

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
«ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИЗОМЕРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ЛИГАНДОВ»

Выполнил студент 205М группы:
Шмельков Кирилл Дмитриевич

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. Харчева Анастасия Витальевна

Допущен к защите «___» _____ 2025 г.

Зав. кафедрой

д. ф.-м. н. проф. Салецкий А.М. _____

Москва

2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	5
1.1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов	5
1.1.1. Люминесценция тербия	7
1.1.2. Люминесценция европия	8
1.2. Механизм переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов	10
1.3. Практическое применение комплексов редкоземельных элементов для определения температуры	14
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	22
2.1. Комплексы европия и тербия	22
2.2. Регистрация спектров поглощения растворов комплексов.....	24
2.3. Регистрация спектров испускания и возбуждения люминесценции растворов комплексов	24
2.4. Регистрация кинетики затухания люминесценции	24
2.5. Обработка экспериментальных результатов.....	25
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	27
3.1. Спектры поглощения растворов комплексов	27
3.2. Спектры испускания люминесценции растворов комплексов	28
3.3. Спектры возбуждения люминесценции растворов комплексов	32
3.4. Времена жизни люминесценции	36
3.5. Квантовый выход люминесценции	42
3.6. Коэффициент асимметрии	46
3.7. Отношение интенсивностей полос люминесценции тербия и европия	47
4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	51

ВВЕДЕНИЕ

Исследование новых люминесцирующих веществ это важная задача современной оптики и спектроскопии. Примером таких веществ являются координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ). В комплексах РЗЭ возбуждающее излучение поглощает органическая часть (лиганд), энергия фотовозбуждения переносится на ион редкоземельного элемента (эффективность этого переноса зависит от лиганда, иона и координационного окружения), с последующим излучением в виде спектральной линии. Такие комплексы обладают интенсивным излучением, высоким квантовым выходом, длительным временем жизни люминесценции и узкими спектральными линиями. Кроме того, подобные комплексы стабильны и хорошо растворимы в органических растворителях или воде (в зависимости от лиганда). Спектры люминесценции определяются исключительно излучательными переходами ионов РЗЭ.

Спектрально-люминесцентные свойства некоторых комплексов могут зависеть от условий окружающей среды. Квантовый выход люминесценции, время жизни люминесценции, интенсивность люминесценции или соотношение интенсивностей люминесценции разных ионов РЗЭ в смешанных комплексах может меняться с температурой. Такие комплексы могут быть использованы для создания оптических термометров. Данные изделия должны обладать рядом важных свойств, для того, чтобы их можно было использовать на практике. Во-первых, они должны быть долговечны (в зависимости от задачи и зоны применения, их срок службы должен составлять от часов до нескольких лет). Во-вторых, оптические термометры должны быть устойчивы к изменению температуры и возбуждающему излучению (т.е. люминесцентные характеристики вне зависимости от истории изменения температуры и облучения возбуждающим облучением не должны меняться).

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов с лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксоимидов зависят от температуры, что делает их перспективными объектами для исследований.

Целью данной работы является изучение влияния температуры (в диапазоне 300-330 К) на люминесцентные характеристики растворов комплексов тербия и смешанных комплексов тербия и европия с лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксоимидов. Поставленные задачи включают измерение спектров поглощения, испускания люминесценции и возбуждения люминесценции, а так же кинетик затухания. По экспериментальным данным необходимо установить зависимость от температуры спектрально-люминесцентных характеристик – квантового выхода люминесценции, времени жизни люминесценции, коэффициента асимметрии. Кроме того, необходимо проверить обратимость всех изменений и предложить комплекс наиболее подходящий для дальнейшего использования в оптическом термометре.

ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов

К редкоземельным элементам относятся 17 элементов таблицы Менделеева с атомными номерами от 57 до 71 а так же 39 и 21. Группа элементов с атомными номерами с 57 до 71 называется лантаноидами. Электронная конфигурация трехвалентных ионов лантаноидов выглядит следующим образом: $[\text{Xe}](4f^n)$ ($[\text{Xe}]$ – это электронная конфигурация ксенона). Здесь n может принимать значения от 0 до 14 [1]. Данная конфигурация означает, что лантаноиды имеют 54 электрона на заполненных оболочках, и n на 4f оболочке. Некоторые трехвалентные ионы лантаноидов могут люминесцировать в видимом диапазоне излучения. Так, самарий 3+ имеет характерные оранжево-красные полосы люминесценции с максимумами в диапазоне 560 – 570, 590 – 620, 630 – 670 и 700 – 750 нм (что соответствует переходам с излучающего уровня $^4G_{5/2}$ на четыре подуровня основного уровня $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ и $^6H_{11/2}$) [2], европий 3+ демонстрирует красное свечение с полосами в спектральном диапазоне 570 – 585, 585 – 600, 610 – 630, 640 – 660, 680 – 710, 740 – 770, и 810 – 840 нм (что соответствует переходам с уровня 5G_0 на уровни $^7F_{0-6}$) [3], у тербия 3+ можно наблюдать характерное зеленое свечение с полосами в диапазоне 485 – 500, 540 – 555, 580 – 595, 615 – 625, и 645 – 655 нм (что соответствует переходам с уровня 5D_4 на уровни $^7F_{6-2}$) [4], диспрозий 3+ испускает желтое излучение с полосами в диапазоне 475 – 485, 570 – 590, 660 – 680, и 750 – 800 нм (что соответствует переходам с уровня $^4F_{9/2}$ на уровни $^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$, $^6H_{11/2}$ и переходу $^6F_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) [5] и тулий 3+, испускающий синее излучение [6]. Все процессы поглощения и излучения света связаны с f–f переходами, в результате чего можно наблюдать узкие полосы люминесценции. Заполненные 5s и 5p экранируют 4f оболочку, что приводит к дискретности спектра электронных переходов в рамках оболочки $4f^n$ [7]. Еще одной особенностью люминесценции комплексов РЗЭ является большое время

жизни люминесценции (порядка мс), это связано с тем, что f–f переходы запрещены правилами отбора для электрических дипольных переходов.

Энергетические уровни ионов лантаноидов с электронной конфигурацией $4f^n$ расщепляются под действием трех основных факторов [8]: кулоновского взаимодействия (с энергией порядка $\sim 10^4$ см⁻¹), спин-орбитального взаимодействия (с энергией порядка $\sim 10^3$ см⁻¹, что приводит к расщеплению термов на мультиплеты) и слабого влияния статического кристаллического поля (с энергией порядка $\sim 10^2$ см⁻¹, вызывающего расщепление мультиплетов на Штарковские уровни).

Основной терм и состояние определяют по правилам Хунда [8]:

- 1) правило максимальной мультиплетности – электроны стремятся занять орбитали таким образом, чтобы суммарный спин (S) был максимальным. Основным состоянием считается состояние с максимальной мультиплетностью;
- 2) правило максимального орбитального момента – при одинаковой мультиплетности (одинаковом суммарном спине), основным состоянием считается состояние с максимальным орбитальным моментом;
- 3) правило полного углового момента – основному состоянию соответствует наименьшее значение полного углового момента в тех случаях, когда электронная оболочка заполнена меньше, чем наполовину. И напротив, если электронная оболочка заполнена больше, чем на половину, то основному состоянию соответствует наибольшее значение полного углового момента.

Конфигурация иона тербия $3+$ принимает вид: $[\text{Xe}]4f^8$. Так как электроны находятся на $4f$ оболочке, главное квантовое число $n = 4$. Орбитальное квантовое число $l = 3$. При распределении 8 электронов по 14 уровням ($2(l+1) = 14$), полное спиновое число S становится равным 3. Тогда мультиплетность равна 7 ($2S + 1$). Полный орбитальный момент (L) определяется как модуль суммы проекций орбитального момента на ось z и равен 3. Величина J (полный момент) может варьироваться от 1 до 6, но, поскольку у иона тербия электронные оболочки заполнены более, чем

наполовину, основное состояние соответствует $J = L + S = 6$. Таким образом, основной терм — 7F , а основное состояние — 7F_6 .

Аналогично можно определить основной терм и состояние иона европия 3+. Конфигурация иона европия 3+ принимает вид: $[\text{Xe}]4f^6$. Основным термом этой конфигурации является 7F , основное состояние — 7F_0 .

