

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА  
«ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СМЕШАННЫХ  
РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ  
С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ»

Выполнила студентка 205М группы:  
Божко Алёна Александровна

\_\_\_\_\_

Научный руководитель:  
к. ф.-м. н. Харчева Анастасия Витальевна,  
к. ф.-м. н. Пацаева Светлана Викторовна

\_\_\_\_\_

Допущена к защите « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.  
Зав. кафедрой  
д. ф.-м. н. проф. Салецкий А.М. \_\_\_\_\_

Москва  
2023

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	6
1.1 Спектры люминесценции комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ)	6
1.1.1 Энергетические переходы европия (III)	7
1.1.2 Энергетические переходы тербия(III)	9
1.2 Влияние температуры на люминесценцию комплексов лантаноидов	11
1.3 Практическое применение комплексов редкоземельных элементов на основе органических лигандов	13
1.3.1 Органические светоизлучающие диоды	13
1.3.2 Измерение температуры с помощью комплексов РЗЭ	14
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	16
2.1 Комплексы европия и тербия	16
2.2 Регистрация спектров поглощения, испускания, возбуждения люминесценции растворов комплексов	17
2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции	18
2.4 Обработка экспериментальных данных	18
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	21
3.1 Влияние температуры на люминесценцию двухцентровых комплексов РЗЭ на основе N-гетероциклического лиганда при избытке ионов металлов по отношению к лиганду	21
3.1.1 Спектры поглощения растворов	21
3.1.2 Спектры испускания люминесценции	22
3.1.3 Спектры возбуждения люминесценции	24
3.1.4 Времена жизни фосфоресценции	26
3.1.5 Квантовый выход люминесценции	27
3.1.6 Отношение интенсивностей полос фосфоресценции европия и тербия	31

Основные итоги раздела 3.1	32
3.2 Влияние разного соотношения концентраций РЗЭ на температурозависимую люминесценцию соединений	34
3.2.1 Спектры поглощения растворов	34
3.2.2 Спектры испускания люминесценции	37
3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции	40
3.2.4 Времена жизни фосфоресценции	43
3.2.5 Квантовый выход люминесценции	45
3.2.6 Отношение полос фосфоресценции европия и тербия	47
3.2.7 Температурная и концентрационная зависимости люминесценции тербия и европия	48
3.2.8 Коэффициент линейной регрессии температурной зависимости люминесценции для тербия и европия	50
3.2.9 Температурное разгорание люминесценции европия	51
Основные итоги раздела 3.2	52
3.3 Влияние растворителя на температурное разгорание люминесценции	54
Основные итоги раздела 3.3	56
3.4 Воздействие кислорода на люминесценцию комплекса европия	57
3.4.1 Влияние воздуха на люминесценцию комплекса европия с лигандом на основе 2,2'-бипиридилкарбоксамида	57
3.4.2 Влияние кислорода на люминесценцию комплекса европия	62
Основные итоги раздела 3.4	64
4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68

## ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры на спектрально-люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов с N-гетероциклическими лигандами. В работе изучены люминесцентные характеристики смешанных растворов комплексов европия и тербия. В комплексах редкоземельных элементов с органическими лигандами люминесценция происходит за счет поглощения света органической частью (лигандом) и переноса энергии фотовозбуждения на ион редкоземельного элемента, и излучается в виде спектральной линии иона. Такие комплексы обладают высокой стабильностью, хорошей растворимостью в органических растворителях или в воде (в зависимости от типа лиганда), интенсивным свечением с высоким квантовым выходом и большой длительностью люминесценции. Ионы трехвалентного европия имеют узкие спектральные линии в красном диапазоне спектра и обладают сравнительно большой разностью энергий между резонансным и основным уровнями, которые обеспечивают излучение в видимом диапазоне [1]. Это дает хорошую возможность теоретического описания процессов, происходящих в материалах, содержащих ионы европия. Полосы излучения трехвалентных ионов тербия имеют узкие полосы в зеленом диапазоне спектра, а все его полосы излучения не проявляют высокой чувствительности вне первой координационной сферы [2].

Комплексы редкоземельных элементов с N-гетероциклическими лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов имеют чувствительные к температуре спектры люминесценции и благодаря этому являются перспективными в практических применениях, например, для создания оптического термометра, детекторов излучения различной природы, аналитических реагентов [3,4]. За счет антенного эффекта – увеличения поглощения света за счет присоединения хелатных лигандов к иону РЗЭ с

образованием координационных связей – можно увеличить коэффициент экстинкции, эффективность возбуждения люминесценции иона и улучшить люминесцентные параметры ионов РЗЭ [5]. Поэтому органические лиганды на основе 2,2'-бипиридила являются перспективными соединениями для получения высокочувствительных люминесцентных датчиков [6,7]. В частности, лиганды на основе 2,2'-бипиридила хорошо применимы для создания флуоресцентных красителей для медицинской диагностики, а также компонентов для OLED [52,53].

Также благодаря образованию координационных связей в комплексах редкоземельных элементов с лигандами на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов можно точнее подобрать оптические параметры с учетом изменений структуры ближайшего окружения металла [8].

На данный момент известны основные характеристики люминесценции для соединений европия, тербия и органических лигандов при экстремально низких температурах (25 К) и до комнатных (300 К), а также при температурах, намного выше физиологического диапазона [9,10]. Важной особенностью таких комплексов является зависящая от температуры люминесценция. В этом температурном диапазоне интенсивность излучения европия и тербия на длинах волн возбуждения 615 и 545 нм, соответственно, обратно пропорциональна температуре [9]. Между ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  происходит передача энергии, которая усиливается при увеличении температуры.

Целью данной работы является изучение люминесцентных характеристик смешанных растворов комплексов европия и тербия с N-гетероциклическими лигандами (на основе диамида L, содержащего дополнительные донорные центры в амидном фрагменте для координации ионов f-элементов) в широком диапазоне температур (20-60 °С) и поиск механизмов температурного изменения люминесценции у таких комплексов.

# ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

## 1.1 Спектры люминесценции комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ)

Редкоземельными металлами являются элементы периодической системы Менделеева, находящиеся под номерами 58-71. У редкоземельных элементов (РЗЭ) последовательно начинает заполняться 4f-орбиталь [11]. Многие трехвалентные ионы РЗЭ обладают хорошими люминесцентными свойствами в видимой области спектра. Примерами таких элементов являются европий и тербий, люминесценцию которых мы рассмотрим в последующих главах.

С помощью правил Хунда можно определить основной терм и основное состояние элемента:

1. мультиплетность  $(2\vec{S} + 1)$  основного состояния должна быть максимальной;
2. основному состоянию соответствует терм с наибольшим значением полного орбитального момента  $\vec{L}$ ;
3. если электронная подоболочка заполнена меньше, чем на половину, то основному состоянию соответствует наименьшее значение полного углового момента ( $J = \vec{L} + \vec{S}$ ). Если электронная подоболочка заполнена больше, чем на половину, то основному состоянию соответствует наибольшее значение полного углового момента ( $J = \vec{L} + \vec{S}$ ).

В последующих главах будут представлены результаты исследования люминесценции соединений, включающие в себя европий и тербий.

### 1.1.1 Энергетические переходы европия (III)

Электронной конфигурации трехвалентного иона европия соответствует формула  $4f^6$ . Основным термом этой конфигурации является  ${}^7F$ , основное состояние -  ${}^7F_0$ . Данной электронной конфигурации соответствует всего 119 различных термов, которые вследствие спин-орбитального взаимодействия (S-L взаимодействия) делятся на 295 состояний  ${}^{2S+1}L_J$  [12].

Большинство соединений европия(III) имеют интенсивную люминесценцию при переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , ( $J = 0-6$ ). Однако переходы на уровни  $J = 5, 6$  чаще всего не наблюдаются, поскольку находятся вне диапазона длин волн чувствительности детекторов спектрофлуориметров. Переходы с более высоких возбужденных уровней (например,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$ , и  ${}^5D_3$ ) встречаются редко. В основном, их можно встретить в спектрах кристаллических соединений европия(III):  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  при экстремально низких температурах ( $\sim 77$  К) [13], а также переходы с уровня  ${}^5D_1$  можно наблюдать у таких соединений, как  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [14].

На Рис. 1 показан характерный спектр испускания люминесценции комплекса европия (III).

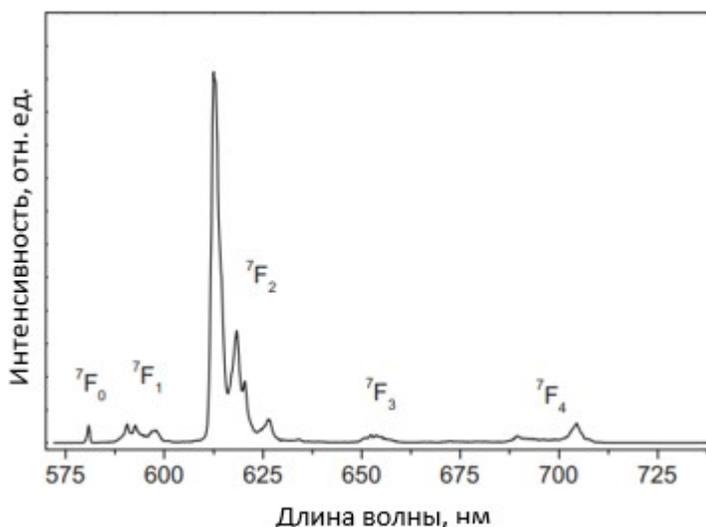


Рисунок 1 - Спектр испускания люминесценции комплекса  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$  [16].

В табл. 1 представлена краткая характеристика энергетических переходов для европия(III).

Энергетический Переход	Тип перехода	Диапазон длин волн	Запрещенный/разрешенный переход
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	Электрический дипольный	570-585 нм	Запрещенный
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Магнитный дипольный	585-600 нм	Разрешенный
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	Электрический дипольный	610-630 нм	Разрешенный
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	Электрический дипольный	640-660 нм	Запрещенный
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	Электрический дипольный	680-710 нм	Запрещенный

Таблица 1 - Характеристика энергетических переходов европия(III)

Первый переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  является запрещенным по теории Джадда-Офельта, т.к. происходит с  $J=0$  на  $J'=0$ . Однако его все равно можно наблюдать. Это объясняется возмущением кристаллического поля, из-за чего происходит смешивание состояний с различными  $J$  [15].

Второй переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  является магнитным дипольным переходом. Интегральная интенсивность данной полосы люминесценции не зависит от окружения иона европия(III), на нее может влиять только  $J$ -смешивание состояний. Но чаще всего интенсивность данного перехода считают постоянной и используют для калибровки интенсивности спектров люминесценции соединений с европием(III). Для сравнения двух спектров люминесценции интенсивности масштабируются таким образом, чтобы переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  имел одинаковую интегральную интенсивность в двух спектрах.

Третий – электрический дипольный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  является сверхчувствительным, то есть на его интенсивность сильнее влияет ближайшее окружение иона европия и природа лигандов, чем на интенсивность других электрических дипольных переходов. Интенсивность сверхчувствительных переходов часто используют как меру отклонения иона редкоземельного

элемента от центрально-симметричного положения. Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  отвечает за типичную красную люминесценцию, наблюдаемую в комплексах европия(III). Если этот переход показывает низкую интенсивность люминесценции и в спектре преобладает переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , то люминесценция имеет оранжевый цвет [17].

Четвертый переход –  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  – электрический дипольный. Полоса люминесценции перехода имеет слабую интенсивность, так как переход запрещен согласно теории Джадда-Офельта. Его можно наблюдать только за счет сильного возбуждения кристаллического поля и смешивания J-состояний [18].

Последний пик, который можно наблюдать, соответствует электрическому дипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . В большинстве спектров люминесценции комплексов европия данный переход слабее, чем  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , но существует несколько исключений. Данная полоса люминесценции будет интенсивнее в спектрах соединений с симметрией  $D_{4d}$ , так как при такой симметрии переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  запрещен, а переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  проявляет высокую интенсивность из-за отсутствия центра симметрии [19, 20].

### 1.1.2 Энергетические переходы тербия(III)

Аналогично с помощью правил Хунда можно определить основной терм тербия(III) –  ${}^7F$ , и основное состояние –  ${}^7F_6$  трехвалентного иона тербия, электронная конфигурация которого  $4f^8$ . Характерный спектр люминесценции комплексов тербия(III) состоит из шести полос – это переходы с уровня  ${}^5D_4$  на  ${}^7F_J$ , где  $J = 6-0$  (Рис. 2). Однако так же, как и в спектрах люминесценции комплексов тербия(III) из-за ограниченной чувствительности детекторов спектрофлуориметров можно наблюдать только 4 пика ( $J = 6-3$ ).

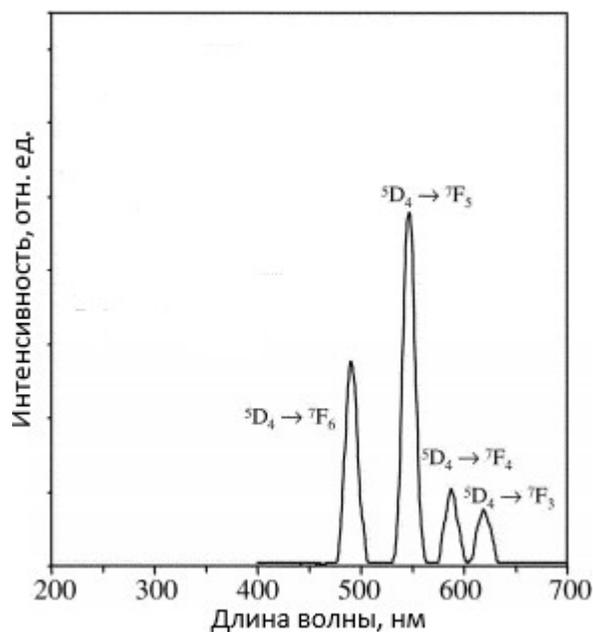


Рисунок 2 - Спектр испускания люминесценции комплекса тербия(III) [21]

Электрический дипольный переход  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  наблюдается в области длин волн 485-500 нм и проявляет умеренную чувствительность к окружению лиганда.

Следующая полоса (область длин волн 540-555 нм) соответствует электрическому дипольному переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  и является самой интенсивной. Согласно некоторым работам [22,23], этот переход считается сверхчувствительным. Однако также существуют данные, согласно которым сверхчувствительным является переход  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  [20,24].

Сверхчувствительными называются переходы, удовлетворяющие правилам отбора:  $\Delta J \leq 2$ ,  $\Delta L \leq 2$  и в некоторых случаях  $\Delta S = 0$ , исходя из этого сверхчувствительные переходы называют псевдо-квадрольными, так как они удовлетворяют правилам отбора для электрических квадрупольных переходов. Два последующих пика соответствуют переходам  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ , первый из которых является магнитным дипольным, а второй – электрическим дипольным, находятся в области длин волн 580-595 нм и 615- 625 нм соответственно. Все полосы излучения тербия не проявляют высокой чувствительности к изменениям вне первой координационной сферы [2].

## 1.2 Влияние температуры на люминесценцию комплексов лантаноидов

В общем случае повышение температуры люминесцирующего вещества приводит к увеличению тушения люминесценции путем многофононного излучения энергии [25]. Тушением люминесценции называются безызлучательные потери энергии возбужденными атомами или молекулами люминесцирующего вещества, приводящие к уменьшению квантового выхода люминесценции.

Однако эффект температурного тушения люминесценции ярко проявляется лишь на относительно высоких температурах (сильно превышающих комнатную). Поскольку остальные механизмы безызлучательной деактивации возбужденного состояния не проявляют значительной зависимости от температуры, основным механизмом деактивации, обуславливающим сильную зависимость интенсивности тушения люминесценции комплексов европия(III) и тербия(III), считается переход через состояние с переносом заряда.

Температурная зависимость люминесценции комплексов Tb-Eu обычно обусловлена изменением скорости обратного перехода энергии от европия к тербию с температурой. Если скорость безызлучательных процессов больше, чем радиационных, это может быть описано с использованием классической модели Мотта-Зейтца [26,27], которая рассматривает конкуренцию между радиационным переходом и безызлучательным обратным переносом энергии. Соединения из европия и тербия являются трехуровневой системой. Для таких соединений температурная чувствительность ограничена значением  $\frac{E_a}{kT}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $E_a$  – энергия активации, соответствующая разнице энергий между возбужденными состояниями тербия ( $^5D_4$ ) и европия ( $^5D_0$ ) [28,29]. Таким образом, чувствительность трехуровневой системы, если она описывается моделью Мотта-Зейтца, уменьшается с повышением температуры.

К снижению температурной чувствительности комплексов редкоземельных элементов приводит сенсбилизация<sup>1</sup> излучающих ионов в случае, если лиганд участвует в передачи энергии [29]. В работе [30] показано, что для повышения температурной чувствительности можно использовать четырехуровневые системы, которые включают одно основное состояние и три возбужденных. Это можно сделать с помощью добавления третьего редкоземельного элемента в комплекс, например, гадолиния. Однако чувствительность при повышенных температурах остается недостаточно высокой (8,41 %/°C при 67 °C и 2,70 %/°C при 80 °C) [30, 31].

В работе [32] представлен способ повышения чувствительности биметаллических комплексов европия и тербия к температуре. Так в биметаллических комплексах европия и тербия с гидроксibenзойными анионами на эффективность передачи энергии между ионами тербия и европия оказывает влияние тушение люминесценции, которое обусловлено колебаниями связей O-N лиганда и взаимным расположением OH-группы ароматического кольца лиганда и иона лантаноида. Чем ближе к иону лантаноида находится OH-группа ароматической кислоты, тем сильнее тушение люминесценции. Следовательно, с помощью изменения взаимного положения гидроксильной группы и иона лантаноида можно добиться повышения температурной чувствительности люминесценции комплексов редкоземельных элементов. На данный момент задача повышения температурной чувствительности люминесценции комплексов РЗЭ является актуальной задачей.

---

<sup>1</sup> Сенсбилизацией называется люминесценция, возникающая в результате переноса энергии электронного возбуждения от одних оптических центров (от доноров или сенсбилизаторы энергии) к другим (к акцепторам энергии или центрам свечения). В результате такого переноса в оптических центрах возбуждения люминесценции появляются новые, обычно более интенсивные полосы, обусловленные поглощением энергии в сенсбилизированных центрах, тогда как спектр люминесценции определяется энергетической структурой центров свечения.

### 1.3 Практическое применение комплексов редкоземельных элементов на основе органических лигандов

Ионы редкоземельных элементов представляют большой интерес для применения во многих практических областях благодаря своим оптическим свойствам – узким полосам и длительным временем жизни люминесценции [33]. Комплексы редкоземельных элементов могут применяться в оптоэлектронике (при создании органических светодиодов, волноводных усилителей, лазеров), способов медицинской диагностики (флуоресцентные метки для иммунофлуоресцентного анализа, биологические метки), аналитические реагенты для химических исследований [3,34,35]. Органические лиганды играют важную роль в комплексах редкоземельных элементов: за счет антенного эффекта – присоединения хелатных лигандов иону РЗЭ с образованием координационных связей – позволяет усилить люминесценцию комплекса РЗЭ.

Ниже рассмотрены более подробно интересные области применения комплексов редкоземельных элементов на основе органических лигандов.

#### 1.3.1 Органические светоизлучающие диоды

Многие комплексы редкоземельных элементов обладают электролюминесценцией [36], что дает возможность использовать их для получения органических светоизлучающих диодов (organic light emitting diodes, OLED). OLED – полупроводниковые устройства, которые служат в качестве оптоэлектронных преобразователей с содержанием органического вещества и генерируют излучение в оптическом диапазоне при пропускании электрического тока.

Таким образом, органические люминесцентные материалы активно в портативных компьютерах, мобильных телефонах, приборных панелях автомобилей, рекламных панелях, декоративном освещении и т.д. Дисплей

органических светоизлучающих устройств (OLED) обладает самым тонким профилем из всех цветных плоских панелей. Весь узел может быть очень маленьким, всего 2 мм в глубину, что может заменить тяжелую и громоздкую электронно-лучевую трубку систем отображения [37]. Также технология OLED позволяет добиться более низкого энергопотребления устройства, более широкого угла обзора экрана, высокой контрастности изображения, что является большим преимуществом по сравнению с технологией неорганических светоизлучающих диодов (LED).

Комплексы лантаноидов являются перспективными люминесцентными материалами, так как их трехвалентные ионы  $\text{Ln}^{3+}$  способны генерировать узкие полосы металл-центрированной люминесценции, обусловленные электронными переходами внутри незаполненной 4f-подоболочки.

Некоторые органические лиганды эффективно сенсibiliзируют люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  при комнатной температуре [38]. В работе [37] был представлен органический лиганд 2'-гидрокси-4',6'-диметоксиацетофенон, который отлично сенсibiliзирует люминесценцию обоих редкоземельных элементов -  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Это является важным свойством для применения такого соединения в технологии OLED. Поиск лигандов, которые могут эффективно сенсibiliзировать люминесценцию связанных с ним редкоземельных элементов, является актуальной задачей, и дальнейшие исследования, выходящие за рамки данной дипломной работы, также будут направлены на поиск таких лигандов.

### 1.3.2 Измерение температуры с помощью комплексов РЗЭ

Создание биозондов для получения изображений биологических объектов (в частности, люминесцентная нано-термометрия), привлекло широкое внимание в связи с бурным развитием методов диагностики и терапии рака. Люминесцентные материалы, используемые для таких целей, обеспечивают

возможность бесконтактного теплового зондирования с выдающимися разрешениями: пространственным (менее 1 мкм) и тепловым (ниже 0,5 °С) [3,39].

