

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ  
**«Температурная зависимость люминесценции  
органорастворимых комплексов европия с  
лигандами на основе бипиридил-дикарбоксамидов»**

Выполнил студент  
205 группы  
Харитонов Дмитрий Андреевич

---

Научные руководители:  
канд. физ.-мат. наук, доцент Пацаева Светлана Викторовна

---

канд. физ.-мат. наук, ассистент Харчева Анастасия Витальевна

---

Допущен к защите «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

МОСКВА – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных металлов (обзор литературы) .....	5
1.1 Люминесценция лантаноидов и излучательные переходы иона европия.....	5
1.2 Процесс переноса энергии в комплексах лантаноидов .....	7
1.3 Применение комплексов редкоземельных элементов для температурных измерений...	9
Глава 2. Объекты и методы исследования .....	14
2.1 Комплексы европия.....	14
2.2 Регистрация спектров поглощения растворов комплексов .....	15
2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов .....	15
2.4 Кинетика затухания люминесценции .....	17
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	18
3.1 Спектры поглощения растворов комплексов европия.....	18
3.2 Спектры испускания люминесценции.....	19
3.3 Спектры возбуждения люминесценции .....	27
3.4 Кинетика затухания и время жизни люминесценции. ....	28
3.5 Коэффициент асимметрии R и относительная интенсивность полос испускания.....	33
3.6 Квантовый выход люминесценции.....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	42

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники неизменно связано с поиском новых веществ и материалов, исследованием их свойств и поиском новых возможностей для практического применения. Примером таких веществ с уникальными оптическими характеристиками могут быть комплексы европия, исследование которых является важной задачей, благодаря большому разнообразию их химической структуры, и как следствие, оптических и физико-химических свойств и областей применения. Комплексы европия используют для создания органических светодиодов и оптических систем, в качестве биологических зондов и сенсоров различных химических соединений. Особенно значимой задачей является поиск спектральных особенностей и характерных закономерностей, позволяющих использовать комплексы европия в высокотехнологичных областях, где важно сочетание уникальных спектрально-оптических свойств и их зависимости от факторов окружающей среды. Например, такой характерной особенностью для комплексов европия может быть зависимость люминесценции иона европия от температуры. Вместе с такими свойствами, как высокая стабильность излучения, узкие линии испускания, хорошо выделяющиеся на фоне свечения биомолекул или органических люминофоров, интенсивное свечение с большим временем жизни люминесценции, делает комплексы европия хорошими кандидатами в качестве термочувствительных наноматериалов.

Все эти особенности объясняют актуальность магистерской работы, цель которой - исследование температурных зависимостей люминесцентных характеристик новых органорастворимых комплексов европия. Поставленные задачи включают измерение спектров поглощения, испускания и возбуждения, а также кинетики затухания люминесценции в определенном температурном диапазоне и проверка обратимости всех изменений для растворов нескольких комплексов европия с лигандами на основе 2,2'-бипиридилкарбоксамидов. По экспериментальным данным необходимо получить зависимость от температуры спектральных характеристик – времени жизни люминесценции, квантового

выхода люминесценции, коэффициента асимметрии, и сравнить зависимости свойств комплексов с разными лигандами при изменении температуры в диапазоне от 0 до 70 °С. На основе экспериментальных зависимостей следует сделать выводы о возможных механизмах температурного тушения или разорения люминесценции европия в комплексах с новыми лигандами.

Данное исследование продолжает выполненное ранее в бакалаврской работе изучение температурных зависимостей люминесценции нескольких водорастворимых комплексов европия. Поэтому одной из задач магистерской диссертации является сопоставление температурных зависимостей для комплексов европия с принципиально разными типами лигандов – растворимыми в воде или растворимыми в органических растворителях.

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

## 1.1 Люминесценция лантаноидов и излучательные переходы иона европия.

Люминесценция соединений с лантаноидами имеет характеристический спектр испускания трехвалентного иона лантаноида, поскольку лиганд в таких соединениях обычно выполняет роль антенны, или сенсбилизатора. При облучении комплексов лантаноидов происходит перенос энергии от лиганда к иону лантаноида, который, в свою очередь, испускает свет с характерными спектральными линиями. В частности, типичный спектр испускания иона европия состоит из узких пиков в красной части спектра. Пики соответствуют переходам из возбужденного состояния  $^5D_0$  на уровни основного терма  $^7F_J$  где  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  (Рис. 1).

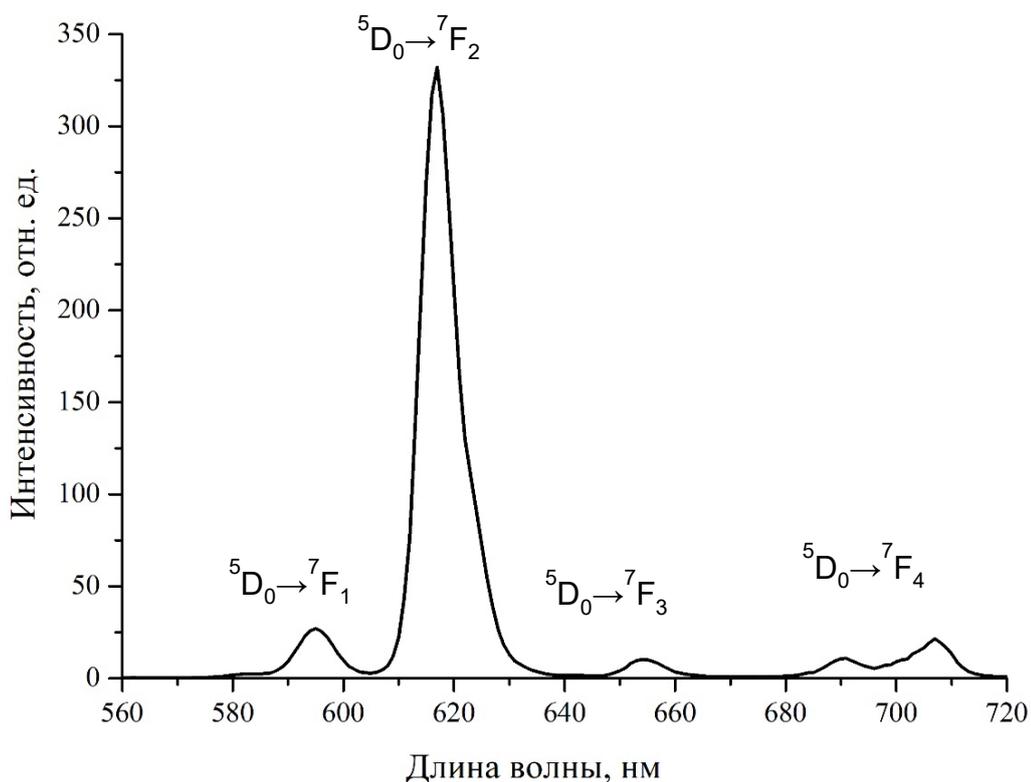


Рисунок 1. Спектр испускания люминесценции комплекса европия в ацетонитриле ( $3F Eu$ ).

В спектре испускания иона европия преобладают электрические дипольные переходы, за исключением перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Несмотря на то, что такие переходы запрещены правилом отбора Лапорта по четности, люминесценция наблюдается для ионов европия в конденсированной среде, поскольку переходы могут быть разрешены за счет смешивания состояний различной четности, эффекта кристаллического поля или наличием колебательных взаимодействий.

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  запрещен по теории Джадда-Офельта, тем не менее, он может наблюдаться в спектрах соединений определенных точечных групп симметрии иона европия. Пик испускания перехода наблюдается в диапазоне длин волн 570-585 нм и обладает наименьшей шириной в сравнении с остальными переходами [1,2].

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  наблюдается на длинах волн 585-600 нм. Он является магнитным дипольным переходом, что делает его единственным переходом в спектре, не зависящим от локального окружения иона европия, и потому может использоваться для калибровки интенсивности спектра. Магнитные дипольные переходы обычно имеют меньшую 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  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  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 ( $|\Delta S|=0$ ,  $|\Delta L|\leq 2$ ,  $|\Delta J|\leq 2$ ) поэтому такие переходы в литературе иногда называют псевдоквадрупольными [3]. Полоса люминесценции, соответствующая переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , расположена в области длин волн 610-630 нм [4].

Низкая интенсивность перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (640-660 нм) в исследуемых условиях объясняется тем, что переход также 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 ( $|\Delta J| \neq 2$ ).

Переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  (740-770 нм) и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  (810-840 нм) не наблюдались. Для их регистрации необходимо использовать детекторы с повышенной чувствительностью в ИК области, поэтому они редко наблюдаются в экспериментальных работах.

## 1.2 Процесс переноса энергии в комплексах лантаноидов

В люминесценции комплексов РЗЭ играет важную роль так называемый антенный эффект лиганда, заключающийся в поглощении света лигандом и последующей передаче энергии фотовозбуждения иону лантаноида. Этот эффект значительно увеличивает молярный коэффициент экстинкции комплекса по сравнению с ионом того же редкоземельного элемента [5]. То есть несмотря на то, что люминесценция в комплексах РЗЭ в основном обусловлена излучением самого иона РЗЭ, лиганд также является важной функциональной составляющей комплекса.

Механизм люминесценции комплекса европия включает в себя поглощение кванта света с возбуждением синглетного состояния лиганда. Далее происходит перенос 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  ${}^7F$  [6]. Люминесценция комплексов европия представляет собой набор из достаточно узких пиков красной части видимого спектра.

Общепринятый механизм переноса энергии был предложен Кросби и Ваном [7]. Он показан на рис. 2 с уточнениями, характерными для исследуемых в работе комплексов. При поглощении фотона (А), лиганд переходит на колебательный уровень синглетного состояния  $S_1$  или  $S_2$ . Из большего по энергии состояния  $S_2$  посредством внутренней конверсии (IC) переходит в нижележащее состояние  $S_1$ . Процесс переноса из состояния  $S_1$  может пойти несколькими путями: интеркомбинационная конверсия (ISC) на триплетный

уровень  $T_1$ , испускание флуоресценции лиганда (F) или безызлучательная релаксация (NR) в основное, невозбужденное состояние. Также в комплексах европия возможен перенос энергии напрямую на возбужденное состояние иона металла (ET), 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. Переход из состояния  ${}^5D_1$  в  ${}^5D_0$  занимает еще на несколько порядков больше времени [8].

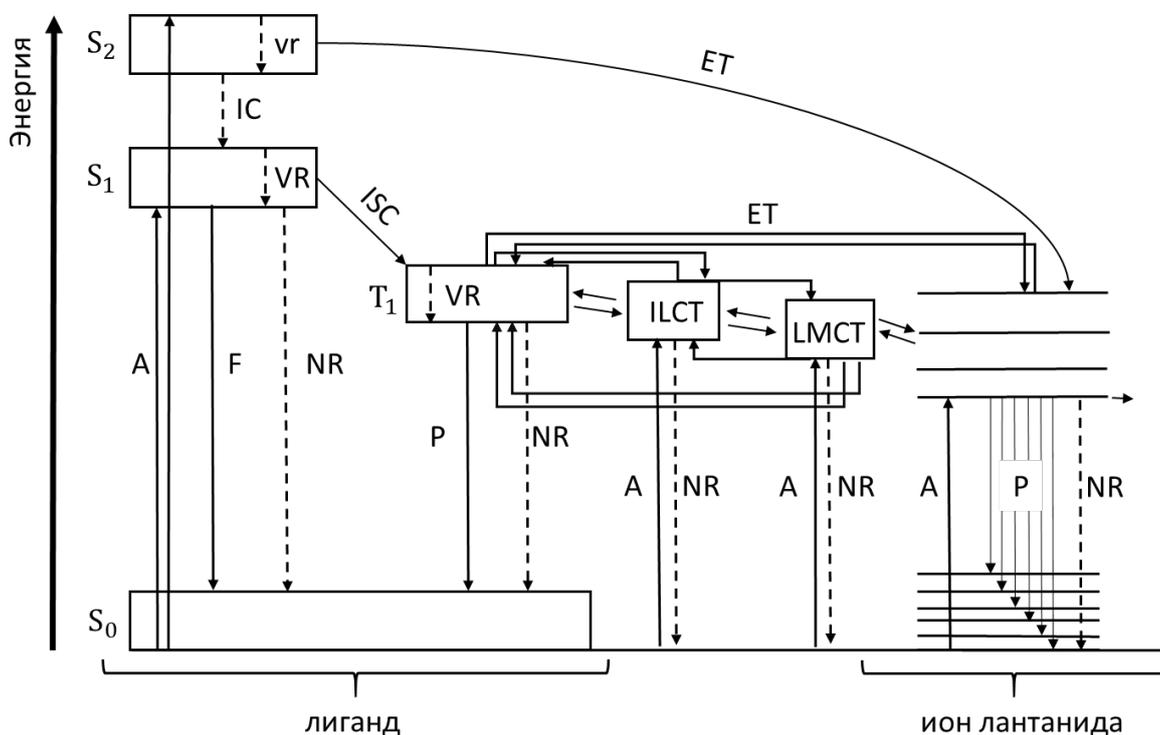


Рисунок 2. Схема переноса энергии в комплексе европия с органическим лигандом. ( $S_0, S_1, S_2$  – синглетные состояния,  $T_1$  – триплетное состояние, ILCT (intra ligand charge transfer), LMCT (ligand to metal charge transfer) – состояния с переносом заряда, A – поглощение, F – флуоресценция, P – 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 (NR) или испускание фосфоресценции лиганда (P), а также перенос энергии в состояния с переносом заряда или возбужденное состояние иона редкоземельного металла (ET) [7]. 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), 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 [9].

