

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**Влияние температуры на люминесцентные  
свойства водорастворимых комплексов европия  
с N-гетероциклическими лигандами**

Выполнил  
студент 405 группы  
Харитонов Дмитрий Андреевич

---

Научные руководители:  
к.ф.-м.н., доцент Пацаева С.В.

---

к.ф.-м.н., м.н.с. Харчева А.В.

---

Допущен к защите «\_\_» \_\_\_\_ 2020 г.

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

---

МОСКВА – 2020

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>3</b>
<b>Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных металлов (обзор литературы)</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1 Спектр испускания трехвалентного иона европия</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2 Люминесценция и процесс переноса энергии в комплексах лантаноидов</b> .....	<b>6</b>
<b>1.3 Механизмы тушения люминесценции комплексов лантаноидов</b> .....	<b>9</b>
<b>1.4 Влияние температуры на люминесценцию комплексов лантаноидов</b> .....	<b>10</b>
<b>1.5 Применение комплексов редкоземельных элементов и европия, в частности</b> .....	<b>12</b>
1.5.1 Дисплеи и освещение .....	12
1.5.2 Безопасность и метки .....	13
1.5.3 Биологические и медицинские применения .....	14
1.5.4 Наночастицы и адресная доставка лекарств .....	15
1.5.5 Новейшие приложения для фотоники лантаноидов .....	16
<b>Глава 2. Объекты и методы исследования</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Комплексы европия</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 Регистрация спектров поглощения растворов комплексов</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов</b> .....	<b>17</b>
<b>Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1 Спектры поглощения растворов комплексов европия</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2 Спектры испускания и возбуждения люминесценции</b> .....	<b>23</b>
3.2.1 Спектры испускания люминесценции .....	23
3.2.2 Уравнение Аррениуса .....	27
3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции .....	29
<b>3.3 Кинетика затухания и время жизни люминесценции</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4 Оценка количества молекул воды в первой координационной сфере иона европия</b> .....	<b>32</b>
<b>3.5 Квантовый выход люминесценции и коэффициент асимметрии</b> .....	<b>33</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	<b>37</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	<b>40</b>

## Введение

Исследование оптических свойств новых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) является важной задачей, поскольку они имеют широкую потенциальную сферу применения благодаря своим незаурядным люминесцентным свойствам – высокой стабильности, интенсивному свечению с высоким квантовым выходом и большой длительности люминесценции. Например, они могут использоваться в качестве молекулярного термометра, сенсора излучений и химических соединений, для создания органических светодиодов. Изменение внешних условий и состава среды может оказывать большое влияние на люминесцентные характеристики комплексов РЗЭ, поэтому регистрация спектров люминесценции РЗЭ в различных экспериментальных условиях очень важна. Особенно актуально измерение температурных зависимостей люминесценции комплексов РЗЭ, поскольку эти свойства важны для большинства применений. Все эти факторы обуславливают актуальность цели данной работы - исследование температурных зависимостей люминесцентных характеристик новых водорастворимых комплексов европия с органическими лигандами на основе N-гетероциклических соединений. Среди поставленных задач было измерение спектров поглощения, испускания и возбуждения, а также кинетики затухания люминесценции в определенном температурном диапазоне. По полученным значениям следовало получить зависимость от температуры спектральных характеристик – времени жизни люминесценции, квантового выхода, коэффициента асимметрии и количества молекул воды в первой координационной сфере иона европия, а также сравнить поведение различных комплексов при увеличении температуры.

# Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных металлов (обзор литературы)

## 1.1 Спектр испускания трехвалентного иона европия

Спектр испускания люминесценции трехвалентного иона европия состоит из пиков в красной области спектра, соответствующих переходам из возбужденного состояния  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ). Типичный спектр представлен на рис. 1.

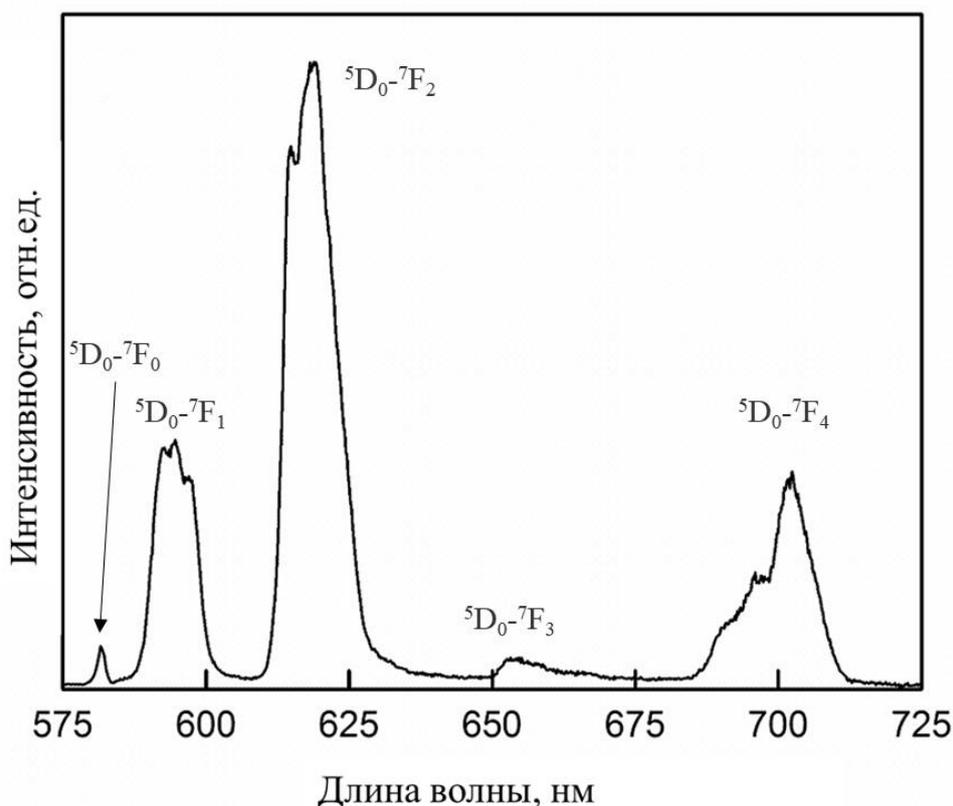


Рис. 1. Типичный спектр люминесценции иона европия (представлены первые пять спектральных линий).

В основном переходы в спектре испускания иона европия являются электрическими дипольными (за исключением перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ). Такие переходы запрещены правилом отбора Лапорта по четности, которое, однако, ослаблено для ионов европия в среде, поскольку переходы могут быть разрешены за счет смешивания состояний различной четности, эффекта кристаллического поля или наличием колебательных взаимодействий.

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  является запрещенным в соответствии с теорией Джадда-Офельта, однако он может наблюдаться лишь для определенных групп симметрии иона европия в диапазоне длин волн 570-585 нм, хотя и обладает наименьшей шириной пика испускания по сравнению с остальными переходами.

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  является магнитным дипольным переходом и благодаря этому является единственным переходом в спектре, не зависящим от локального окружения, и потому может использоваться для калибровки интенсивности спектра. Магнитные дипольные переходы имеют сравнительно невысокую интенсивность, по сравнению с разрешенными электрическими дипольными переходами. Однако из-за того, что электрические дипольные переходы для иона европия запрещены правилом Лапорта, электрические и магнитные дипольные переходы имеют сравнимую интенсивность в спектре иона европия. Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  наблюдается на длинах волн 585-600 нм.

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  представляет большой интерес, поскольку он сильно зависит от локального окружения иона – является «сверхчувствительным» электрическим дипольным переходом, то есть подчиняется правилу отбора для электрических квадрупольных переходов ( $|\Delta S|=0$ ,  $|\Delta L|\leq 2$ ,  $|\Delta J|\leq 2$  [1], поэтому такие переходы в литературе иногда называют псевдоквадрупольными. Полоса люминесценции, соответствующая переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , расположена в области длин волн 610-630 нм. [2].

Интенсивность перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (640-660 нм) в исследуемых условиях очень низкая, поскольку переход является запрещенным по теории Джадда-Офельта. Однако переход наблюдается из-за эффекта JJ' смешивания.

В свою очередь переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (680-710 нм) так же, как и переход на уровень  ${}^7F_2$ , сильно зависит от окружения, но не является сверхчувствительным, так как не подчиняется тем же правилам отбора ( $|\Delta J|\neq 2$ ).

Для наблюдения переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  (740-770 нм) и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  (810-840 нм) требуются особые детекторы с повышенной чувствительностью в ИК области, поэтому они редко наблюдаются в экспериментах.

## **1.2 Люминесценция и процесс переноса энергии в комплексах лантаноидов**

Хотя люминесценция в комплексах РЗЭ в основном обусловлена излучением самого иона РЗЭ, органический лиганд является важной составляющей комплекса. Лиганд, присоединенный к иону РЗЭ, благодаря антенному эффекту, то есть поглощению света и передаче энергии фотовозбуждения с лиганда иону лантаноида, может значительно увеличивать молярный коэффициент экстинкции комплекса по сравнению с ионом этого же РЗЭ [3].

Механизм люминесценции комплексов лантаноидов включает в себя возбуждение синглетного состояния лиганда при поглощении кванта света с последующим переносом энергии через триплетное состояние лиганда иону лантаноида. (Рис. 2) Испускание происходит при переходе иона европия из возбужденного состояния  ${}^5D_0$  на различные уровни основного терма  ${}^7F$  [4]. Люминесценция комплексов европия представляет собой набор из достаточно узких пиков красной части видимого спектра.

Общепринятый механизм переноса энергии был предложен Кросби и Ваном в середине прошлого века [5]. Он показан на рис. 2 с дополнениями, характерными для комплексов европия. Поглощая фотон, лиганд переходит на колебательный уровень синглетного состояния  $S_1$  или  $S_2$ . Из большего по энергии состояния  $S_2$  происходит внутренняя конверсия (IC - internal conversion) в нижележащее состояние  $S_1$ . Процесс переноса из состояния  $S_1$  может пойти несколькими путями: интеркомбинационная конверсия (ISC - intersystem crossing) на триплетный уровень  $T_1$ , испускание флуоресценции лиганда или безызлучательная релаксация в основное, невозбужденное

состояние. Также в комплексах европия возможен перенос энергии напрямую на возбужденное состояние иона металла, например, с уровня  $S_1$  на уровень  $^5D_1$ , с последующей релаксацией в состояние  $^5D_0$ . Перенос с  $S_1$  напрямую к иону европия занимает порядка 10 наносекунд, через триплетное состояние перенос происходит примерно в 10 раз дольше. Релаксация из состояния  $^5D_1$  в  $^5D_0$  реализуется еще на несколько порядков дольше [6].