Лантаноидные люминесцентные материалы являются перспективными для создания молекулярных термометров благодаря зависящим от температуры спектроскопическим характеристикам, таким как длина волны и интенсивность излучения, время затухания или квантовый выход люминесценции [40, 41]. Такие термометры могут быть полезны, как в медицинских методах диагностики, так и в электронике.

Например, для измерения температуры в диагностике рака широко используются соединения  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , которые излучают в зеленой и красной областях [42]. Раковые клетки имеют более высокую температуру, чем здоровые, и тушение люминесценции, проявляющееся при нагревании, позволяет обнаружить опухолевые клетки.

Другим примером материалов, которые могут быть использованы как датчики температуры в физиологической области, являются комплексы РЗЭ на основе  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , инкапсулированных в лантаноидный металлоорганический каркас (MOF - metal-organic frame). Представленные материалы имеют высокую относительную тепловую чувствительность  $\sim 2,5\% \text{ K}^{-1}$  и довольно маленькую температурную погрешность  $\sim 0,09 \text{ K}$  [43].

Несмотря на большое количество разработок в данной области исследований, поиск новых материалов и методов для точного измерения температур в физиологическом диапазоне (35-45 °С) остается актуальной задачей, т.к. до сих пор остается важным добиться физиологической совместимости и устранения цитотоксичности люминесцентного материала.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Комплексы европия и тербия

В данной работе исследовались спектрально-люминесцентные характеристики растворов диамида L, европия и тербия. Структура используемого диамида L показана на рисунке 3 (синтез лиганда представлен в статье [44]). Все смеси готовились непосредственно перед каждым экспериментом.

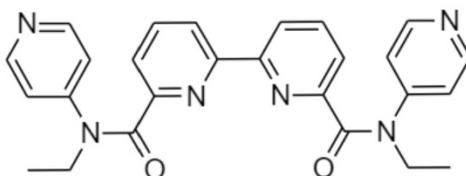


Рисунок 3 - Структура *N,N'*-диэтил-*N,N'*-ди(пирид-4-ил)диамида 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты L

В первом исследовании (раздел 3.1.1) проводится сравнение люминесцентных характеристик растворов диамида L, европия и тербия при разном порядке смешивания при избытке иона РЗЭ, а также сопоставление спектров с растворами диамида L и европия, диамида L и тербия; с чистыми растворами европия и тербия. Растворы диамида L, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия в ацетонитриле (концентрации  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л), которые смешивались в соотношении 1:1:1 при различной последовательности добавления растворов европия и диамида. Смесь готовилась непосредственно перед исследованием.

Во второй серии экспериментов (раздел 3.2.2) исследуется влияние разного соотношения концентраций ионов РЗЭ на люминесценцию растворов. Концентрации растворов  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л. В данных экспериментах весь лиганд связывался с ионами европия и тербия. Для регистрации спектров люминесценции использовались растворы диамида L (сокращ. обозн. "L"),

гексагидрата нитрата европия (сокращ. обозн. “Eu”) и пентагидрата нитрата тербия (сокращ. обозн. “Tb”) в ацетонитриле (концентрации  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) смешивались в соотношениях концентраций L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9; 1:0.2:0.8; 1:0.3:0.7; 1:0.4:0.6; 1:0.5:0.5; 1:0.6:0.4; 1:0.7:0.3; 1:0.8:0.2; 1:0.9:0.1.

Для изучаемых растворов измерены спектры поглощения, спектры испускания, возбуждения люминесценции (в режимах без задержки по времени и с задержкой по времени), кинетика фосфоресценции (кинетика фосфоресценции усреднялась по пяти измерениям для каждой температурной точки). Измерения проводились в диапазоне температур от 20 до 60 °С, где запись начиналась с 20 °С и спектры регистрировались каждые 5 °С.

Для регистрации спектров поглощения использовался спектрофотометр Solar PB2201. Спектры люминесценции и кинетика затухания люминесценции регистрировались на спектрометре Solar SM2203 при возбуждении светом с длиной волны 320 нм. Для поддержания необходимой температуры исследуемого раствора в диапазоне от 20 до 60 °С использовалось термостатируемое кюветное отделение.

## **2.2 Регистрация спектров поглощения, испускания, возбуждения люминесценции растворов комплексов**

Спектры поглощения растворов комплексов регистрировались относительно ацетонитрила. Измерения проводились на спектрофотометре Solar PB2201 в диапазоне от 200 нм до 600 нм.

Измерения спектров испускания и возбуждения люминесценции проводились на люминесцентном спектрометре Solar SM2203. Для получения спектров испускания люминесценции длина волны возбуждения устанавливалась 320 нм, а регистрация происходила в диапазоне от 330 нм до 800 нм. При измерении спектров возбуждения люминесценции регистрация происходила на длине волны 615 нм (для регистрации люминесценции европия)

и 545 нм (для люминесценции тербия) при исследовании влияния температуры на люминесцентные характеристики, а возбуждение осуществлялось в диапазоне от 250 нм до 500 нм. Спектральные ширины щелей были выставлены 5×5; 5×2.5; 2.5×5; 2.5×2.5 нм в зависимости от величины интенсивности люминесценции и в обработке результатов пересчитывались к единой ширине щелей (5×5 нм). Все измерения происходили в режиме измерения без задержки по времени и с задержкой по времени.

### 2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось на спектрометре Solar CM2203 при длине волны возбуждения 320 нм и длине волны регистрации 615 или 545 нм (в зависимости от эксперимента). В каждом опыте кинетика затухания люминесценции регистрировалась 5 раз. Спектральные ширины щелей устанавливались 10 или 5 нм.

### 2.4 Обработка экспериментальных данных

Обработка полученных результатов начиналась с коррекции на эффект внутреннего фильтра спектров испускания и возбуждения люминесценции:

$$I = I_0 \cdot 10^{\frac{D_{ex} + D_{em}}{2}},$$

где  $I_0$  – измеренная интенсивность люминесценции,  $D_{ex}$  – оптическая плотность на длине волны возбуждения,  $D_{em}$  – оптическая плотность на длине волны регистрации,  $I$  – полученная интенсивность люминесценции послекорректировки на эффект внутреннего фильтра.

С помощью кинетики затухания люминесценции рассчитывалось время возбужденного состояния иона редкоземельного элемента:

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

где  $I(0)$  – интенсивность фосфоресценции в начальный момент времени,  $I(t)$  –

интенсивность фосфоресценции в конечный момент времени. Для каждого эксперимента было получено 5 кинетик затухания люминесценции, далее рассчитывалось среднее значение времени жизни возбужденного состояния иона редкоземельного элемента.

Квантовый выход люминесценции определялся методом эталонного красителя, где за эталонный квантовый выход люминесценции ( $\Phi_{et}$ ) принимался квантовый выход люминесценции раствора лиганда и европия в ацетонитриле концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (обозначение: “L:Eu”) [44]:

$$\Phi = \frac{I_x}{D_x} \cdot \frac{D_{et}}{I_{et}} \cdot \left( \frac{n}{n_{et}} \right)^2 \cdot \Phi_{et}$$

– квантовый выход люминесценции,  $I_x$  и  $I_{et}$  – интегральные интенсивности люминесценции растворов исследуемого образца и эталона, соответственно,  $D_x$  и  $D_{et}$  – оптические плотности растворов исследуемого образца и эталона, соответственно, на длине волны возбуждения,  $n$ ,  $n_{et}$  – показатели преломления растворов исследуемого и эталонного комплексов,  $\Phi_{et}$  – квантовый выход люминесценции эталонного комплекса. В качестве эталона использовалось значение квантового выхода люминесценции раствора комплекса европия в ацетонитриле, найденное в работе [44].

Поскольку кинетика фосфоресценции оказалась моноэкспоненциальной, время жизни люминесценции рассчитывалось из данных о кинетике фосфоресценции:

$$I_{FF} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где  $I_{FF}$  – интенсивность люминесценции в момент времени  $t$ ,  $\tau$  – время жизни люминесценции. Откуда время жизни люминесценции находилось, как обратная величина к коэффициенту наклона графика зависимости логарифма интенсивности фосфоресценции от времени:

$$\tau = \frac{1}{A},$$

где  $A = \frac{\ln(I_{FF})}{t}$

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Влияние температуры на люминесценцию двухцентровых комплексов РЗЭ на основе N-гетероциклического лиганда при избытке ионов металлов по отношению к лиганду

#### 3.1.1 Спектры поглощения растворов

Спектры поглощения исследуемых растворов имеют широкий пик с максимумом в области 325-330 нм, что соответствует поглощению света лигандом в комплексе с ионом лантаноида [6]. Таким образом, можно утверждать, что при смешивании растворов диамида, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия произошло комплексообразование, то есть исследуемые растворы в своем составе содержат комплексы европия и/или тербия.

Согласно экспериментальным данным, поглощательная способность исследуемых веществ практически не зависела от последовательности смешивания европия и тербия с диамидом (Рис. 4а, б). На Рис. 4с, d представлены аналогичные спектры поглощения растворов европия и тербия с диамидом (то есть, растворов комплексов европия и тербия). Хорошо заметно, что они слабо отличаются от спектров двух предыдущих образцов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при наличии в растворе избыточных ионов лантаноидов (по сравнению с лигандом) если они и способны координироваться с уже образовавшимися комплексами европия и/или тербия, то константа комплексообразования для этих третичных комплексов низка (ниже 1000), что приводит к очень низкой концентрации таких третичных комплексов в растворе, и, следовательно, очень слабым изменениям в спектры поглощения.

При изменении температуры исследуемых образцов не происходит заметных изменений в спектрах поглощения всех четырех исследуемых растворов. Это говорит о том, что изменение температуры в диапазоне 20-60 °С

слабо влияет на поглотительную способность комплексов лантаноидов.

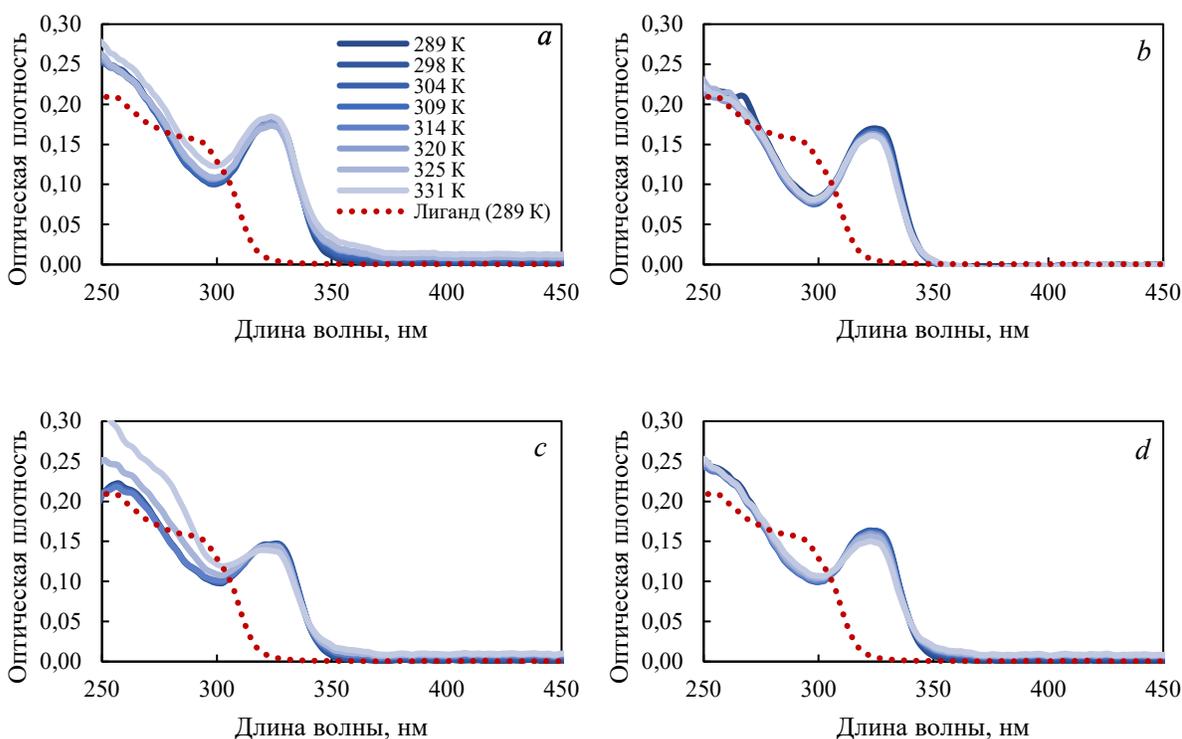


Рисунок 4 - Спектры поглощения растворов в диапазоне температур 280-330 К. *a* - спектр поглощения для раствора диамида, европия, тербия (обозначение:  $L:Eu:Tb$ , - где порядок веществ в записи совпадает с порядком смешивания при приготовлении раствора), *b* – для  $L:Tb:Eu$  *c* – для  $L:Eu$  (смесь диамида, европия и ацетонитрила в равных пропорциях), *d* – для  $L:Tb$  (аналогично раствору  $L:Eu$ )

### 3.1.2 Спектры испускания люминесценции

Получены спектры испускания люминесценции растворов лигандов с ионами европия и тербия (Рис. 3). Спектры люминесценции комплексов европия в диапазоне 450-720 нм включают в себя типичные полосы, соответствующие переходам с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$ , где  $J=0-4$  (с максимумами на длинах волн в областях 570-585 нм, 585-600 нм, 610-630 нм, 640-660 нм и 680-710 нм соответственно) [17]. Спектры люминесценции комплексов тербия в спектрах содержат линии, соответствующие переходам с уровня  $^5D_4$  на уровни  $^7F_J$ , где  $J=6-$

3 (с максимумами на длинах волн в областях 485-500 нм, 540-555 нм, 580-595 нм и 615-625 нм соответственно) [9, 24].

В случае, если в растворе одновременно содержатся ионы обоих типов (европия и тербия), в спектре испускания люминесценции такого образца одновременно присутствуют полосы люминесценции обоих ионов.

Из рисунков 5а, б следует, что при изменении порядка смешивания растворов с «диамид ← европий ← тербий» на «диамид ← тербий ← европий» интенсивность люминесценции иона европия с максимумом на 615 нм, соответствующая энергетическому переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , примерно в 2 раза меньше, чем в первом случае, а интенсивность люминесценции иона тербия на 545 нм, соответствующая энергетическому переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , лишь немного ниже. Вероятной причиной изменения фотофизических свойств при изменении порядка смешения реагентов является образование третичных комплексов за счет координации иона лантаноида с дополнительными пиридиновыми донорными центрами в амидных фрагментах лиганда, уже связанного в комплекс с другим ионом.

Из рисунков 5 следует, что при увеличении температуры растворов интенсивность люминесценции европия увеличивается во всех растворах, в то время как интенсивность люминесценции тербия уменьшается. Такое температурозависимое увеличение интенсивности люминесценции европия наблюдалось и в более ранних исследованиях редкоземельных элементов, и это назвали эффектом температурного разгорания люминесценции [45,46]. В работе [46] обнаружено, что в карбоксилатах европия разгорание интенсивности люминесценции европия связано с повышением концентрации анион-радикала нейтрального лиганда вследствие увеличения времени УФ-облучения.

В работе [46], где изучалась люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  в составе трифторацетатов, также было обнаружено, что эффект разгорания люминесценции европия связан увеличением времени облучения. Причиной

послужило увеличение сигнала свободного радикала нейтрального лиганда. При этом электроны с ионов  $\text{Eu}^{2+}$  переходили на радикал лиганда, тем самым повышая концентрацию радикала и количество ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в возбужденном состоянии и приводя к увеличению интенсивности люминесценции. Так как в работах [45,46] исследования проводились при низких температурах ( $\sim 77$  K), то в случае нашего исследования нельзя точно утверждать об аналогичном влиянии времени облучения на разгорание люминесценции, поэтому в дальнейшем следует уточнить этот эффект для наших экспериментальных условий (Рис. 5).

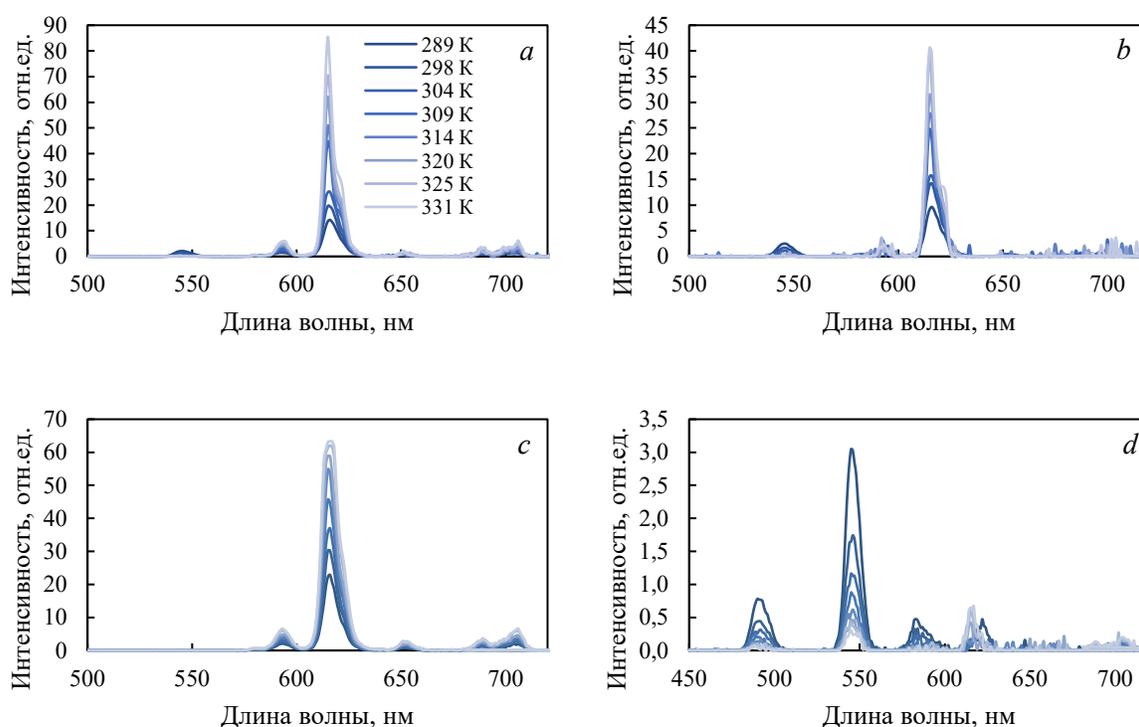


Рисунок 5 - Спектры испускания люминесценции растворов *a* –  $L:\text{Eu}:\text{Tb}$ , *b* –  $L:\text{Tb}:\text{Eu}$ , *c* –  $L:\text{Eu}$ , *d* –  $L:\text{Tb}$  в диапазоне температур 280-330 K, измеренные в режиме фосфоресценции (т.е. с задержкой по времени)

### 3.1.3 Спектры возбуждения люминесценции

В ходе проведения эксперимента получены спектры возбуждения люминесценции ионов тербия (при регистрации на 545 нм) и европия (при регистрации на 615 нм) в растворах (Рис. 6). С одной стороны, спектры

возбуждения ионов европия и тербия имеют существенные различия: в случае регистрации на 615 нм интенсивность светового потока возбуждения в диапазоне 250-350 нм примерно в 10 раз выше, чем при длине волны регистрации 545 нм. Это говорит о различии в процессах переноса энергии на разные ионы в исследуемых растворах. С другой стороны, ни порядок смешивания растворов (Рис. 6а, б), ни отсутствие второго иона в растворе (Рис. 6с, d) в целом не влияет на формы спектров возбуждения люминесценции, что говорит о том, что процессы переноса энергии на одинаковые ионы лантаноидов происходят схожим образом во всех исследуемых образцах.

Также из графиков видно, что спектры возбуждения люминесценции иона тербия по форме схожи со спектрами поглощения этих же растворов (Рис. 6б, d и Рис. 4б, d). Установлено, что изменения интенсивностей люминесценции в спектрах возбуждения ионов европия и тербия при изменении температуры растворов аналогичны изменениям в спектрах испускания люминесценции.