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 Применение комплексов редкоземельных элементов для температурных измерений**

Люминесцентная термометрия незаменима в различных областях, где требуется бесконтактное измерение температуры, например, в подвижных,

чрезвычайно малых объектах, или, когда физический контакт невозможен. Одним из наиболее важных применений люминесцентной термометрии является измерение в физиологическом диапазоне температур (35-45 °С), что связано с развитием методов диагностики и терапии онкологических заболеваний, в частности гипертермии опухолей [10–15]. Создано большое число термочувствительных наноразмерных материалов, например, органические молекулы на основе бора [16], золота [17], полупроводниковые квантовые точки [18].

В работе [19] было предложено использование флуоресцирующих водорастворимых соединений на основе порфиринов для контроля температуры тканей организма в процессе проведения фототерапии в процессе противоопухолевого лечения. По соотношениям двух пиков флуоресценции вещества, отношению максимального значения к минимальному и времени жизни флуоресценции получены линейные калибровочные кривые, что обеспечивает довольно высокую точность определения температуры (до 0.1 °С) в биологическом диапазоне. В работе [20] исследуются коллоидные квантовые точки CdSe(ZnS) в диэлектрической матрице SiO<sub>2</sub>. Максимум спектра испускания люминесценции данного сенсора смещался в красную область, ширина люминесцентного пика увеличивалась при нагревании в диапазоне от 295 до 525 К. Работа [21] описывает влияние температуры на спектры люминесценции периодических мезопористых органокремнеземов с тербием и самарием в биологическом диапазоне температур. Преимуществом использования такого сенсора является низкая токсичность, поэтому в перспективе предполагается их использование для контроля внутриклеточной температуры при «адресной доставке» лекарств, то есть их транспортировке в определенные клетки или ткани.

Комплексы редкоземельных элементов также успешно используются как люминесцентные зонды для измерения температуры, в частности, в виде термочувствительных наноматериалов [22]. Такие зонды имеют преимущества перед другими существующими методами и широко используются в

диагностике в медицине, в геохимических, биотехнологических и других исследованиях [23,24].

Наибольшее применение нашли соединения (комплексы, пленки, MOF и пр.) с ионами европия из-за высокой интенсивности и длительности свечения. В работе [25] установлено, что интенсивность люминесценции пленки из комплекса  $\beta$ -дикетоната европия линейно уменьшается в среднем в 8 раз при нагревании от 298 до 348 К, а время жизни люминесценции уменьшается примерно в 2.6 раз. Процесс является обратимым, то есть пленка может быть использована в качестве температурного сенсора повторно. В данной работе сделано предположение, что состояние LMCT ответственно за сильное тушение люминесценции иона европия при высоких температурах и определена энергия активации в соответствии с уравнением Аррениуса.

В работе [26] исследовались пленки с комплексом европия близкой структуры в расширенном диапазоне температур 214-370 К. Обнаружено, что время жизни люминесценции пленки может выступать основным параметром многократного температурного сенсора в диапазоне температур 270-370 К с высокой чувствительностью.

В работе [27] установлено, что при изменении температуры раствора двухъядерного комплекса европия в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  в диапазоне 283-333 К происходит изменение формы полосы испускания люминесценции, соответствующей переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . При нагревании раствора комплекса происходит увеличение интенсивности люминесценции двух полос, соответствующих штарковскому расщеплению энергетического уровня  $^5\text{D}_0$ , причем их соотношение зависит не только от температуры, но и от типа растворителя. Таким образом, можно говорить о влиянии молекул воды в первой координационной сфере иона европия на температурные процессы.

Авторы статьи [28] предлагают использование тетраядерного  $\text{Na}^+ - \text{Eu}^{3+}$  комплекса в качестве температурного сенсора в диапазоне 273-233 К. В данной работе были рассмотрены температурные зависимости интегральной интенсивности и времени жизни люминесценции, рассчитана энергия активации

и предложена модель тушения возбужденного состояния  $^5D_0$  иона европия путем обратного переноса энергии на синглетный уровень энергии  $S^1$  лиганда.

Методика определения температуры для оптических термометров часто основывается на измерении соотношения излучения ионов (например,  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Tb(III)}$  или  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Sm(III)}$ ) в многоцентровых соединениях [29–33]. При этом необратимость изменений люминесценции комплексов европия также может использоваться для детектирования необратимых температурных изменений люминесценции.

Например, в работе [34] комплексы 3,5-динитропиразола европия демонстрируют необычное поведение люминесценции при нагревании: наблюдается необратимое заметное увеличение интенсивности люминесценции выше температуры  $200^\circ\text{C}$ . Авторы исследования выдвигают предположение, что такое поведение, может наблюдаться при разложении лиганда, содержащего заместители, увеличивающие тушение люминесценции. Такими заместителями могут выступать азидогруппы и нитрогруппы, которые, как известно, имеют свойство разрушаться при низких температурах и, как хорошо известно, гасят люминесценцию лантаноидов. [35–37]. Измерение, проведенное после нагрева и охлаждения до комнатной температуры, показало, что спектры значительно изменились: в то время как спектр до нагрева состоял из полос испускания лигандом и европием в сопоставимой интенсивности, в спектре нагретого образца преобладала уже интенсивная люминесценция европия. Спектр был повторно измерен через день, и через неделю, и интенсивность свечения осталась без изменений. Для сравнения эффекта в численном выражении был посчитан коэффициент, равный отношению интегральной интенсивности полосы испускания иона европия на длине волны 612 нм до и после нагрева. Значение в ходе эксперимента достигло:  $I_{\text{до}}/I_{\text{после}} = 37$ . Авторы демонстрируем возможность использования этого явления для детектирования перегрева образца выше  $200^\circ\text{C}$ . Это имеет практическое значение, поскольку перегрев многих веществ и компонентов приводит к необратимым изменениям для таких компонентов, как вакцины, химические вещества и т.д. Стоит отметить, что введение

дополнительных групп  $\text{NO}_2$  в лиганд может привести к снижению измеряемой температуры, что важно для биологических применений, и увеличению соотношения интенсивностей до и после нагрева.

В статье [38] было показано возможное применение комплексов европия в качестве маркеров температуры и датчика паров химических соединений. Один из исследуемых комплексов европия с фтор-замещенным лигандом, имеющий высокий квантовый выход и высокое время жизни люминесценции, показал линейное уменьшение интенсивности люминесценции с повышением температуры, что, по мнению авторов, открывает возможность его использования в качестве чувствительного датчика температуры в диапазоне 30-80 °C. Предложенный механизм использования комплекса для определения температуры основан на значительном изменении отношения интенсивности флуоресценции лиганда к интенсивности фосфоресценции европия с ростом температуры. При этом авторы объясняют уменьшение тушения люминесценции европия ростом потерь комплекса европия на тепловые колебания с повышением температуры, в результате чего поглощенная энергия, передаваемая  $\text{Eu(III)}$ , уменьшается. В этой же работе комплексы  $\text{Eu(III)}$  демонстрировали появление/исчезновение люминесценции вследствие присутствия паров  $\text{HCl}$ -или  $\text{NH}_3$  в кислотнo-щелочной газовой среде. Подавление красного излучения комплексов  $\text{Eu(III)}$  в среде кислых паров и его повторное появление в среде щелочных паров обусловлено процессом протонирования комплекса в присутствии паров  $\text{HCl}$ , что приводит к неполной координации комплекса  $\text{Eu(III)}$ . Процесс депротонирования или нейтрализации в присутствии паров  $\text{NH}_3$  приводит к обратному процессу появления люминесценции.

Все эти варианты использования комплексов европия позволяют предположить, что новые синтезированные комплексы  $\text{Eu(III)}$  могут стать эффективными кандидатами для создания датчиков температуры или найти применение в других областях науки и техники.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1 Комплексы европия

В работе было проведено исследование комплексов европия на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов (см. рис. 3). Комплексы европия были синтезированы и предоставлены в виде порошков для спектральных исследований сотрудниками лаборатории радиофармацевтической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Все исследуемые соединения являются растворимыми в органических растворителях за счет химической структуры лиганда.

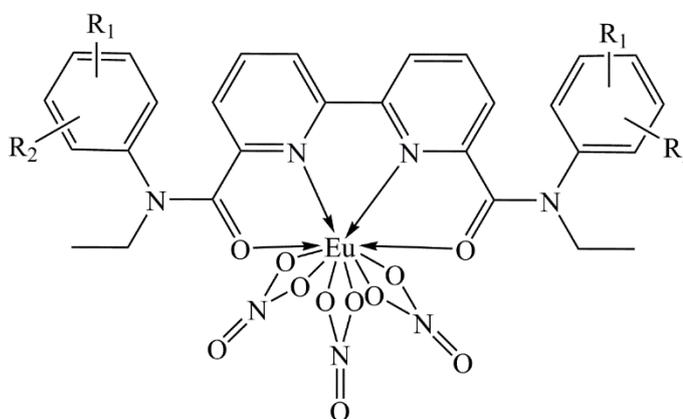


Рисунок 3. Химическая структура исследуемых комплексов с различными радикалами  $R_1$  и  $R_2$ .

Исследуемые соединения можно разделить на две группы. Первая группа комплексов европия состоит из соединений с различным положением метильных групп. (Табл. 1)

Таблица 1. Структурные формулы и названия комплексов европия I группы.

Короткое обозначение	Заместители
Bipy 2,4diMe Eu	$R_1=2\text{Me}$ , $R_2=4\text{Me}$
Bipy 2,5diMe Eu	$R_1=2\text{Me}$ , $R_2=5\text{Me}$
Bipy 3,4diMe Eu	$R_1=3\text{Me}$ , $R_2=4\text{Me}$
Bipy 3,5diMe Eu	$R_1=3\text{Me}$ , $R_2=5\text{Me}$

Вторая группа соединений, отличается тем, что заместителем является F, расположенный в орто-, пара- и мета-положениях. Так же в эту группу входит один комплекс без замещения фтором. (Табл. 2)

*Таблица 2. Структурные формулы и названия комплексов европия 2 группы.*

Короткое обозначение	Заместители
Віру 2F Eu	$R_1=2F, R_2=H$
Віру 3F Eu	$R_1=3F, R_2=H$
Віру 4F Eu	$R_1=4F, R_2=H$
Віру H Eu	$R_1=R_2=H$

Приготовление растворов для спектральных исследований происходило путем растворения в ацетонитриле навески комплекса для достижения концентрации комплекса, близкой к  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

## **2.2 Регистрация спектров поглощения растворов комплексов**

Измерение спектров поглощения растворов комплексов были проведены на спектрофотометре Hitachi U-1900 в температурном диапазоне от 0 до 70°C относительно чистого ацетонитрила. Исследования производились в спектральном диапазоне 200-600 нм, использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм.

## **2.3 Регистрация спектров люминесценции растворов комплексов**

Спектры люминесценции были получены при помощи люминесцентного спектрометра Hitachi F-7000. Для поддержания температуры растворов в диапазоне температур от 0 до 70°C использовалось термостатируемое кюветное отделение Quantum Northwest TC-125, работающее на основе эффекта Пельтье. Погрешность установленной температуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Измерения проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм в 90° геометрии. Спектры испускания люминесценции измерялись при возбуждении светом с длиной волны 320 нм в спектральном диапазоне от 550 до 720 нм с шагом 1 нм. Спектральная ширина щелей монохроматора возбуждения и регистрации составляли 5 нм. Спектры возбуждения люминесценции измерялись при

возбуждении в спектральном диапазоне 250-600 нм при регистрации на длине волны 618 нм.

После измерения спектров люминесценции проводилась их коррекция на «эффект внутреннего фильтра», то есть ослабление света в кювете за счет поглощения раствором, по формуле:

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

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

Квантовый выход люминесценции рассчитывался методом эталонного красителя с использованием значений квантового выхода люминесценции растворов данных комплексов при комнатной температуре (25 °С). В качестве эталона для незамещенного комплекса и группы диметильными заместителями выступали растворы тех же веществ при комнатной температуре, для фтор-замещенных комплексов – раствор незамещенного комплекса при комнатной температуре (соответствующие значения были получены в ранее, [39]). Расчет производился 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.

Для оценки изменений в интенсивности отдельных полос спектра испускания вычислялся коэффициент асимметрии  $R$ . Это общепринятая характеристика спектра европия равная отношению интенсивностей пиков, соответствующих «сверхчувствительному» ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) и магнитному дипольному ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) переходам. Коэффициент  $R$  характеризует отклонение

положения иона европия от инверсного центра, то есть относительно центрально-симметричного положения.