1.1.1. Люминесценция тербия

Соединения, содержащие в своём составе трехвалентные ионы тербия, люминесцируют в зеленой области спектра, их спектр состоит из семи полос, соответствующих переходам с резонансного уровня 5D_4 на нижележащие по энергии уровни 7F_J ($J = 0-6$). Однако, чаще всего из-за ограниченной чувствительности детекторов спектрофлуориметров, можно наблюдать только четыре из них ($J = 3-6$). Возможна люминесценция и при переходе с более высокого по энергии уровня 5D_3 [9], однако это редкость, и в данной работе подобные переходы рассматриваться не будут. Характерный спектр испускания люминесценции комплекса тербия приведен на рисунке 1.

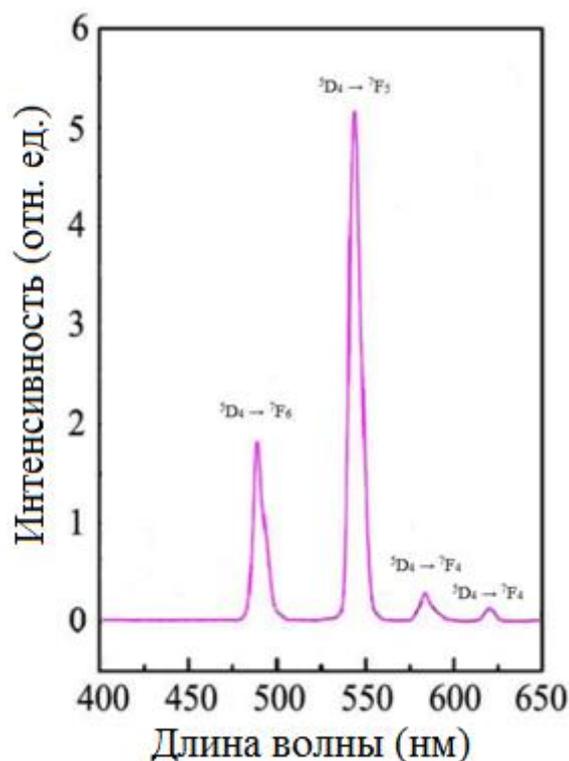


Рисунок 1. Спектр испускания люминесценции комплекса Tb^{3+} [10].

Как правило, наиболее интенсивным в спектрах бывает переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, интенсивность остальных переходов убывает в следующем порядке: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3$. Однако, соотношение между их интенсивностями может меняться в зависимости от лиганда или внешних условий (температуры, pH, растворителя и т.д.) [11-14].

Переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ является электрическим дипольным [19]. Соответствующая ему полоса люминесценции наблюдается в диапазоне длин волн 484-500 нм. Данный переход чувствителен к природе лиганда и ближайшему окружению иона тербия.

Наиболее интенсивная полоса люминесценции соответствует переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и наблюдается в диапазоне длин волн 540-555 нм. Данный переход является электрическим дипольным [15]. Переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, называют «сверхчувствительными», т.е. они удовлетворяют правилам отбора: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$ и в некоторых случаях $\Delta S = 0$, поэтому «сверхчувствительные» переходы называют псевдо-квадрупольными (они удовлетворяют правилам отбора для электрических квадрупольных переходов).

Переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ является электрическим дипольным. Соответствующая ему полоса люминесценции чувствительна к ближайшему окружению и наблюдается в диапазоне длин волн 580-595 нм.

Переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ является магнитным дипольным. Соответствующая ему полоса люминесценции, наблюдается в диапазоне длин волн 615- 625 нм. Переход слабо зависит от окружения и обладает слабой интенсивностью люминесценции [15].

1.1.2. Люминесценция европия

Соединения, содержащие в своём составе трехвалентные ионы европия, люминесцируют в красной области спектра, их спектр состоит из семи полос, соответствующих переходам с резонансного уровня 5D_0 на

нижележащие по энергии уровни 7F_J ($J = 0-6$). Однако люминесценцию, соответствующую переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ чаще всего не берут в рассмотрение, поскольку она находится вне диапазона длин волн чувствительности детекторов спектрофлуориметров. Характерный спектр люминесценции комплекса европия приведен на рисунке 2.