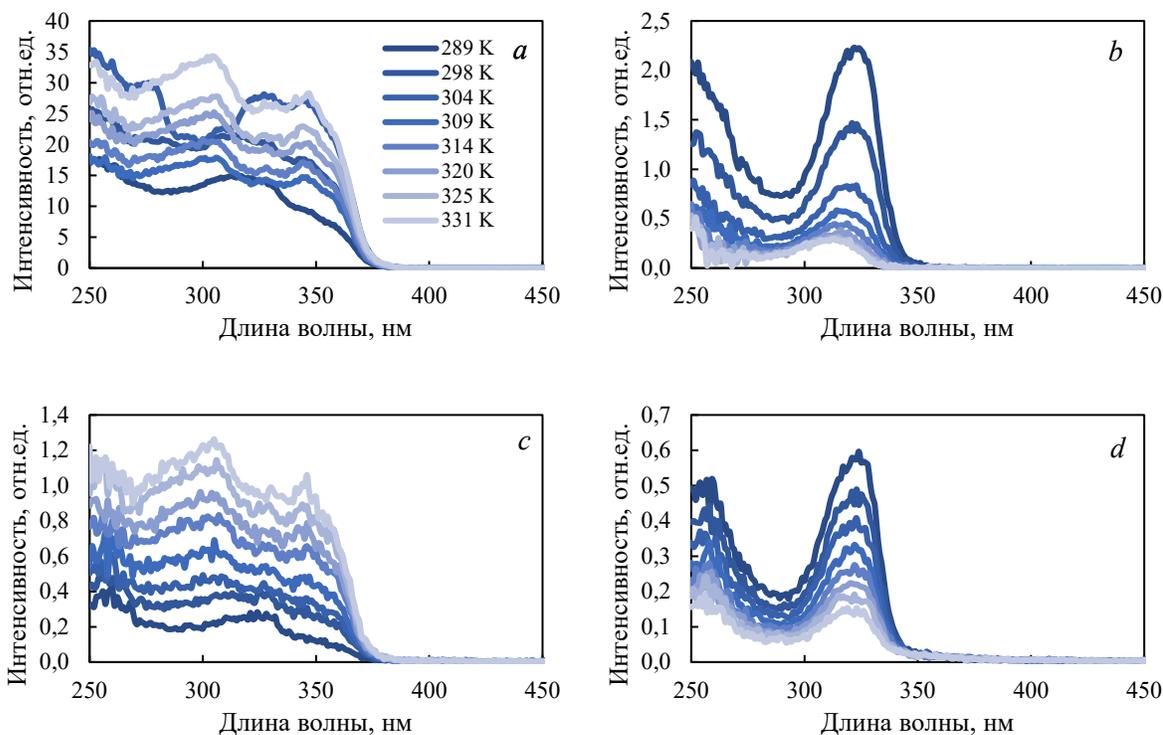


Рисунок 6 - Спектры возбуждения люминесценции растворов *a, b* - L:Eu:Tb; *c, d* – L:Tb:Eu в диапазоне температур 280-330 К. Длина волны регистрации: *a, c* – 615 нм; *b, d* – 545 нм, *e* – для Eu в ацетонитриле, *f* – для Tb в ацетонитриле

### 3.1.4 Времена жизни фосфоресценции

На Рис. 7 представлены зависимости времен жизни фосфоресценции ионов европия и тербия в исследуемых растворах от температуры. Обнаружена зависимость времени жизни люминесценции ионов европия и тербия в комплексах с исследуемым лигандом (Рис. 7с, d). Время жизни фосфоресценции раствора комплекса европия (лиганд ← европий) уменьшается от 1.8 до 1.5 мс при нагревании в диапазоне температур 290-330 К, в то время как для комплекса тербия обнаружена обратная зависимость данного параметра: возрастает от 2.5 до 5.6 мс при нагревании в том же диапазоне температур. С другой стороны, времена жизни фосфоресценции ионов европия и тербия для растворов с одновременным содержанием ионов европия и тербия практически не зависят от температуры

раствора. Также порядок смешивания не влияет на время жизни флуоресценции обоих ионов (Рис. 7а, б).

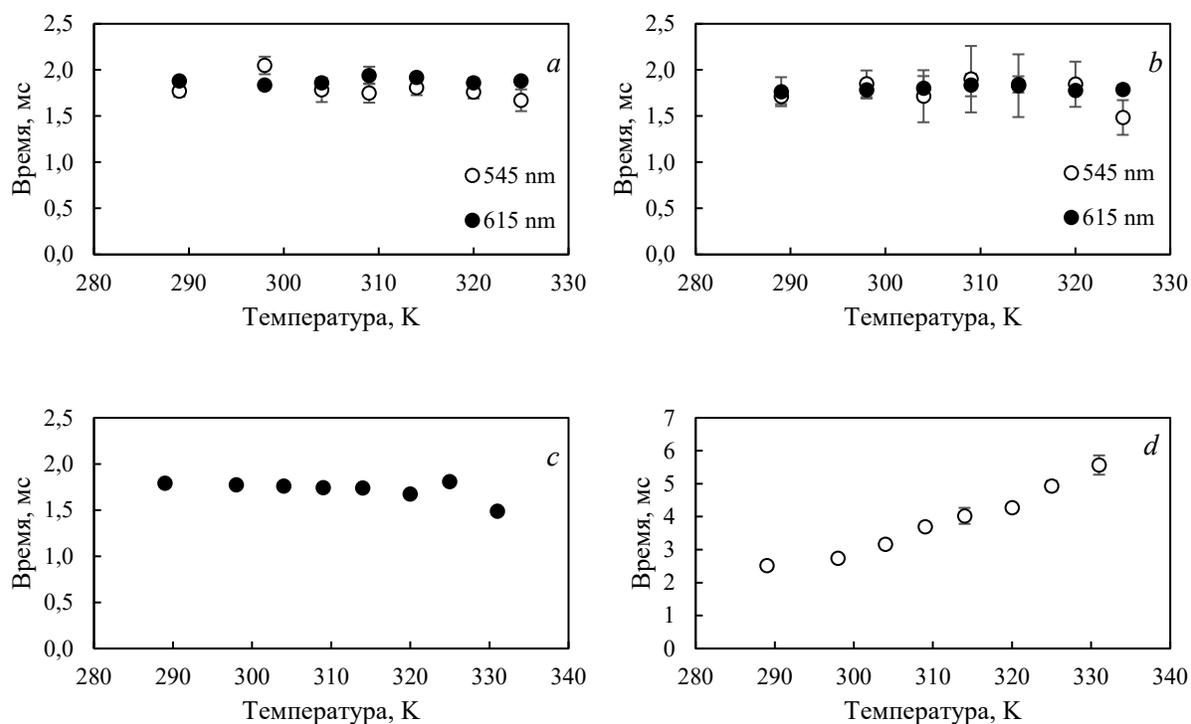


Рисунок 7 - Зависимости времени жизни флуоресценции растворов а – L:Eu:Tb, б – L:Tb:Eu, в – L:Eu, д – L:Tb от температуры в диапазоне температур 280-330 К. Длины волны регистрации: а, б – 615 нм и 545 нм; в – 615 нм; д – 545 нм

### 3.1.5 Квантовый выход люминесценции

Зависимости квантового выхода люминесценции растворов представлены на Рис. 8. Квантовый выход люминесценции для растворов диамида, европия и тербия увеличивается с ростом температуры (Рис. 8а), при изменении порядка смешивания L:Eu:Tb → L:Tb:Eu величина квантового выхода практически не меняется при увеличении температуры (Рис. 8б). Такие зависимости могут быть связаны с особенностями спектров испускания люминесценции данных растворов: при смене порядка смешивания L:Eu:Tb → L:Tb:Eu максимальная интенсивность люминесценции европия и тербия уменьшилась примерно в 2 раза (с ~80 до ~40 отн.ед. – для люминесценции европия, с ~8 до 4 отн.ед. для тербия).

Разные температурные зависимости квантового выхода люминесценции растворов диамида, европия и тербия при разном порядке смешивания компонент свидетельствуют о том, что в итоге мы получили два разных материала (Рис. 8a,b). Различия остальных спектров люминесценции для данных растворов также подтверждают это (см. предыдущие подпункты).

Квантовый выход люминесценции раствора комплекса европия при нагревании линейно увеличивается, что соответствует зависимости интенсивности люминесценции данного образца от температуры (Рис. 8c). Квантовый выход люминесценции комплекса тербия, наоборот, линейно уменьшается с увеличением температуры, что, вероятно, связано с обратным переносом энергии с иона тербия на лиганд (Рис. 8d).

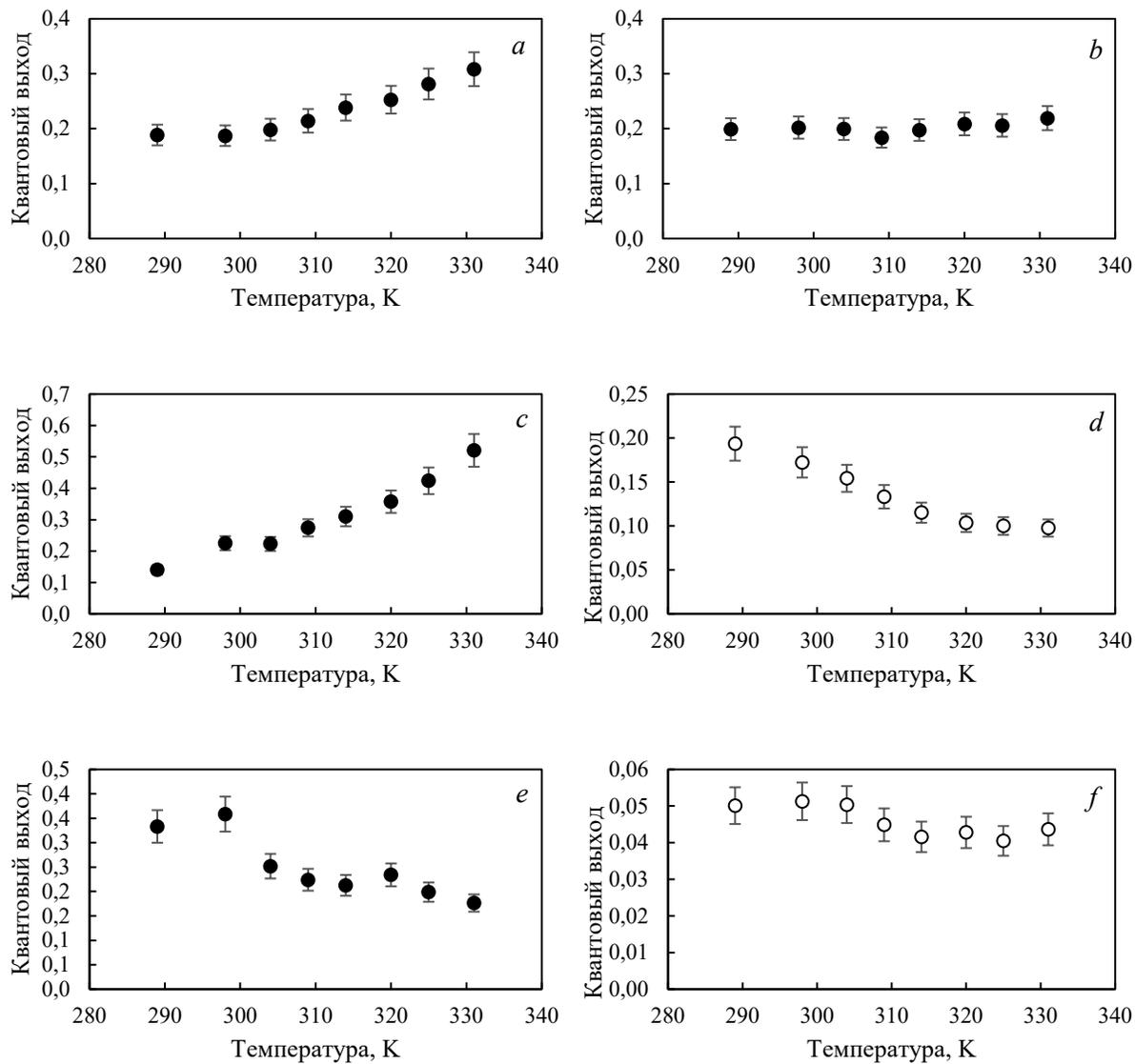


Рисунок 8 - Зависимость квантового выхода люминесценции растворов *a* – L:Eu:Tb, *b* – L:Tb:Eu, *c* – L:Eu, *d* – L:Tb от температуры в диапазоне температур 280-330 К, *e* – для Eu в ацетонитриле, *f* – для Tb в ацетонитриле

Чтобы понять причины различия квантовых выходов люминесценции для растворов диамида, европия и тербия при разном порядке смешивания компонентов, важно было посмотреть, как квантовый выход люминесценции зависит от люминесценции европия и тербия по-отдельности. Для этого был рассчитан квантовый выход люминесценции для растворов L:Eu:Tb, L:Tb:Eu, где

в качестве интегральной интенсивности принималось значение, соответствующее главному пику люминесценции европия или тербия (Рис. 9а, б).

У комплексов европия и тербия (растворы L:Eu, L:Tb) мы видим, что величина квантового выхода люминесценции европия примерно на порядок выше, чем у тербия (Рис. 9с, d). В соединениях L:Eu:Tb, L:Tb:Eu также видно преобладание люминесценции европия в обоих случаях, однако для L:Eu:Tb квантовый выход люминесценции, в котором учитывалась только интегральная интенсивность люминесценции европия, растет в  $\sim 2$  раза быстрее, чем для L:Tb:Eu, в то время как при пересчете через интегральную интенсивность люминесценции тербия изменений не наблюдается (Рис. 9а, б). Это говорит о том, что порядок смешивания влияет на скорость роста квантового выхода раствора диамида, европия и тербия в зависимости от температуры, и эти изменения обусловлены разной скоростью изменения интенсивности люминесценции европия в соединениях L:Eu:Tb, L:Tb:Eu.

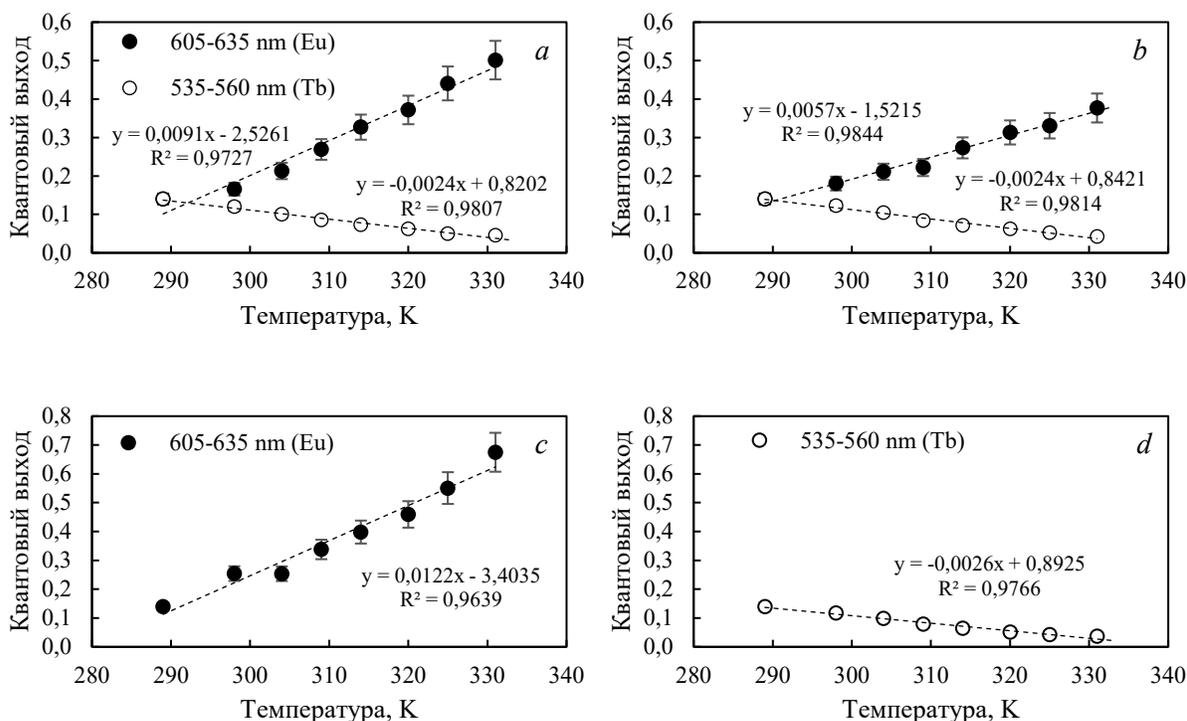


Рисунок 9 - Зависимость квантового выхода люминесценции растворов а – L:Eu:Tb, б – L:Tb:Eu, с – L:Eu, d – L:Tb от температуры в диапазоне температур 280-330 К. За

*интегральную интенсивность принимались значения, соответствующие главным пикам люминесценции европия или тербия (605-635 нм или 535-560 нм соответственно)*

### 3.1.6 Отношение интенсивностей полос фосфоресценции европия и тербия

Чтобы понять, как соотносятся друг с другом интенсивности люминесценции европия и тербия, для растворов L:Eu:Tb и L:Tb:Eu были посчитаны отношения полос люминесценции европия и тербия в зависимости от температуры. Для расчета отношения интенсивностей полос брались значения интегральных интенсивностей из Рис.5а, б.

Из рисунка 10 следует, что при увеличении температуры отношение интенсивностей полос увеличивается, т.к. интенсивность люминесценции европия растет, а тербия – уменьшается. В случае флуоресценции (Рис.10а) эта зависимость очень похожа на линейную. При изменении порядка смешивания (L:Eu:Tb → L:Tb:Eu) отношение полос флуоресценции уменьшается примерно в 2 раза для соответствующих температурных точек. Это свидетельствует о том, связывание молекул диамида и европия, диамида и тербия в растворе происходит по-разному. В случае отношения полос фосфоресценции явной корреляции между двумя зависимостями не наблюдается, поэтому по данным рисунка 10б можно только сказать, что температура ведет к увеличению разницы интенсивностей фосфоресценции европия и тербия.

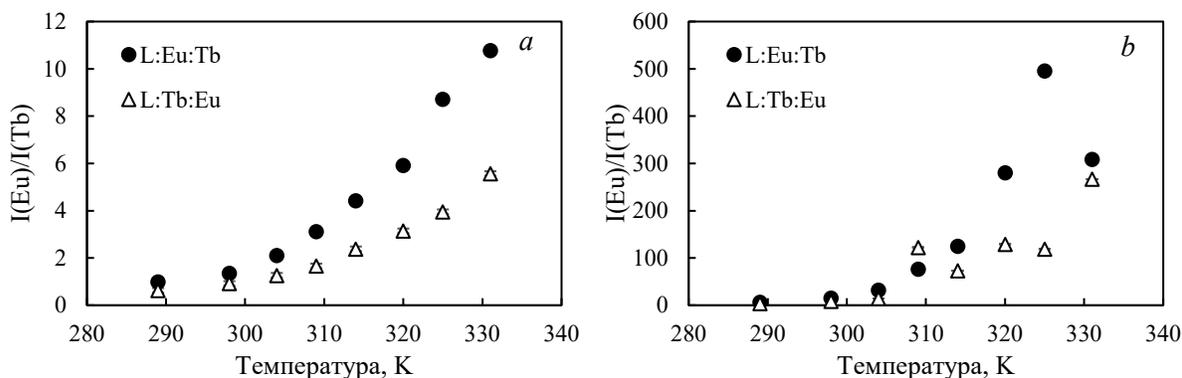


Рисунок 10 - Зависимость отношения полос люминесценции ионов европия и тербия в растворах диамида, европия и тербия при разном порядке добавления европия и тербия от температуры в диапазоне температур 280-330 К (при измерении в режиме а – флуоресценции (т.е. без задержки по времени), б – фосфоресценции (т.е. с задержкой по времени))

### Основные итоги раздела 3.1

В результате экспериментов был сделан вывод, что порядок смешивания лиганда, европия и тербия практически не влияет на вид спектров поглощения и спектров возбуждения люминесценции, а также на времена жизни люминесценции двухцентровых комплексов РЗЭ с N-гетероциклическими лигандами при избытке ионов металлов по отношению к лиганду. Следовательно, связывание лиганда с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  происходит похожим образом.

В результате смешивания растворов в различной последовательности в растворе преобладают комплексы с ионом, содержащимся в первой добавленной соли, в то время как ион второй добавленной соли практически не вступает в реакцию комплексообразования с лигандом. Изменение последовательности смешивания компонентов раствора позволило получить два различных раствора с различными характеристиками излучения.

Времена жизни люминесценции и спектры поглощения растворов комплексов европия и тербия практически не меняются с изменением температуры: изменение температуры не влияет на энергии синглетного уровня

лиганда, а также скорость процессов переноса энергии между уровнями ионов РЗЭ.

Интенсивность люминесценции ионов РЗЭ оказалась наиболее чувствительным параметром к изменению температуры. Интенсивность люминесценции тербия (545 нм) уменьшается при увеличении температуры. Это связано с обратным переносом заряда с иона тербия на лиганд при увеличении температуры. Интенсивность люминесценции европия (615 нм), наоборот, возрастает линейно с температурой, что обусловлено, вероятно, релаксацией высокоэнергетических уровней иона европия ( $^5D_j$ ,  $^5L_6$  и других) через состояние переноса заряда [51].

На основании измерений сделано предположение, что данные соединения являются потенциально применимыми для люминесцентных датчиков температуры, молекулярных термометров, поскольку показывают температурозависимое поведение люминесценции и имеют выраженные линейные температурные зависимости отношения полос люминесценции, которые можно использовать как параметр измерений.

## 3.2 Влияние разного соотношения концентраций РЗЭ на температурозависимую люминесценцию соединений

Для понимания особенностей переноса энергии между редкоземельными металлами в комплексе была проведена серия экспериментов по исследованию температурозависимой люминесценции соединений европия, тербия и того же лиганда на основе бипиридилкарбоксамиды, но теперь уже при избытке лиганда по отношению к ионам металлов и разных соотношений концентраций  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

### 3.2.1 Спектры поглощения растворов

Спектры поглощения исследуемых растворов имеют широкий максимум в области 325-330 нм, что соответствует поглощению света лигандом в комплексе с ионом лантаноида [6]. Таким образом, можно утверждать, что при смешивании растворов диамида, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия произошло комплексообразование, то есть исследуемые растворы в своем составе содержат комплексы европия и/или тербия.