## 2.4 Кинетика затухания люминесценции

Регистрация кинетики затухания люминесценции проводилась на спектрометре Hitachi F-7000 при возбуждении светом с длиной волны 320 нм и длиной волны регистрации 618 нм. По кинетике затухания люминесценции было рассчитано значение времени жизни люминесценции возбужденного состояния европия  $\tau_{obs}$ :

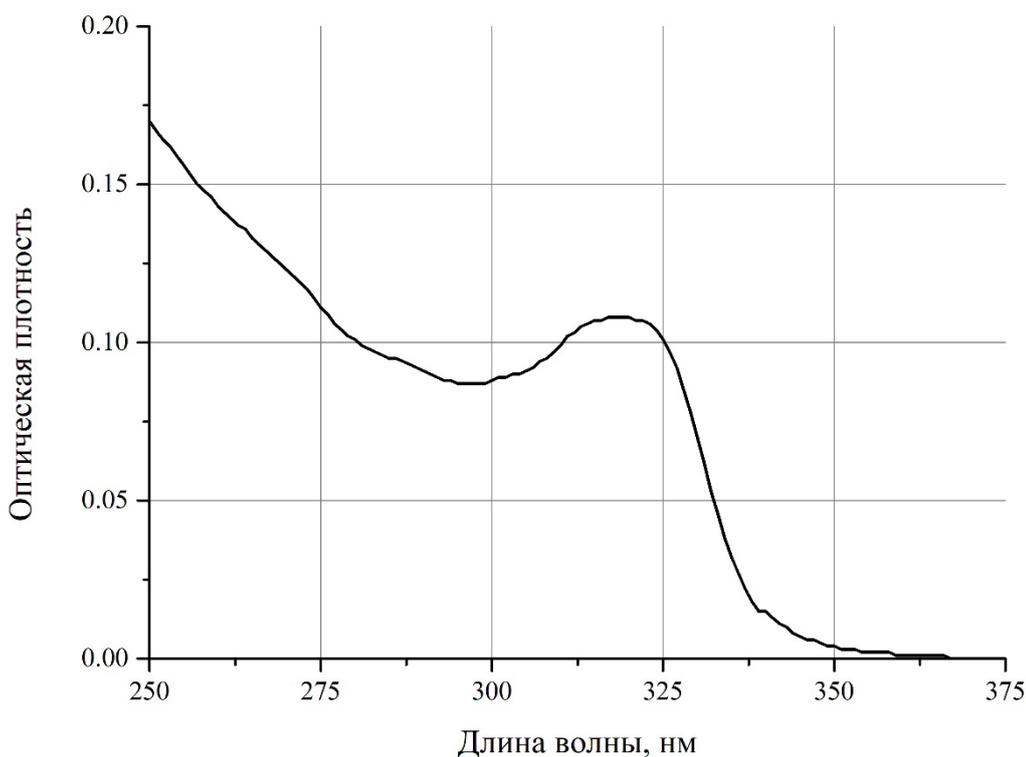
$$\tau_{obs} = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)},$$

где  $I(0)$  и  $I(t)$  это интенсивность свечения фосфоресценции в начальный и конечный момент времени регистрации соответственно. Времена жизни, измерялись пять раз для каждой пробы и затем усреднялись.

## Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

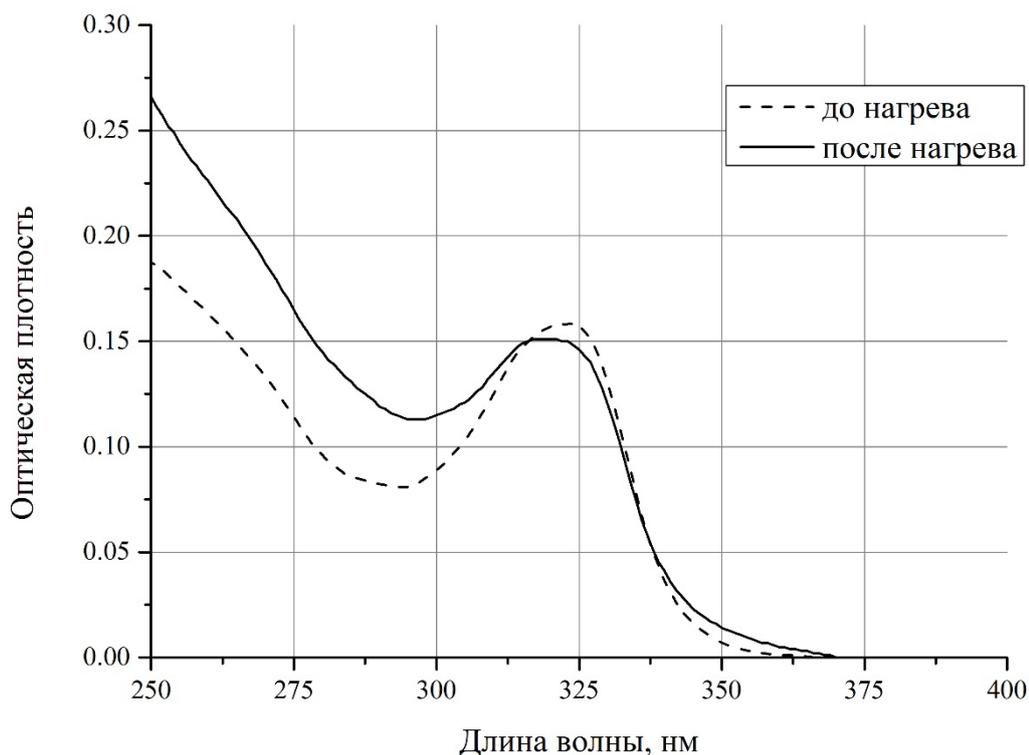
### 3.1 Спектры поглощения растворов комплексов европия

Спектры поглощения растворов исследуемых комплексов европия представляют собой спектральную линию с ярко выраженным широким пиком с максимумом на длине волны 320 нм. В процессе эксперимента вид спектра поглощения не менялся: максимум для всех комплексов не сместился, и полоса не уширилась. Оптическая плотность также изменяется незначительно. (Рис. 4)



*Рисунок 4. Типичный спектр поглощения растворов комплексов европия в ацетонитриле при различных температурах.*

Единственным значимым изменением спектра поглощения при нагревании можно считать появление в коротковолновой области спектра поглощения плеча, которое говорит о возможных структурных изменениях лиганда в его N-гетероциклической части. (Рис. 5)



*Рисунок 5. Изменение спектра поглощения раствора комплекса Viru 3F Eu европия в ацетонитриле до и после нагрева.*

### **3.2 Спектры испускания люминесценции**

Спектр испускания люминесценции представляет собой пять хорошо различимых спектральных линий, соответствующих переходам с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_1 - ^7F_5$ . Наибольшую интенсивность имеет спектральная линия, соответствующая переходу с уровня  $^5D_0$  на уровень  $^7F_2$ . Это так называемый «сверхчувствительный» переход с полосой, расположенной от 600 до 640 нм и с максимумом в 618 нм (Рис 6).

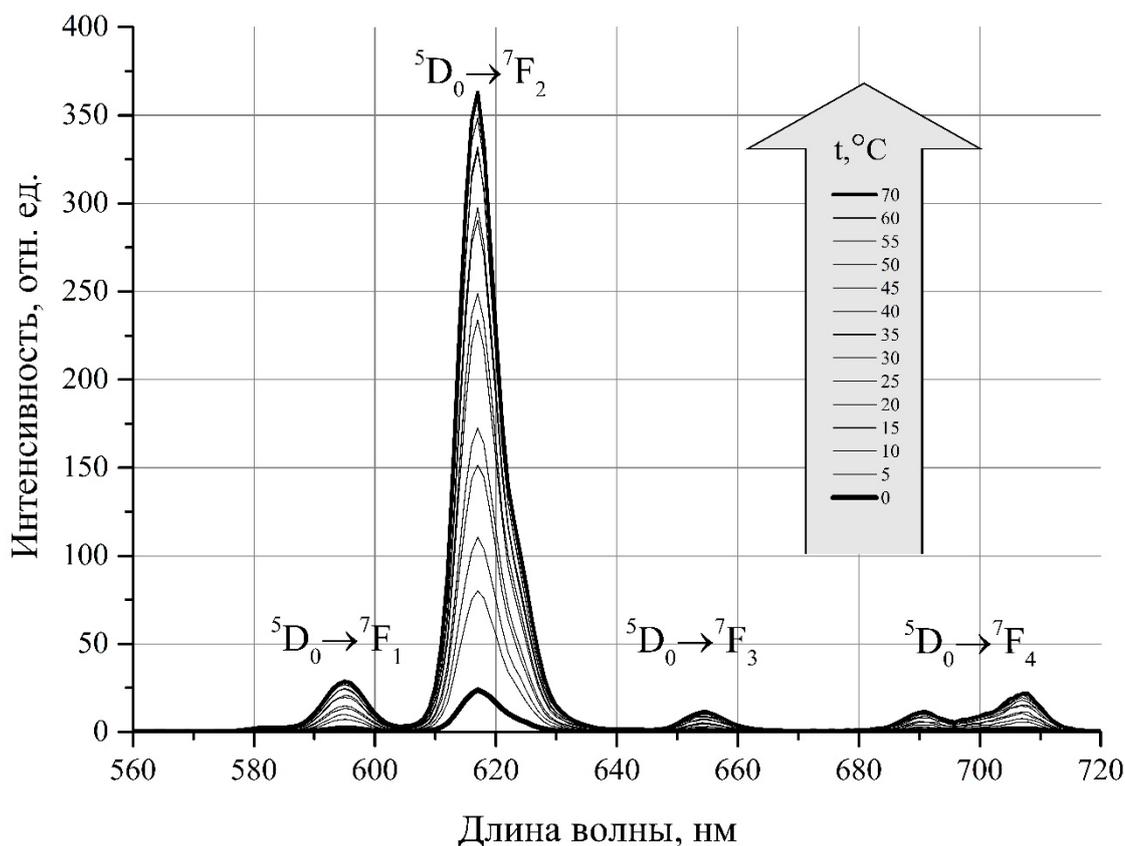
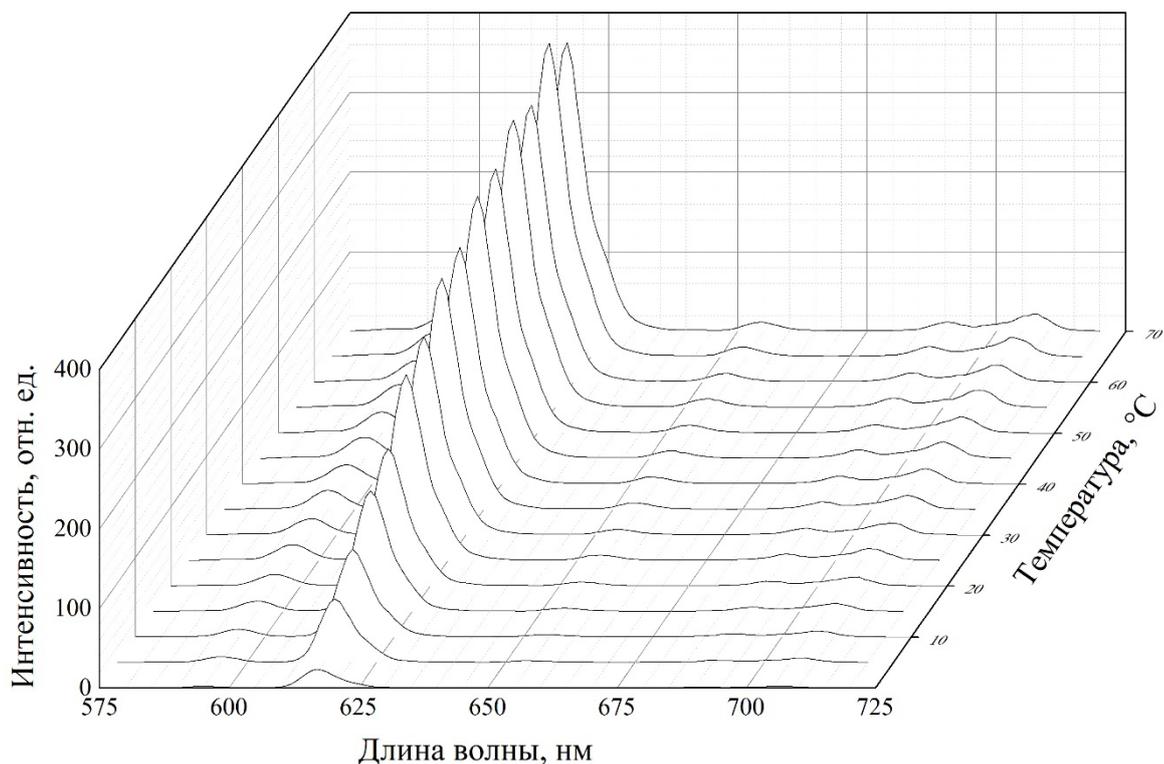


Рисунок 6. Спектр испускания люминесценции комплекса европия *Viru 3F Eu* в ацетонитриле,  $\lambda_{ex}=320$  нм.

Кроме того, наблюдались два пика, которые соответствуют переходам на уровни  ${}^7F_1$  и  ${}^7F_4$  с длинами волн максимумов 595 и 700 нм соответственно. При этом излучательный переход на  ${}^7F_4$  состоит из двух визуально различимых компонент. Помимо этого, можно выделить запрещенный переход на уровень  ${}^7F_3$ , но его интенсивность значительно ниже остальных линий.



*Рисунок 7. Спектр испускания люминесценции комплекса европия  $\text{Viру } 3F \text{ Eu}$  в ацетонитриле,  $\lambda_{\text{ex}}=320 \text{ нм}$ .*

Расположение максимумов и форма спектральных линий при изменении температуры и в течение эксперимента не изменялась и характерны для всех исследуемых комплексов европия. (Рис. 6, 7) При этом, наблюдалось значительное увеличение интенсивности люминесценции при увеличении температуры. Рост интенсивности люминесценции происходил во всем спектральном диапазоне, для каждого пика (спектрального перехода), и был необратим. После возврата к исходной температуре (Рис. 8Б), интенсивность люминесценции оставалась в несколько раз выше, чем при начальном измерении (Рис. 8А).