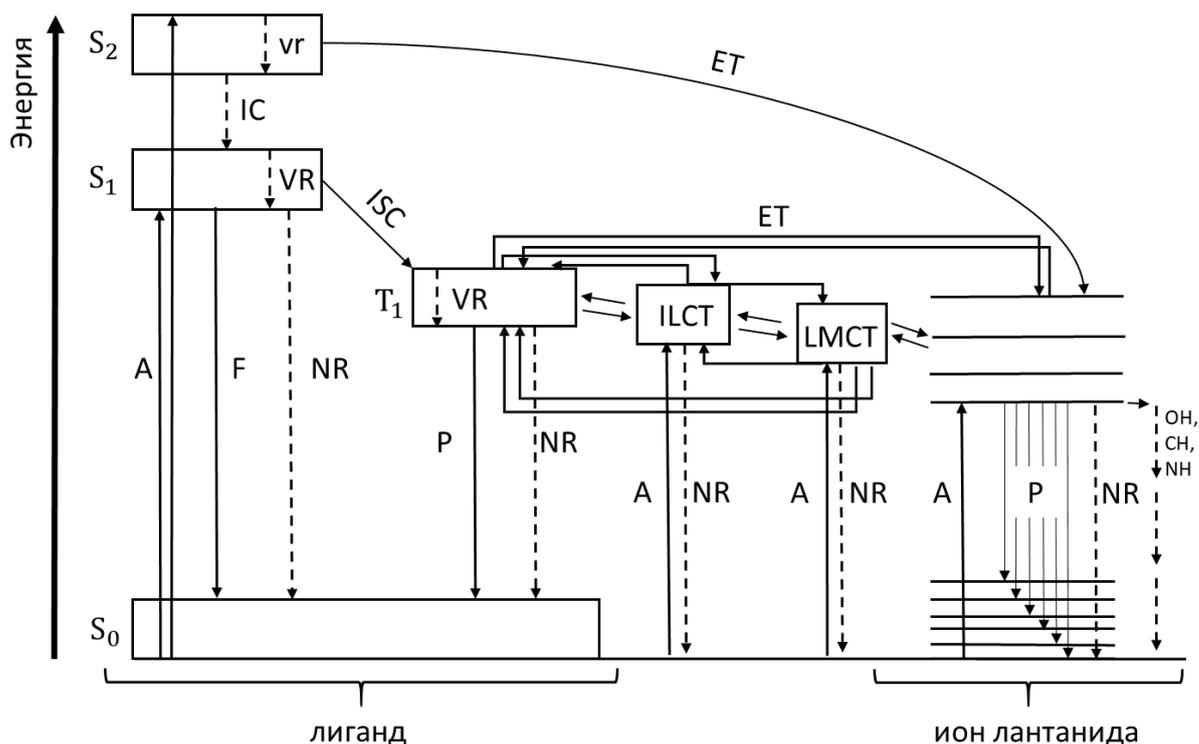


Рис. 2. Схема переноса энергии в комплексе европия с органическим лигандом. ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  – синглетные состояния,  $T_1$  – триплетное состояние, ILCT (intra ligand charge transfer), LMCT (ligand to metal charge transfer) – состояния с переносом заряда, A – поглощение, F – флуоресценция, P – фосфоресценция, NR (non-radiative) – безызлучательный переход, IC (internal conversion) – внутренняя конверсия, ISC (intersystem crossing) – интеркомбинационная конверсия, ET (energy transfer) – перенос энергии от лиганда к иону европия, BT (back transfer) – обратный перенос энергии, VR (vibrational relaxation) – колебательная релаксация.

В свою очередь после интеркомбинационной конверсии может произойти безызлучательная дезактивация триплетного состояния лиганда или испускание фосфоресценции лиганда, а также перенос энергии в состояния с переносом заряда или возбужденное состояние иона редкоземельного металла [5]. Состояния с переносом заряда (ILCT - intra ligand charge transfer и LMCT – ligand to metal charge transfer) – это энергетические состояния, возникающие при смещении зарядовой плотности внутри лиганда или от лиганда к металлу, соответственно. Перенос энергии триплетного состояния может происходить как на каждый из них в отдельности, так и напрямую на возбужденное состояние иона лантаноида.

При этом важно отметить, что все переносы энергии между триплетным уровнем лиганда, возбужденным уровнем иона редкоземельного металла и состояниями с переносом заряда могут происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Вероятность обратного переноса зависит от разницы энергий между состояниями, и если разница энергий между возбужденным состоянием иона лантаноида и вышележащим триплетным уровнем энергии лиганда слишком мала, то значительно увеличивается вероятность обратного переноса (BT – back transfer), что снижает квантовый выход люминесценции. Помимо того, в ситуации, когда возбужденное состояние иона металла находится выше по энергии, чем триплетное состояние лиганда, вероятность переноса будет крайне мала, и люминесценция наблюдаться не будет в соответствии с законом сохранения энергии [7].

Также в некоторых соединениях происходит поглощение фотона с возбуждением синглетного колебательного уровня лиганда и комплекса с переносом заряда, напрямую, а также может происходить безызлучательная релаксация из всех этих состояний.

### 1.3 Механизмы тушения люминесценции комплексов лантаноидов

Основные механизмы безызлучательной дезактивации возбужденного состояния в комплексах лантаноидов – это многофононное излучение, передача энергии акцептору вне комплекса или на локализованные состояния внутри лиганда, а также перенос энергии комплексу с переносом энергии между лигандом и лантаноидом [8].

Процесс дезактивации возбужденного состояния путем переноса энергии к внешним поглотителям происходит при передаче энергии возбужденного состояния комплекса системам, обладающими высокочастотными ангармоничными колебаниями. Такими системами в органических растворителях являются СН- ОН- и NH-группы. В нашем случае, в растворителе  $H_2O$  тушение происходит соответственно ОН-группами из первой координационной сферы иона европия, при этом в растворах в тяжелой воде данная реализация тушения люминесценции не должна происходить ввиду отсутствия СН-, ОН- или NH- групп в растворителе [9]. В первую координационную сферу входят атомы, расстояние до которых меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов, при этом попадание молекулы воды в нее обусловлено связыванием иона европия с атомом кислорода.

Наличие чистого растворителя без примесных ионов веществ с близкими энергетическими спектрами, делает несущественным вклад от тушения с переносом энергии внешним акцепторам.

Еще один механизм безызлучательного перехода – обратимый перенос электрона; протеканию данного процесса способствует энергетически низкое положение поверхности переноса заряда. Протекание переноса электрона через потенциальный барьер наиболее эффективно при низких значениях активации и высоких температурах. Узость барьера может приводить к

появлению безызлучательной дезактивации по механизму туннельного переноса электрона [9].

Основываясь на данных различиях тушения люминесценции в тяжелой и обычной воде по эмпирической формуле можно рассчитать количество молекул воды  $q$ , входящих в ближайшую координационную сферу иона европия [10].

$$q = A \left( \frac{1}{\tau_{H_2O}} - \frac{1}{\tau_{D_2O}} - \alpha - \beta n_{OH} - \gamma n_{NH} - \delta n_{C=OH} \right),$$

г  
д  
е

$\tau_{H_2O}$  и  $\tau_{D_2O}$  – времена жизни люминесценции раствора комплекса в воде и тяжелой воде соответственно, константы  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  описывают вклад гидроксильных групп спиртов, аминных и карбоксаминных групп соответственно,  $n_{OH}$ ,  $n_{NH}$ ,  $n_{C=OH}$  – это количество групп OH, NH и C=OH в координационной сфере иона европия. Для исследуемых комплексов из-за отсутствия вышеперечисленных групп в лиганде и растворителе и при

где коэффициенты численно равны  $A = 1,11 \text{ мс}$  и  $B = 0,31 \text{ мс}^{-1}$ .  
подстановке эмпирически полученных значений констант  $A$  и  $\alpha$ , формула

Эта эмпирическая формула была получена для растворов комплексов с приобретает более простой вид [10]:

различными X-H колебательными группами на основании анализа экспериментальных зависимостей и уточнения ранее существующих приближений [11].

#### **1.4 Влияние температуры на люминесценцию комплексов лантаноидов**

В общем случае повышение температуры люминесцирующего вещества приводит к увеличению тушения путем многофононного излучения

энергии [8]. Однако существенно данный эффект проявляется лишь на относительно высоких температурах (много выше комнатной температуры).

Поскольку остальные механизмы безызлучательной деактивации возбужденного состояния не проявляют значительной зависимости от температуры, основным механизмом деактивации, обуславливающим сильную зависимость интенсивности тушения люминесценции комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  считается переход через состояние с переносом заряда. (Рис. 3)

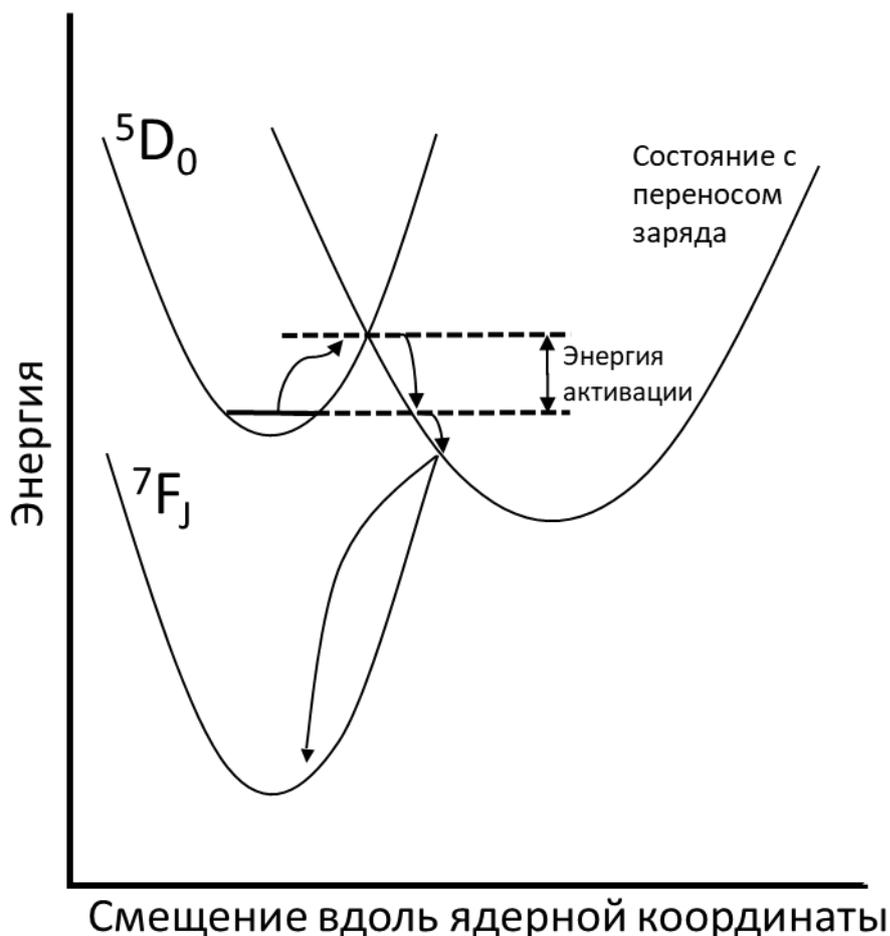


Рис. 3 Возможный механизм безызлучательной деактивации возбужденного состояния  ${}^5D_0$  в низележащее состояние  ${}^7F_J$  через состояние комплекса с переносом заряда.

Необратимые изменения люминесценции комплексов могут объясняться диссоциацией комплекса европия на ион европия и органический лиганд, а также изменениями в структуре лиганда.

## **1.5 Применение комплексов редкоземельных элементов и европия, в частности.**

Комплексы редкоземельных элементов со временем стали незаменимы во многих областях. Они применяются в оптоэлектронике для создания люминофоров для дисплеев и освещения, для создания меток и чернил безопасности, лазеров, оптических волокон, приборов ночного видения, фотокатализа, наноскопии, изготовления биозондов, и активации светом адресной доставки лекарств.

Люминесценцию комплексов европия возможно возбудить различными способами, комплексы подвержены фотовозбуждению, а также катодо-, трибо-, электро- и радиолюминесценции, что дает широкие возможности для применения комплексов европия [12, 13].