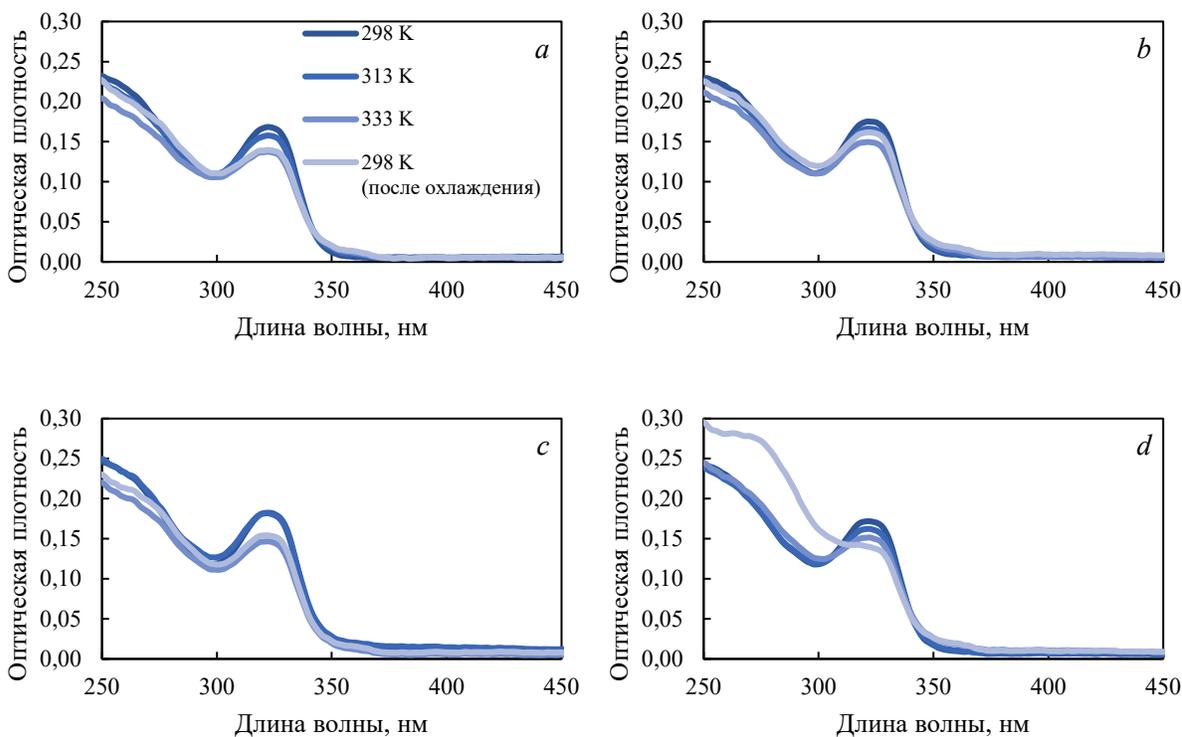
Согласно экспериментальным данным, поглощательная способность исследуемых веществ по форме спектров похожа между собой: положение пика поглощения в диапазоне 300-350 нм практически не меняется с изменением соотношения концентраций европия и тербия в растворе (Рис. 11а-и). На Рис. 11j, k представлены аналогичные спектры поглощения растворов европия и тербия с диамидом (то есть, растворов комплексов европия и тербия). Хорошо видно, что они слабо отличаются по форме друг от друга, по форме похожи на спектры предыдущих образцов. Также по спектрам поглощения растворов европия и тербия с диамидом видно, что пик поглощения в диапазоне длин волн 325-330 нм уменьшается при увеличении температуры.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при наличии в растворе избыточных ионов лантаноидов (по сравнению с лигандом) если они

и способны координироваться с уже образовавшимися комплексами европия и/или тербия, то константа комплексообразования для этих третичных комплексов низка (ниже 1000). Это приводит к очень низкой концентрации таких третичных комплексов в растворе, и, следовательно, очень слабым изменениям в спектры поглощения (Рис. 11j, k).

При изменении соотношения концентраций европия и тербия не происходит явных изменений в спектрах поглощения растворов: максимум поглощения в области 325-330 нм находится примерно в одинаковом диапазоне значений оптической плотности – 15-20 отн.ед.

Что касается вопроса влияния температуры на спектры поглощения растворов, то при нагревании в диапазоне 20-60 °С во всех образцах наблюдается небольшое уменьшения пика поглощательной способности. Обратимости спектров при охлаждении не наблюдается во всех образцах.



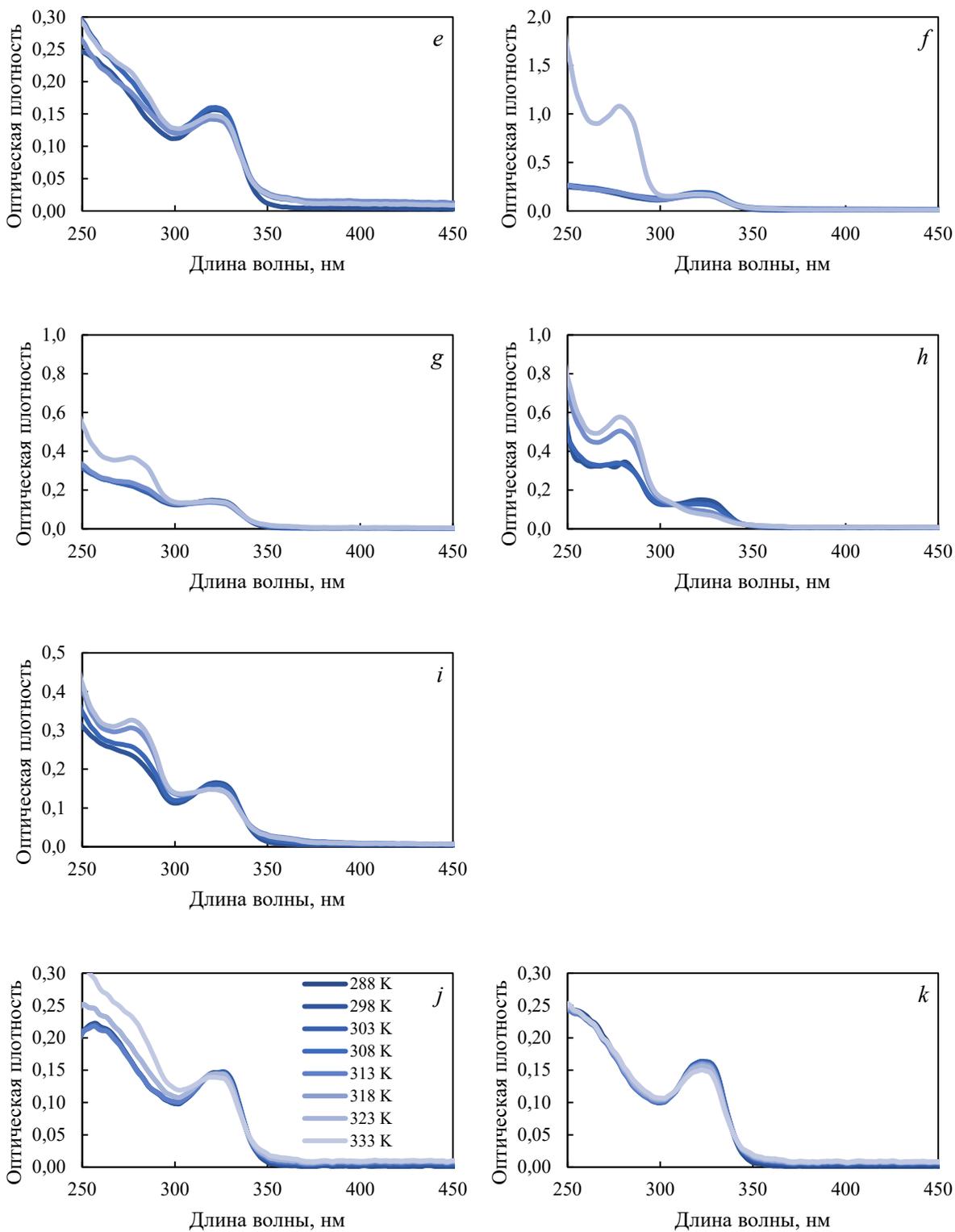


Рисунок 11 - Спектры поглощения растворов в диапазоне температур 280-340 К. а - спектр поглощения для раствора диамида, европия, тербия (обозначение:  $L:Eu:Tb$ , - где порядок веществ в записи совпадает с порядком смешивания при приготовлении раствора)  $L:Eu:Tb =$

$l:0.1:0.9$ ,  $b - L:Eu:Tb = 1:0.2:0.8$ ,  $c - L:Eu:Tb = 1:0.3:0.7$ ,  $d - L:Eu:Tb = 1:0.4:0.6$ ,  $e - L:Eu:Tb = 1:0.5:0.5$ ,  $f - L:Eu:Tb = 1:0.6:0.4$ ,  $g - L:Eu:Tb = 1:0.7:0.3$ ,  $h - L:Eu:Tb = 1:0.8:0.2$ ,  $i - L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$ ,  $j - L:Eu:Tb = 1:1:0$ ,  $k - L:Eu:Tb = 1:0:1$

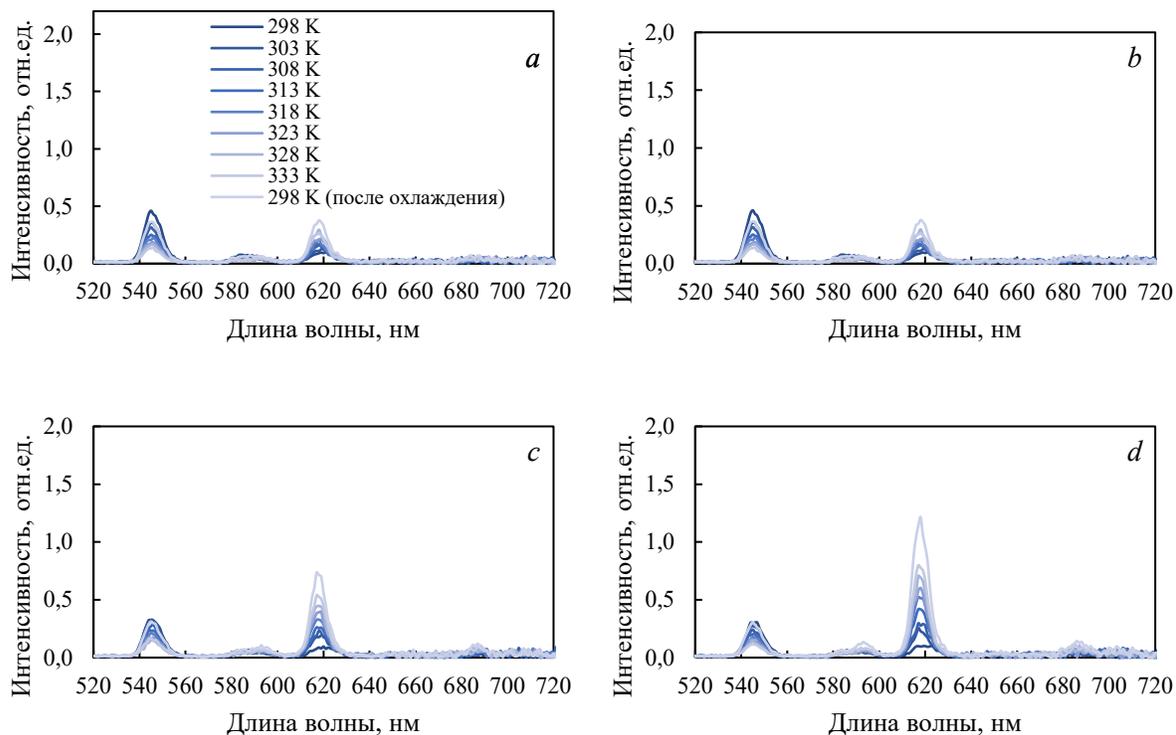
### 3.2.2 Спектры испускания люминесценции

Получены спектры испускания люминесценции растворов лигандов с ионами европия и тербия (Рис. 12). Спектры люминесценции комплексов европия в спектральном диапазоне 450-720 нм включают в себя типичные полосы, соответствующие переходам с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$ , где  $J=0-4$  (с максимумами на длинах волн в областях 570-585 нм, 585-600 нм, 610-630 нм, 640-660 нм и 680-710 нм соответственно) [17]. Спектры люминесценции комплексов тербия в спектрах содержат спектральные линии, соответствующие переходам с уровня  $^5D_4$  на уровни  $^7F_J$ , где  $J=6-3$  (с максимумами на длинах волн в областях 485-500 нм, 540-555 нм, 580-595 нм и 615-625 нм соответственно) [9, 17].

Из рисунков 12а-і следует, что при увеличении температуры интенсивность люминесценции иона европия с максимумом на 615 нм, соответствующая энергетическому переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , возрастает, а интенсивность люминесценции иона тербия на 545 нм, соответствующая энергетическому переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , наоборот уменьшается. Такое температурозависимое увеличение интенсивности люминесценции называется эффектом температурного разгорания люминесценции европия. В работе [7] этот процесс объясняется термическим возбуждением состояния переноса заряда из высоколежащих уровней  $Eu^{3+}$  с последующим дополнительным заселением люминесцентного уровня  $^5D_0$ . Это характерно для иона  $Eu^{3+}$ , электронная конфигурация которого имеет тенденцию к достройке до энергетически выгодной  $4f^7$  - конфигурации с одинаково направленными спинами электронов (правило Гунда), составляющей половину  $4f$ - оболочку.

В статье [46] говорится, что температурное разгорание интенсивности люминесценции европия связано с увеличением сигнала свободного радикала нейтрального лиганда. Электроны с ионов  $\text{Eu}^{2+}$  переходят на радикал лиганда, что приводит к повышению концентрации радикала и количества ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в возбужденном состоянии и к увеличению интенсивности люминесценции. В обеих представленных выше работах исследования проводились при низких температурах (77-300 К), то в нашем случае нельзя точно утверждать об аналогичном влиянии времени облучения на разгорание люминесценции, поэтому в дальнейшем следует уточнить этот эффект для наших экспериментальных условий (Рис. 12).

Увеличение доли европия и уменьшение доли тербия в растворе приводит к увеличению пика интенсивности люминесценции европия (на 615 нм) и уменьшению пика интенсивности люминесценции тербия (на 545 нм).



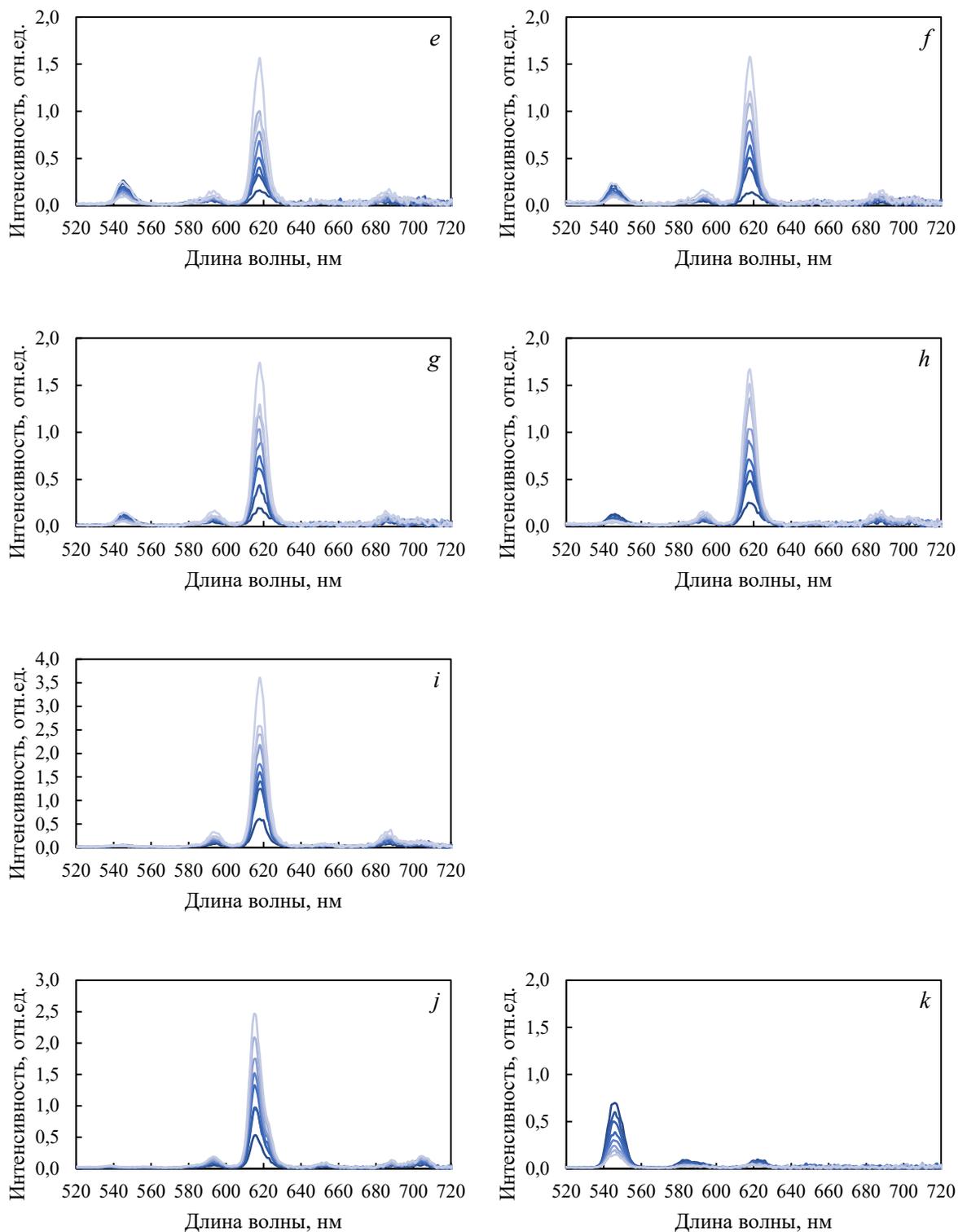


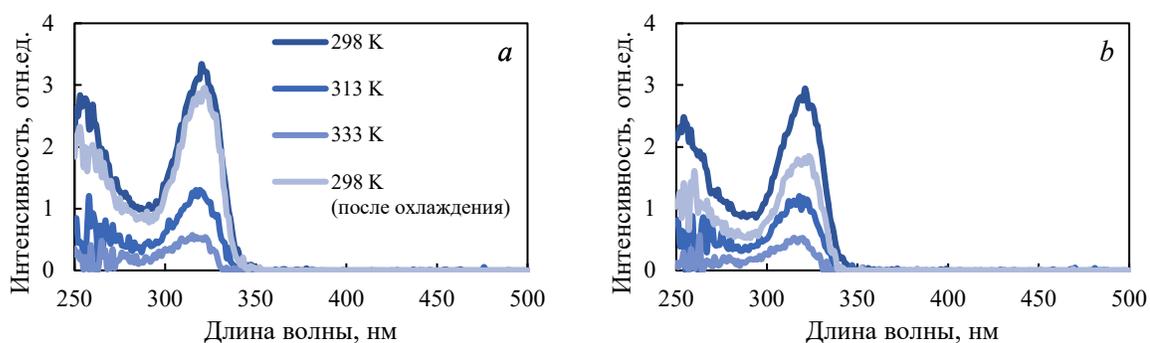
Рисунок 12 - Спектры испускания люминесценции растворов  $a - L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9$ ,  $b - L:Eu:Tb = 1:0.2:0.8$ ,  $c - L:Eu:Tb = 1:0.3:0.7$ ,  $d - L:Eu:Tb = 1:0.4:0.6$ ,  $e - L:Eu:Tb = 1:0.5:0.5$ ,  $f - L:Eu:Tb = 1:0.6:0.4$ ,  $g - L:Eu:Tb = 1:0.7:0.3$ ,  $h - L:Eu:Tb = 1:0.8:0.2$ ,  $i - L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$ ,  $j -$

$L:Eu:Tb = 1:1:0$ ,  $k-L:Eu:Tb = 1:0:1$  в диапазоне температур 280-340 К, измеренный в режиме без задержки по времени.

### 3.2.3 Спектры возбуждения люминесценции

В ходе проведения эксперимента получены спектры возбуждения люминесценции ионов тербия (при регистрации на 545 нм) и европия (при регистрации на 615 нм) в растворах (Рис. 13, 14), измеренные в режиме фосфоресценции. С одной стороны, спектры возбуждения ионов европия и тербия имеют существенные различия: в случае регистрации на 615 нм интенсивность светового потока возбуждения в диапазоне 250-350 нм примерно в 10 раз выше, чем при длине волны регистрации 545 нм. Это говорит о различии в процессах переноса энергии на разные ионы в исследуемых растворах. С другой стороны, формы спектров возбуждения люминесценции практически не меняются при изменении соотношении концентраций тербия и европия в растворе (меняется только интенсивность пиков светового потока возбуждения). Это говорит о том, что процессы переноса энергии на одинаковые ионы лантаноидов происходят схожим образом во всех исследуемых образцах.

Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности потока возбуждения при длине волны регистрации 545 нм и 615 нм. В случае длины волны регистрации 545 нм наблюдается обратимость процесса при повторном охлаждении раствора до комнатной температуры, для длины волны регистрации 615 нм обратимости не наблюдается.