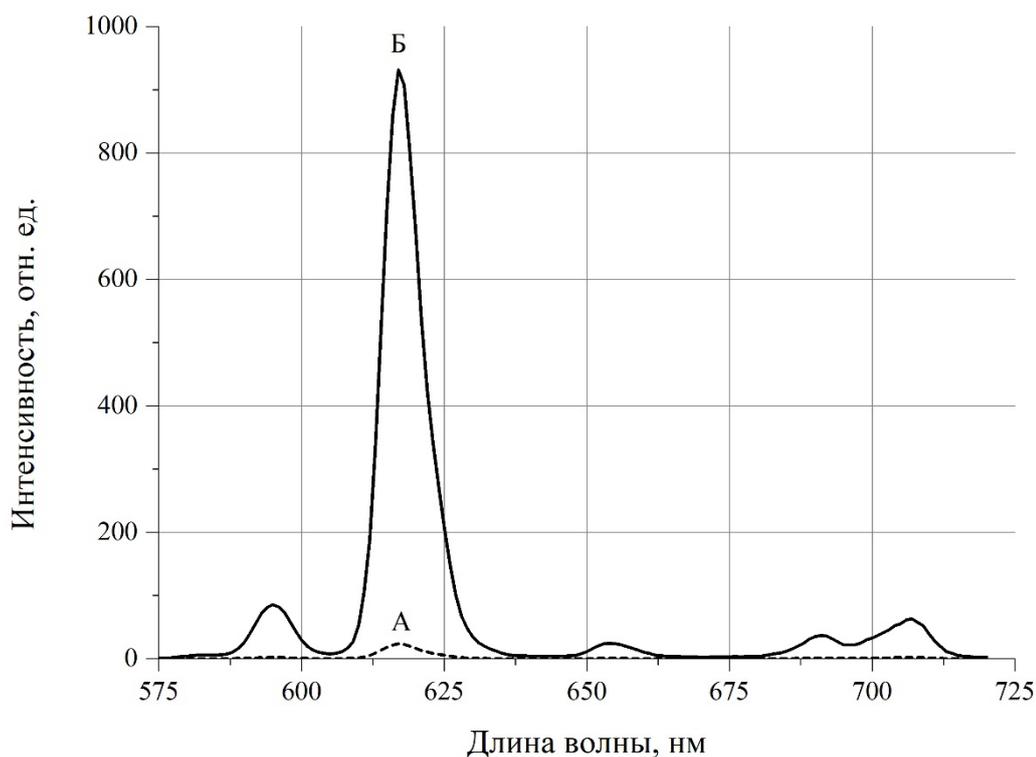


Рисунок 8. Спектр испускания люминесценции раствора комплекса европия в ацетонитриле до (А) и после нагрева (Б),  $\lambda_{ex}=320$  нм.

Интегральная интенсивность спектра люминесценции была рассчитана как суммарное значение интенсивности люминесценции в относительных единицах в спектральном диапазоне от 570 до 720 нм с шагом в 1 нм. Получено, что интегральная интенсивность люминесценции при проведении измерений с однократным нагревом от 0 до 70°C комплексов  $\text{Vipy 2,4diMe Eu}$  и  $\text{Vipy 2,5diMe Eu}$  снижается обратимо, на 20% и 54% соответственно. При этом после охлаждения до 0°C интенсивность люминесценции возвращается к начальным значениям. Для комплексов  $\text{Vipy 3,4diMe Eu}$  и  $\text{Vipy 3,5diMe Eu}$  также при росте температуры снижается интенсивность, однако при охлаждении наблюдался значительный рост интегральной интенсивности, на 67% и в 7 раз соответственно, относительно исходной температуры при 0°C. Зависимости интегральной интенсивности для первой группы представлены на рисунке 9.

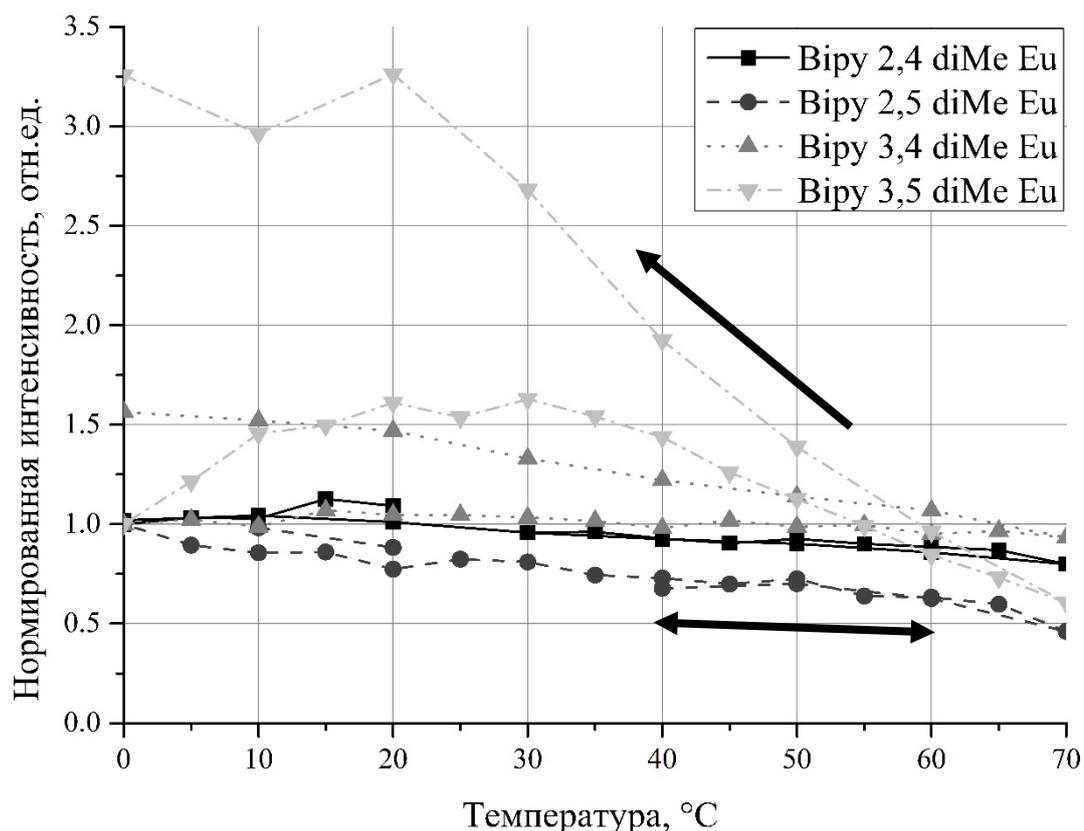


Рисунок 9. Интегральная интенсивность люминесценции растворов комплексов европия группы 1 при длительном нагреве (~2 часа) и охлаждении (~1 час), нормированная на начальное значение при  $t = 0$  °C.

В экспериментах по проверке обратимости температурных изменений люминесценции комплексов европия группы 1 было выявлено, что комплекс Bipy 3,5diMe Eu действительно имеет самый значительный прирост интенсивности из всего набора соединений, который составил в среднем 80% при подъеме температуры на каждые 20°C. У комплекса Bipy 3,4diMe Eu рост был менее значительным, однако суммарно интенсивность выросла практически в два раза. Для комплекса Bipy 2,4diMe Eu и Bipy 2,5diMe Eu рост был относительно мал, менее 10% за всю серию измерений. При этом при проверки обратимости температурных изменений в течение нескольких циклов нагрева-охлаждения, в каждом цикле при росте температуры интегральная интенсивность люминесценции снижается, и при охлаждении становится больше значения, которое было в начале цикла. (Рис. 10)

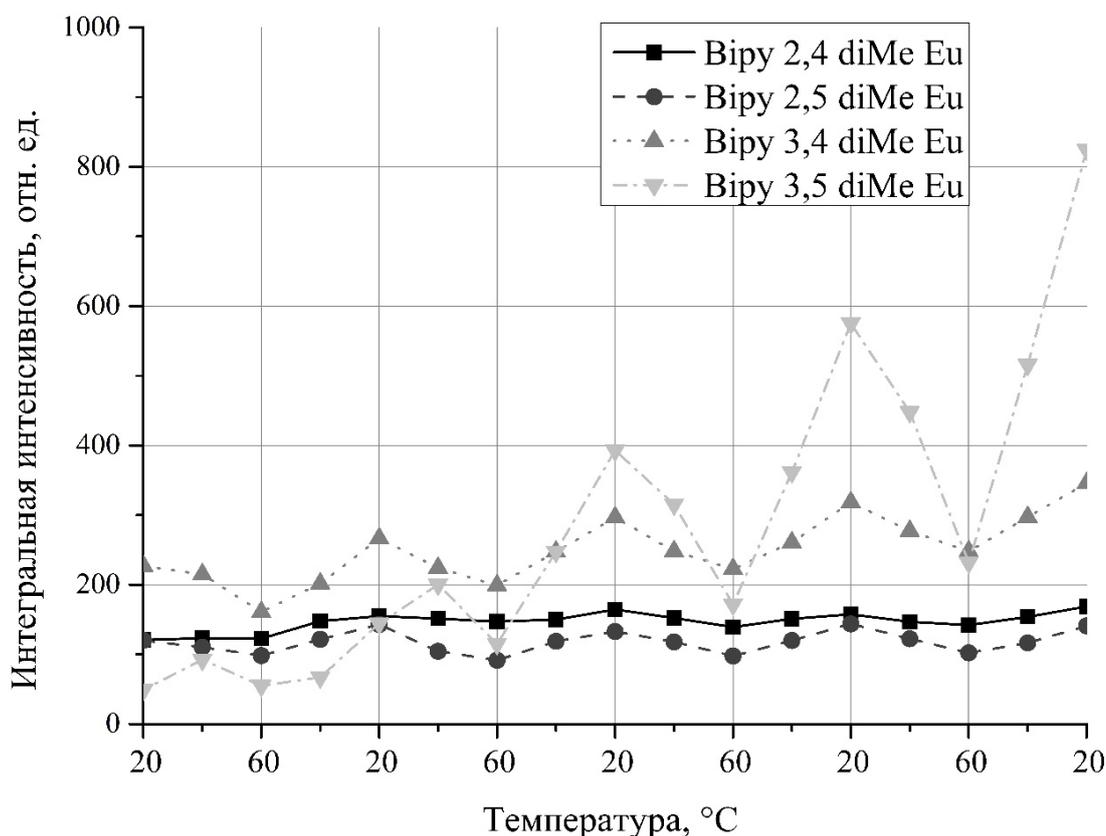


Рисунок 10. Интегральная интенсивность люминесценции комплексов европия при проверке обратимости при быстрых циклах ( $\sim 20$  минут),  $\lambda_{ex}=320$  нм.

Во второй группе исследуемых комплексов, в отличие от 1 группы, интегральная интенсивность испускания люминесценции растет как при нагреве, так и при охлаждении для всех образцов во всех диапазонах изменения температур, за исключением Bipy 2F Eu. Для комплекса Bipy 2F Eu интенсивность незначительно снижается при росте температуры, при этом оставаясь в несколько раз меньше чем у других комплексов, и возвращается к исходным значениям с незначительным, относительно флуктуаций, ростом.

При этом в наибольший прирост интегральной интенсивности проявил комплекс Bipy 3F Eu, для которого интенсивность выросла в 40 раз за при возврате к исходной температуре. (Рис. 11)

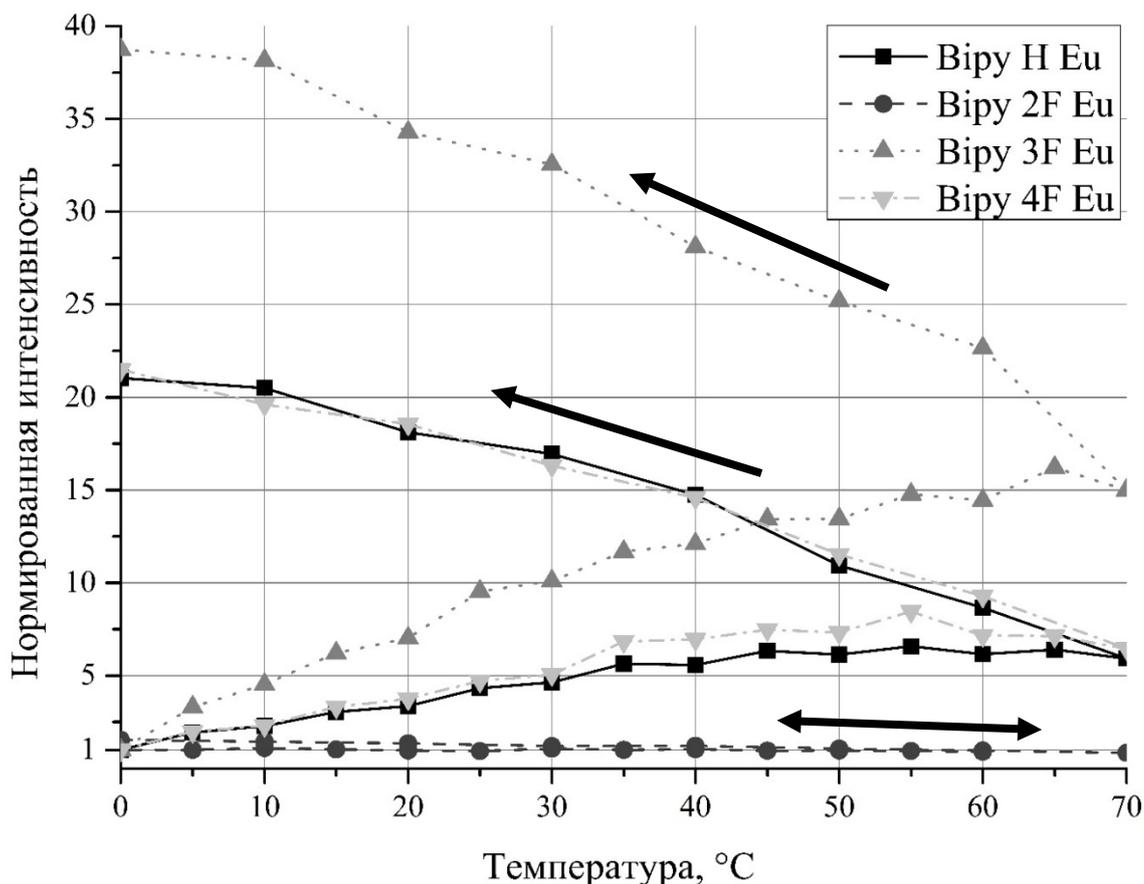


Рисунок 11. Интегральная интенсивность люминесценции растворов комплексов европия группы 2 при длительном нагреве (~2 часа) и охлаждении (~1 час), нормированная на начальное значение при  $t = 0$  °C,  $\lambda_{ex} = 320$  нм.