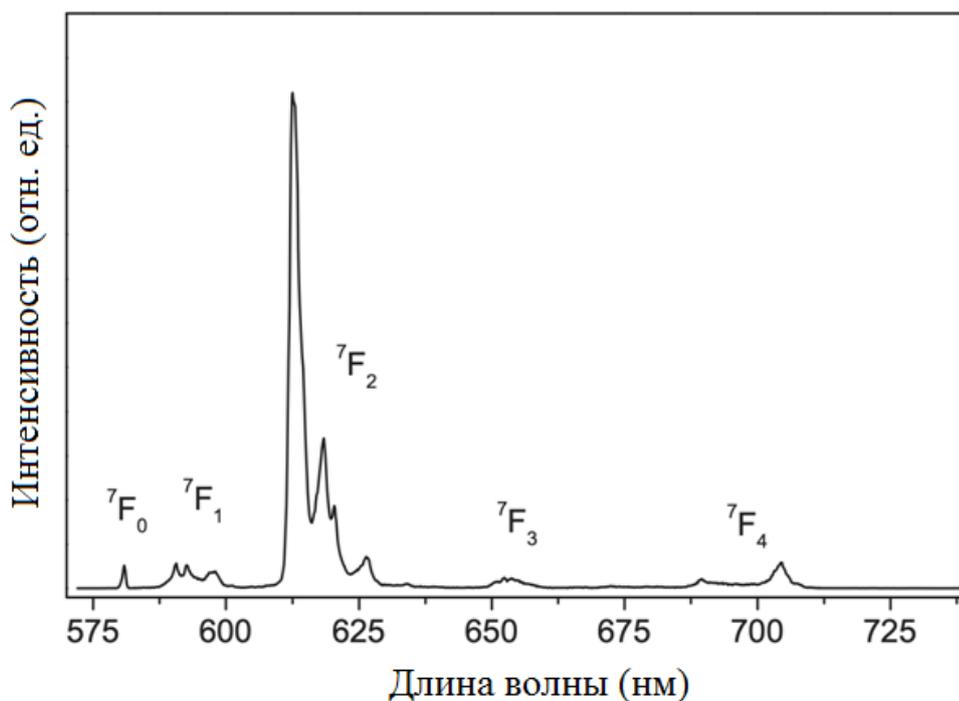


Рисунок 2 - Спектр испускания люминесценции комплекса [Eu(tta)3(phen)] [3].

Первая полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ расположена в диапазоне 570-585 нм. Этот переход запрещен в соответствии с теорией Джадда-Офельта [16, 17], однако его можно наблюдать в спектрах реальных соединений благодаря смешиванию состояний с разными J под влиянием кристаллического поля. Это самый узкий пик в спектре [18].

Второй переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ является магнитным дипольным, его интенсивность практически не зависит от окружения иона, из-за этого его часто используют для калибровки спектров люминесценции соединений с европием. Полоса люминесценции, соответствующая ему расположена в диапазоне 585-600 нм.

Третий переход (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) – это электрический дипольный переход, который является «сверхчувствительным». Его интенсивность сильно зависит от точечной группы симметрии иона европия в комплексе и природы лигандов. Этот переход отвечает за характерную красную люминесценцию Eu^{3+} . Если интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ низкая, а доминирует переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, люминесценция приобретает оранжевый оттенок [19]. Полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, расположена в области длин волн 610-630 нм.

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ также запрещен в соответствии с теорией Джадда-Офельта, но может присутствовать в спектре из-за смешивания состояний с разными J (J - J' смешивание) под действием кристаллического поля, является электрическим дипольным. Интенсивность полосы люминесценции, соответствующей данному переходу, мала, ее максимум расположен в диапазоне 640-660 нм [20].

Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ – это электрический дипольный переход, который, как и переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, зависит от окружения иона, но не является «сверхчувствительным». Полоса люминесценции, соответствующая ему, расположена в диапазоне 680-710 нм.