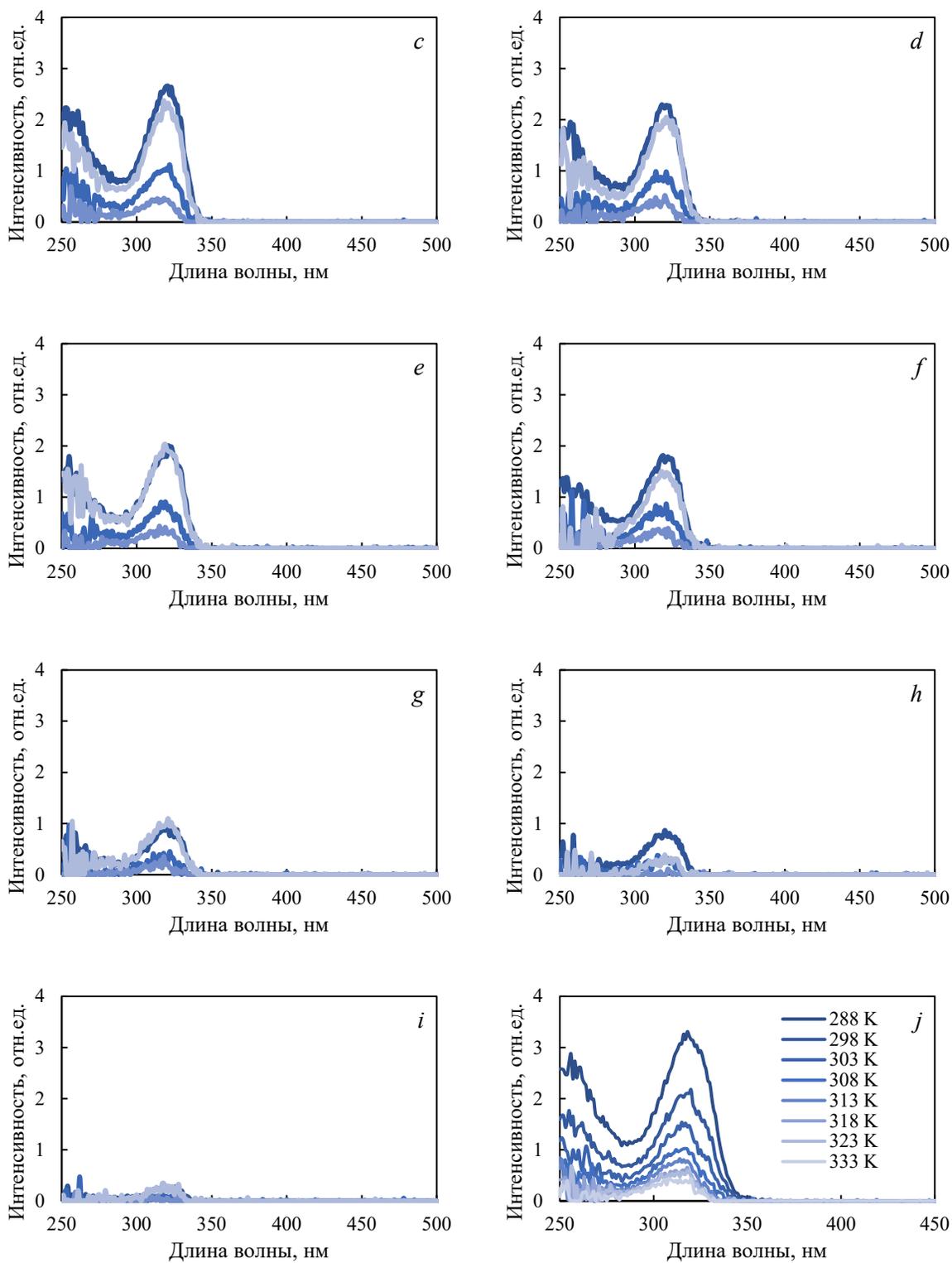
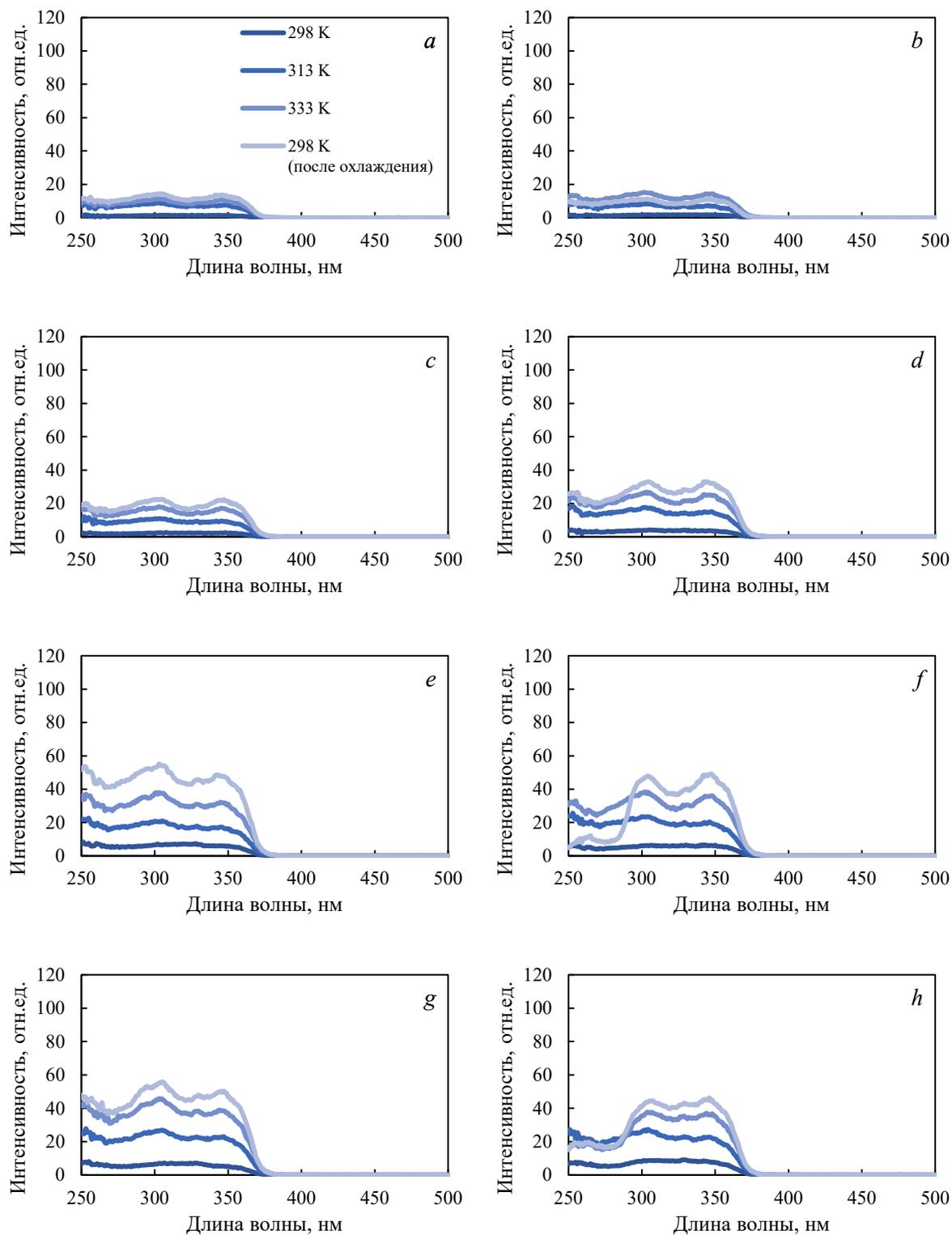


Рисунок 13 - Спектры возбуждения люминесценции растворов на длине волны регистрации 545 нм для растворов *a* –  $L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9$ , *b* –  $L:Eu:Tb = 1:0.2:0.8$ , *c* –  $L:Eu:Tb = 1:0.3:0.7$ , *d* –  $L:Eu:Tb = 1:0.4:0.6$ , *e* –  $L:Eu:Tb = 1:0.5:0.5$ , *f* –  $L:Eu:Tb = 1:0.6:0.4$ , *g* –  $L:Eu:Tb = 1:0.7:0.3$ ,

$h - L:Eu:Tb = 1:0.8:0.2$ ,  $i - L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$ ,  $j - L:Eu:Tb = 1:0:1$ , в диапазоне температур 280-340 K, измеренные в режиме с задержкой по времени



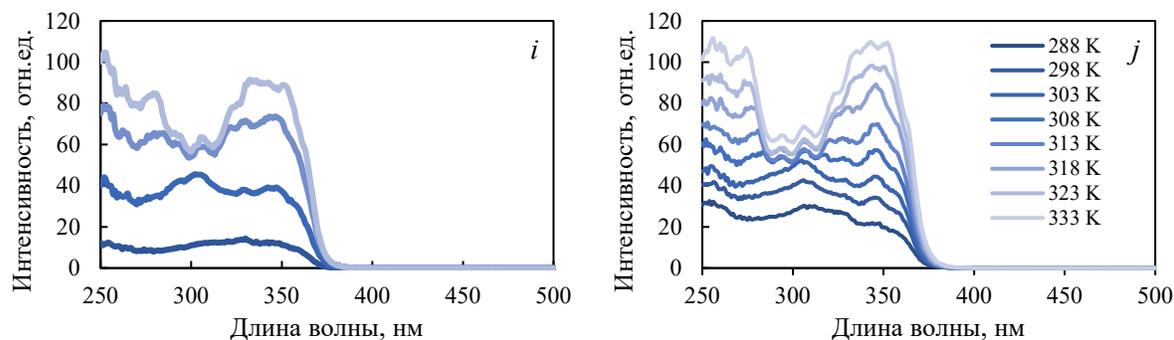
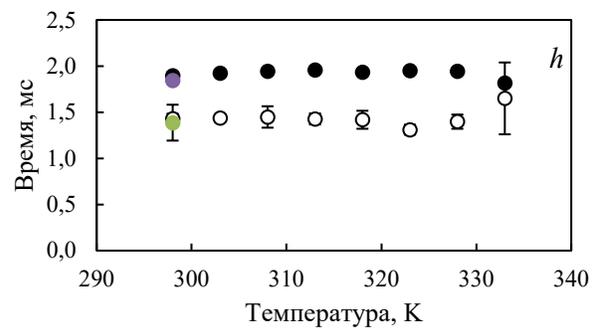
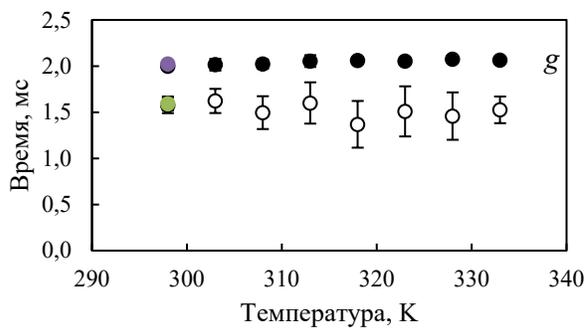
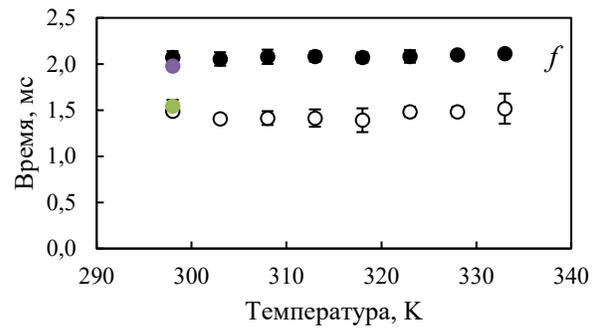
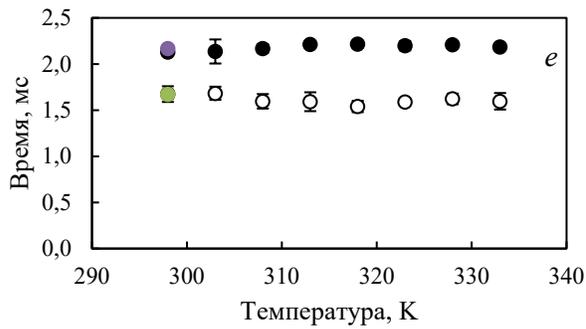
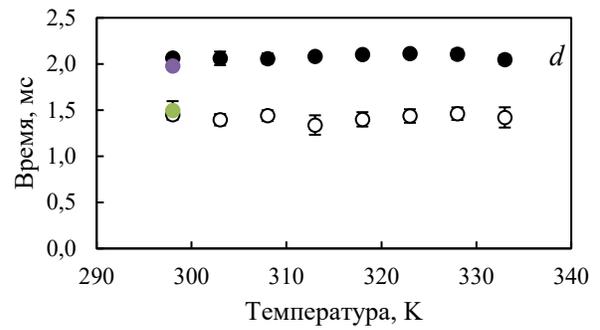
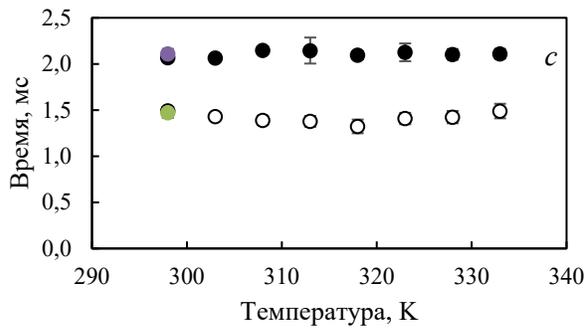
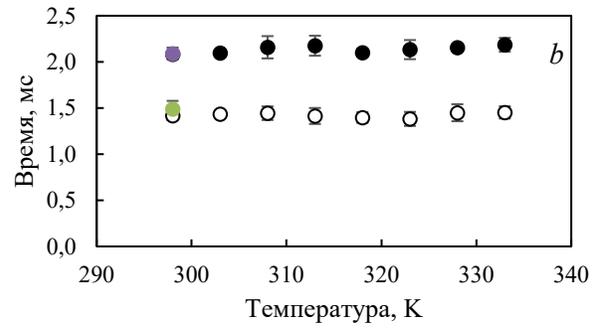
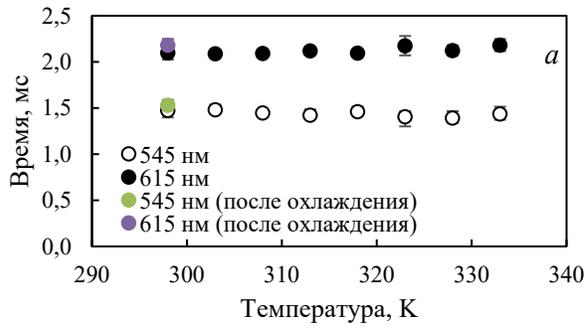


Рисунок 14 - Спектры возбуждения люминесценции растворов на длине волны регистрации 615 нм для растворов а – L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9, б – L:Eu:Tb = 1:0.2:0.8, с – L:Eu:Tb = 1:0.3:0.7, д – L:Eu:Tb = 1:0.4:0.6, е – L:Eu:Tb = 1:0.5:0.5, ф – L:Eu:Tb = 1:0.6:0.4, г – L:Eu:Tb = 1:0.7:0.3, h – L:Eu:Tb = 1:0.8:0.2, i – L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1, j – L:Eu:Tb = 1:1:0, в диапазоне температур 280-340 K, измеренные в режиме с задержкой по времени

### 3.2.4 Времена жизни фосфоресценции

На Рис. 15а-і представлены зависимости времен жизни фосфоресценции ионов европия и тербия в исследуемых образцов от температуры при различных концентрациях европия и тербия в растворе. Обнаружена зависимость времени жизни люминесценции ионов европия и тербия в комплексах с исследуемым лигандом (Рис. 15j, k). Время жизни фосфоресценции раствора комплекса европия (лиганд ← европий) уменьшается от 1.8 до 1.5 мс при нагревании в диапазоне температур 290-330 K, в то время как для комплекса тербия обнаружена обратная зависимость данного параметра: возрастает от 2.5 до 5.6 мс при нагревании в том же диапазоне температур (Рис. 15j, k).

С другой стороны, времена жизни фосфоресценции ионов европия и тербия для растворов с одновременным содержанием ионов европия и тербия практически не зависят от температуры раствора. Также порядок смешивания практически не влияет на время жизни фосфоресценции обоих ионов (Рис. 15а-і).



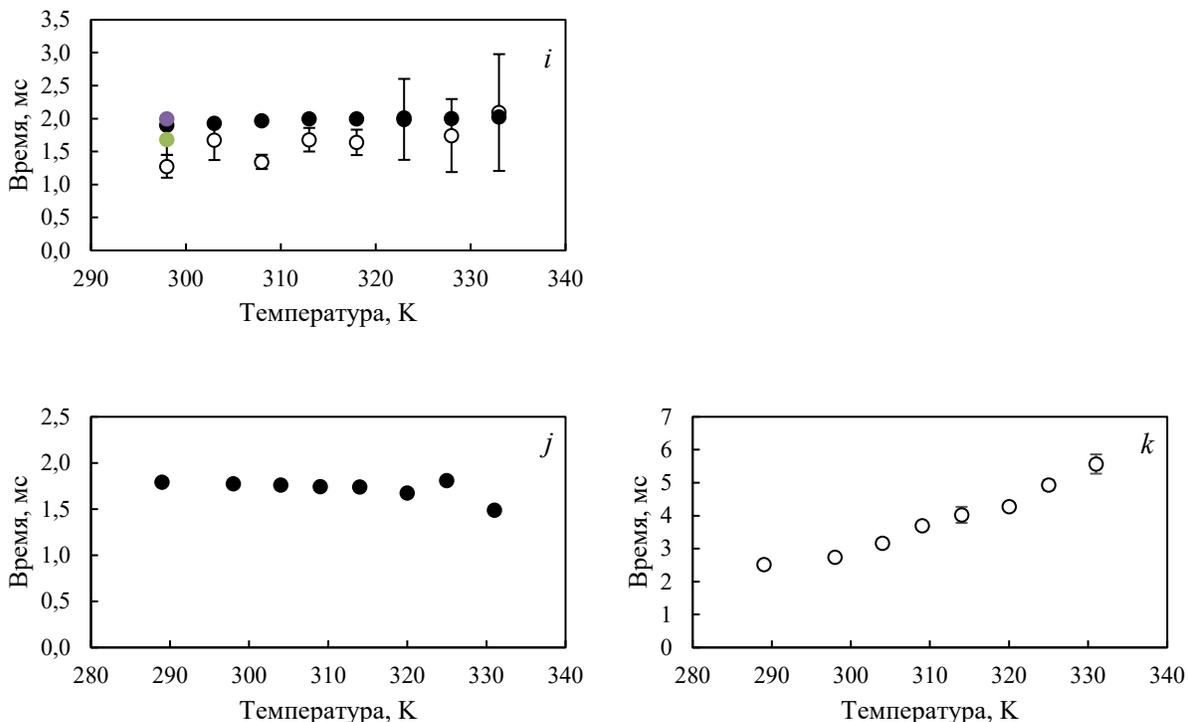


Рисунок 15 - Зависимости времени жизни флуоресценции растворов  $a - L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9$ ,  $b - L:Eu:Tb = 1:0.2:0.8$ ,  $c - L:Eu:Tb = 1:0.3:0.7$ ,  $d - L:Eu:Tb = 1:0.4:0.6$ ,  $e - L:Eu:Tb = 1:0.5:0.5$ ,  $f - L:Eu:Tb = 1:0.6:0.4$ ,  $g - L:Eu:Tb = 1:0.7:0.3$ ,  $h - L:Eu:Tb = 1:0.8:0.2$ ,  $i - L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$ ,  $j - L:Eu:Tb = 1:1:0$ ,  $k - L:Eu:Tb = 1:0:1$  от температуры в диапазоне температур 280-340 К. Длины волны регистрации: 545 нм и 615 нм

### 3.2.5 Квантовый выход люминесценции

Зависимости квантового выхода люминесценции растворов (измеренных в режиме флуоресценции) представлены на Рис. 16. Квантовый выход люминесценции для растворов диамида, европия и тербия увеличивается с ростом температуры (Рис. 16а), также при увеличении доли европия в растворе скорость изменения квантового выхода от температуры растет. Такие зависимости могут быть связаны с особенностями спектров испускания люминесценции данных растворов: увеличение доли европия в растворе ( $L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9 \rightarrow L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$ ) приводило к увеличению интегральной интенсивности люминесценции всего диапазона измерений 450-720 нм (Рис. 16е).

Квантовый выход люминесценции раствора комплекса европия при нагревании линейно увеличивается, что соответствует зависимости интенсивности люминесценции данного образца от температуры (Рис. 16с). Квантовый выход люминесценции комплекса тербия, наоборот, линейно уменьшается с увеличением температуры, что, вероятно, связано с обратным переносом энергии с иона тербия на лиганд (Рис. 16d).