### **1.5.1 Дисплеи и освещение**

Начиная с 1970-х годов, люминофорами на основе комплексов европия покрывались изнутри флуоресцентные трубки, излучающие в синем, зеленом и красном диапазонах [14]. Распространение цветного телевидения стало периодом процветания для люминофоров из лантаноидов, в частности для материалов, основанных на соединениях с европием, излучающих в красной части спектра. Большинство из последующих поколений дисплеев используют этот материал. В данный момент проводятся исследования, направленные на создание органических светоизлучающих диодов - OLED (organic light emitting diode) на основе комплексов европия, излучающих в красной части видимого спектра, с хорошей стабильностью и чистотой цвета. При этом OLED, излучающие в зеленой и синей части спектра, уже доступны [15-17]. В настоящее время также создаются микро- органические светодиоды (micro-OLED), существуют исследования, свидетельствующие о том, что на основе комплексов европия возможно создание таких светодиодов. Они имеют улучшенные параметры, по сравнению с использующимися сейчас OLED, что

открывает большие возможности для создания дисплеев нового поколения [18].

Также в последнее время стало популярно исследование различных стекол, допированных ионами европия. Такие силикатные, боратные, фосфатные и другие стекла имеют хорошие оптические характеристики – высокий показатель преломления, низкую дисперсию, а также хорошие показатели прочности и устойчивости к воздействиям, благодаря чему потенциально могут эффективно применяться в промышленности для создания дисплеев, в солнечной энергетике, усилителей и волноводов, для создания лазеров [19-22].

### **1.5.2 Безопасность и метки**

Узкие и хорошо различимые линии испускания лантаноидов обеспечивают удобное использование их для секретных чернил и меток против подделок, а также сенсоров давления. Идея состоит в том, что метки различимы лишь под действием ультрафиолета, ИК или при механическом воздействии. Первый вариант применения - использование люминесценции комплекса, типичный пример – красное излучение на купюрах евро или использование наночастиц, допированных  $\text{Eu(III)}$ , для выявления скрытых отпечатков пальцев [23].

Второй путь активации света — более сложный и включает в себя мультифотонное поглощение и ап-конверсию, в которой два или более низкоэнергетических фотона комбинируются, чтобы дать высокоэнергетический фотон. Несмотря на низкую эффективность, ап-конверсия имеет определенные преимущества, особенно в биологических науках или медицине [24] и судебной медицине [25] из-за низкого рассеяния света возбуждения инфракрасного диапазона и слабого поглощения тканей в данной спектральной области.

Другой путь возбуждения люминесценции — это механический (триболоминесценция), он чаще используется в инженерии. Например,

люминесценция от комплекса  $\text{SrAlO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , внедренного в кость, используется для определения градиента механического напряжения [26].

### 1.5.3 Биологические и медицинские применения

Особенностью f-f переходов в ионах редкоземельных элементов является относительно длительное время жизни люминесценции (в миллисекундном диапазоне). Это, в свою очередь, открывает интересные перспективы, поскольку для оптического анализа и визуализации биологических систем имеется две главные проблемы: сильная флуоресценция тканей при облучении ультрафиолетовым излучением или голубым светом (вдобавок к рассеянию) и слабая фотостабильность всех органических люминесцентных зондов. Замена последних зондами, основанными на лантаноидах, значительно устраняет эти недостатки, поскольку зонды из лантаноидов более фотостабильны, особенно неорганические и их замедленная люминесценция может детектироваться при помощи время-разрешенной спектроскопии, сильно увеличивая значение сигнал/шум. Детектор срабатывает с некоторой задержкой после испускания возбуждающего сигнала, во время которой интенсивность всей флуоресценции тканей падает до нуля и детектор регистрирует только медленную люминесценцию ионов редкоземельных металлов [27, 28].

Другим иногда более удобным способом проведения этих экспериментов является переход к гомогенному иммуноанализу, в котором анализируемый материал одновременно распознается двумя специфическими моноклональными антителами (mAb), одно из которых сопряжено с люминесцентным лантаноидным комплексом, а другой – с люминесцентным акцептором с большой поглощающей способностью. Когда два сопряженных mAb находятся в непосредственной близости, энергия передается от комплекса Ln к акцептору (люминесцентный перенос энергии – LRET), так что органический зонд начинает излучать свет с кинетикой, равной кинетике иона Ln(III). Этот метод можно использовать для обнаружения множества явлений, например, взаимодействия белков [28].

Применение лантаноидных зондов - это процветающая область, о чем свидетельствуют многочисленные обзорные статьи, появляющиеся со скоростью нескольких десятков в год. Несмотря на относительно медленное начало, люминесцентная микроскопия с временным разрешением в настоящее время является общепринятым инструментом в биомедицинской визуализации. Специальные технические разработки позволяют значительно повысить как интенсивность люминесценции, так и отношение сигнал/шум [29]. Возбуждаемые рентгеновским излучением лантаноидные люминесцентные зонды также привлекают большое внимание в компьютерной томографии и позитронно-эмиссионной томографии [30].

#### **1.5.4 Наночастицы и адресная доставка лекарств.**

Появление нанотехнологий в 1990-х годах оказало сильное влияние на область применения лантаноидов. Наночастицы благодаря размеру – от 1 до 100 нм по крайней мере по одному измерению, имеют уникальные свойства, делающие их удобными для применения в качестве люминесцентных зондов.

Тушение люминесценции при нагревании хорошо известно и эксплуатировалось уже более 80 лет для измерения температуры, в частности в медицинской диагностике опухолевых тканей, так как они имеют температуру выше, чем нормальные ткани. Комплексы европия хорошо подходят для использования в качестве люминесцентных зондов благодаря длительному времени жизни излучения. Методика определения температуры для многих оптических термометров основывается на измерении соотношения излучения ионов Eu(III) и Tb(III) или Eu(III) и Sm(III) в многоцентровых соединениях [31-34].

Другие параметры также могут зависеть от температуры, такие как продолжительность жизни, поляризация, на этих изменениях могут основываться многие методики измерения.

Адресная доставка лекарственных средств особенно важна в терапии рака и в настоящее время доступность сложных неорганически-органических

гибридных наноматериалов дало огромный импульс этой области, тем более что доставка лекарств может быть связана с визуализацией на клеточном уровне в комбинированной процедуре под названием тераностика [35-36]. Схематически эти гибридные наноматериалы состоят из ядра, содержащего биомедицинскую полезную нагрузку (визуализирующие и терапевтические агенты), носителя, часто липида, и поверхностного модификатора, выполненного из специфического антитела, пептид или аптамер для обеспечения точного прицеливания. Гибридная наночастица вводится в кровеносный сосуд и достигает места расположения опухоли. При облучении ИК-светом с длиной волны 980 нм образуется свечение видимого диапазона от наночастицы, который запускает формирование триплетного кислорода ( $^3\text{O}_2$ ) из  $\text{Au}_2\text{O}_3$  путем люминесцентного переноса энергии; в свою очередь перенос от реализующей ап-конверсию наночастицы к хлорину еб инициирует выработку цитотоксического синглетного кислорода, убивающего раковые клетки [37].

### **1.5.5 Новейшие приложения для фотоники лантаноидов**

Незаурядные свойства преобразования длины волны люминофоров лантаноидов делают их хорошими кандидатами в преобразовании солнечной энергии [38], либо для сбора солнечного ближнего ИК излучения путем ап-конверсии или для корректирования УФ/видимого излучения к длине волны, лучше соответствующей энергетической зоне фотоэлектрического материала. Преобразовывающие длину волны слои могут добавить несколько процентов к эффективности солнечных элементов при преобразовании света в электричество. Это полезно, но приводит к неизбежному удорожанию материалов.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1 Комплексы европия

В работе были исследованы спектрально-люминесцентные свойства растворов водорастворимых комплексов европия с органическими лигандами (на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина), замещенными фосфоновыми кислотами (рис. 4). Комплексы европия с органическими лигандами на основе N-гетероциклических соединений представлены сотрудниками лаборатории радиофармацевтической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова [39-40].

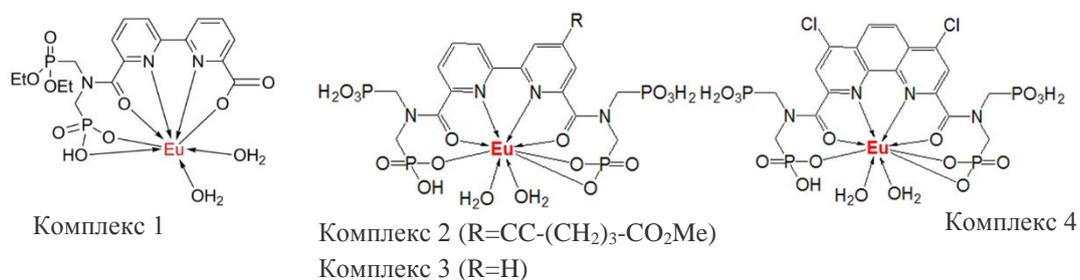


Рис. 4. Структуры исследуемых комплексов европия.

Приготовление растворов комплексов европия проходило путем растворения небольшой навески порошка комплекса в воде или тяжелой воде (концентрации  $1-3 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

### 2.2 Регистрация спектров поглощения растворов комплексов

Измерение спектров поглощения растворов комплексов были проведены на спектрофотометре Solar PB 2201 в температурном диапазоне от 20 до 60°C относительно чистого растворителя (вода или тяжелая вода). Исследования производились в спектральном диапазоне 200-800 нм, использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм.

### 2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов

Спектры люминесценции регистрировали с помощью люминесцентного спектрометра Solar CM2203 (Беларусь). Для установки и поддержания

необходимой температуры растворов в диапазоне температур от 20 до 60°C использовалось термостатируемое кюветное отделение. Измерения проводили в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Для более точного контроля температуры использовался внешний термометр из комплекта прибора, с щупом, опускающимся в кювету.

Спектры испускания люминесценции измерялись при возбуждении светом с длиной волны 270 и 320 нм в спектральном диапазоне от 280 до 800 нм с шагом 1 нм. Спектральная ширина щелей монохроматора возбуждения и регистрации были выставлены 5 нм.

Спектрофлуориметр Solar CM2203 с импульсной ксеноновой лампой в качестве источника возбуждающего излучения может измерять спектры в двух режимах. Регистрация спектров «в режиме измерения фосфоресценции» осуществлялось с задержкой (20 мкс) относительно импульса ксеноновой лампы, что позволило отсесть в спектре испускания флуоресценцию лиганда для хорошего наблюдения спектра фосфоресценции европия. В «режиме измерения флуоресценции» регистрация производилась без задержки по времени.

Спектры возбуждения люминесценции измерялись при возбуждении в спектральном диапазоне 250-600 нм при регистрации на длине волны 613 нм с аналогичными значениями шага и спектральной щели.

После измерения спектров люминесценции проводилась коррекция эффекта внутреннего фильтра по формуле:

$$I_{corr} = I_0 \times 10^{\left(\frac{D_{ex} + D_{em}}{2}\right)},$$

где  $I_{corr}$  – интенсивность люминесценции, скорректированная на эффект внутреннего фильтра,  $I_0$  – измеренная интенсивность люминесценции,  $D_{ex}$  и  $D_{em}$  – оптическая плотность раствора на длине волны возбуждения и регистрации, соответственно.