В то же время, в серии экспериментов с проверкой обратимости комплекс Вiру 2F Eu, как и остальные проявляет значимый рост интенсивности, необратимо возрастающая с каждым повторением. После пяти циклов интенсивность выросла на 96% относительно первоначальных значений. Таким образом, по сравнению с экспериментом с однократным нагревом, многократное повторение приводит к значимому эффекту. Рост интенсивности после каждого цикла для всех комплексов был неравномерным и составлял от 5% до 100 и более процентов. Сильнее всего так же выросла интегральная интенсивность люминесценции также для комплекса Вiру 3F Eu, в 26 раз. (Рис 12)

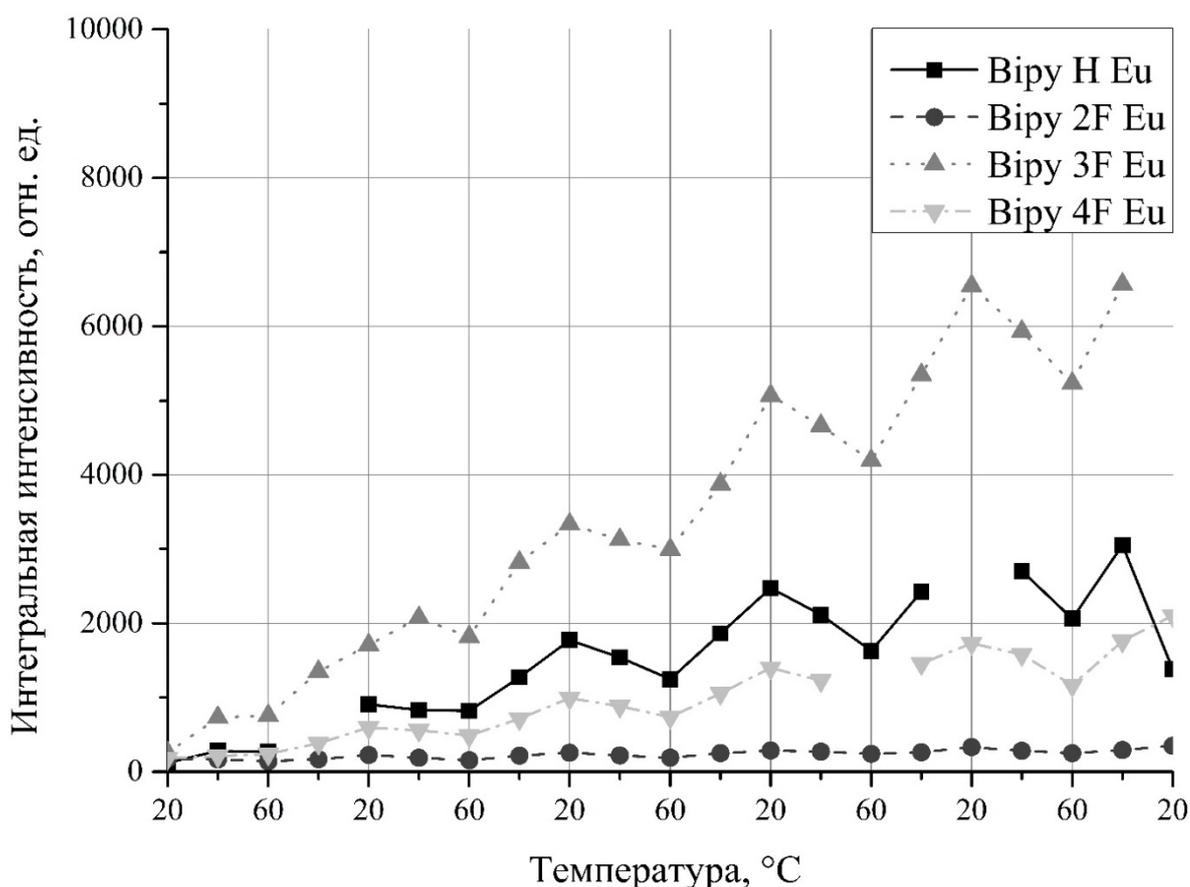


Рисунок 12. Интегральная интенсивность люминесценции комплексов европия группы 2 при проверке обратимости при быстрых циклах (~20 минут),  $\lambda_{ex}=320$  нм.

При исследовании водорастворимых комплексов в бакалаврской работе [40] уменьшение интенсивности с температурой объяснялось обратным переносом энергии с иона европия на лиганд, эффективность которого увеличивалось с ростом температуры. Однако наблюдаемый в масштабе всей серии измерений рост интенсивности люминесценции с ростом температуры противоположен поведению люминесценции растворов комплексов в воде.

Наиболее вероятным объяснением роста интенсивности люминесценции является присутствие в ацетонитриле растворенного молекулярного кислорода, который является сильным тушителем люминесценции [41]. При этом обратный перенос энергии с иона европия на лиганд также присутствует, но влияние этого эффекта в основном перекрывается другим фактором — наличием тушителя, концентрация которого убывает при длительном нагревании, и не

восстанавливается за время эксперимента при охлаждении. Однако снижение интенсивности люминесценции заметно в коротких по времени циклах при проверке обратимости, когда интенсивность люминесценции с одной стороны снижается при росте температуры от 20 до 60 °С, а с другой стороны увеличивает интенсивность люминесценции с каждым циклом при охлаждении. Таким образом, сложное поведение зависимости можно объяснить двумя процессами - обратным переносом энергии с возбужденного состояния лиганда при увеличении температуры, и вторым более длительным и более значимым при долгих измерениях монотонным процессом.

Кроме снижения концентрации тушителя таким процессом может быть перестройка структуры комплекса. Однако, по-видимому, изменение структуры лиганда, как в аналогичных работах, не должно служить объяснением резкого роста интегральной интенсивности люминесценции, поскольку не сопровождается изменениями в спектре поглощения и не приводит к необратимым изменениям других люминесцентных характеристик — времени жизни люминесценции и коэффициента асимметрии.

### **3.3 Спектры возбуждения люминесценции**

Спектры возбуждения люминесценции были зарегистрированы для длины волны испускания 618 нм, что соответствует главному максимуму спектра испускания люминесценции комплекса европия. Для всех исследуемых комплексов форма спектральной кривой не изменяется в процессе нагрева или при проверке обратимости температурных изменений. (Рис. 13)

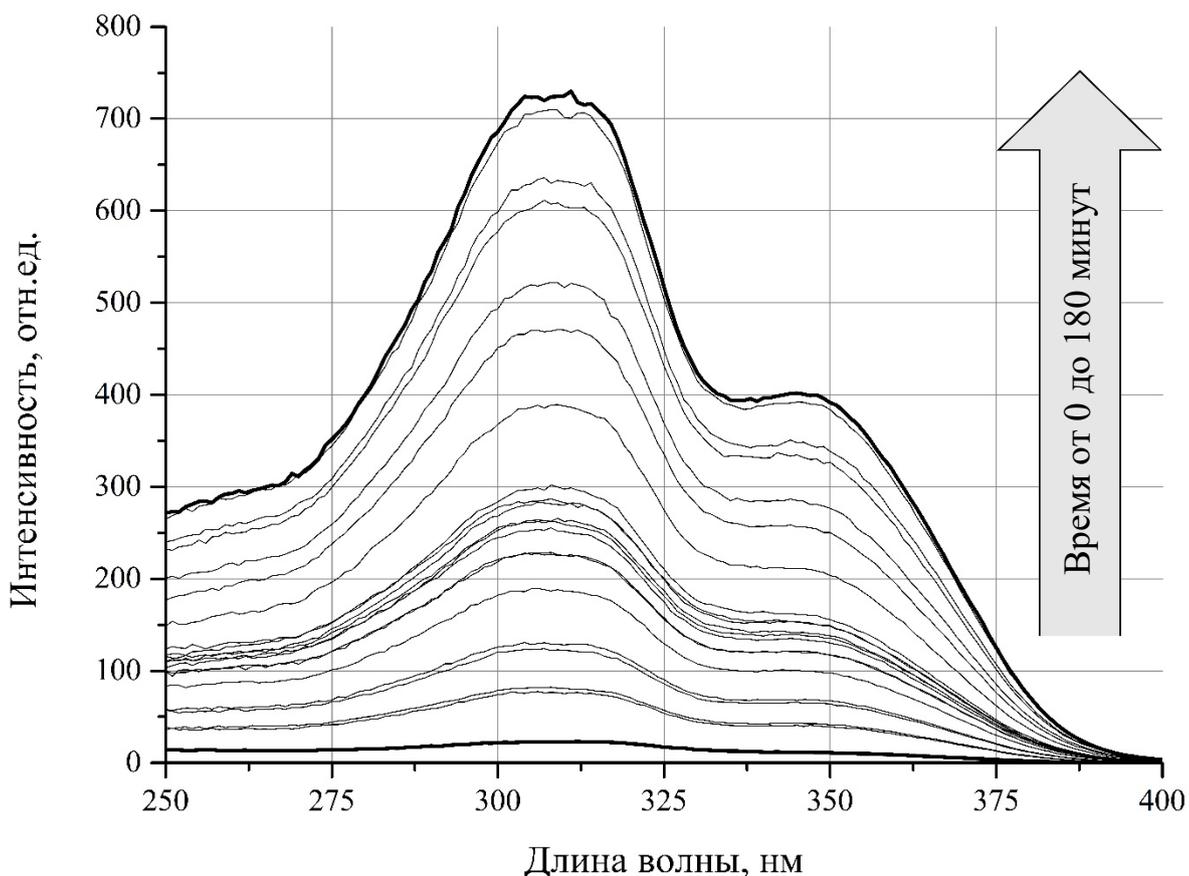


Рисунок 13. Спектр возбуждения люминесценции органорастворимого комплекса европия *Viru 3F Eu* в ацетонитриле при длительном нагреве (~2 часа) и охлаждении (~1 час).

Максимум интенсивности для спектров возбуждения люминесценции приходится на длину волны 320 нм. Однако с ростом температуры значительно возростала интенсивность в спектре возбуждения люминесценции, при этом она не восстанавливается при охлаждении, а равномерно увеличивается с каждым циклом нагрева-охлаждения. Изменения максимальной интенсивности в спектрах возбуждения при изменении температуры соответствовало изменению интегральной интенсивности в спектрах испускания.

### 3.4 Кинетика затухания и время жизни люминесценции.

Кинетика затухания люминесценции была получена при регистрации света на длине волны максимума, соответствующего энергетическому переходу с уровня  ${}^5D_0$  на  ${}^7F_2$ , 618 нм, при возбуждении на длине волны 320 нм. Временная зависимость интенсивности люминесценции с хорошей точностью описывается

экспоненциальным законом, а кинетика затухания в логарифмическом масштабе аппроксимируется линейной зависимостью.

Для комплексов из первой группы самое значительное уменьшение времени жизни люминесценции выявлено для комплекса  $\text{Vipy } 3,5\text{diMe Eu}$ , оно уменьшается на 40% при росте температуры от 0 до  $70^\circ\text{C}$ , а для трех других соединений время жизни снизилось не столь заметно, менее, чем на 10%. (Рис. 14)

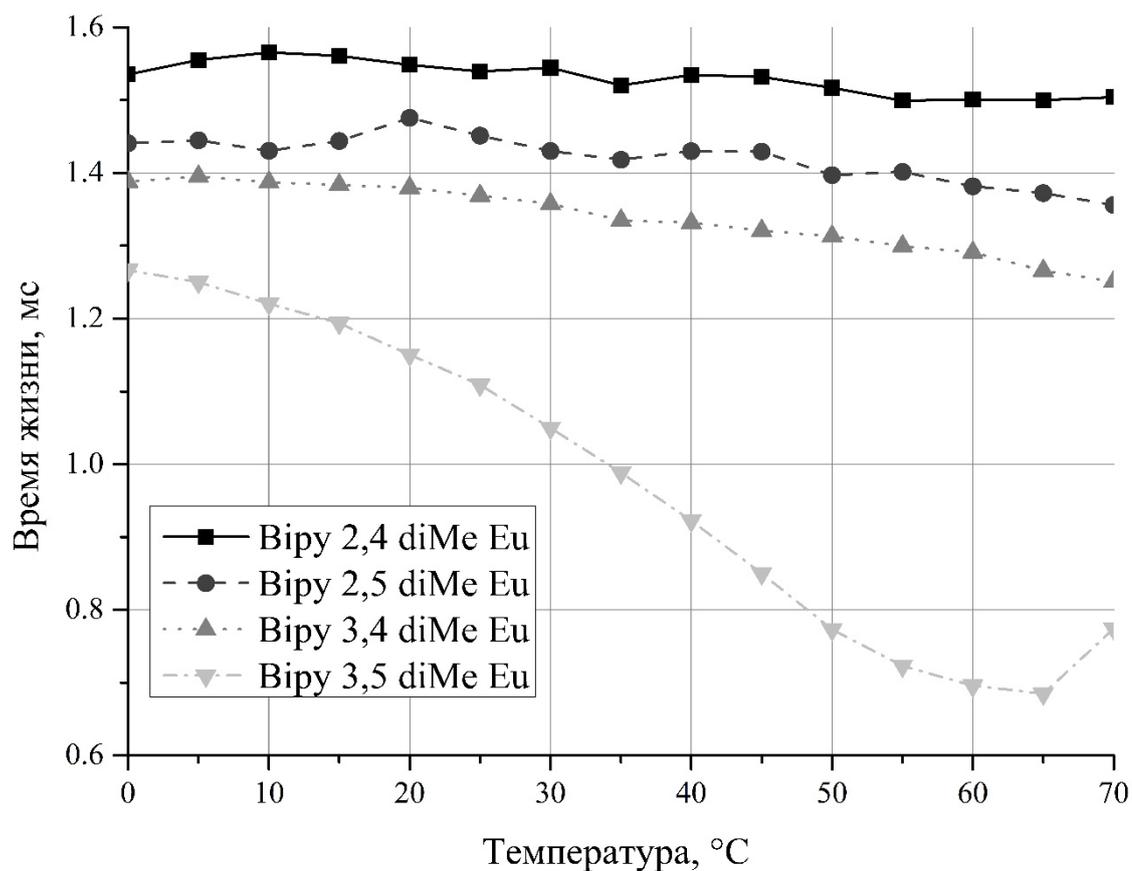


Рисунок 14. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры для комплексов I группы.