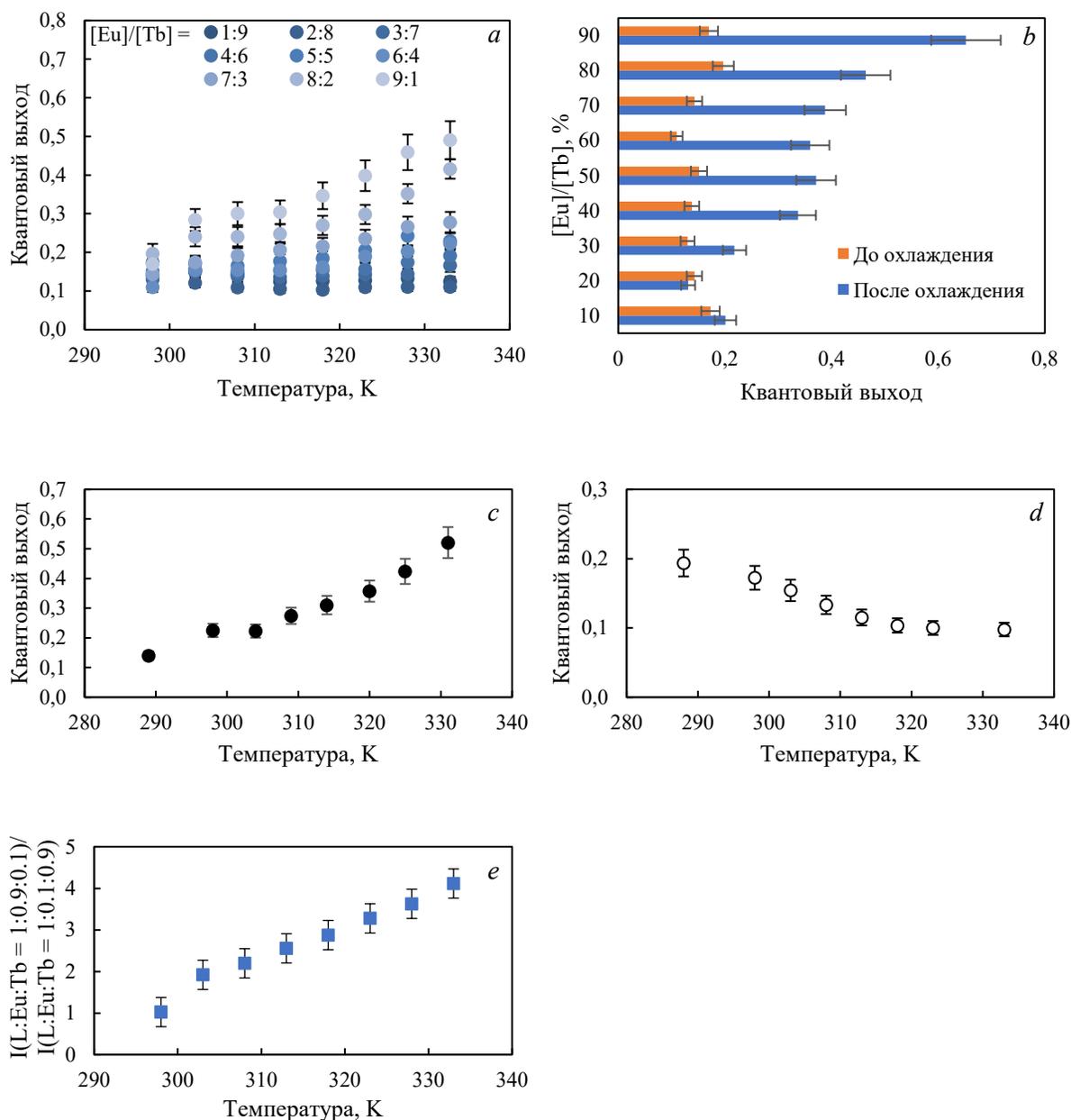


Рисунок 16 - Зависимость квантового выхода люминесценции (режим измерения - без задержки по времени) растворов от температуры в диапазоне температур 280-340 К: а –

для разных соотношений концентраций европия и тербия в растворе, *b* – до и после охлаждения при 298 К, *c* – для  $L:Eu:Tb = 1:1:0$ , *d* –  $L:Eu:Tb = 1:0:1$ , *e* – отношение интегральных интенсивностей люминесценции образцов  $L:Eu:Tb = 1:0.9:0.1$  и  $L:Eu:Tb = 1:0.1:0.9$  в диапазоне длин волн 450-720 нм

### 3.2.6 Отношение полос фосфоресценции европия и тербия

Чтобы понять, как соотносятся друг с другом интенсивности люминесценции европия и тербия, для растворов  $L:Eu:Tb$  с разными соотношениями концентраций РЗЭ были посчитаны отношения полос люминесценции европия и тербия в зависимости от температуры. Для расчета отношения интенсивностей полос брались значения интегральных интенсивностей из Рис.12.

Из рисунка 17а следует, что при увеличении температуры отношение интенсивностей полос увеличивается, т.к. интенсивность люминесценции европия растет, а тербия – уменьшается, причем эти зависимости очень похожи на линейные. Увеличение доли европия в растворе приводит к более резкому изменению температурозависимого отношения люминесценций европия и тербия в обоих режимах – и флуоресценции, и фосфоресценции (Рис. 17а, с). Это свидетельствует о том, что при увеличении доли ионов европия в растворе увеличивается скорость передачи энергии между диамидом и молекулами европия и тербия увеличивается. Также из рисунков 17b, d заметно, что отношение полос люминесценции меняется необратимо, причем при увеличении доли европия в растворе разрыв отношения интенсивностей до и после охлаждения сильно растет. Предположительно, это может быть связано с необратимыми изменениями в лигандной части соединения в результате нагревания образцов.

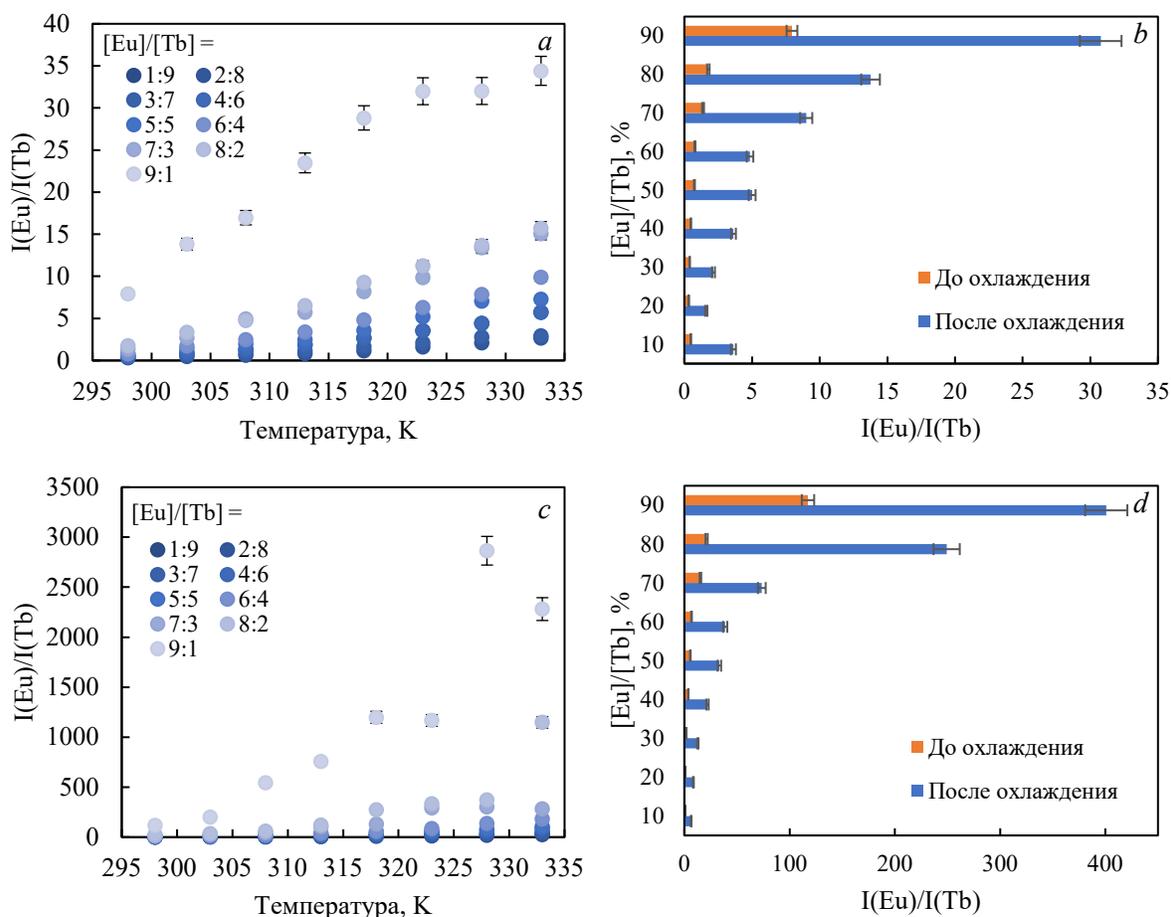


Рисунок 17 - Зависимость отношения полос люминесценции ионов европия и тербия в растворах диамида, европия и тербия при разном соотношении концентрации европия и тербия от температуры в диапазоне температур 280-340 К (при измерении в режиме *a*, *b* – без задержки по времени; *c*, *d* – с задержкой по времени): *a* – при нагревании, *b* – до после охлаждения при 298 К.

### 3.2.7 Температурная и концентрационная зависимости люминесценции тербия и европия

Для оценки влияния температуры и соотношения концентраций тербия и европия на люминесценцию образцов, были построены температурные и концентрационные зависимости интенсивности полос люминесценции тербия и европия при 545 и 615 нм соответственно (Рис. 18, 19).

Увеличение концентрации европия в растворе приводит к более

медленному изменению пика люминесценции для тербия (Рис. 18а) и более быстрому изменению пика люминесценции – для европия (Рис. 18b). Это может свидетельствовать об увеличении скорости передачи энергии между Tb и Eu в растворе.

Из Рис. 19 следует линейность зависимости интегральной интенсивности люминесценции от относительной доли европия в растворе. Увеличение доли европия в растворе приводит к уменьшению скорости изменения интенсивности от температуры для люминесценции тербия и к увеличению – для люминесценции европия. Таким образом, увеличение доли европия в растворе и нагревание раствора способствует ускорению передачи энергии между ионами РЗЭ.

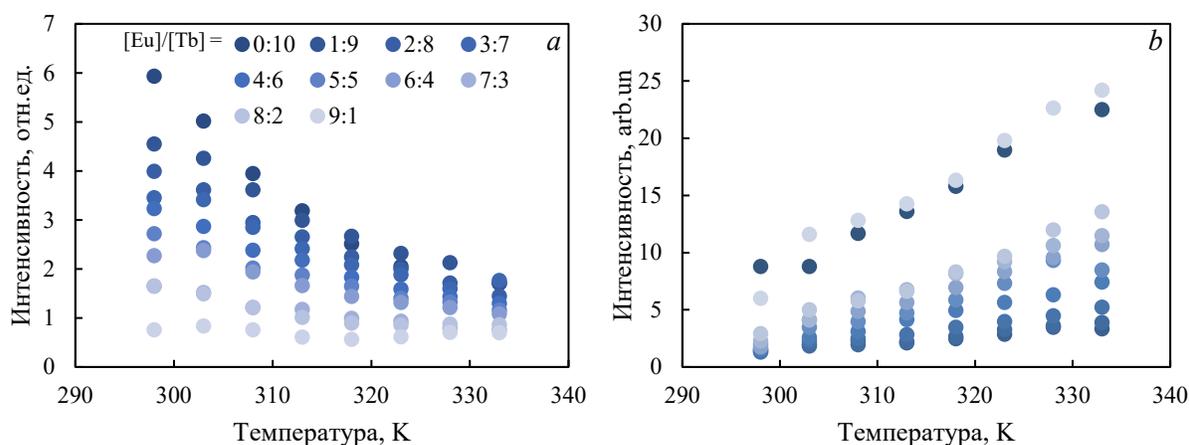


Рисунок 18 - Температурная зависимость интенсивности полосы люминесценции а – тербия при 545 нм и б – европия при 615 нм при разном соотношении концентраций европия и тербия в растворе.

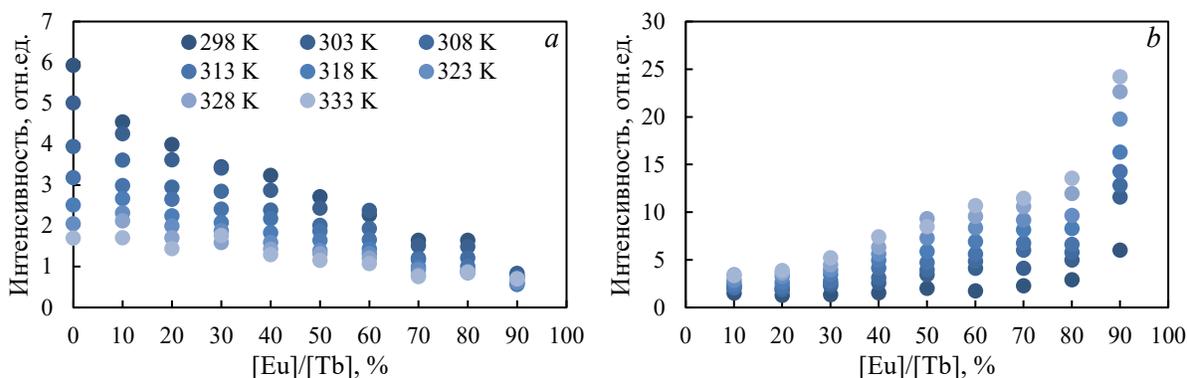


Рисунок 19 - Зависимость интенсивности полосы люминесценции а – тербия при 545 нм и б – европия при 615 нм от соотношения концентраций европия и тербия в растворе при разных температурах в диапазоне 280-340 К.

### 3.2.8 Коэффициент линейной регрессии температурной зависимости люминесценции для тербия и европия

Коэффициент линейной регрессии температурной зависимости люминесценции показывает скорость изменения интегральной интенсивности люминесценции в зависимости от температуры при разных соотношениях концентраций ионов европия и тербия в растворе.

Из рисунка 20 следует, что увеличение доли европия в растворе приводит к уменьшению коэффициента линейной регрессии температурной зависимости люминесценции для тербия и к увеличению – для европия, причем данные зависимости являются практически линейными.

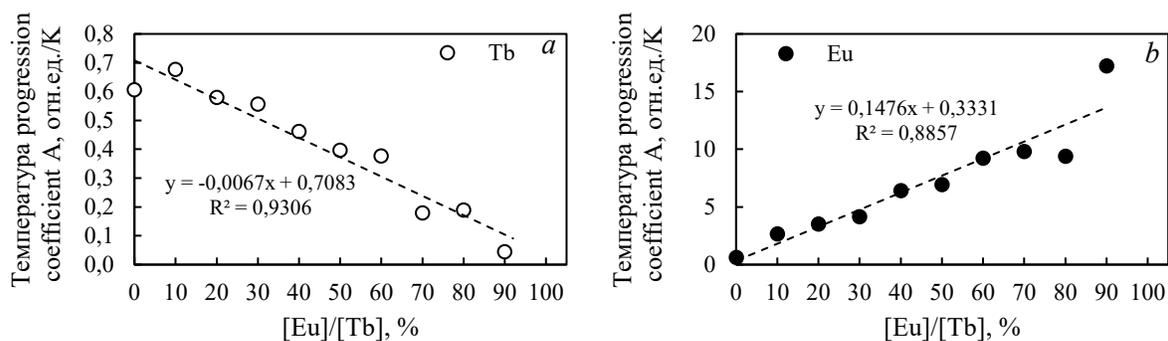


Рисунок 20 - Температурный коэффициент люминесценции для а – тербия при 545 нм; б – европия при 615 нм.

### 3.2.9 Температурное разгорание люминесценции европия

Из спектров испускания люминесценции видно, что интенсивность люминесценции тербия (интенсивность испускания на 545 нм) уменьшается при увеличении температуры, в то время как для европия (люминесценция при длине волны регистрации 615 нм) меняется прямо пропорционально температуре (Рис. 3j, k).

Таким образом, было обнаружено температурное разгорание люминесценции европия. Такой эффект, предположительно, обусловлен непосредственным влиянием температуры и (или) увеличением времени облучения, которое может приводить к изменению внутримолекулярной структуры лиганда и увеличению количества ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , изменению скорости переноса энергии между тербием и европием в растворе.

Чтобы проверить влияние длительности УФ-облучения на люминесцентные характеристики растворов, для раствора  $\text{L:Eu:Tb} = 1:1:0$  была измерена кинетика флуоресценции при 2-часовом УФ-облучении при постоянной температуре (25 °C). Раствор комплекса европия был взят потому, что максимум люминесценции европия в разы превышал люминесценцию тербия, поэтому для европия изменения в люминесценции были намного заметнее.

Из экспериментальных данных следует, что интенсивность люминесценции выросла за 2 часа почти в 3 раза (Рис. 21). Следовательно, в ходе длительного облучения диамид мог претерпевать фотохимические превращения, которые могли повлиять на люминесценцию исследуемых соединений. Согласно работе [45], разгорание люминесценции европия под действием УФ-облучения связано с повышением концентрации анион-радикала нейтрального лиганда, которая увеличивается пропорционально длительности УФ-облучения.

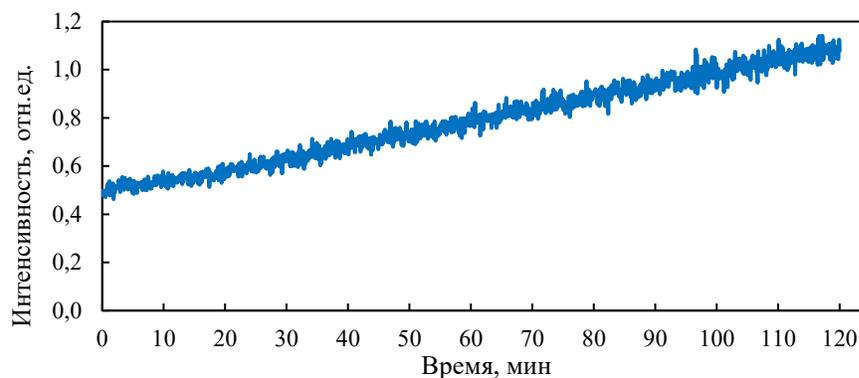


Рисунок 21 - Кинетика люминесценции раствора  $L:Eu:Tb = 1:1:0$  при 2-часовом УФ-облучении (температура постоянная, 25 °C)

В дальнейшем предстоит найти способы устранить эффект разгорания люминесценции европия, обусловленного УФ-облучением, либо найти пути управлять этим эффектом в нужных температурных пределах. Подробнее это разбирается в следующей главе.

### Основные итоги раздела 3.2

Времена жизни люминесценции растворов диамида, европия и тербия практически не меняются при изменении температуры и соотношения концентраций европия и тербия в растворе. Спектры поглощения комплексов практически не меняются при увеличении температуры для растворов комплексов европия и тербия. При изменении соотношения концентраций европия и тербия в растворе положение максимумов поглощения в диапазоне 325-330 нм не меняется, однако спектры поглощения после охлаждения претерпевают небольшие изменения в области 250-300 нм при избытке европия относительно тербия.

Интенсивность люминесценции тербия (545 нм) уменьшается при увеличении температуры, в то время как для европия (615 нм) меняется прямо пропорционально температуре. Увеличение относительной доли европия в растворе приводит к увеличению максимума интенсивности люминесценции

европия и уменьшению – для тербия. Данные зависимости характеризуются коэффициентом линейной регрессии температурной зависимости люминесценции для тербия и европия. Этот коэффициент линейно зависит от соотношения концентраций европия и тербия в растворе.

Квантовый выход люминесценции практически линейно зависит от температуры, причем скорость его изменения растет с увеличением доли европия в растворе.

Полной обратимости процессов при охлаждении не наблюдалось ни для одного образца. Замечено, что чем больше относительная доля европия в растворе – тем меньше обратимость процесса. Из спектров возбуждения люминесценции найдено, что на длине волны регистрации 545 нм (излучение тербия) процессы практически обратимы, но при 615 нм (излучение европия) обратимости при изменении температуры не наблюдается.

### 3.3 Влияние растворителя на температурное разгорание люминесценции

В главе 3.2.9 было выявлено температурное разгорание люминесценции комплекса европия, обусловленное длительным воздействием УФ-облучения. Одним из факторов, который предположительно может влиять на температурное разгорание люминесценции, является растворитель. Ранее в наших экспериментах в качестве растворителя использовался ацетонитрил. Какое влияние он может оказывать на температурное разгорание люминесценции, обусловленной УФ-облучением? Ацетонитрил является координирующей по металлу молекулой. Предположительно, под действием облучения происходит реакция лигандного обмена, в процессе которой нитраты вытесняются из комплекса, замещаясь на 6 молекул ацетонитрила. Тогда дополнительные органические лиганды выполняют роль антенны, которая позволяет более эффективно улавливать фотоны благодаря тройной связи нитрильной группы (Рис. 22). Поэтому мы попытались найти такие растворители, у которых антенный эффект не будет таким сильным, как у ацетонитрила.

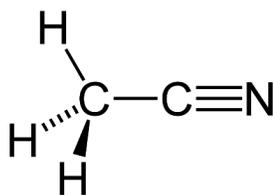


Рисунок 22 - Структура ацетонитрила (CH<sub>3</sub>CN)

В этой главе представлены результаты проверки других растворителей, которые должны были полностью или частично устранить эффект температурного разгорания люминесценции, обусловленного УФ-облучением. Для этого предположительно требовалось либо наличие бензольного кольца, либо отсутствие кратных связей. В качестве растворителей под это условие подходили бензонитрил и тетрабутиламмония нитрат (Рис. 23).