Квантовый выход люминесценции рассчитывался методом эталонного красителя с использованием значений квантового выхода растворов данных комплексов в воде и тяжелой воде при комнатной температуре (25 °С) в качестве эталона (соответствующие значения были получены в ранее, с использованием родамина в качестве эталона [36]) в соответствии с формулой:

$$\Phi_L = \frac{K_{Eu}}{K_{Et}} \left( \frac{n_{Eu}}{n_{Et}} \right)^2 \Phi_{Et},$$

где  $K_{Eu} = I_{Eu}/D_{Eu}$  – коэффициент, равный отношению интегральной интенсивности люминесценции комплекса европия ( $I_{Eu}$ ) к оптической плотности ( $D_{Eu}$ ) раствора комплекса европия,  $n_{Et}$ ,  $K_{Et}$  и  $\Phi_{Et}$  – эталонные значения показателя преломления раствора, коэффициента  $K$  и квантового выхода комплекса европия в воде или тяжелой воде при комнатной температуре.

Коэффициенты асимметрии вычислялись как отношение интенсивностей пиков, соответствующих «сверхчувствительному» ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и магнитному дипольному ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) переходам. Он характеризует отклонение положения иона европия от инверсного центра.

#### 2.4 Регистрация кинетики затухания люминесценции

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось на спектрометре Solar CM2203 при возбуждении светом с длиной волны 270 или 320 нм и длиной волны регистрации 618 нм. Спектральная ширина щелей монохроматоров возбуждения и регистрации имели значение 10 нм каждая, измерения проводились с периодом 0.02 секунды (время накопления одного цикла затухания), по 5 повторов измерений из 40 циклов каждое. По полученной кинетике затухания люминесценции для каждого повтора было рассчитано значение времени жизни люминесценции возбужденного состояния европия  $\tau_{obs}$ :

$$\tau_{obs} = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)},$$

где  $I(0)$  и  $I(t)$  это интенсивность флуоресценции в начальный и конечный момент времени соответственно. В дальнейшем значения времени жизни, полученные в разных повторах для одной пробы, усреднялись.

### Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В данной главе представлены результаты исследования люминесценции водорастворимых комплексов европия с органическими лигандами (на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина), замещенными фосфоновыми кислотами.

#### 3.1 Спектры поглощения растворов комплексов европия

Спектры поглощения растворов водорастворимых комплексов европия в воде и тяжелой воде представляют собой широкую спектральную линию в УФ диапазоне. На рис. 5 они представлены для растворов при температуре 24°C. Локальные максимумы оптической плотности, соответствующие поглощению лиганда, находятся на длине волны около 270 нм или 320 нм в зависимости от комплекса и растворителя. Эксперименты показали, что спектр поглощения не меняет форму при увеличении температуры, однако оптическая плотность раствора несколько падает с увеличением температуры.

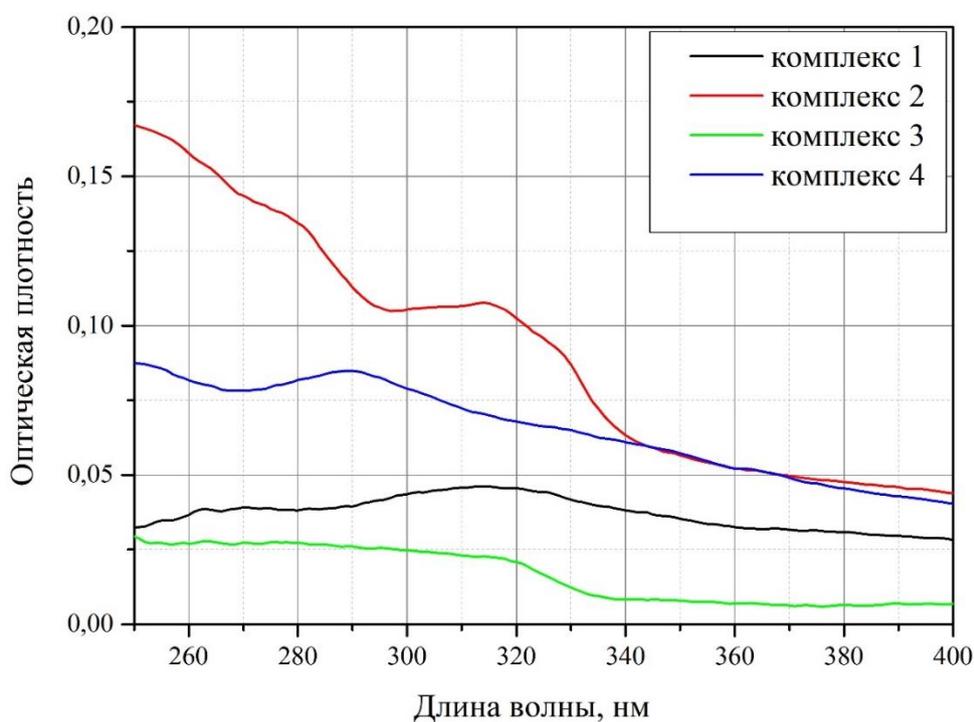


Рис. 5 Спектры поглощения растворов комплексов европия в воде при температуре 24°C.

Спектр поглощения комплекса 1 имеет максимум на длине волны 315 нм, который соответствует поглощению лиганда, в тяжелой воде максимум спектра поглощения раствора комплекса лишь немного уширяется и смещается в коротковолновую область на 5 нм, в остальном спектр поглощения практически не изменяется. При этом учитывая, что концентрации растворов практически идентичные, в тяжелой воде и в обычной оптические плотности сопоставимы.

Для раствора комплекса 2 в воде наблюдается спектр с более широким максимумом, также на длине волны 315 нм, в тяжелой воде максимум сдвигается примерно на 10 нм в длинноволновую область. При этом учитывая, что концентрации растворов практически идентичные, в тяжелой воде и в обычной оптические плотности сопоставимы.

Спектр поглощения раствора комплекса 3 в воде имеет широкий пик с максимумом на длине волны 320 нм, аналогичный спектр в тяжелой воде имеет заметный пик на 270 нм, но при этом присутствует плечо также на длине волны 320 нм. Помимо этого, поскольку концентрации растворов близки, и раствор в тяжелой воде имеет большую оптическую плотность.

Спектр поглощения раствора комплекса 4 в воде имеет пик с максимумом на длине волны 290 нм, спектр поглощения раствора в тяжелой воде смещен в красную область спектра и значительно уширен.

Спектры поглощения растворов комплексов 1 и 3 похожи как в воде, так и в тяжелой воде, и отличаются только значениями оптической плотности. Также к ним близки и спектры поглощения комплекса 2. Тот факт, что по строению эти два комплекса также схожи, подтверждает предположение, что ответственна за характер спектра поглощения общая для них N-гетероциклическая часть лиганда: у комплексов 1,2,3 эта часть – бипиридин, а у комплекса 4 N-гетероциклическая часть – фенантролин.

Стоит отметить, что при повторном измерении спектра поглощения раствора комплекса 3 в воде, спустя неделю после первого измерения, спектр

поглощения кардинально изменялся и соответствовал спектру поглощения органического лиганда, без иона европия [41]. Таким образом, при длительном хранении раствора комплекса европия в воде происходит диссоциация комплекса европия. Такой диссоциации не происходит при хранении комплекса в тяжёлой воде на протяжении нескольких недель, поэтому спектр поглощения комплекса 3 практически не меняется.

## **3.2 Спектры испускания и возбуждения люминесценции**

### **3.2.1 Спектры испускания люминесценции**

Измерения спектров испускания производились при возбуждении светом с длиной волны 270 нм (комплекс 4 в D<sub>2</sub>O) и 320 нм (для всех остальных комплексов), что соответствует длине волны в максимуме спектра возбуждения, в спектральном диапазоне от 500 до 800 нм в режиме измерения фосфоресценции.

Типичный спектр испускания фосфоресценции комплекса европия представляет собой набор спектральных линий в области 570-720 нм соответствующих энергетическим переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (где  $J = 0...6$ , в эксперименте наблюдаются только первые пять из них).

Также регистрировались спектры испускания в режиме измерения флуоресценции при тех же параметрах возбуждения в более широком спектральном диапазоне от 330 до 800 нм (Рис. 6). На спектрах, полученных в этом режиме измерения, присутствует широкий пик в коротковолновой области, который соответствует флуоресценции органического лиганда.

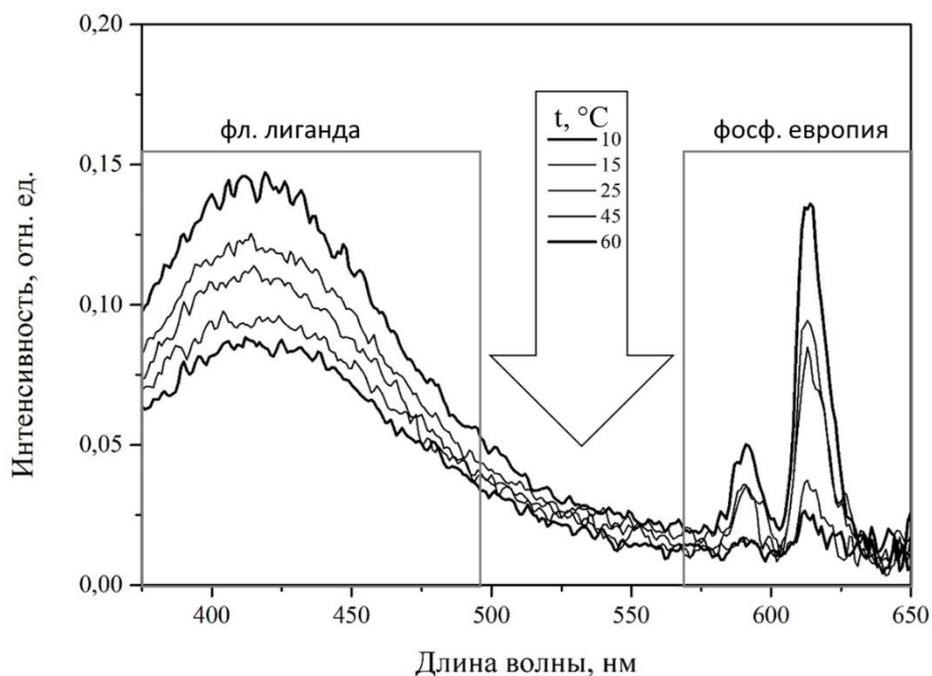


Рис. 6 Спектры испускания люминесценции водорастворимого комплекса европия (3) в тяжелой воде, зарегистрированные в режиме измерения флуоресценции, при различных температурах,  $\lambda_{ex}=320$  нм.