1.2. Механизм переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов

Некоторые ионы редкоземельных элементов, в частности тербий и европий, обладают малыми коэффициентами экстинкции при возбуждении видимым или УФ светом [21]. Несмотря на высокую эффективность люминесценции РЗЭ, малые коэффициенты экстинкции приводят к низким показателям интенсивности люминесценции. Для увеличения интенсивности люминесценции часто используют антенный эффект (эффект сенсбилизации) [22-23]. К иону редкоземельного элемента присоединяют хелатирующий лиганд с высоким коэффициентом экстинкции, в результате чего образуется комплекс с высоким показателем поглощения. Лиганд

выступает в роли «антенны» поглощающей возбуждающее излучение, после чего энергия возбуждения передается иону редкоземельного элемента, и может наблюдаться его люминесценция. Кроме того, лиганд может экранировать ион РЗЭ от молекул растворителя, уменьшая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний комплекса (например, наличие ОН, СН, NH и др. групп во второй координационной сфере увеличивает вероятность безызлучательной дезактивации) [24].

Общепринятый механизм переноса энергии в комплексе изображен на рисунке 3, он был предложен Кросби и Ваном [26].

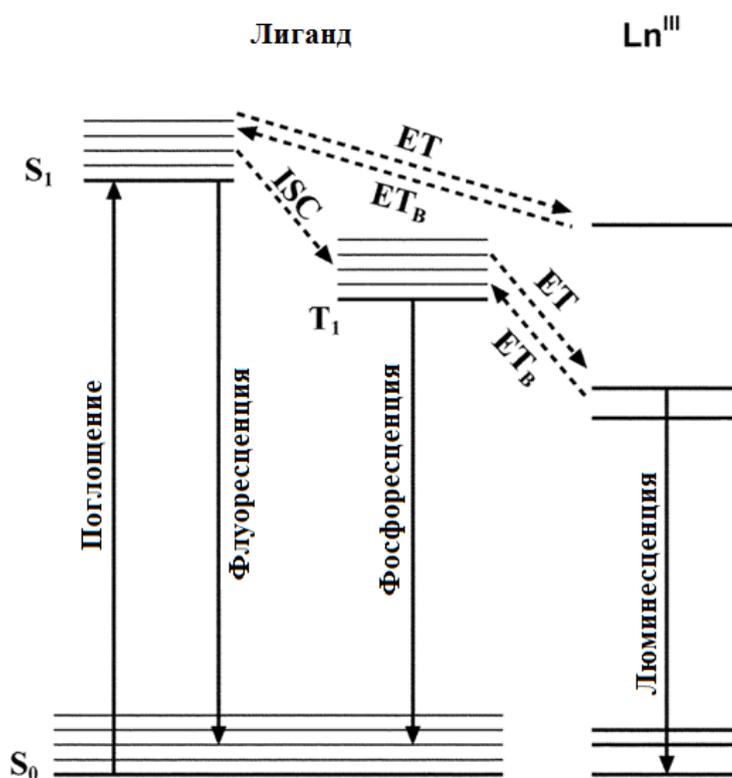


Рисунок 3. Схема переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов [25]. S_0 , S_1 – синглетное состояния, T_1 – триплетное состояние, ISC (intersystem crossing) – интеркомбинационная конверсия, ET (energy transfer), ET_B (back energy transfer) – перенос энергии от лиганда к иону редкоземельного элемента и обратный ему процесс, соответственно.

При поглощении возбуждающего излучения лиганд переходит на колебательный уровень первого возбужденного синглетного состояния

($S_0 \rightarrow S_1$), реже второго ($S_0 \rightarrow S_2$). Из состояния S_2 лиганд, в результате внутренней конверсии переходит в состояние S_1 . Миграция энергии первого синглетного состояния может пойти тремя путями: 1) переход в основное состояние ($S_1 \rightarrow S_0$), сопровождающийся излучением фотона (флуоресценция); 2) безызлучательный переход в основное состояние ($S_1 \rightarrow S_0$); 3) интеркомбинационная конверсия (переход из состояния S_1 в состояние T_1). Кроме того, в комплексах европия возможен прямой перенос энергии из состояния S_1 на резонансный уровень Eu^{3+} [27].