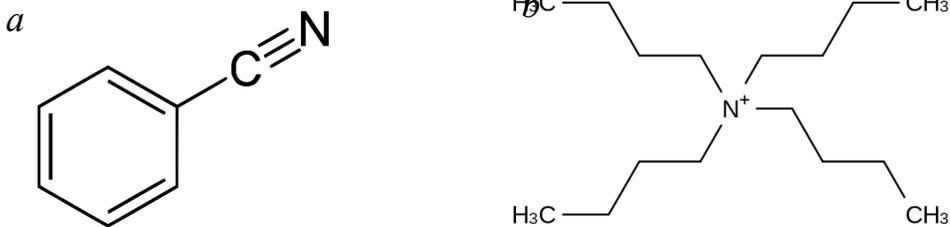


Рисунок 4 - Структурные формулы: а – бензонитрила ( $C_6H_5(CN)$ ), б - тетрабутиламмония нитрата ( $C_{16}H_{36}N_2O_3$ )

На рисунке 24 представлена зависимость интенсивности люминесценции иона европия от времени облучения для растворов комплекса европия в ацетонитриле (“L:Eu:Ac”), в бензонитриле (“(L:Eu:Ac)+Бензонитрил”) и в нитрате тетрабутиламмония (“(L:Eu:Ac)+Нитрат”) при различных соотношениях концентраций компонент. Из рисунка 24 следует, что добавление новых растворителей приводит к уменьшению температурного разгорания люминесценции. Так, например, добавление тетрабутиламмония нитрата концентрацией, в 5 раз превышающую концентрацию комплекса европия, позволило более чем в 15 раз замедлить рост интенсивности люминесценции при УФ-облучении (Рис. 24 - зеленая и черная кривые). Бензонитрил оказался менее эффективным в подавлении температурного разгорания люминесценции европия.

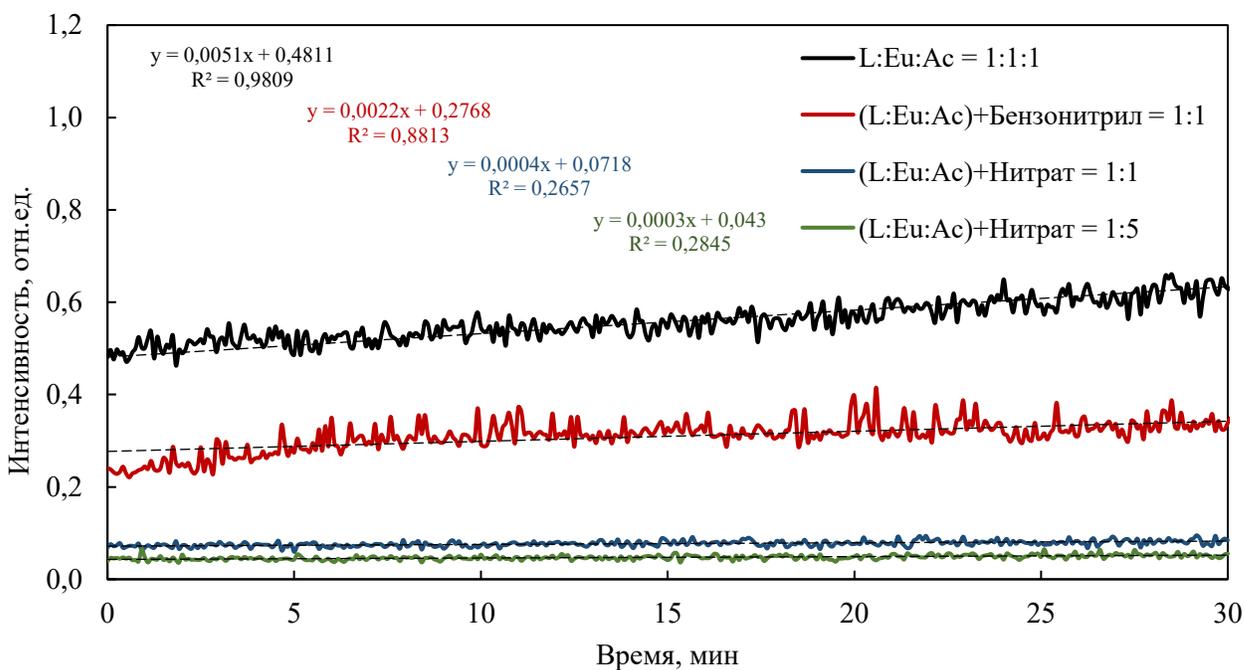


Рисунок 24 - Зависимость интенсивности люминесценции иона европия от времени облучения для комплекса европия при разных растворителях (ацетонитрил, бензонитрил, тетрабутиламмония нитрат (обозн.: “Нитрат”). Соотношение концентраций компонент растворов:  $L:Eu:Ac = 1:1:1$ ;  $(L:Eu:Ac):\text{Бензонитрил} = 1:1$ ;  $(L:Eu:Ac):\text{Нитрат} = 1:1; 1:5$  при 30-минутном УФ-облучении (температура постоянная, 25 °С)

### Основные итоги раздела 3.3

Длительное УФ-облучение увеличивает интенсивность люминесценции комплекса европия. Этот эффект обусловлен фотохимическими изменениями в структуре лиганда. Нам удалось частично устранить эффект температурного разгорания люминесценции, и для этого более подходящим оказался растворитель с отсутствием кратных связей, такой как тетрабутиламмония нитрат. При полном устранении этого нежелательного эффекта можно применить растворы биметаллических комплексов европия и тербия в качестве температурных датчиков. Следовательно, одной из дальнейших задач становится поиск растворителя или же лиганда, использования которого позволит

полностью пренебречь эффектом влияния УФ-облучения на люминесценцию комплексов РЗЭ.

### **3.4 Воздействие кислорода на люминесценцию комплекса европия**

Кислород является хорошим тушителем люминесценции за счет близкого расположения энергетических уровней молекулы кислорода и люминесцирующей молекулы.

Что касается взаимодействия кислорода с комплексами европия, то, как правило, кислород не изменяет люминесценцию этих комплексов, либо приводит к ее тушению [47, 48]. Однако встречались случаи увеличения люминесценции при добавлении кислорода, например, в работе [49] обнаружено увеличение люминесценции водорастворимого комплекса европия при добавлении кислорода. В данном случае рост люминесценции обусловлен фотохимическим превращением лиганда под действием синглетного кислорода.

#### **3.4.1 Влияние воздуха на люминесценцию комплекса европия с лигандом на основе 2,2'-бипиридилкарбоксамид**

Так как в растворе мог присутствовать воздух, то было решено проверить влияние воздуха на люминесценцию европия в комплексе. Для этого были проведены эксперименты по измерению люминесцентных характеристик европия - в комплексе европия, обогащенного воздухом, и комплексе, обогащенном аргоном, который, вытесняет воздух из раствора. Также данные комплексы были проверены на устойчивость люминесценции к УФ-облучению (длительность УФ-облучения 120 мин.). В следующей главе описываются результаты исследования влияния чистого кислорода на люминесценцию комплекса европия. Для удобства сравнения этих данных с результатами

эксперимента с воздухом, графики эксперимента с кислородом добавлены в данной главе.

Из рисунка 25 следует, что обогащение воздухом комплекса европия и откачка воздуха влияют на вид спектров поглощения растворов. При прокачке раствором аргоном оптическая плотность уменьшается почти до нуля при 320 нм (Рис. 25а). Также по виду спектров поглощения мы видим, что раствор с откачанным воздухом устойчив к воздействию УФ-облучения.

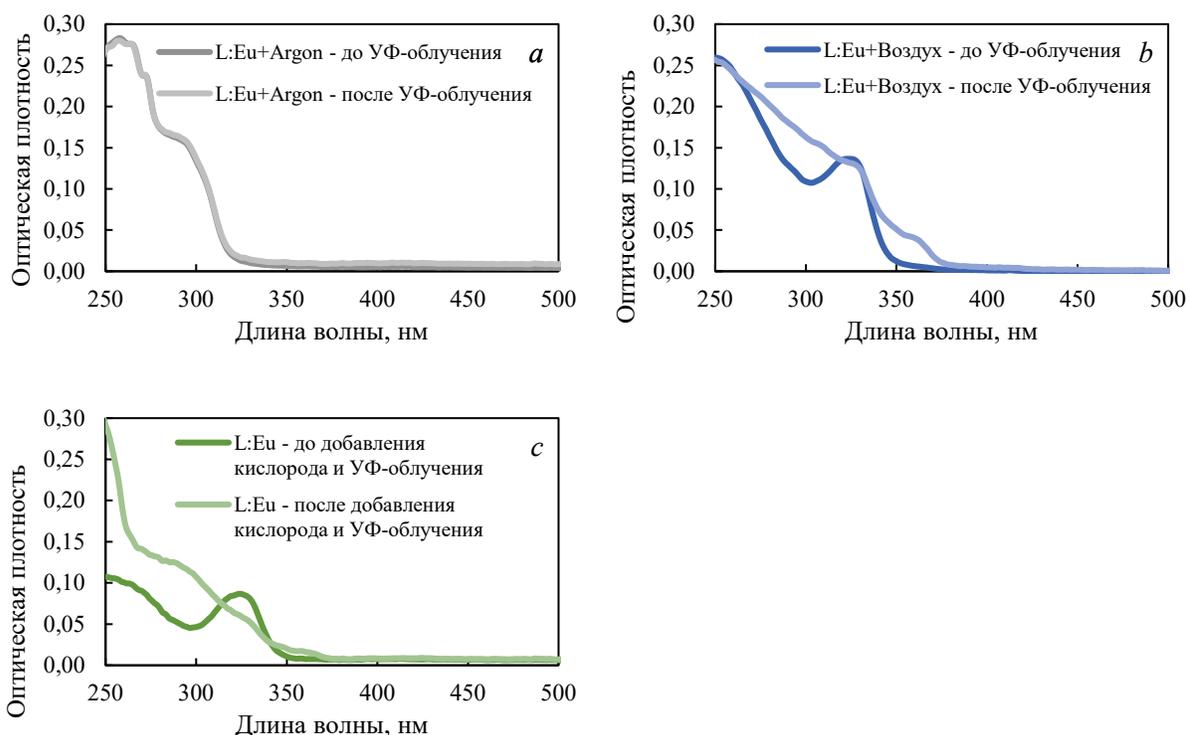


Рисунок 25 – Спектры поглощения растворов комплекса европия: *a* – раствор с откачанным воздухом (обогащенный аргоном), *b* – обогащенный воздухом раствор, *c* – раствор комплекса европия до и после обогащения кислородом и УФ-облучения

Из спектров испускания и возбуждения исследуемых растворов следует, что откачка воздуха подавляет интенсивность люминесценции европия, в то время как обогащение воздухом, наоборот, увеличивает люминесценцию европия (Рис. 26, 27).

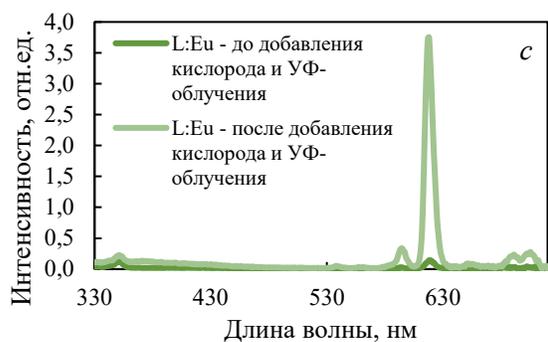
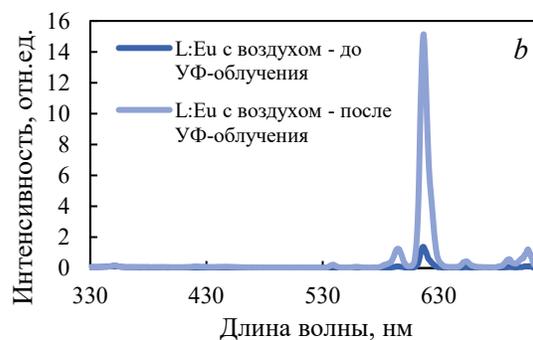
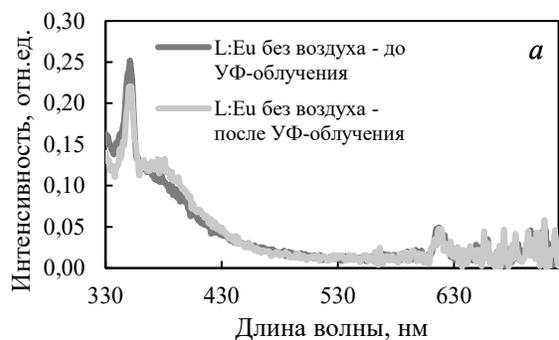


Рисунок 26 – Спектры люминесценции растворов комплекса европия: *a* – раствор с откаченным воздухом (обогащенный аргоном), *b* – обогащенный воздухом раствор, *c* – раствор комплекса европия до и после обогащения кислородом и УФ-облучения

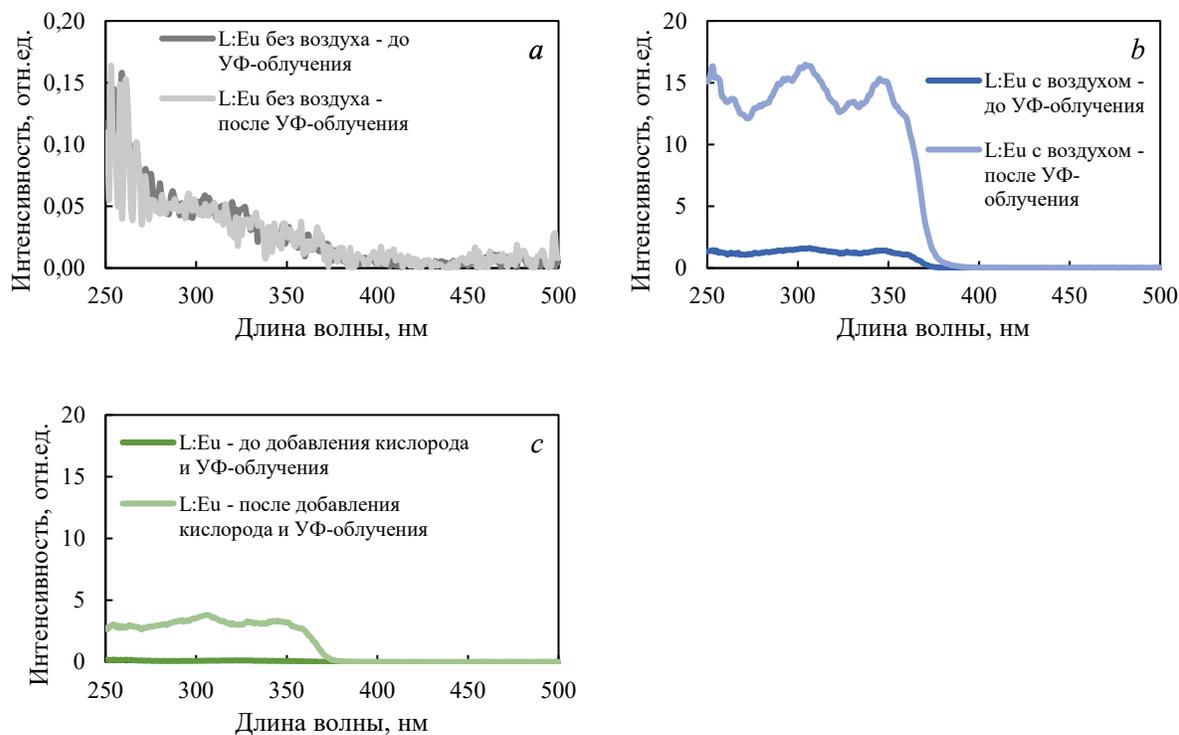


Рисунок 27 – Спектры возбуждения люминесценции растворов комплекса европия: *a* – раствор с откаченным воздухом (обогащенный аргоном), *b* – обогащенный воздухом раствор, *c* – раствор комплекса европия до и после обогащения кислородом и УФ-облучения

Зависимость интенсивности люминесценции иона европия от времени облучения в комплексе европия также показывает, что прокачка раствора аргоном сильно подавляет люминесценцию комплекса европия, а обогащение раствора воздухом, наоборот, усиливает люминесценцию (Рис. 28). Интенсивность люминесценции в случае обогащения воздухом на 3 порядка выше, чем при прокачке аргоном.

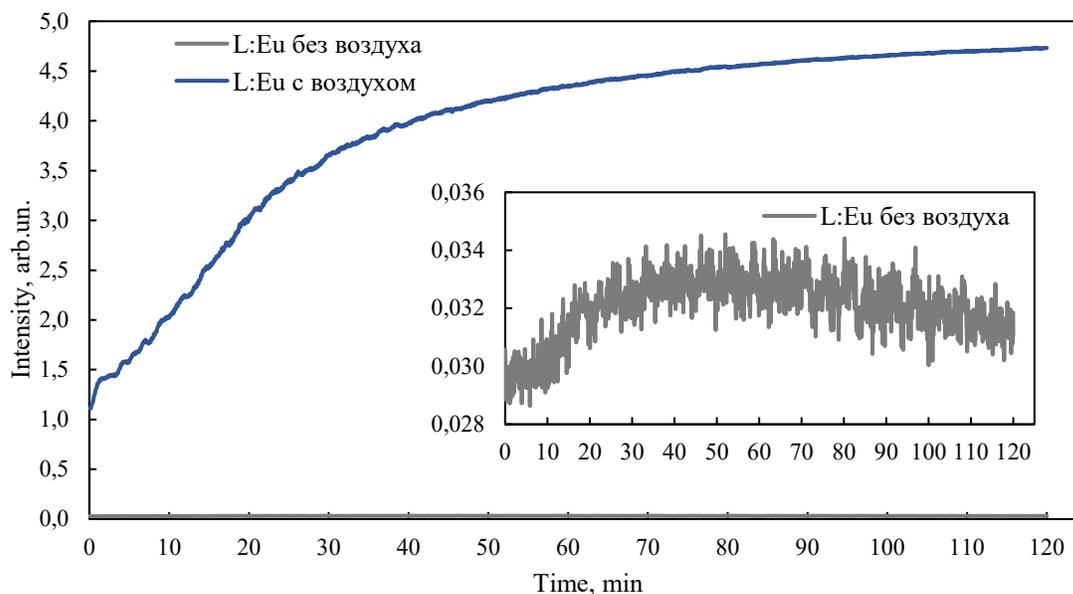


Рисунок 28 – Зависимость интенсивности люминесценции иона европия от времени облучения для комплекса европия, обогащенного аргоном (т.е. это раствор с откаченным воздухом) или воздухом, при 2-часовом УФ-облучении (температура постоянная, 25 °С). Вставка: график кинетики люминесценции комплекса европия, обогащенного аргоном в увеличенном масштабе

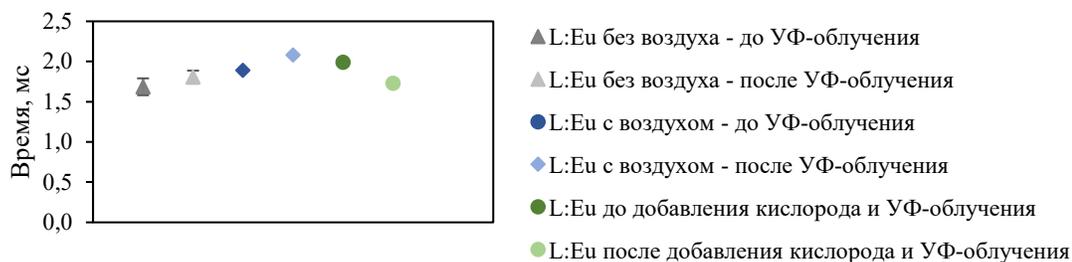


Рисунок 29 – Времена жизни фосфоресценции комплекса европия, обогащенного аргоном или воздухом.

Из приведенных выше графиков видно, что зависимость спектров от времени и УФ-облучения есть, но слабая (в пределах 15% — сначала увеличение люминесценции, затем ослабление), спектры поглощения не меняются, также практически неизменными остаются времена жизни фосфоресценции (Рис. 29).

Далее были проделаны эксперименты по оценке влияния “чистого” кислорода на люминесцентные характеристики комплекса европия.

### 3.4.2 Влияние кислорода на люминесценцию комплекса европия

Для того, чтобы оценить влияние молекулярного кислорода на люминесценцию комплекса европия, были измерены люминесцентные характеристики комплекса европия в зависимости от количества добавляемого в раствор кислорода. Молекулярный кислород добавлялся дозами (впрыскивания газа из баллона в раствор длительностью ~1сек.) в раствор комплекса европия. В качестве источника молекулярного кислорода использовался кислородный баллон, в котором содержится 80% O<sub>2</sub> и 20% N<sub>2</sub>. Так как содержание кислорода в баллоне намного превышает содержание азота, то данным опыте мы решили пренебречь влиянием азота на люминесценцию исследуемого комплекса.

По результатам измерений видно, что прокачка кислорода через пробу так же, как и прокачка воздуха увеличивает люминесценцию комплекса европия в ацетонитриле под воздействием УФ-излучения (Рис. 30), в то время как удаление кислорода прокачкой аргона через раствор, наоборот, приводит к исчезновению этого эффекта, т.к. и до, и после облучения (Рис. 25-27а). Следовательно, на люминесценцию комплекса европия оказывает влияние именно кислород (или его активные формы, например, синглетный кислород, в который может переходить молекула кислорода при возбуждении светом).

Спектр поглощения раствора после прокачки кислородом очень похож по форме на спектр поглощения после прокачки воздухом (Рис. 25b, c). По спектрам люминесценции видно, что после прокачки кислородом и УФ-облучения пик интенсивности люминесценции комплекса европия резко увеличивается (~0.15 отн.ед. до прокачки кислородом и 4 отн.ед. после прокачки) (Рис. 26с). Похожее поведение наблюдается и у раствора после прокачки воздухом (Рис. 26b). Из спектров возбуждения люминесценции видно, что после прокачки кислородом пик интенсивности потока возбуждения растет от ~0.2 (до прокачки кислородом и УФ-облучения) до ~4 отн.ед. (Рис. 27с).

