковременного погружения в раствор металлического лития (а), ее линейная аноморфоза в координатах уравнения Штерна–Фольмера (б), ($[GdCl_3] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{ex} = 276$ нм).

сивность ФЛ и эффективность ее тушения, аналогичные данным процессам для растворов Tb^{3+} в аммиаке, подробно рассмотрены в работе [9] и в настоящей работе не обсуждаются.

Оценить константу скорости аналогичной реакции (1) реакции тушения (2):



нам удалось, как и в работе [9], во второй серии экспериментов по измерению времени жизни возбужденных ионов гадолиния(III) τ при разных концентрациях e_s^- . На рис. 3а представлена зависимость τ от времени после погружения в раствор лития. Время измерения τ для каждой представленной точки составляло 18–22 с. Измеренное время жизни возбужденных ионов не зависит от концентрации гадолиния и других факторов, влияющих на интенсивность его люминесценции. Сокращение τ при увеличении концентрации тушителя связано непосредственно с динамическим тушением [19], которое может быть оценено из уравнения Штерна–Фольмера для значений τ :

$$(\tau_0 / \tau) - 1 = K_{\text{Ш}} \cdot [e_s^-], \quad (3)$$

где τ_0 , τ – излучательное время жизни эмиттера в отсутствие и при текущей концентрации тушителя e_s^- соответственно, $K_{\text{Ш}}$ – константа Штерна–Фольмера, которая при наличии динамического тушения определяется обычно как $K_{\text{Ш}} = k_{\text{бим}} \cdot \tau_0$. В последнем выражении $k_{\text{бим}}$ представляет собой константу скорости бимолекулярной реакции возбужденного эмиттера с тушителем, а τ_0 – значение времени жизни эмиттера при отсутствии тушителя.

Полученная экспериментально зависимость значений τ от концентрации сольватированного элект-

рона в координатах Штерна–Фольмера представлена на рис. 3б. Вычисленные по полученной зависимости константа Штерна–Фольмера и $k_{\text{бим}}$ имеют значения $1.37 \times 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $5.3 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, получено достаточно высокое значение для $k_{\text{бим}}$, что связано, вероятно, с большой движущей силой для реакции (2), т.е. достаточно большим отрицательным значением ее свободной энергии Гиббса ΔG^0 (высокой экзотермичностью). Оценить ΔG^0 можно по модифицированному уравнению Веллера (4) [20] для реакции возбужденного акцептора электрона А с донором электрона D:

$$\Delta G^0(\text{эВ}) = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-) - e^2/\varepsilon r - E_A^*, \quad (4)$$

где $E^0(D^+/D)$ и $E^0(A/A^-)$ – стандартные потенциалы окисления донора и восстановления акцептора электрона соответственно, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая постоянная растворителя, r – расстояние между донором и акцептором электрона в ионной паре, E_A^* – энергия возбужденного состояния акцептора. Не зная точно все требуемые при расчете величины для растворов в жидким аммиаке, мы воспользовались для грубой оценки ΔG^0 реакции (2) данными по потенциалам окисления e_s^- (−2.9 В) и восстановления Gd^{3+} (−3.9 В) в воде [1], а также величиной $E_{Gd^{(III)}}^* = 4.1$ эВ [21], опустив третий член в уравнении (6), учитывающий энергию реорганизации среды и не превышающий обычно 0.1–0.2 эВ [20]. В результате получена оценка $\Delta G^0 = -3.1$ эВ. Заметим, что эта высокая экзотермичность реакции (2) связана именно с участием в ней возбужденного акцептора электрона. Для невозбужденного Gd^{3+} реакция переноса электрона становится существенно эндотермической,

$\Delta G^0 = 1.0$ эВ, и восстановление его практически не происходит.

Отметим, что несмотря на более высокую экзотермичность реакции (2), чем для реакции (1) (-1.74 эВ [9]) константа скорости для реакции (2) оказалась заметно меньше, чем в случае реакции (1) ($3.2 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9]). При наличии найденной ранее [8], меньшей степени тушения гидратированным электроном РЛ и СЛ иона гадолиния(III), чем для иона тербия(III), такое соотношение констант скоростей реакций тушения для этих ионов действительно должно иметь место. Само же по себе отсутствие простой пропорциональности между константой k и величиной ΔG^0 для реакций тушения, вероятней всего, связано с особой зависимостью между этими параметрами, установленной в теории Маркуса для реакций переноса электрона, каковыми являются реакции тушения [22]. По-видимому, константа скорости для реакции (1) находится на том участке этой, обратно-параболической, зависимости, где значения k , как обычно, растут при увеличении ΔG^0 по абсолютной величине, а константа скорости для реакции (2) – на инверсном участке, где значения k после прохождения максимума, соответствующего безактивационной реакции, наоборот, парадоксальным образом уменьшаются при дальнейшем росте $|\Delta G^0|$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что фотолюминесценция электронно-возбужденного гадолиния(III) в аммиаке при 311 нм тушится сольватированным электроном (e_s^-), образующимся при растворении металлического лития. В этих условиях раствор Gd^{3+} и e_s^- неустойчивы, образуются осадки, и происходит непрерывное изменение концентраций компонентов, участвующих в реакции тушения $(\text{Gd}^{3+})^* + e_s^- \rightarrow \text{Gd}^{2+}$. Линейная зависимость эффективности тушения $(\tau_0 - \tau)/\tau$ от концентрации тушителя была получена путем измерения τ иона гадолиния(III) при переменной концентрации e_s^- , которую определяли по оптической плотности раствора при 1400 нм в полосе его поглощения. Найденная по данной зависимости бимолекулярная константа скорости для предполагаемой реакции тушения составила $k = (5.3 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Меньшая величина этой константы, чем ранее найденная константа скорости для аналогичной реакции тушения e_s^- фотолюминесценции тербия(III), подтверждает ранее найденную меньшую эффективность специфического тушения e_{aq}^- радио- и солюминесценции гадолиния(III) по сравнению с