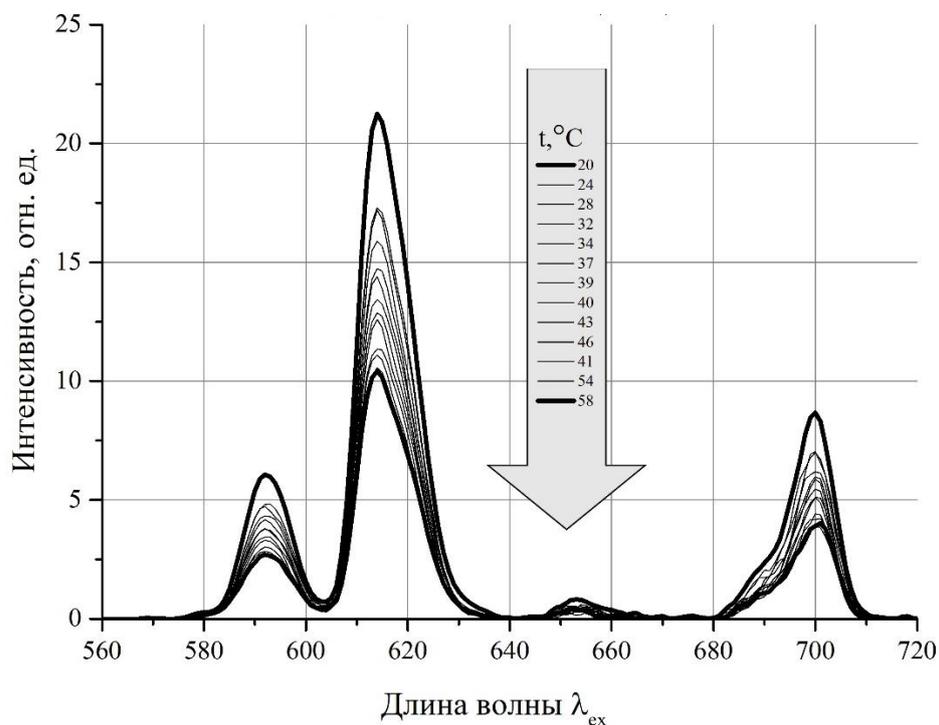


Рис. 7 Спектры испускания люминесценции водорастворимого комплекса европия (1) в воде, зарегистрированные в режиме измерения фосфоресценции, при различных температурах,  $\lambda_{ex}=320$  нм.

Самый интенсивный пик в спектре люминесценции исследуемых растворов комплексов европия соответствует переходу с уровня  $^5D_0$  на уровень  $^7F_2$ , «сверхчувствительному» переходу. Также хорошо видны два пика, которые соответствуют переходам на уровни  $^7F_1$  и  $^7F_4$  с длинами волн максимумов 595 и 700 нм соответственно. Помимо этого, можно различить запрещенные переходы на уровни  $^7F_0$  и  $^7F_3$ , но их интенсивность значительно ниже по сравнению с остальными. Форма характерна для всех комплексов европия независимо от растворителя (Рис.7).

Установлено, что при повышении температуры растворов комплексов европия в обоих растворителях наблюдается снижение интенсивности люминесценции европия (Рис. 8).

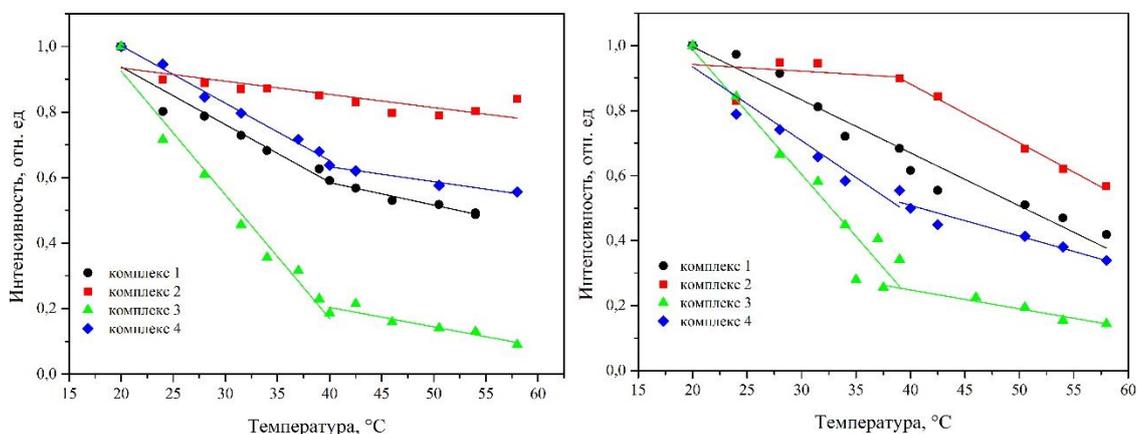


Рис. 8 Зависимости интегральной интенсивности люминесценции для растворов комплексов в воде (слева) и тяжелой воде (справа).

Зависимость интегральной интенсивности люминесценции растворов комплексов европия от температуры в исследуемом диапазоне температур носит нелинейный характер.

Интегральная интенсивность люминесценции растворов комплексов 1 и 4 в воде падает на 40% при увеличении температуры от 20°C до 40°C, причем это падение практически одинаковое для данных двух комплексов. Далее при увеличении температуры растворов более 40°C интегральная интенсивность люминесценции уменьшается всего на 5%.

Меньше всего изменяется интенсивность люминесценции раствора комплекса 2 в воде (рис. 8, слева), его интегральная интенсивность люминесценции падает незначительно (приблизительно на 20%). При нагревании раствора комплекса от 50 до 60°C наблюдается небольшое увеличение интенсивности люминесценции.

Самое сильное падение интенсивности люминесценции характерно для раствора комплекса 3 в воде, его люминесценция уменьшается на 80% при росте температуры от 20 до 40°C. При дальнейшем нагревании люминесценция уменьшается не более чем на 10%.

Для раствора комплекса 1 в тяжелой воде характерна линейная зависимость на всем диапазоне температур от 20 до 60°C с падением интегральной интенсивности люминесценции на 58%.

Интенсивность люминесценции раствора комплекса 2 в тяжелой воде (рис. 8, справа) практически не зависит от температуры в диапазоне от 20 до 40°C (за исключением точки 24°C). При последующем нагревании раствора интенсивность люминесценции комплекса европия падает на 35-40%.

Раствор комплекса 3 в тяжелой воде, как и в растворе в воде, имеет большое изменение интенсивности люминесценции, состоящее из двух линейных участков. В диапазоне температур от 20 до 40°C интегральная интенсивность люминесценции комплекса европия падает примерно в 5 раз. Затем скорость падения снижается, и интенсивность снижается в два раза при росте температуры до 60°C. Таким образом, видно, что характер поведения комплекса 3 практически не зависит от растворителя.

Для раствора комплекса 4 в тяжелой воде характерна зависимость с слабо выраженным изменением угла наклона при 40°C, и с общим падением интегральной интенсивности люминесценции на 66%.

В целом, уменьшение интенсивности люминесценции от температуры наблюдалось ранее для других комплексов европия. Характерный линейный спад интенсивности с последующим перегибом встречается в нескольких

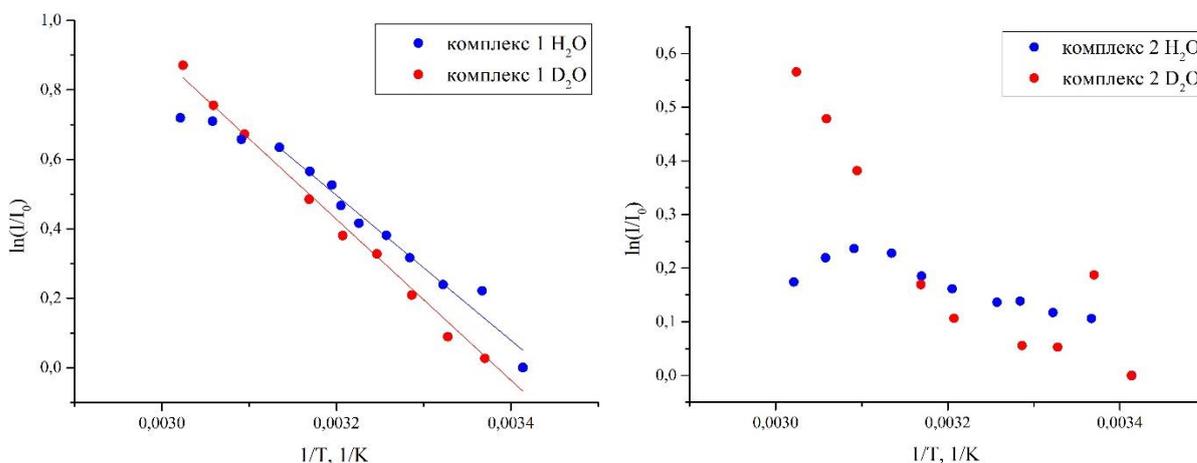
работах [42,43]. Однако в данных работах исследуемая область температур в основном затрагивала первый линейный участок зависимости, не было данных о том, как ведет себя зависимость интегральной интенсивности люминесценции при более высоких температурах.

Зависимость тушения люминесценции от температуры в статье [42] объясняется электронно-фононным спариванием и/или изменением кристаллического поля из-за термического сжатия решетки. Второе, вероятно, в нашем случае можно связать с изменением конформации комплекса под действием температуры. Исходя из линейной зависимости изменения энергии перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  в статье полагается, что электрон-фононное спаривание является основным механизмом.

В статье [43] зависимость интегральной интенсивности от температуры объясняется изменением в переносе энергии на синглетное  $S_1$  состояние лиганда, что в нашем случае невозможно по закону сохранения энергии.

### 3.2.2 Уравнение Аррениуса

По полученным зависимостям интегральной интенсивности люминесценции был построены графики Вант-Гоффа – зависимости логарифма нормированной интегральной интенсивности люминесценции к величине обратной температуры (рис.9).



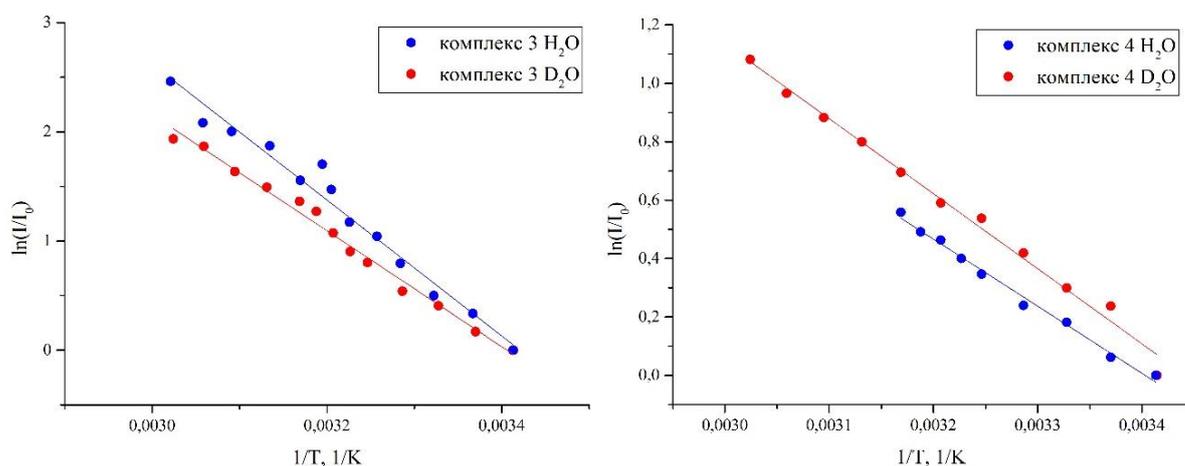


Рис. 9. Зависимость логарифма нормированной интегральной интенсивности люминесценции растворов комплексов европия к величине обратной температуры.

Полученные зависимости для трех комплексов 1, 3 и 4 линейные для обоих растворителей, что говорит о том, что выполняется уравнение Аррениуса для графиков Вант-Гоффа [44]. По полученным значениям угла наклона рассчитано изменение энтальпии процесса, значения представлены в табл. 1. В таблице приведены также значения энергии активации, выраженные в  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 1. Изменение энтальпии и энергия активации (в  $\text{см}^{-1}$ ).