Также был измерен временной ход зависимости люминесценции комплекса европия при постепенном добавлении кислорода в раствор. Явной корреляции между размером дозы добавленного кислорода и скоростью роста люминесценции не было выявлено (Рис. 30b). Было обнаружено, что участки измерения интенсивности люминесценции комплекса, соответствующие добавлению кислорода в раствор, имеют зависимость, близкую к линейной (Рис. 30b).

Время жизни фосфоресценции после добавления кислорода в раствор уменьшается примерно на 10-15% после УФ-облучения (Рис. 29).

Таким образом, и прокачка воздуха, и прокачка кислорода через раствор увеличивает люминесценцию комплекса европия в ацетонитриле под действием УФ-облучения, причем кислород является ключевым компонентом воздуха, влияющим на люминесценцию раствора. Предположительно, после добавления кислорода в раствор увеличение интенсивности люминесценции европия под действием УФ-облучения происходит из-за образования синглетного кислорода, который ведет либо к фотохимическому превращению лиганда под действием света и в присутствии синглетного кислорода.

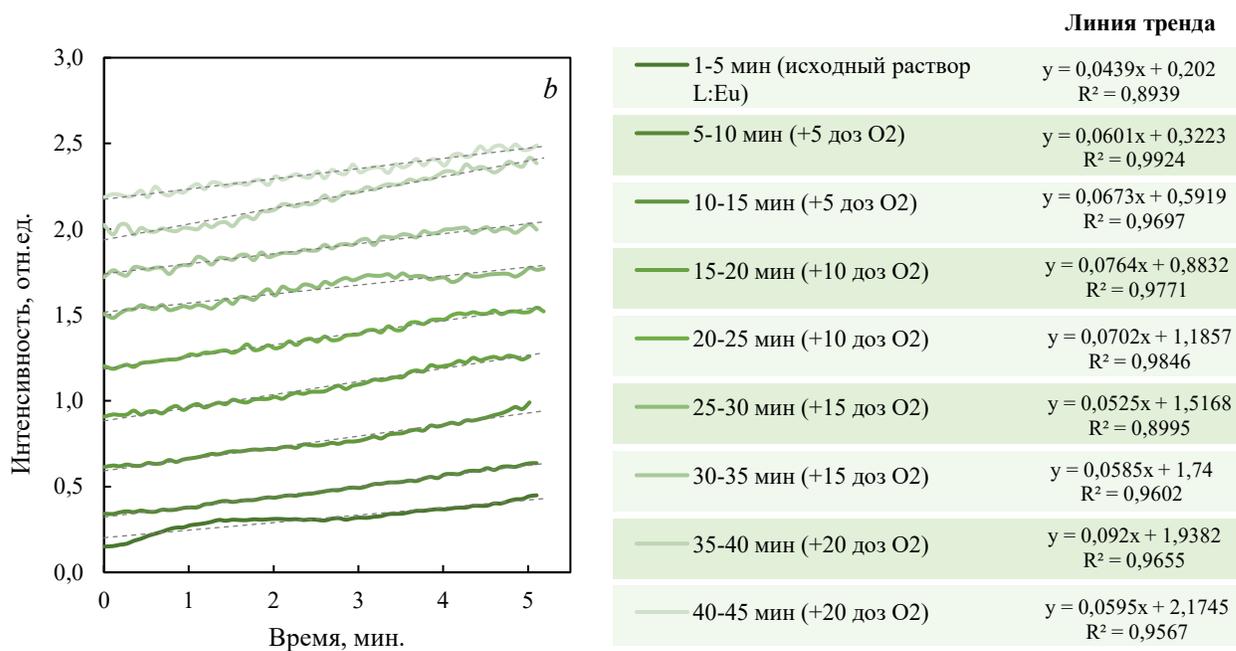
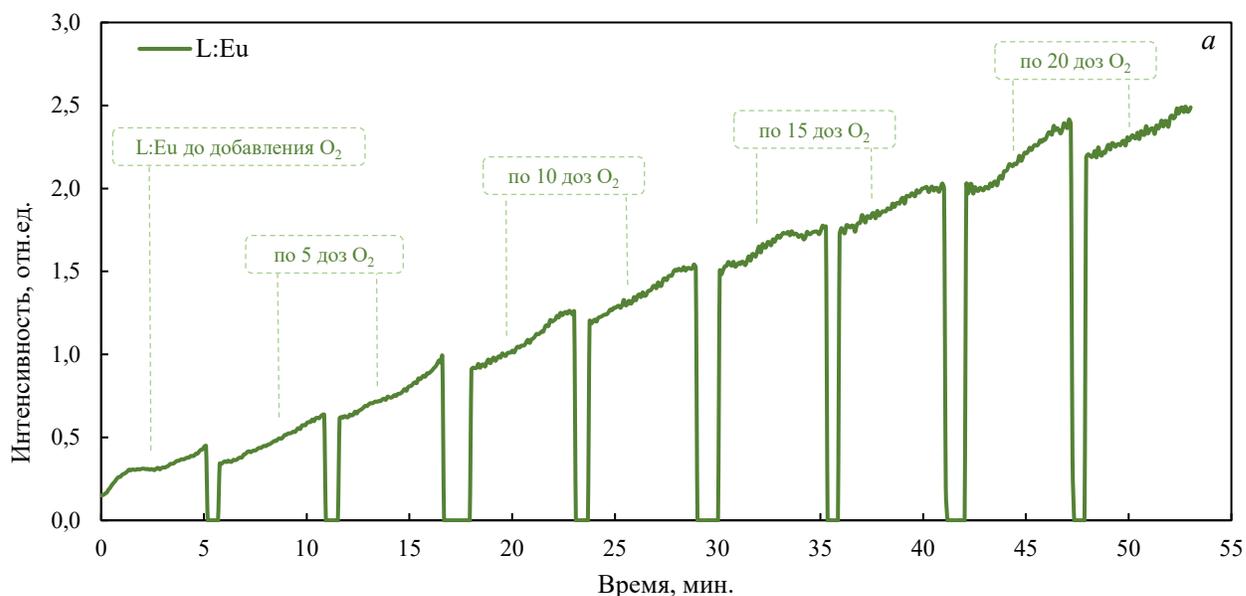


Рисунок 30 – Временной ход зависимости люминесценции комплекса европия при добавлении кислорода в раствор: *a* – весь временной диапазон измерений; *b* – вырезки временных диапазонов измерений, соответствующие раствору с определенной дозой закачки кислорода (температура постоянная, 25 °С)

### Основные итоги раздела 3.4

В результате проведения экспериментов с добавлением воздуха и кислорода в раствор комплекса европия был сделан вывод, что именно кислород

оказывает влияние на люминесценцию комплекса европия при УФ-облучении. Добавление кислорода так же, как и добавление воздуха, приводит к росту интенсивности люминесценции комплекса европия.

Выдвинуто две версии объяснения увеличения люминесценции европия: предположительно, под действием УФ-облучения из кислорода образуется синглетный кислород. За этим следует

1. либо фотохимическое превращение лиганда под действием УФ-света и в присутствии синглетного кислорода,
2. либо образование возбужденного димера (эксимера) из двух молекул синглетного кислорода. После чего энергия с димера передается иону европия (т.к. уровни энергии у них близки – свечение димеров синглетного кислорода наблюдается на длинах волн 635, 580, 535 нм), что приводит к усилению люминесценции иона европия. Либо образуется комплекс европия и димера синглетного кислорода, который люминесцирует с большей интенсивностью.

Свечение комплекса такой природы, но с другим пигментом представлено в статье «О механизме фотосенсибилизированной люминесценции димолей синглетного кислорода в насыщенных воздухом растворах пигментов» [50]. Дальнейшей задачей становится проверка данных гипотез на нашем комплексе европия и лиганда и поиск объяснения роста люминесценции при добавлении кислорода.

## 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе изучено влияние температуры на люминесцентные свойства комплексов европия и тербия с N-гетероциклическим лигандом. Ключевые выводы работы представлены ниже.

### 1) Спектры испускания люминесценции:

- интенсивность люминесценции европия растет с увеличением доли европия в растворе, а для тербия, наоборот, уменьшается. Аналогично спектры люминесценции меняются при нагревании

### 2) Время жизни фосфоресценции практически не зависит от температуры и соотношения концентраций тербия и европия в растворе

### 3) Квантовый выход люминесценции:

- практически линейно зависит от температуры;
- рост интенсивности люминесценции комплекса Eu при нагревании и уменьшение – для тербия, причем зависимости монотонны и почти линейны;
- С уменьшением концентрации Tb коэффициент изменения квантового выхода, зависящий от температуры, увеличивается

### 4) Обратимость процессов при охлаждении растворов:

- отсутствие полной обратимости процесса, причем чем больше концентрация Eu в растворе, тем меньше обратимость.

На основании результатов экспериментов можно сделать вывод, что данные соединения потенциально применимы в качестве люминесцентных датчиков температуры благодаря ярко выраженным температурным зависимостям отношения полос люминесценции европия и тербия. Однако выявлены ограничения, связанные с расчетом оптимального соотношения соли европия и тербия в растворе для обеспечения обратимости люминесцентных характеристик комплекса при изменении температуры к исходному значению.

В заключение хочу выразить свою искреннюю благодарность моему научному руководителю к.ф.-м.н. Харчевой Анастасии Витальевне и к.ф.-м.н. Пацаевой Светлане Викторовне за помощь в исследовательской деятельности, консультации и заинтересованность в моей научной работе. Также выражаю благодарность д.х.н. старшему научному сотруднику кафедры радиохимии химического факультета МГУ Борисовой Наталии Евгеньевне за участие в моей научной работе, ценные комментарии, а также предоставленные соединения европия и тербия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A.V. Kharcheva, Z.A. Charyshnikova, N.E. Borisova, T.B. Sumyanova, O.K. Farat, D.A. Kharitonov, S.V. Patsaeva. New luminescent pH-responsive europium complex for multimodal sensing in extremely wide pH range. // Journal of Lumiscence, 243, (2022)
2. F.S. Richardson. Lysozyme-Enhanced Europium(III)-Metacycline Luminescence and Its Application to the Determination of Metacycline // Chem. Rev. 82, 541 (1982)
3. V. Khudoleeva, L. Tselikh, A. Konovalenko A. Kalyakina, A. Goloveshkin, L. Lepnev, V. Utochnikova. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? // Journal of Lumiscence, 201, 500-800 (2018)
4. G. Bao, K.-L. Wong, D. Jin, P.A. Tanner. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties // Light: Science and Applications. 7, 96 (2018)
5. N.E. Borisova, A. V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, L.A. Korotkov, S. Bakaev, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.V. Belovad, B.F. Myasoedovd. Hard-and-soft phosphinoxide receptors for f-element binding: structure and photophysical properties of europium(III) complexes // Dalton Transactions. 46, 2238-2248 (2017)
6. N.E. Borisova, T.B. Sumyanova, A.V. Kharcheva, P.I. Matveev, A.V. Ivanov, E.A. Razumova, S.V. Patsaeva. The lanthanide complexes of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic dimethylanilides: the influence of a secondary coordination sphere on the stability, structure, luminescence and f-element extraction // Dalton Transactions. 46 (2018)
7. И.В. Калиновская. *Фотохимия и люминесценция разнолигандных комплексных соединений европия, иттербия и неодима*. Автореф. докт. дис. (Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), Владивосток, 2014)

8. J. Heine, K. Muller-Buschbaum. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. 24, 9232-9242 (2013)
9. X. Meng, S-Y Song, X-Z Song, M. Zhu, S-N Zhao, L-L W. H-J Zhang. A Eu/Tb-codoped coordination polymer luminescent thermometer // *Inorganic Chemistry*, 1, 757 (2014)
10. M.B. Vialtsev, A.I. Dalinger, E.V. Latipov, L.S. Lepnev, S.E. Kushnir, S.Z. Vatsadze, V.V. Utochnikova. New approach to increase the sensitivity of Tb-Eu-based luminescent thermometer // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 25450 (2020)
11. G.R. Choppin, D.R. Peterman. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry // *Coordination chemistry reviews* 174, 283-299 (1998)
12. K. Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews* 295, 1-45 (2015)
13. O.K. Moune, P. Porcher, P. Caro. A new analysis of the fluorescence spectrum of Eu<sup>3+</sup> in A-type La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Solid State Chemistry*, 50(1), 41–50 (2005)
14. A.V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, N.E. Borisova, D.A. Kharitonov, Z.A. Charyshnikova. Photophysical properties of europium salts with excitation in UV and visible light range // *Proceeding of SPIE Vol. 11322 113220C-1* (2019)
15. P. Porcher, P. Caro. Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu<sup>3+</sup> ion spectroscopic properties // *Journal of Luminescence* 21, 207—216 (1980)
16. J.-C.G. Bünzli. Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials // *European Journal of Inorganic Chemistry*, V. 2017(44), 5058-5063 (2017)
17. L.C. Thompson, S.C. Kuo. Orange luminescence from europium(III) compounds // *Inorganica Chimica Acta*, 149, 305-306 (1988)
18. J.E. Lowther. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ion // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 7. (1974)
19. R.C. Holz, L.C. Thompson. Spectroscopically Distinct Geometrical Isomers in a Single Crystal. Characterization of the Eight-Coordinate Adducts of

- Tris(dipivaloylmethanato)lanthanide(III) with 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline // *Inorganic Chemistry*, 32(23), 5251–5256 (1993)
- 20.S. Sivakumar, M. L. P. Reddy. Bright green luminescent molecular terbium plastic materials derived from 3,5-bis(perfluorobenzyloxy)benzoate // *J. Mater. Chem.*, 22, 10852 (2012)
- 21.G. Blasse. Luminescence from the  $\text{Eu}^{3+}$  Ion in D<sub>3h</sub> Symmetry // *Inorganica Chimica Acta*. V.142, 153–154 (1988)
- 22.J. Holsa, M. Leskel. Luminescence Properties of Terbium-Activated Rare-Earth Oxyhalides // *phys. stat. sol. (b)* 108, 797 (1981)
- 23.G. Ligner, R. Mohan, S. Knittel, G. Duportall. Hypersensitivity of terbium and europium ions luminescence in biological substrates // *Spectrochimica Acta*, V. 46A(5), 797-802 (1990)
- 24.Q. Li, T. Li, J.Wu. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix // *J. Phys. Chem. B*, V. 105, 12293-12296 (2001)
- 25.Berry M.T., May P.S., Xu H. Temperature Dependence of the  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0$  Life in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) // *J. Phys. Chem.*, 100(22), 9216–9222 (1996)
- 26.N.F. Mott. On the Absorption of Light by Crystals // *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci*. 167, 384–91 (1938)
- 27.F. Seitz. An interpretation of crystal luminescence // *Trans. Faraday Soc.* 35, 74–85 (1939)
- 28.M.D. Dramićanin, Trends in luminescence thermometry // *J. Appl. Phys.* 128 (2020)
- 29.T.Y. Popelensky, V.V. Utochnikova, How does the ligand affect the sensitivity of the luminescent thermometers based on Tb-Eu complexes // *Dalt Trans.* 49, 12156–12160 (2020)
- 30.X. Feng, Ya. Shang, H. Zhang, X. Liu, X. Wang, N. Chen, L. Wang, Z. Lib. Multi-functional lanthanide-CPs based on tricarboxylphenyl terpyridyl ligand as ratiometric

- luminescent thermometer and highly sensitive ion sensor with turn on/off effect // Dalton Transactions. V.15 (2020)
- 31.D. Mara, F. Artizzu, B. Laforce, L. Vincze, K. Van Hecke, R. Van Deun, A.M. Kaczmarek. Novel tetrakis lanthanide  $\beta$ -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing // Journal of Luminescence. V. 213, 343-355 (2019)
- 32.L.O. Tcelykh, V.Yu. Knzhevnikova, A.S. Goloveshkin, E.V. Latipov. Sensing temperature with Tb-Eu-based luminescent thermometer: A novel approach to increase the sensitivity // Sensors and Actuators A Physical. 345(50), 113787 (2022)
- 33.A.V. Kharcheva, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, T.P. Kaminskaya, S.V. Patsaeva, V.V. Popov, V.I. Yuzhakov. Luminescent solutions and films of new europium complexes with chelating ligands // Proc. of SPIE. 9448 (2015)
- 34.D. Chitnis, T. Kalyani, S.J. Dhoble. Structural and Optical Investigation of Novel Europium Hybrid Organic Complex for OLEDs and Solid State Lighting // Journal of Materials Physics and Chemistry. V.5(1), 1-10 (2017)
- 35.O.A. Goryacheva, N.V. Beloglazova, A.M. Vostrikova, M.V. Pozharov, A.M. Sobolev, I.Yu. Goryacheva. Lanthanide-to-quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay // Talanta. V. 164(1), 377-385 (2017)
- 36.Ф.А. Колоколов, В.Т. Панюшкин, И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко. Люминесцентные комплексы лантаноидов с карбоксильными лигандами // Химия и новые материалы. V. 12(4), 25-32 (2016)
- 37.V.B. Taxak, R. Kumar, J.K. Makrandi, S.P. Khatkar. Luminescent properties of europium and terbium complexes with 2'-hydroxy-4',6'-dimethoxyacetophenone // Displays. V. 31(3), 116-121 (2010)
- 38.B.-L. An, M.-L. Gong, M.-X. Li, J.-M. Zhang, Z.-X. Cheng. Synthesis and Luminescence of a Novel Conjugated Europium Complex with 6-Aniline Carbonyl 2-Pyridine Carboxylic Acid // Journal of Fluorescence. V. 15, 613-617 (2005)
- 39.T. Bai, N. Gu. Micro/Nanoscale Thermometry for Cellular Thermal Sensing // Small.

- V. 12(34), 4590-4610 (2016)
40. C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos. A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale // *Advanced Materials*. V.22(40), 4499-4504 (2010)
41. K.A. Romanova, A. Freidzon, A. Bagaturyants. Ab Initio Study of Energy Transfer Pathways in Dinuclear Lanthanide Complex of Europium(III) and Terbium(III) Ions // *The Journal of Physical Chemistry A*. V. 118(47), 11244–11252 (2014)
42. F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A.J. de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. Martínez Maestro, E.M. Rodríguez, D. Jaque, J.G. Solé, J.A. Capobianco. Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers // *ASC Nano*. V. 4(6), 3254-3258 (2010)
43. C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane. Temperature sensors based on europium polyoxometalate and mesoporous terbium metal–organic framework // *Journal of Materials Chemistry C*. V. 26 (2021)
44. N.E. Borisova, A.V. Ivanov, A.V. Kharcheva, T.B. Sumyanova, U.V. Surkova, P.I. Matveev, S.V. Patsaeva. Effect of Heterocyclic Ring on LnIII Coordination, Luminescence and Extraction of Diamides of 2,2'-Bipyridyl-6,6'-Dicarboxylic Acid // *Molecules*. V. 25(1), 62 (2019)
45. И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная, В.Г. Курявый, В.Е. Карасев. Фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов европия // *Журнал физической химии*. Том 81, №7, 1302 (2007)
46. И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная, А.Г. Мирончик, В.Е. Карасев. Люминесцентные свойства трифторацетатов европия // *Журнал физической химии*. Том 83, №6, 1175 (2009)
47. S.M. Borisov, R. Fischer, R. Saf, I. Klimant. Exceptional Oxygen Sensing Properties of New Blue Light-Excitable Highly Luminescent Europium(III) and Gadolinium(III) Complexes // *Adv. Funct Mater*. V. 24(41), 6548-6550 (2014)
48. N. Feng, J. Xie, D. Zhang. Synthesis, characterization, photophysical and oxygen-

- sensing properties of a novel europium(III) complex // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* V. 77(1), 292-296 (2010)
49. B. Song, G. Wang, M. Tan, J. Yuan. A Europium(III) Complex as an Efficient Singlet Oxygen Luminescence Probe // *J. Am. Chem. Soc.* V. 128(41), 13442-13450 (2006)
50. А.А. Красновский, К.В. Неверов. О механизме фотосенсибилизации люминесценции димолей синглетного кислорода в насыщенных воздухом растворах пигментов // *Биофизика.* Том 55, вып.3, 389-393 (2010)
51. А.Г. Мирончик, Н.В. Петроченкова, В.Е. Карасев. Влияние температуры на флуоресцентные свойства солей непредельных кислот  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и полимеров на их основе // *Высокомолекулярные соединения.* Том 41, №10, 1642-1646 (1999)
52. N.V. Slovesnova, A.S. Minin, A.V. Belousova, A.A. Ustyugov, K.D. Chaprov, A.P. Krinochki, M.I. Valieva, Y.K. Shtaitz, E.S. Starnovskaya, I.L. Nikonov, A.N. Tsmokalyuk, G.A. Kim, S. Santra, D.S. Kopchuk, E.V. Nosova, G.V. Zyryanov. New TEMPO-Appended 2,2'-Bipyridine-Based Eu(III), Tb(III), Gd(III) and Sm(III) Complexes: Synthesis, Photophysical Studies and Testing Photoluminescence-Based Bioimaging Abilities // *Molecules.* V. 27(23), 8414 (2022)
53. А.Р. Krinochkin, D.S. Kopchuk, D.N. Kozhevnikov. Luminescent neutral lanthanide complexes of 5-aryl-2,2'-bipyridine-6-carboxylic acids, synthesis and properties // *Polyhedron.* V.102, 556-561 (2015)