Переход $T_1 \rightarrow S_0$ запрещен, поэтому триплетное состояние является долгоживущим и играет ключевую роль в процессе переноса энергии на ион РЗЭ. Миграция энергии первого триплетного состояния может пойти тремя путями: 1) фосфоресценция (переход $T_1 \rightarrow S_0$); 2) безызлучательный переход в основное состояние ($T_1 \rightarrow S_0$); 3) межмолекулярный перенос энергии на ион РЗЭ (в случае комплексов европия, может наблюдаться перенос энергии в состояния с переносом заряда, из которого в дальнейшем произойдет перенос энергии на резонансный уровень Eu^{3+}), при этом лиганд возвращается в основное состояние. После возбуждения резонансного уровня иона РЗЭ также возможны три пути миграции энергии, а именно: безызлучательная релаксация в основное состояние, фосфоресценция, или обратный перенос энергии на триплетный уровень лиганда.

Эффективность прямого и обратного переноса энергии между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем РЗЭ может зависеть от разности энергии между ними. В случае иона тербия этот энергетический зазор должен составлять как минимум 1850 см^{-1} , иначе вероятность обратного переноса энергии увеличится и интенсивность люминесценции значительно уменьшится [28]. В случае иона европия, триплетное состояние должно располагаться в энергетическом диапазоне от 2000 до 3500 см^{-1} выше излучательного уровня иона, если энергетический зазор будет меньше, то, аналогично иону тербия, увеличится вероятность обратного переноса энергии, если энергетический зазор будет больше, уменьшится вероятность

прямого переноса энергии [29]. У тербия резонансным является уровень 5D_4 , у европия уровень 5D_0 , однако в качестве резонансного уровня могут выступать и более высоко лежащие по энергии уровни 5D_1 или 5D_2 (это зависит от энергии триплетного уровня лиганда) [30].

Механизм переноса энергии от триплетного уровня лиганда на резонансный уровень РЗЭ может проходить по двум механизмам: по механизму Ферстера или по механизму Декстера. В случае диполь-дипольного механизма переноса энергии (по Ферстеру) возбужденный электрон лиганда (донора) переходит в основное состояние, при этом, электрон РЗЭ (акцептора) поглощает выделившуюся энергию и переходит в возбужденное состояние (Рис. 4).

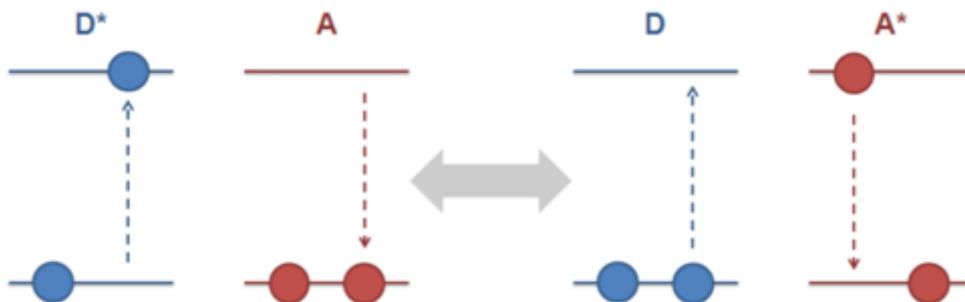


Рисунок 4. Схематическое изображение диполь-дипольного механизма переноса энергии (по Ферстеру) [31].

Вероятность данного процесса определяется по формуле из [32]:

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (1)$$

где χ – форм-фактор ($\chi = 3\cos\theta_a \cos\theta_d - \cos\varphi_{ad}$, θ_a и θ_d – углы между вектором, соединяющим центры точечных диполей и векторами соответствующих дипольных моментов), c – скорость света, N_b – число молекул акцептора, τ_a – время жизни возбужденного состояния, R – расстояние между донором и акцептором, $F_a(\omega)$ – нормированный спектр излучения, выраженный в числе квантов на единичный интервал частот, $\mu_b(\omega)$ – спектр поглощения акцептора, ω – частота перехода.

В случае обменно-резонансного механизма переноса энергии (по Декстеру) происходит прямой обмен электронов между лигандом и ионом РЗЭ. Этот механизм реализуется на коротких расстояниях, когда происходит физическое перекрытие орбиталей донора и акцептора (рис. 5) [33].