Подобная зависимость времени жизни люминесценции от температуры сохранилась и при проверке обратимости изменений. После пяти циклов нагрева и охлаждения время жизни люминесценции отличалось от изначального незначительно, в пределах случайной погрешности. Это позволяет рассматривать время жизни люминесценции как маркер температуры. При этом лучше всего в качестве маркера температуры подходит комплекс  $\text{Bipy } 3,5\text{diMe Eu}$ , из-за наибольших относительных изменений в величине времени жизни. (Рис. 15)

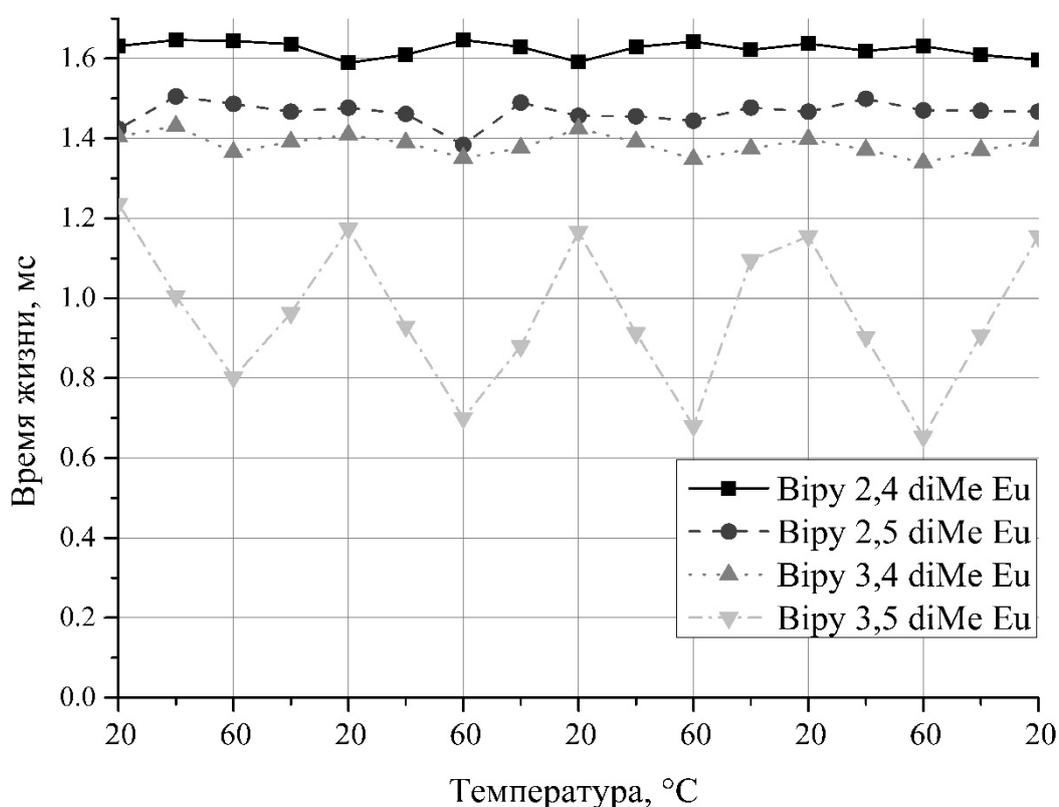


Рисунок 15. Зависимость времени жизни люминесценции растворов комплексов европия от температуры при проверке обратимости в нескольких циклах нагрев-охлаждение, для комплексов 1 группы.

Для комплексов 2 группы замещенных и не замещенных F, время жизни люминесценции снижается при росте температуры вплоть до 40% от первоначального значения, такое заметное падение времени жизни люминесценции наблюдается у всех комплексов кроме  $\text{Bipy } 2\text{F Eu}$  (Рис. 16).

При этом, кинетика затухания люминесценции для всех комплексов европия восстанавливает исходные значения при возврате температуры к начальной.

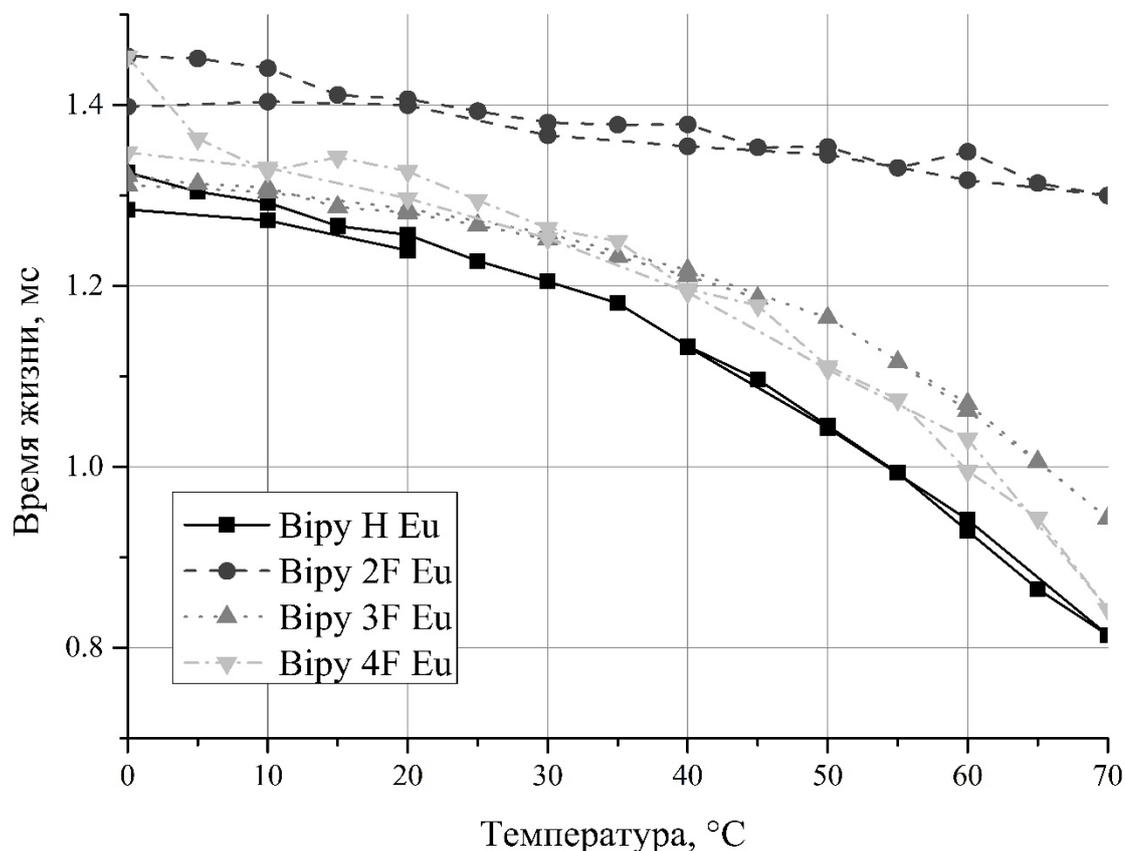


Рисунок 16. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры для комплексов 2 группы.

Для более точной проверки подверженности изменениям кинетики затухания люминесценции для 2 группы комплексов проведены измерения кинетики затухания при многократном повторении циклов нагрев-охлаждение (Рис. 17). Получено, что различия между значениями времени жизни на первом и последнем цикле нагрева содержится в диапазоне от 1-5%, что можно считать незначительным. То есть время жизни люминесценции обратимо уменьшается с ростом температуры для всех комплексов европия.

Обратимость и заметное, превышающее предел погрешности, уменьшение времени жизни люминесценции при росте температуры для комплексов Виру 3F Eu, Виру 4F Eu, Виру Н Eu, а также, и для комплекса Виру 3,5 diMe Eu

являются предпосылками для использования зависимости наблюдаемого времени жизни люминесценции от температуры для определения температуры вещества.

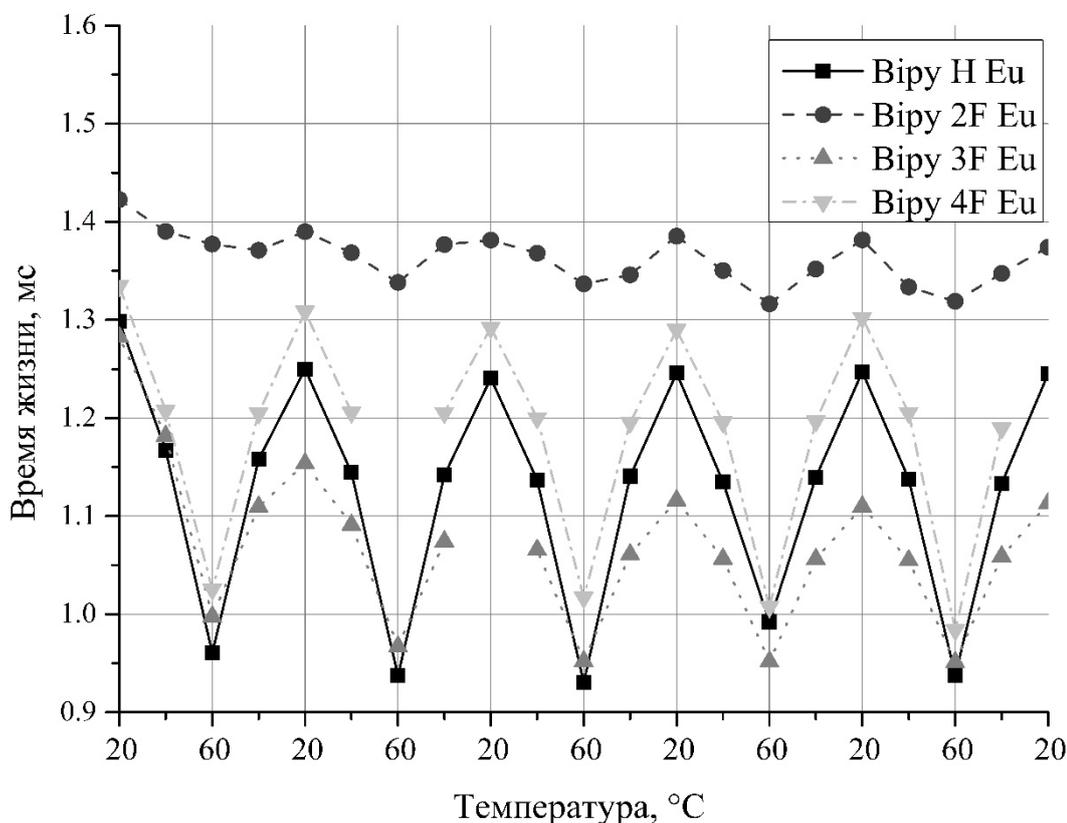


Рисунок 17. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры при проверке обратимости температурных изменений для комплексов 2 группы.

По полученным зависимостям времени жизни от температуры при проверке обратимости, можно оценить погрешность определения температуры по времени жизни люминесценции, она составляет порядка 3°C для комплексов Vipу 3F Eu, Vipу 4F Eu, Vipу H Eu и Vipу 3,5 diMe Eu в исследуемом температурном диапазоне. Для остальных комплексов погрешность больше на порядок из-за низкой чувствительности времени жизни к изменениям температуры.

Уменьшение времени жизни люминесценции иона европия в исследуемых комплексах при нагревании объясняется увеличением тепловых колебаний атомов, составляющих лиганд, что приводит к тепловой релаксации возбуждённого состояния  $^5D_0$  иона европия и уменьшению времени жизни люминесценции. Обратимость данного процесса является свидетельством того,

что в процессе проведения эксперимента не происходит изменения структуры лигандов или комплексов европия.

### **3.5 Коэффициент асимметрии R и относительная интенсивность полос испускания.**

Для оценки относительных изменений интенсивности излучательных переходов иона европия, произведен расчет коэффициента асимметрии и относительной интенсивности люминесценции отдельных пиков, соответствующих переходам на разные уровни основного терма  $^7F$ . Коэффициенты асимметрии вычислялись как отношение интенсивностей пиков, соответствующих «сверхчувствительному» ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и магнитному дипольному ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) переходам. Он характеризует отклонение положения иона европия от инверсного центра.