	Комплекс 1		Комплекс 3		Комплекс 4	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Изменение энтальпии $\Delta H$ , кДж/моль	17,4± 1,1	19,3± 0,7	51,8± 2,5	44,1± 1,4	19,0± 0,7	21,4± 0,7
Энергия активации, $\text{см}^{-1}$	1460 ±90	1700 ±60	4330 ±210	3700 ±110	1600 ±50	1700 ±60

Линейные зависимости с близкими значениями энтальпии (или энергии активации) для комплексов 1 и 4, как в воде, так и в тяжелой воде, говорят о преобладании одного механизма термической активации тушения люминесценции в этих комплексах с постоянной энергией активации,

соответствующей рассчитанной энтальпии. Вероятнее всего, таким механизмом является обратный перенос энергии между возбужденным уровнем иона редкоземельного металла и триплетным уровнем лиганда или состоянием с переносом заряда (см. Рис.2).

Комплекс 2 в свою очередь, скорее всего диссоциирует при температурах немного выше комнатной, что и объясняет поведение его графика Вант-Гоффа.

### 3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции

Спектры возбуждения люминесценции комплексов европия в воде и тяжелой воде были получены при возбуждении светом в диапазоне длин волн от 250 до 600 нм и регистрации на длине волны 613 или 614 нм, что соответствует сверхчувствительному энергетическому переходу (регистрация проводилась в режиме измерения фосфоресценции).

Изменение спектра возбуждения для комплекса 1 при нагревании раствора представлен на Рис. 10.

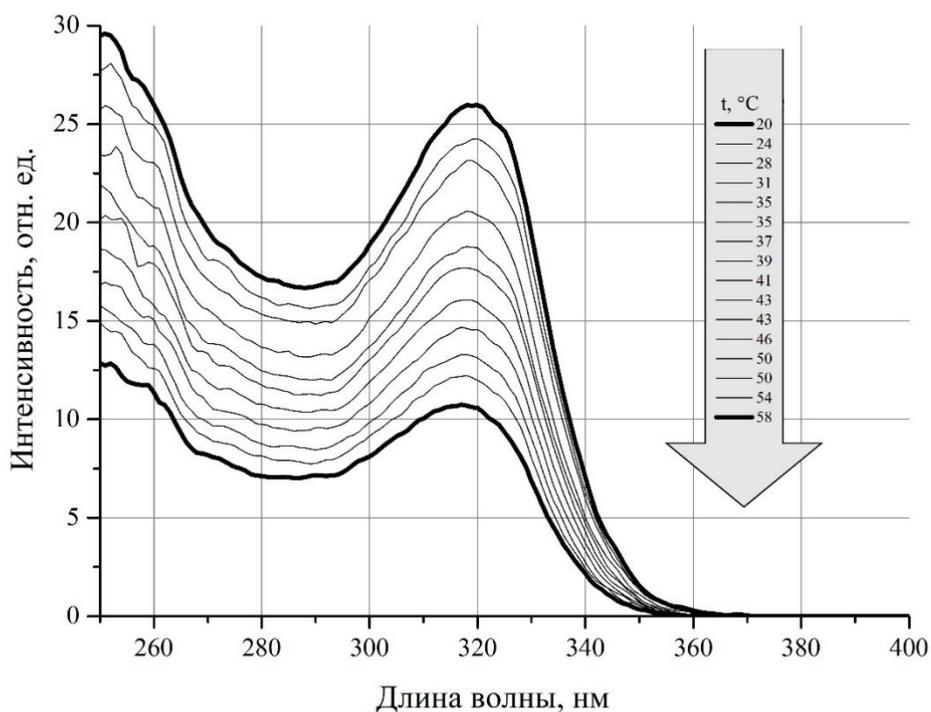


Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции раствора комплекса 1 в тяжелой воде при различных температурах.

Максимум интенсивности для спектров возбуждения люминесценции приходится на длину волны 320 или 270 нм (для комплекса 4 в тяжелой воде). Были построены зависимости от температуры спектров возбуждения, форма спектров, в том числе положение максимума, не изменялось значительно при изменении температуры, лишь происходило равномерное уменьшение интенсивности при росте температуры. Изменения максимальной интенсивности в спектрах возбуждения при изменении температуры соответствовало изменению интегральной интенсивности в спектрах испускания.

### 3.3 Кинетика затухания и время жизни люминесценции.

Типичная зависимость кинетики затухания люминесценции от температуры представлена на рис. 11. Кинетика затухания люминесценции регистрировалась на длине волны 618 нм, что соответствует линии испускания сверхчувствительного энергетического перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Возбуждение производилось на длине волны 320 нм. Затухание люминесценции для всех комплексов происходило по экспоненциальному закону с хорошей точностью.

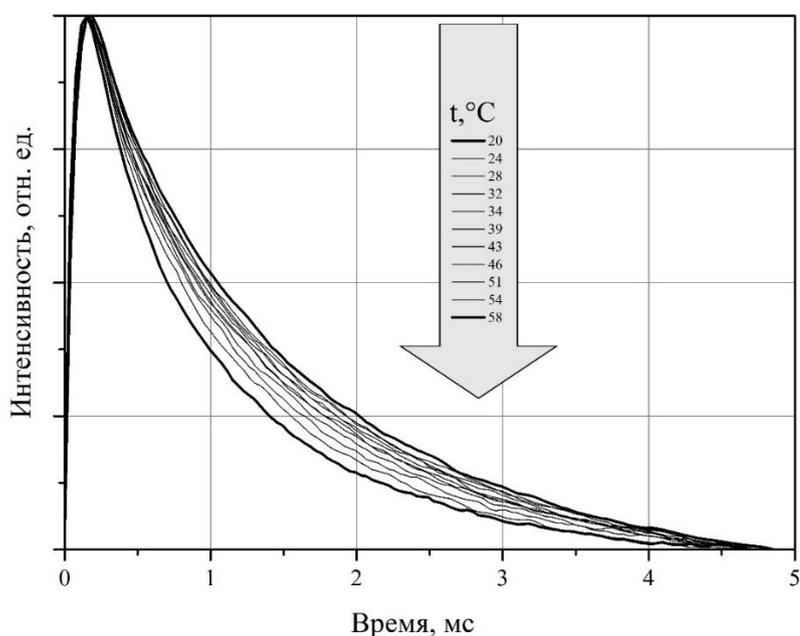


Рис. 11. Кинетика затухания люминесценции для комплекса 4 в тяжелой воде при различных температурах.

По кинетикам затухания люминесценции рассчитаны времена жизни люминесценции комплексов европия. При этом наблюдаемое время жизни для различных комплексов и в различных растворителях могло и расти, и падать, и оставаться неизменным при изменении температуры в зависимости от комплекса европия (Рис. 12).

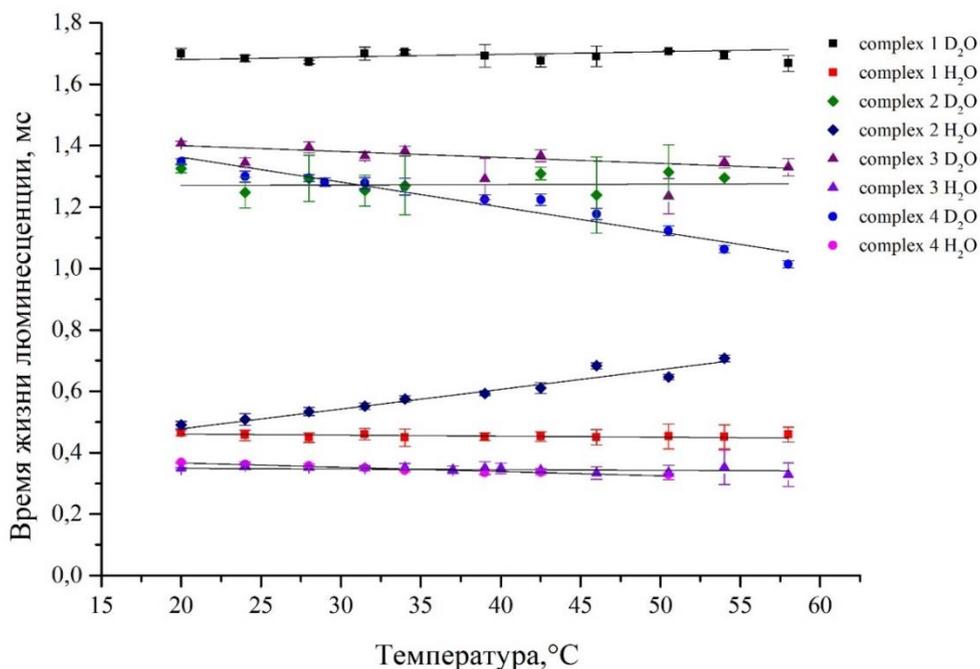


Рис. 12. Зависимость наблюдаемого времени жизни люминесценции от температуры комплексов европия в воде и тяжелой воде при различных температурах раствора.

Получившиеся зависимости времени жизни люминесценции от температуры для всех комплексов практически линейные. Время жизни люминесценции раствора комплекса 4 в тяжелой воде падает на 25% с 1,34 мс до 1,01 мс, а для комплекса 2 в воде характерен рост на 43% с 0,49 мс до 0,7 мс при нагревании от 20 до 60°C. Время жизни люминесценции остальных комплексов европия практически не зависит от температуры в исследованном диапазоне. В тяжелой воде оно составило  $1,69 \pm 0,01$  мс для комплекса 1,  $1,35 \pm 0,02$  мс для комплекса 3 и  $1,28 \pm 0,01$  мс для комплекса 2. Для растворов в воде время жизни люминесценции комплексов 3 и 4 совпало, и оказалось

равным примерно  $1,34 \pm 0,01$  мс, а для комплекса 1 значение также было практически неизменным и составило  $1,6 \pm 0,01$  мс.

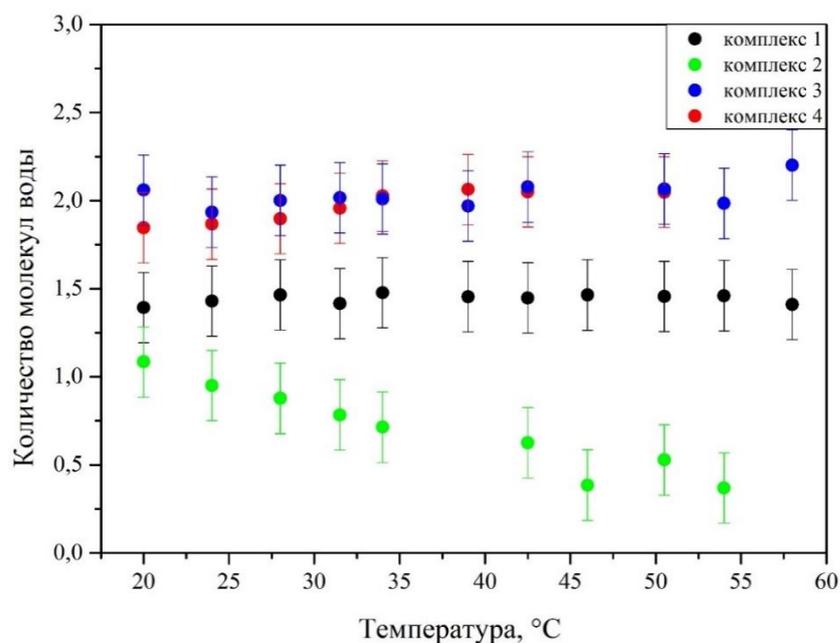
Для всех комплексов время жизни люминесценции раствора в тяжелой воде значительно больше, чем в обычной воде, что объясняется эффективным тушением возбужденного состояния ОН-группами молекул воды, находящихся в первой координационной сфере иона европия.