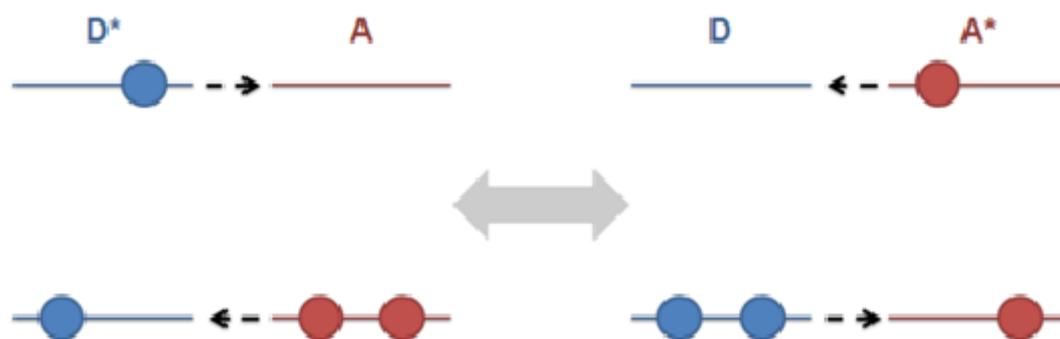


Рисунок 5. Схематическое изображение обменно-резонансного механизма переноса энергии (по Декстеру) [31].

Вероятность данного процесса можно рассчитать по формуле из [33]:

$$W_{об} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int F_a(\omega) F_b(\omega) d\omega \quad (2)$$

где \hbar – постоянная Планка, Z – параметр, экспоненциально зависящий от расстояния между молекулами (в связи с тем, что он связан с перекрытием волновых функций донора и акцептора), $F_b(\omega)$ – нормированный спектр поглощения акцептора.

1.3. Практическое применение комплексов редкоземельных элементов для определения температуры

Температура — это фундаментальный физический параметр, который играет важную роль во многих областях науки. Ее контроль и измерение нужны для понимания и управления процессами в различных системах. Особенный интерес вызывают методы дистанционного определения температуры, при которых измерительный прибор не влияет на температуру исследуемого объекта. Для этого могут использовать комплексы

лантаноидов, с зависящими от температуры люминесцентными характеристиками. Так, в работе [34] рассматриваются различные виды материалов с комплексами лантаноидов с азотсодержащими лигандами. Это моноядерные комплексы, содержащие один ион лантаноида, такие как комплексы европия (Eu^{3+}) и тербия (Tb^{3+}). Это ди- и полиядерные комплексы (комплексы, содержащие несколько ионов лантаноидов), металл-органические каркасы (MOF - гибридные материалы, состоящие из ионов металлов (например, лантаноидов) и органических линкеров), периодические мезопористые органосилики (PMO), пористые органические полимеры (POP) и ковалентные органические каркасы (COF) с добавлением европия (Eu^{3+}) и тербия (Tb^{3+}). Как отмечено в работе, в качестве параметра, зависящего от температуры, можно использовать интенсивность люминесценции (с повышением температуры интенсивность люминесценции может уменьшаться из-за термического тушения, которое связано с увеличением вероятности безызлучательных процессов, таких как колебательная релаксация или обратный перенос энергии от иона РЗЭ к лиганду), время жизни люминесценции, или соотношение интенсивностей двух различных переходов. Одним из ключевых параметров температурного датчика является чувствительность. В работе было рассмотрено множество комплексов, вот данные для некоторых из них: для некоторых MOF чувствительность достигает $16\% \text{ K}^{-1}$. Для PMO чувствительность варьируется от 1 до $5\% \text{ K}^{-1}$. Для COF и POP чувствительность составляла примерно $1\%/\text{K}^{-1}$.