В первой группе исследуемых комплексов коэффициент асимметрии в значительной степени зависел от расположения заместителя в лиганде. Так, минимальное значение наблюдалось для комплекса  $\text{Віру } 2,4\text{diMe Eu}$  и составило при комнатной температуре  $R = 6.3$ , а максимальный коэффициент асимметрии был у  $\text{Віру } 3,5\text{diMe Eu}$ , с  $R = 11$ . Значимо коэффициент асимметрии зависел от температуры только для  $\text{Віру } 3,4\text{diMe Eu}$ , для него  $R$  вырос на 15% при повышении температуры от 0 до 70 °С. Зависимость представлена на рисунке 18.

Для второй группы комплексов получено, что коэффициент асимметрии растет для всех комплексов европия линейно. Обратимость таких изменений подтвердилась при проверке, коэффициент асимметрии возвращается к исходным значениям с незначительным разбросом после каждого нагрева. При этом суммарный рост коэффициента асимметрии при повышении температуры от 0 до 70 °С составил от 7.5% для незамещенного комплекса и до 24% для комплекса  $\text{Віру } 4F \text{ Eu}$ . Более подробные результаты измерений обеих групп приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициент асимметрии R при 25 °С.

Комплекс	R	Комплекс	R
Bipy H Eu	11.6	Bipy 2,4diMe Eu	6.3
Bipy 2F Eu	10.0	Bipy 2,5diMe Eu	8.6
Bipy 3F Eu	11.6	Bipy 3,4diMe Eu	9.1
Bipy 4F Eu	11.1	Bipy 3,5diMe Eu	11.0

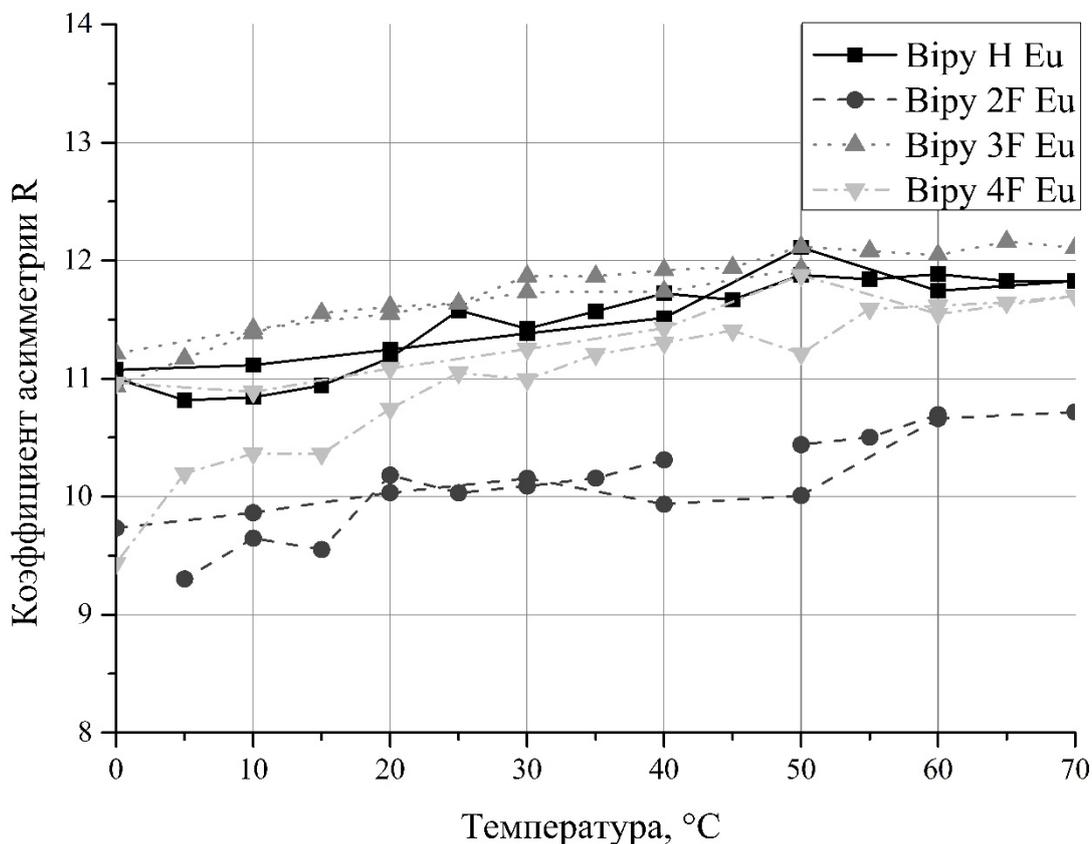


Рисунок 18. Зависимость коэффициента асимметрии от температуры для 2 группы комплексов.

Была исследована обратимость температурных изменений коэффициента R, и для комплексов 2 группы зависимость имела характерную пилообразную форму, говорящую об относительно обратимом росте коэффициента. (Рис. 19)

Коэффициент асимметрии может быть параметром для определения изменений температуры, однако из-за малых изменений коэффициента, точность остается таких измерений будет достаточно низкой. Оценка погрешности для такого метода превышает 10°C.

Полученная зависимость коэффициента асимметрии комплексов европия от температуры и его обратимость при повторных нагреваниях-охлаждениях говорит о том, что не происходит существенных изменений в структурах лигандов, а следовательно, и в структурах исследуемых комплексов, однако при нагревании раствора происходит удлинение связей между европием и координирующими его атомами кислорода и азота, что приводит к увеличению смещения иона европия от центрально-симметричного положения в координационной полости, то есть увеличению коэффициента асимметрии.

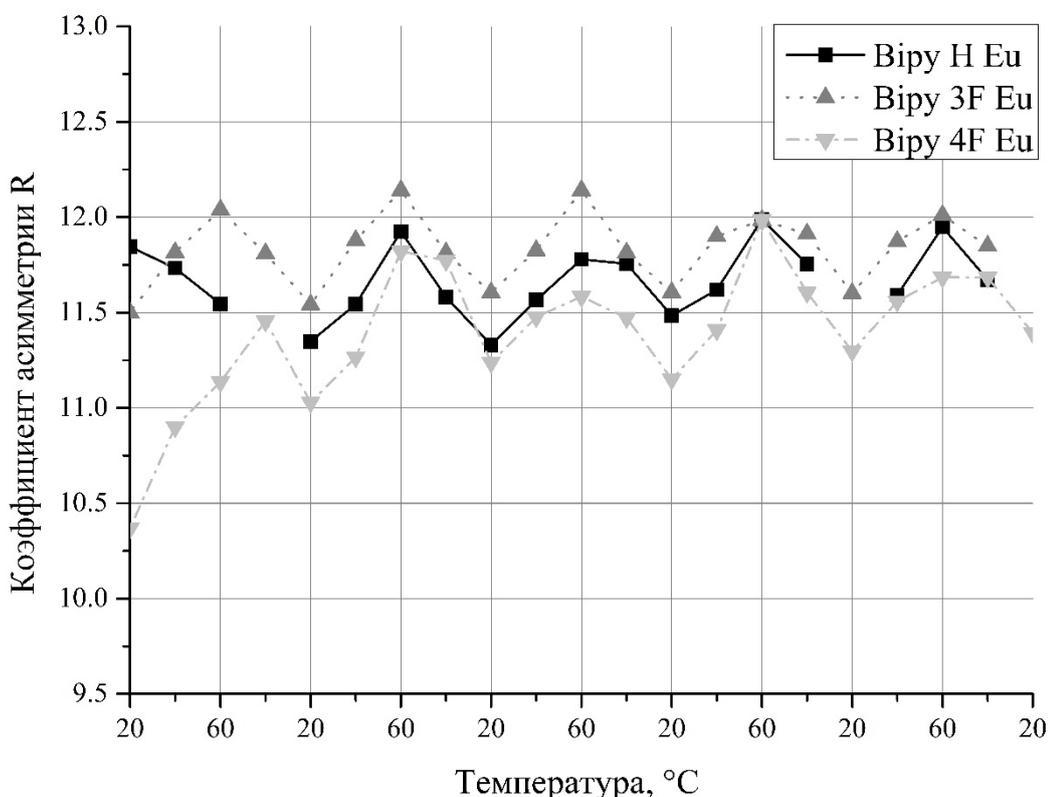


Рисунок 19. Зависимость коэффициента асимметрии от температуры при проверке обратимости температурных изменений для 2 группы комплексов.

Кроме того, было посчитано значение относительных интенсивностей для каждого перехода, получено, что относительная интенсивность спектральной линии с максимумом в 692 нм снижается для нескольких комплексов. Эта часть спектра соответствует переходу  ${}^5D_0 - {}^7F_4$ . Однако из-за малости вкладов интенсивности отдельных переходов в общую интегральную интенсивность люминесценции, флуктуации показателя затрудняют выявление закономерностей и не дают значимых результатов при проверке обратимости.

### 3.6 Квантовый выход люминесценции

По значениям интегральной интенсивности люминесценции рассчитан квантовый выход люминесценции ( $\Phi_L$ , %) во всем диапазоне изменения температур и построены соответствующие зависимости для каждого комплекса.

Поскольку спектры поглощения изученных растворов практически не изменяются с температурой, то значения квантового выхода люминесценции ведут себя при изменении температуры сходным образом с интегральной интенсивностью люминесценции для тех же комплексов (см. раздел 3.2).

Из экспериментальных зависимостей на рис. 20-21 видно, что квантовый выход люминесценции снижается или остается практически неизменным для комплексов  $\text{Vipy } 2,4\text{diMe Eu}$  и  $\text{Vipy } 2,5\text{diMe Eu}$  как при однократном нагреве, так и при повторных. Для комплекса  $\text{Vipy } 3,4\text{diMe Eu}$  квантовый выход умеренно растет, и за время проведения эксперимента с пятикратным нагревом квантовый выход увеличивается на 77%. Комплекс  $\text{Vipy } 3,5\text{diMe Eu}$  при этом показал самый значительный рост квантового выхода, при однократном нагреве до  $70^\circ\text{C}$  и охлаждении квантовый выход вырос в 7 раз, с 0.3% до 2%, а при проверке обратимости в 22 раза, до 14.5%. Зависимости квантового выхода люминесценции от температуры для первой группы комплексов европия приведены на рисунке 20.

При этом стоит отметить, что квантовый выход для первой группы комплексов мал в сравнении с аналогичными показателями для других комплексов европия. Это говорит о низкой эффективности процесса переноса энергии между лигандом и ионом европия, и объясняется большой разницей между энергией резонансного и триплетного уровня лиганда.

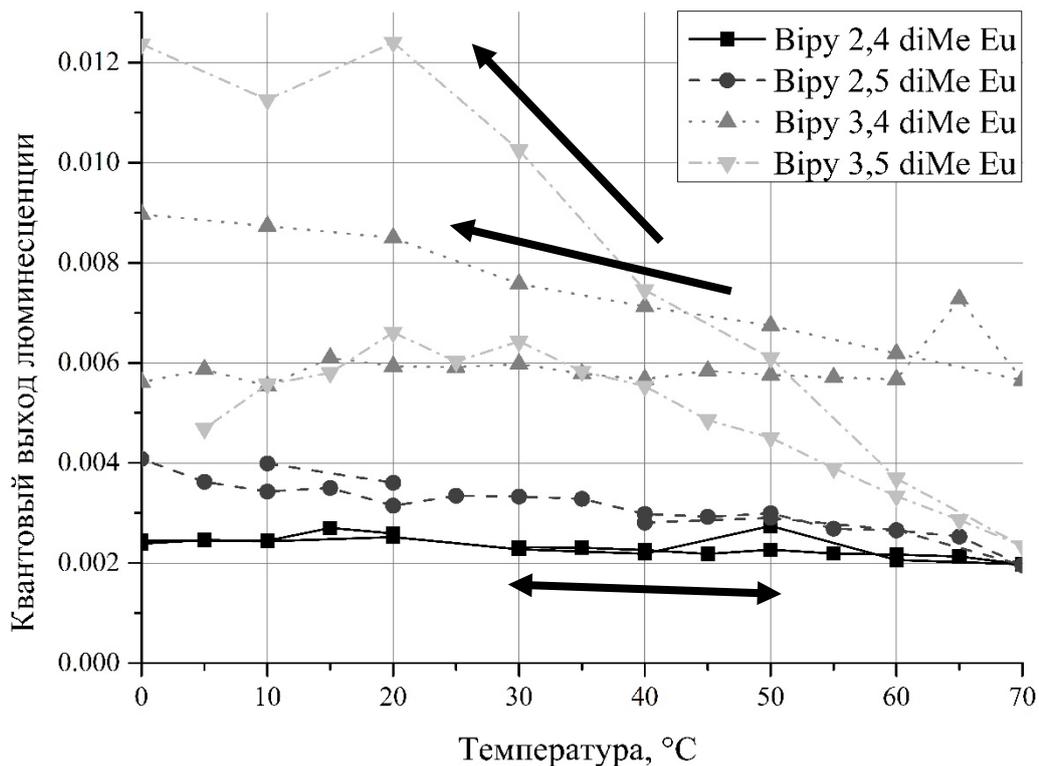
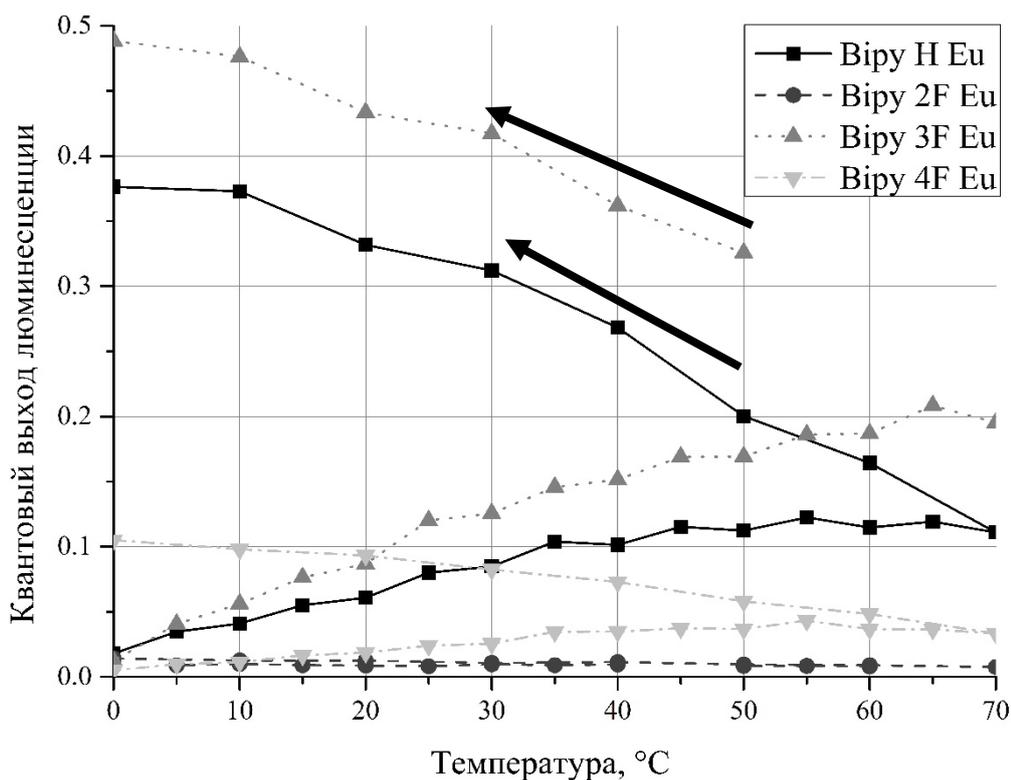


Рисунок 20. Квантовый выход люминесценции комплексов I группы в ацетонитриле при различных температурах раствора.