аналогичным тушением радио- и солюминесценции тербия(III).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00112, <https://rscf.ru/project/23-23-00112/>, на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
2. Шарипов Г.Л., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254. <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
3. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
4. Kilin S.F., Rozman I.M. // Opt. Spektrosk. 1963. V. 15. № 4. P. 494.
5. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 582. P. 1678. <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
6. Sharipov G.L., Abdurakhmanov A.M., Gareev B.M., Yakshembetova L.R. // High Energy Chemistry. 2024. V. 58. № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1134/S0018143924020103>
7. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdurakhmanov A.M. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. V. 402. P. 112800. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112800>
8. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдурахманов А.М., Якшембетова Л.Р. // Известия УНЦ РАН. 2021. № 4. С. 23. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
9. Abdurakhmanov A.M., Sharipov G.L., Gareev B.M., Yakshembetova L.R. // Journal of Luminescence. 2024. V. 273. 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120694>
10. Thompson J.C. Electrons in Liquid Ammonia. Oxford: Clarendon, 1976, 297 p.
11. The Engineering ToolBox (2003). Ammonia – Vapour Pressure at Gas-Liquid Equilibrium. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-pressure-temperature-d_361.html [Accessed 10.07.2024].
12. Farhataziz, Perkey L.M., Hentz R.R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4383. <https://doi.org/10.1063/1.1680915>
13. Хайкин Г.И., Жигунов В.А., Шорников В.В. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 4. С. 314.
14. Кондратьева Е.В. // Опт. и спектр. 1958. Т. 5. С. 214.

15. Кондратьева Е.В., Лазеева Г.С. // Опт. и спектр. 1960. Т. 8. С. 132.
16. Telser Th., Schindewolf U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 488. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880514>
17. Burow D.F., Lagowski J.J. Spectroscopy of Dilute Metal-Deuteroammonia Solutions // In Solvated Electron; Hart, E.; Advances in Chemistry; ACS: DC, 1965. P. 125–137. <https://doi.org/10.1021/ba-1965-0050.ch010>
18. Warshawsky I. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. № 5. P. 601. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80247-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80247-X)
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science & Business Media: Science, 2007, 954 p.
20. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401. <https://doi.org/10.1021/CR00072A005>
21. Полуэтков Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
22. Piechota E.J., Meyer G.J. // J. Chem. Educ. 2019. V. 96. № 11. P. 2450. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00489>

QUENCHING OF GADOLINIUM(III) ION PHOTOLUMINESCENCE IN LIQUID AMMONIA BY SOLVATED ELECTRON

A. M. Abdurakhmanov^a, * , G. L. Sharipov^a B. M. Gareev^a, L. R. Yakshembetova^a

^aInstitute of Petroleum Chemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

*E-mail: abdr-73@ya.ru

The effect of a solvated electron on the gadolinium(III) chloride photoluminescence in liquid ammonia at 293 K and a pressure of 8.8 atm is considered. The solubility of GdCl_3 crystalline hydrate in ammonia is 5×10^{-4} M. The solvated Gd^{3+} ion luminescence spectrum in this solution coincides with the hydrated Gd^{3+} ion luminescence spectrum in a similar aqueous solution at atmospheric pressure. The lifetime τ in the excited state ($^3\text{P}_{7/2}$) of the gadolinium(III) ion is longer in ammonia (2.6 ms) than in water (2.0 ms). Luminescence of $(\text{Gd}^{3+})^*$ in ammonia is quenched by a solvated electron (e_s^-) formed during the dissolution of lithium metal. Under these conditions, the Gd^{3+} and e_s^- solution is unstable, precipitates are formed, and there is a continuous change in the concentrations of the components involved in the quenching reaction $(\text{Gd}^{3+})^* + e_s^- \rightarrow \text{Gd}^{2+}$. Because of this, the gadolinium ion photoluminescence intensity is not applicable to assessing the quenching efficiency by a solvated electron. The quenching efficiency $(\tau_0 - \tau)/\tau$ linear dependence on the quencher concentration was obtained by measuring the gadolinium ion τ at a variable concentration e_s^- , which was determined from the solution optical density at 1400 nm in its absorption band. The bimolecular rate constant for the proposed quenching reaction, found from this dependence, was $k = (5.3 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords: solvated electron, gadolinium(III) ions, luminescence quenching, liquid ammonia