Таким образом, можно сделать вывод, что для большинства исследуемых комплексов время жизни не зависит от температуры. При этом, поскольку интенсивность люминесценции снижается для всех комплексов с ростом температуры, рост эффективности тушения люминесценции обусловлен не изменением в скорости безызлучательной дезактивации энергии иона европия, а ростом обратного переноса энергии на триплетное состояние лиганда или состояния с переносом заряда при увеличении температуры.

### **3.4 Оценка количества молекул воды в первой координационной сфере иона европия**

По рассчитанным значениям времени жизни было оценено количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу иона европия при различных температурах (Рис. 13).

Для трех комплексов (комплексы 1, 3 и 4) количество молекул воды в первой координационной сфере европия практически не меняется ростом температуры. Рассчитанное значение  $q$  составило  $1,44 \pm 0,03$  для комплекса 1, а для комплексов 3 и 4 значение было  $2,03 \pm 0,07$  и  $1,97 \pm 0,09$  соответственно. Это говорит о том, что в первой координационной сфере иона европия в комплексе 1 присутствует одна или две молекулы воды, а в ближайшем окружении иона европия в комплексах 3 и 4 присутствуют две молекулы воды.



*Рис. 13 Количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу иона европия, для водорастворимых комплексов европия при различных температурах растворов.*

У комплекса 2  $q$  падает практически линейно с увеличением температуры с 1,07 до 0,37. Это говорит о том, что при увеличении температуры молекулы воды постепенно выходят из ближайшего окружения иона европия, что и объясняет рост времени жизни люминесценции для этого комплекса в воде.

### **3.5 Квантовый выход люминесценции и коэффициент асимметрии**

Исходя из значений интегральной интенсивности люминесценции рассчитан квантовый выход люминесценции ( $\Phi_L$ , %), построены его зависимости от температуры для каждого комплекса. (Рис. 14). По полученным зависимостям видно, что для всех комплексов значение квантового выхода люминесценции падает с ростом температуры практически линейно. Самый высокий квантовый выход (13,5%) и самое значительное падение (более чем в два раза с 13,5% до 5,6% при увеличении температуры от 20 до 60 °C) наблюдается для комплекса 4 в обоих растворителях и для

раствора комплекса 1 в тяжелой воде. Зависимость близка к линейной с одинаковым углом наклона.

Наименьший квантовый выход наблюдался у растворов комплекса 3, в тяжелой воде при росте температуры на 40°C квантовый выход уменьшился с 2.7% до 0.5%, в растворе в воде квантовый выход был еще ниже – от 1.3% до 0.1%.

Все полученные зависимости имеют спадающий, практически линейный характер.

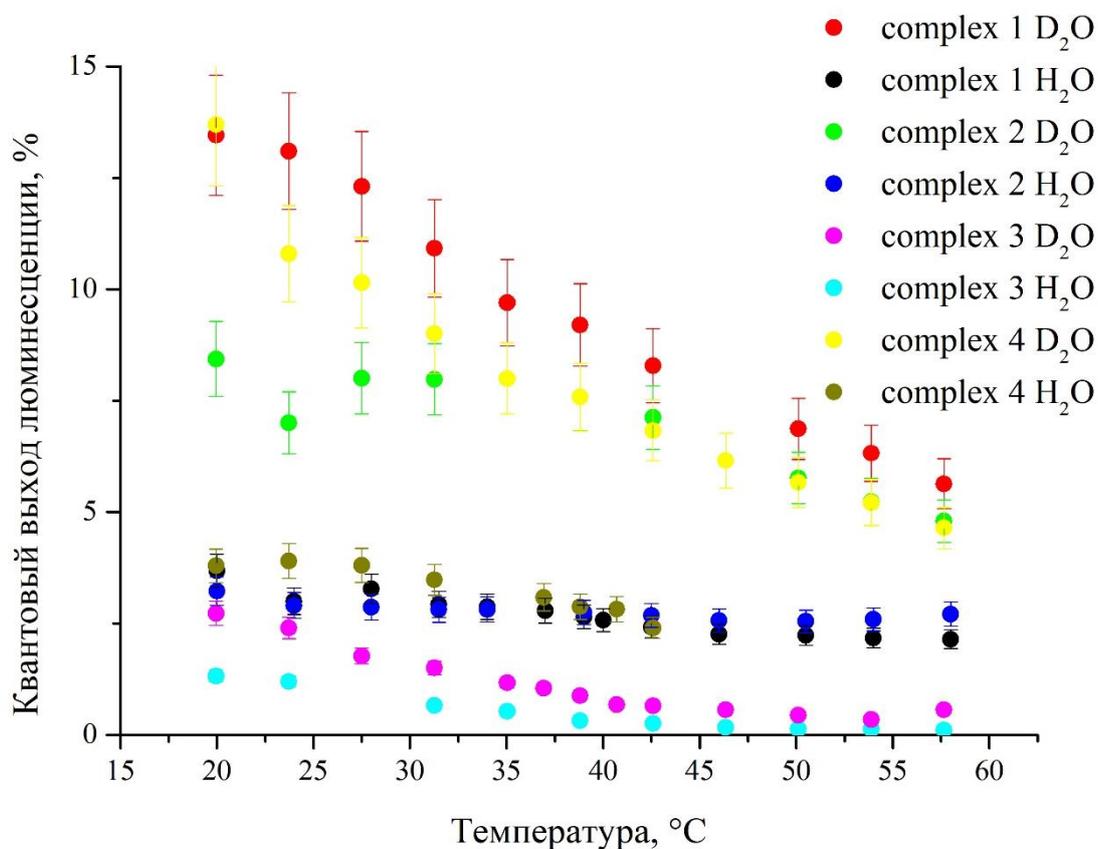


Рис. 14. Квантовый выход люминесценции ( $\Phi_L$ , %) водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами, замещенными фосфовыми кислотами при различных температурах растворов.

По спектрам испускания люминесценции растворов комплексов европия были получены значения коэффициентов асимметрии R, как отношение

интенсивностей энергетических переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

Температурные зависимости коэффициентов представлены на (Рис. 15)

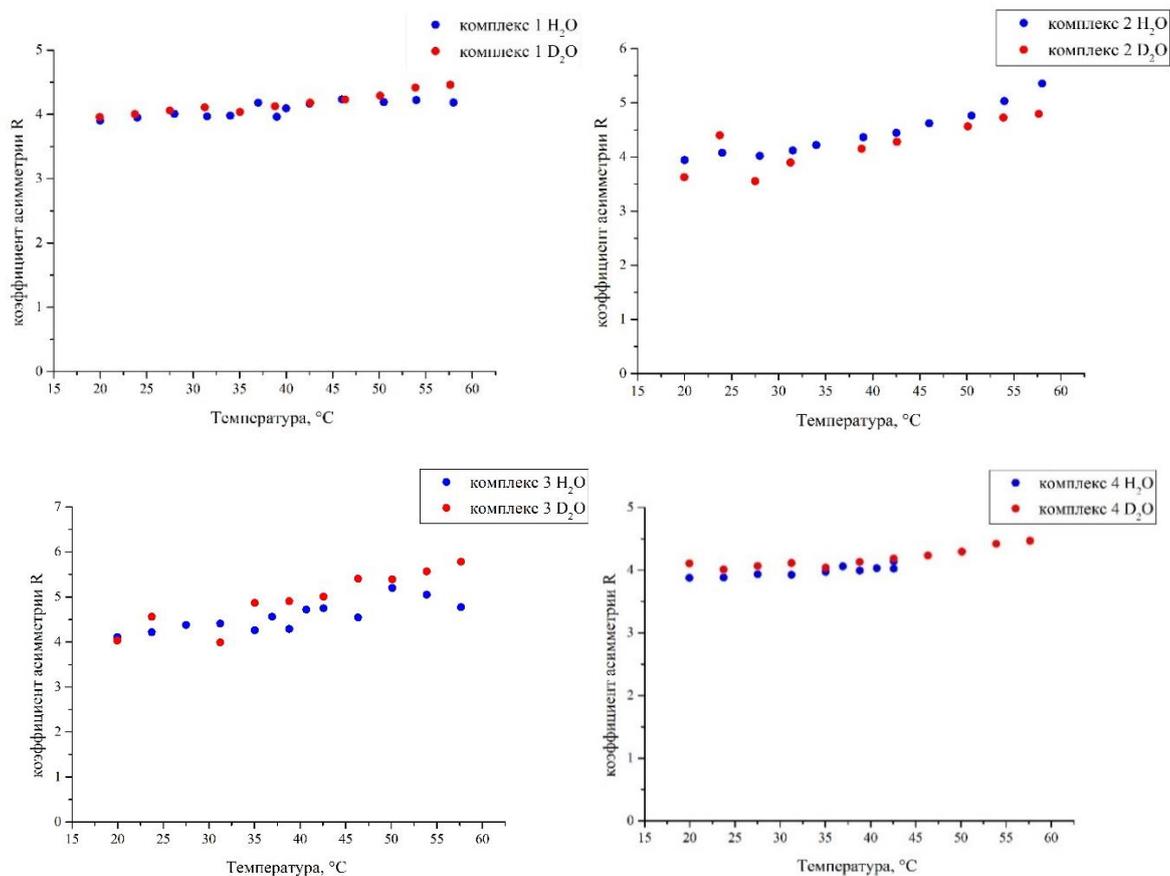


Рис. 15. Коэффициенты асимметрии  $R$  комплексов европия с  $N$ -гетероциклическими лигандами, замещенными фосфоновыми кислотами при различных температурах растворов.

С ростом температуры коэффициенты асимметрии растут достаточно плавно и почти линейно. При этом рост практически одинаковый для растворов в воде и тяжелой воде и зависит скорее от самого комплекса европия. Для комплексов 1 и 4 рост коэффициента асимметрии при увеличении температуры от 20 до 60°C в обоих растворителях был незначительный – в тяжелой воде примерно на 8% и 12% соответственно, в воде для обоих комплексов примерно на 7%.

Для комплексов 2 и 3 рост был значительно больше, порядка 30% для всех растворов.

Таким образом, можно сделать вывод, что интегральная интенсивность перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  падает быстрее, чем интенсивность перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Это говорит о том, что рост температуры приводит к смещению иона европия от инверсного центра и изменению конформации комплексов при нагревании. Эти изменения заметнее для комплексов 2 и 3, чем для комплексов 1 и 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе проведены исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств комплексов европия с органическими лигандами, замещенными фосфоновыми кислотами (на основе 2,2'-бипиридила), от температуры в диапазоне от 20 до 60°C в воде и тяжелой воде. Получены следующие основные результаты:

1. Форма спектров возбуждения и испускания люминесценции изученных комплексов европия практически не зависит температуры. Главные максимумы в спектре испускания находятся на длине волны 592 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 614 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и 700 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ), в спектре возбуждения на длине волны 320 нм (за исключением комплекса 4 в тяжелой воде – 270 нм).
2. При повышении температуры раствора наблюдается снижение интенсивности люминесценции европия в обоих растворителях. Изменение интенсивности люминесценции в изученном интервале температур описывается уравнением Аррениуса и на графиках в координатах Вант-Гоффа выражено линейным участком. Коэффициент линейной регрессии для зависимостей Вант-Гоффа для комплексов 1, 3 и 4 оказался близким для обоих растворителей (воды и тяжелой воды). Предположено, что механизмом тушения люминесценции в изучаемых комплексах при повышении температуры раствора является обратный перенос энергии между возбужденным уровнем иона редкоземельного металла и триплетным уровнем лиганда или состоянием с переносом заряда.
3. Установлена зависимость времени жизни люминесценции растворов комплексов европия в воде и тяжелой воде при нагревании от 20 до 60°C. Время жизни люминесценции комплекса 4 в тяжелой воде падает от 1,34 мс до 1,01 мс, для комплекса 2 в воде растет от 0,49 мс до 0,7 мс, а для остальных растворов комплексов практически не зависит от температуры: в тяжелой воде оно составило  $1,69 \pm 0,01$  мс (комплекс 1),  $1,35 \pm 0,02$  мс

(комплекс 3) и  $1,28 \pm 0,01$  (комплекс 2); и для растворов в воде  $1,34 \pm 0,01$  мс (комплексы 3 и 4) и  $1,6 \pm 0,01$  мс (комплекс 1).