Для комплексов из второй группы заметен более явный рост квантового выхода в процессе измерений. При этом, он необратим для всех комплексов европия. Минимальное изменение у комплекса Bipy 2F Eu, на 60%, для остальных комплексов квантовый выход люминесценции вырос в 20-40 раз. Это возможно также благодаря низким значениям квантового выхода комплексов при комнатной температуре (Рис. 21).



*Рисунок 21. Квантовый выход люминесценции комплексов 2 группы при различных температурах раствора.*

По экспериментальным зависимостям интегральной интенсивности люминесценции были построены графики в координатах Вант-Гоффа – зависимости логарифма нормированной интегральной интенсивности люминесценции к величине обратной температуры. Полученные зависимости были преимущественно нелинейные, что говорит о том, что выделить один преобладающий процесс с постоянной энергией активации не представляется возможным [42].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе проведены исследования характеристик люминесценции восьми комплексов европия с органическими лигандами в температурном диапазоне от 0 до 70 °С проверкой обратимости температурных изменений.

Установлено, что:

- Форма спектров поглощения, возбуждения и испускания люминесценции не зависит от температуры. Главный максимум в спектре поглощения и возбуждения находится на длине волны 320 нм. Максимумы испускания в спектре люминесценции соответствуют излучательным переходам иона европия: на длине волны 592 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 614 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) и 700 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).
- Интенсивность люминесценции необратимо возрастает в результате длительной серии измерений. При этом при повышении температуры в течение короткого времени (20 минут) интенсивность может временно снижаться. Предположено, что такое поведение вызвано несколькими параллельными процессами, в частности, рост интенсивности люминесценции вызван снижением эффективности тушения люминесценции молекулярным кислородом, концентрация которого в растворителе падает с ростом температуры и не успевает восстанавливаться при охлаждении растворов. В то же время конкурирующим процессом является снижение интенсивности люминесценции вследствие обратного переноса энергии возбуждения с иона европия на триплетный уровень лиганда. Обратимое изменение интенсивности люминесценции с многократным ростом открывает перспективы использования комплексов в индикаторах перегрева.
- Время жизни люминесценции значительно уменьшается с ростом температуры для комплексов  $Viру\ 3F\ Eu$ ,  $Viру\ 4F\ Eu$ ,  $Viру\ H\ Eu$ ,  $Viру\ 3,5diMe\ Eu$ , изменения носят обратимый температурный характер даже при многократных циклах нагрева и охлаждения. Это дает

возможность определять изменения температуры внешней среды по изменению наблюдаемого времени жизни люминесценции.

- Коэффициент асимметрии  $R$  обратимо увеличивается с ростом температуры для комплексов 2 группы и комплекса  $\text{Vіru } 3,4 \text{ diMe Eu}$ . Изменения  $R$  обратимы для комплексов  $\text{Vіru } 3\text{F Eu}$ ,  $\text{Vіru } 4\text{F Eu}$ ,  $\text{Vіru } \text{H Eu}$ , что позволяет использовать для них коэффициент  $R$  в качестве маркера температуры.

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

Благодарю доктора 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. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions // *The Journal of Chemical Physics*. 1962. Vol. 37, № 3. P. 511–520.
2. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127, № 3. P. 750–761.
3. Choppin G.R., Peterman D.R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*. 1998. Vol. 174, № 1. P. 283–299.
4. Liang H., Xie F., Ren X., Chen Y., Chen B., Guo F. Temperature dependent luminescence of a europium complex incorporated in poly(methyl methacrylate) // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. Vol. 116. P. 317–320.
5. 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. Vol. 52, № 2. P. 299–306.
6. Oomen E.W.J.L., van Dongen A.M.A. Europium (III) in oxide glasses: Dependence of the emission spectrum upon glass composition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989. Vol. 111, № 2. P. 205–213.
7. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66, № 12. P. 2493–2499.
8. Miyazaki S., Miyata K., Sakamoto H., Suzue F., Kitagawa Y., Hasegawa Y., Onda K. Coexistence of Förster and Dexter Energy Transfer Pathways from an Antenna Ligand to Lanthanide Ion in Trivalent Europium Complexes through Phosphine-Oxide Bridge. 2020.
9. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., 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 // *Journal of Luminescence*. 1997. Vol. 75, № 2. P. 149–169.
10. Giustini A.J., Petryk A.A., Cassim S.M., Tate J.A., Baker I., Hoopes P.J. MAGNETIC NANOPARTICLE HYPERTHERMIA IN CANCER TREATMENT // *Nano Life*. 2010. Vol. 1, № 01n02. P. 10.1142/S1793984410000067.
11. Bañobre-López M., Teijeiro A., Rivas J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment // *Rep Pract Oncol Radiother*. 2013. Vol. 18, № 6. P. 397–400.
12. Jose J., Kumar R., Harilal S., Mathew G.E., Parambi D.G.T., Prabhu A., Uddin M.S., Aleya L., Kim H., Mathew B. Magnetic nanoparticles for hyperthermia in cancer treatment: an emerging tool // *Environ Sci Pollut Res Int*. 2020. Vol. 27, № 16. P. 19214–19225.
13. Abram C., Fond B., Beyrau F. Temperature measurement techniques for gas and liquid flows using thermographic phosphor tracer particles // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. Vol. 64. P. 93–156.
14. Khalid A.H., Kontis K. Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications: 9 //

- Sensors. Molecular Diversity Preservation International, 2008. Vol. 8, № 9. P. 5673–5744.
15. Rocha J., Brites C.D.S., Carlos L.D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers // *Chemistry – A European Journal*. 2016. Vol. 22, № 42. P. 14782–14795.
  16. Fan X., Freslon S., Daiguebonne C., Pollès L.L., Calvez G., Bernot K., Yi X., Huang G., Guillou O. A Family of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Boronic Acid as Ligand // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2015. Vol. 54, № 11. P. 5534–5546.
  17. Lee D., Seo J., Jeong H. chan, Lee H., Lee S.B. The Perspectives of Early Diagnosis of Schizophrenia Through the Detection of Epigenomics-Based Biomarkers in iPSC-Derived Neurons // *Frontiers in Molecular Neuroscience*. 2021. Vol. 14. P. 756613.
  18. Yang J.-M., Yang H., Lin L. Quantum Dot Nano Thermometers Reveal Heterogeneous Local Thermogenesis in Living Cells // *ACS Nano. American Chemical Society*, 2011. Vol. 5, № 6. P. 5067–5071.
  19. Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Meshkov I.N., Akasov R.A., Kalinichev A.A., Kolesnikov E.Yu., Gorbunova Y.G., Lähderanta E. Water-soluble multimode fluorescent thermometers based on porphyrins photosensitizers // *Materials & Design*. 2021. Vol. 203. P. 109613.
  20. Pugh-Thomas D., Walsh B.M., Gupta M.C. CdSe(ZnS) nanocomposite luminescent high temperature sensor // *Nanotechnology. IOP Publishing*, 2011. Vol. 22, № 18. P. 185503.
  21. Kaczmarek A.M., Maegawa Y., Abalymov A., Skirtach A.G., Inagaki S., Van Der Voort P. Lanthanide-Grafted Bipyridine Periodic Mesoporous Organosilicas (BPy-PMOs) for Physiological Range and Wide Temperature Range Luminescence Thermometry // *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society*, 2020. Vol. 12, № 11. P. 13540–13550.
  22. Uchiyama S., Prasanna de Silva A., Iwai K. Luminescent Molecular Thermometers // *J. Chem. Educ. American Chemical Society*, 2006. Vol. 83, № 5. P. 720.
  23. Toseland A., Daines S.J., Clark J.R., Kirkham A., Strauss J., Uhlig C., Lenton T.M., Valentin K., Pearson G.A., Moulton V., Mock T. The impact of temperature on marine phytoplankton resource allocation and metabolism: 11 // *Nature Clim Change. Nature Publishing Group*, 2013. Vol. 3, № 11. P. 979–984.
  24. Schneider M.P.W., Pyle L.A., Clark K.L., Hockaday W.C., Masiello C.A., Schmidt M.W.I. Toward a “Molecular Thermometer” to Estimate the Charring Temperature of Wildland Charcoals Derived from Different Biomass Sources // *Environ. Sci. Technol. American Chemical Society*, 2013. Vol. 47, № 20. P. 11490–11495.
  25. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Galyametdinov Y.G. Reusable temperature-sensitive luminescent material based on vitrified film of europium(III)  $\beta$ -diketonate complex // *Optical Materials*. 2018. Vol. 75. P. 787–795.
  26. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Ziyatdinova R.M., Galyametdinov Y.G. A vitrified film of an anisometric europium(III)  $\beta$ -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with

- excellent sensitivity in the range of 270–370 K // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 8, № 18. P. 6273–6280.
27. Yuasa J., Mukai R., Hasegawa Y., Kawai T. Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow  $5 D_0 \rightarrow 7 F_2$  transition band of europium( iii ) // *Chemical Communications. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 50, № 59. P. 7937–7940.
  28. M. Bruno S., Ananias D., Paz F.A.A., Pillinger M., A. Valente A., D. Carlos L., S. Gonçalves I. Crystal structure and temperature-dependent luminescence of a heterotetranuclear sodium–europium( iii )  $\beta$ -diketonate complex // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 2. P. 488–492.
  29. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry // *Advanced Optical Materials*. 2019. Vol. 7, № 5. P. 1801239.
  30. S. Brites C.D., P. Lima P., O. Silva N.J., Millán A., S. Amaral V., Palacio F., D. Carlos L. Lanthanide-based luminescent molecular thermometers // *New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry*, 2011. Vol. 35, № 6. P. 1177–1183.
  31. 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? // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 201. P. 500–508.
  32. Rao X., Song T., Gao J., Cui Y., Yang Y., Wu C., Chen B., Qian G. A Highly Sensitive Mixed Lanthanide Metal–Organic Framework Self-Calibrated Luminescent Thermometer // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2013. Vol. 135, № 41. P. 15559–15564.
  33. Vanden Bussche F., Kaczmarek A.M., Van Speybroeck V., Van Der Voort P., Stevens C.V. Overview of N-Rich Antennae Investigated in Lanthanide-Based Temperature Sensing // *Chemistry – A European Journal*. 2021. Vol. 27, № 25. P. 7214–7230.
  34. V. Utochnikova V., A. Vatsadze I., M. Tsymbarenko D., S. Goloveshkin A., Z. Vatsadze S. Europium complexes with dinitropyrazole: unusual luminescence thermal behavior and irreversible temperature sensing // *Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 23, № 45. P. 25480–25484.
  35. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.A., Zaitsev K.V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.A., Churakov A.V., Kuzmina N.P. Luminescence Enhancement by p-Substituent Variation // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 2017, № 1. P. 107–114.
  36. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Eremenko I.L., Volz D., Rönicke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y.V., Kuzmina N.P., Bräse S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // *Chemistry – A European Journal*. 2015. Vol. 21, № 49. P. 17921–17932.
  37. Utochnikova V.V., Latipov E.V., Dalinger A.I., Nelyubina Y.V., Vashchenko A.A., Hoffmann M., Kalyakina A.S., Vatsadze S.Z., Schepers U., Bräse S., Kuzmina N.P.

- Lanthanide pyrazolecarboxylates for OLEDs and bioimaging // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 202. P. 38–46.
38. Devi R., Boddula R., Singh K., Kumar S., Vaidyanathan S. New europium complexes and their use in red light-emitting diodes and vapoluminescent sensors // *Journal of Information Display*. Taylor & Francis, 2021. Vol. 22, № 3. P. 137–151.
39. Харчева А.В. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами: Диссертация. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2019. 150 р.
40. Харитонов Д.А. Влияние температуры на люминесцентные свойства водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2020.
41. Merkel P.B., Kearns D.R. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. Experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer [Electronic resource] // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00776a003> (accessed: 19.05.2022).
42. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М: Мир, 2000. 176 р.