4. Получено, что значение квантового выхода люминесценции падает с ростом температуры для всех комплексов практически линейно. Самый высокий квантовый выход (13,5%) и самое значительное падение (более чем в два раза при увеличении температуры от 20 до 60 °С) наблюдается для комплекса 4 в обоих растворителях и для раствора комплекса 1 в тяжелой воде.
5. Рассчитано количество молекул воды  $q$  в первой координационной сфере иона европия при различной температуре. Для трех комплексов  $q$  не зависит от температуры: в комплексе 1  $q=1,44 \pm 0,03$ , а в комплексах 3 и 4 в ближайшем окружении иона европия присутствуют две молекулы воды. Для комплекса 2 при увеличении температуры молекулы воды постепенно выходят из ближайшего окружения иона европия ( $q$  падает от 1,07 до 0,37), что объясняет рост времени жизни люминесценции для этого комплекса в воде.
6. Определено, что коэффициент асимметрии исследованных водорастворимых комплексов европия, характеризующий смещение положения иона европия относительно инверсного центра, медленно растет при увеличении температуры. Наибольший рост коэффициента асимметрии (до 30%) наблюдался для комплексов 2 и 3.

Выражаю благодарность научным руководителям – кандидату физико-математических наук, доценту физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова **Пацаевой Светлане Викторовне** и кандидату физико-математических наук, младшему научному сотруднику физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова **Харчевой Анастасии Витальевне** за всестороннюю помощь в процессе подготовки дипломной работы.

Благодарю кандидата химических наук, старшего сотрудника химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова **Борисову Наталию Евгеньевну** за синтез комплексов европия и обсуждение результатов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Choppin G., Peterman D., Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, v. 174, № 1, p. 283-299.
- [2] Liang H., Xie F., Ren X., Chen Y., Chen B., Guo F. Temperature dependent luminescence of a europium complex incorporated in poly (methyl methacrylate). // *Spectrochim. Acta Part A*, 2013, 116, p. 317–320.
- [3] Alpha B., Ballardini R., Balzani V., Lehn J.-M., Perathoner S., Sabbatini N., Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study // *Photochemistry and Photobiology*, 1990, 52(2), p. 299–306.
- [4] Oomen E. W.J.L., van Dongen A.M.A. Europium (III) in oxide glasses // *J. Non-Crystalline Solids*, 1989, 11(2-3), p. 205–213.
- [5] Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J., Spectroscopic studies of rare earth chelates // *J. Phys. Chem.*, 1962, 66(12), p. 2493–2499.
- [6] Miyazaki S., Miyata K., Sakamoto H., Suzue F., Kitagawa Y., Hasegawa Y., Coexistence of Förster and Dexter Energy Transfer Pathways from an Antenna Ligand to Lanthanide Ion in Trivalent Europium Complexes through Phosphine-Oxide Bridges // *Preprint ChemRxiv*, 2020.
- [7] Latva M., Takalo H., Mikkala V., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J. C., Kankare J., Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield // *J. Luminescence*, 1997, 75(2), p. 149–169.
- [8] Berry M.T., May P.S., Xu H. Temperature Dependence of the  $\text{Eu}^{3+}5\text{D}_0$  Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) // *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(22), p. 9216–9222.
- [9] Ермолаев В., Бодунов Е., Свешникова Е., Шахвердов Т. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // *Л.: Наука*, 1977, Гл. 7, 8.

- [10] Supkowski R.M., Horrocks W.D. On the determination of the number of water molecules,  $q$ , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes // *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 340, p.44–48.
- [11] Beeby A., Clarkson I. M., Dickins R. S., Faulkner S., Parker D., Royle L., Woods M., Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2*, 1999, (3), p. 493–504.
- [12] Bünzli J.-C.G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017(44), p 5058–5063.
- [13] Bünzli J.-C.G. Lanthanide Photonics: Shaping the Nanoworld // *Trends in Chemistry*, 2019, 1(8), p.751-762.
- [14] Qin X., Liu X., Huang W., Bettinelli M., Liu X., Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects. // *Chem. Rev.*, 2017, 117, 4488–4527.
- [15] Fang J., Ma D., Efficient red organic light-emitting devices based on a europium complex.// *Applied Physics Letters*, 2003, 83(19), 4041–4043.
- [16] Martins J. P., Martín-Ramos P., Coya C., Silva M. R., Eusebio M., Ermelinda S., de Andrés A., Martín-Gil J., Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated  $\beta$ -diketonate europium (III) complex for full solution-processed OLEDs. // *Journal of Luminescence*, 2015, 159, 17–25.
- [17] Zhang S., Turnbull G.A., Samuel I.D.W., Highly efficient solution-processable europium-complex based organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*, 2012, 13(12), 3091–3096.
- [18] Sukegawa A., Sekiguchi H., Matsuzaki R., Yamane K., Okada H., Kishino K., Wakahara A., Self-organized Eu-doped GaN nanocolumn light-emitting diode grown by RF-molecular beam epitaxy // *Physica Status Solidi A*, 2018, v. 1800501, p. 1-6.

- [19] Reddy B.N.K., Raju B.D.R., Thyagarajan K., Ramanaiah R., Jho Y.-D., Reddy B. S., Optical characterization of Eu<sup>3+</sup> ion doped alkali oxide modified borosilicate glasses for red laser and display device applications // *Ceramics Int.*, 2017, 43, p. 8886-8892.
- [20] Elisa M., Sava B.A., Vasiliu I.C., Monteiro R. C. C., Veiga J. P., Ghervase L., Iordanescu R. Optical and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*, 2013, 369, p. 55–60.
- [21] Anjaiah J., Laxmikanth C., Veeraiah N. Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses // *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 454, p. 148–156.
- [22] Hreniak D., Jasiorski M., Maruszewski K., Kepinski L., Krajczyk L., Misiewicz J., Streck W., Nature and optical behaviour of heavily europium-doped silica glasses obtained by the sol–gel method // *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, 298(2-3), p 146–152.
- [23] Suresh C., Nagabhushana H., Basavaraj R. B., Darshan G. P., Kavyashree D., Daruka Prasad B., Vanithamani R., SiO<sub>2</sub>@LaOF:Eu<sup>3+</sup> core-shell functional nanomaterials for sensitive visualization of latent fingerprints and WLED applications // *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 518, p. 200–215.
- [24] Xu J., Gulzar A., Yang P., Bi H., Yang D., Gai S., Jin D., Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: mechanism, design and application for bioimaging // *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 381, 104–134.
- [25] Bécue A., Emerging fields in fingerprint (meta) detection: a critical review // *Anal. Methods* 8, 2016, 7983–8003.
- [26] Hyodo K., Optical stress imaging for orthopedic biomechanics: comparison of thermoelastic stress analysis and developed mechanoluminescent method // *IFMBE*, 2010, Proc. 31, 545–548.
- [27] Bünzli J.-C.G., Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *J. Lumin.*, 2016, 170, 866–878.

- [28] Bünzli J-C.G., Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // *Chem. Rev.*, 2010, 110, 2729–2755.
- [29] Cho U., Riordan D. P., Ciepla P., Kocherlakota K. S., Chen J. K., Harbury, P.B., Ultrasensitive optical imaging with lanthanide lumiphores // *Nat. Chem. Biol.* 14, 2018, 15–21.
- [30] Ronda C., Wieczorek H., Khanin V., Rodnyi P., Review: scintillators for medical imaging: a tutorial overview // *ECS J. Sol. State Sci. Technol.* 5, 2016, R3121–R3125.
- [31] Brites C.D.S., Balabhadra, S., Carlos L.D., Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry // *Adv. Opt. Mater.* 7, 2019, 1801239.
- [32] Khudoleeva V., Tcelykh L., Kovalenko A., Kalyakina A., Goloveshkin A., Lepnev L., Utochnikova V., Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? // *J. Luminescence*, 2018, 201, p. 500–508.
- [33] Rao X., Song T., Gao J., Cui Y., Yang Y., Wu C., Qian G., A Highly Sensitive Mixed Lanthanide Metal–Organic Framework Self-Calibrated Luminescent Thermometer // *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(41), p. 15559–15564.
- [34] Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O., Millán A., Amaral V.S., Palacio F., Carlos L.D., Lanthanide-based luminescent molecular thermometers // *New J. Chemistry*, 2011, 35(6), p. 1177.
- [35] Smith B.R. and Gambhir S.S., Nanomaterials for in vivo imaging // *Chem. Rev.* 117, 2017, 901–986.
- [36] Харчева А.В., Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами. // Кандидатская диссертация, МГУ имени М.В. Ломоносова, 2019.
- [37] Niu N., Zhang Z., Gao X., Chen Z., Li S., Li J., Photodynamic therapy in hypoxia: nearinfrared-sensitive, self-supported, oxygen generation

nanoplatformenabled by upconverting nanoparticles // Chem. Eng. J. 352, 2018, 818–827.

[38] Bünzli J. C.G., Chauvin A.S., Lanthanides in solar energy conversion // In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Vol. 44), 2014, (Bünzli, J.-C.G. and Pecharsky, V.K., eds), p. 169–281.

[39] **Харчева А.В., Сарманова О.Э., Фарат О.К. Зорин Р.А., Борисова Н.Е., Буриков С.А., Фрейдкин М.П., Харитонов Д.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Фотолюминесцентные свойства водных суспензий комплексов с редкоземельными элементами для биомедицинских исследований // Вода: химия и экология., 2019, Т. 119, С. 133–142.**

[40] Farat O.K., Kharcheva A.V., Ioutsi V.A. Borisova N. E., Reshetova M. D., Patsaeva S.V., Europium complex of 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid bis[di(phosphonomethyl)amide] as a new efficient water-soluble luminescent dye // Mendeleev Communications, 2019, Vol. 29, no. 3, P. 282–284.

[41] **Sumyanova T.B., Kharitonov D.A., Kharcheva A.V., Farat O.K., Borisova N. E., Patsaeva S. V., The influence of water and temperature on complexes of lanthanides with 6,6'-bis(diphenylphosphinoyl)-2,2'-bipyridyl // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2019, Vol. 11322, no. 113220D. — P. 113220D–1–113220D–4.**

[42] Gálico D.A., Mazali I.O., Sigoli F.A., Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium (III) benzoylacetate complex // Journal of Luminescence, 2017, 192, 224–230.

[43] Bruno S.M., Ananias D., Almeida Paz, Pillinger M., Valente A.A., Carlos L.D., Gonçalves I.S., Crystal structure and temperature-dependent luminescence of a heterotetranuclear sodium–europium(III)  $\beta$ -diketonate complex // Dalton Transactions, 2015, 44(2), 488–492.

[44] Штиллер В., Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика // М.: Мир, 2000. — 176 с.