Температура является важным биомаркером для диагностики различных заболеваний. Например, локальное повышение температуры может указывать на воспаление, инфекцию или развитие опухоли. Точное измерение температуры в тканях позволяет выявлять такие патологии на ранних стадиях. Поэтому, исследование новых материалов для создания оптических термометров является важной и актуальной задачей. Так, в статье [35] исследовались наночастицы с тройной структурой $\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}@\text{CaF}_2$. Эти наночастицы состоят из инертного ядра (NaYF_4), активного

слоя ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) и внешнего инертного слоя (CaF_2). Активный слой содержит термочувствительные ионы иттербия (Yb^{3+}) и неодима (Nd^{3+}). Исследования проводились в физиологически значимом для биологических систем температурном диапазоне от 10 до 64 °C. Люминесценцию возбуждали светом длиной волны 800 нм (полоса поглощения неодима), а регистрировали на длине волны 980 нм (полоса, соответствующая излучению иттербия). В качестве параметра, зависящего от температуры, использовалось время жизни люминесценции ионов Yb^{3+} , оно уменьшалось с увеличением температуры. Чувствительность времени жизни люминесценции к температуре составила 1.4–1.1% °C⁻¹.

Измерение температуры по соотношению интенсивностей люминесценции двух лантаноидов оказывается более точным и удобным, поскольку этот метод менее чувствителен к таким факторам, как концентрация люминофора или мощность возбуждения. Так как используется соотношение интенсивностей, то работать придется с относительными, а не абсолютными значениями. Так, в статье [36] исследуются комплексы тербия (Tb^{3+}) и европия (Eu^{3+}) с лигандом TPTZ (2,4,6-трис(2-пиридил)-1,3,5-триазин). Комплексы синтезируются в виде порошка, а затем включаются в полимерную матрицу PMMA для формирования прозрачных гибридных пленок. Исследования проводились в диапазоне температур от 25 до 120°C. С увеличением температуры интенсивность излучения и Tb^{3+} , и Eu^{3+} уменьшалась, однако у тербия это уменьшение происходило быстрее. Это связано с активацией безызлучательных путей релаксации энергии. Также наблюдается увеличение интенсивности слабого излучения лиганда TPTZ при повышении температуры, что объясняется обратным переносом энергии от ионов металла к лиганду. В качестве параметра зависящего от температуры было выбрано отношение интенсивностей люминесценции двух ионов лантаноидов: Tb^{3+} (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ при 541 нм) и Eu^{3+} (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ при 615 нм). Чувствительность этого параметра составила 2,98 % °C⁻¹ при 100°C.

В работе установили, что по мере нагревания цвет излучения менялся от зеленовато-желтого до красного, что делает материал потенциально полезным для визуального определения температуры.

В работе [37] исследуются смешанные лантаноидные MOF, содержащие ионы тербия (Tb^{3+}) и европия (Eu^{3+}) в диапазоне температур от 90 К до 240 К. В качестве параметра, зависящего от температуры, выбрано отношение интенсивностей люминесценции двух ионов лантаноидов: Tb^{3+} (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 545 нм) и Eu^{3+} (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ при 617 нм). С повышением температуры интенсивность люминесценции Tb^{3+} уменьшается, а интенсивность люминесценции Eu^{3+} увеличивается. Это связано с переносом энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} , который усиливается при повышении температуры. Таким образом, соотношение интенсивностей I_{Tb}/I_{Eu} линейно зависит от температуры. Максимальная относительная чувствительность достигает 3.61% K^{-1} при 240 К. Это одна из самых высоких чувствительностей, зарегистрированных для подобных материалов.

Работа [38] посвящена разработке наносенсоров на основе комплексов тербия (Tb^{3+}) для высокочувствительного измерения температуры внутри клеток. Исследовались комплексы тербия с лигандами (тиакаликс[4]аренами (ТСАн)), имеющими различные заместители, из которых в дальнейшем изготавливались гидрофильные коллоидные наночастицы. Параметром, зависящим от температуры, является интенсивность люминесценции тербия (Tb^{3+}). При повышении температуры наблюдается тушение люминесценции, что связано с обратным переносом энергии от возбужденного состояния Tb^{3+} к триплетному уровню лиганда. Чувствительность этого параметра у наночастицы PSS- $[Tb_2(TCA_4)_2]$ (PSS — полистиролсульфонат) составила 5.25% K^{-1} , что является крайне высоким значением, для внутриклеточных температурных наносенсоров.

В работе [39] проводят исследование оптических температурных сенсоров на основе фосфора $LaNbO_4$, легированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , и рассматривают три различных метода оптической термометрии: Fluorescence

Intensity Ratio (FIR) (метод, основанный на отношении интенсивностей флуоресценции термально связанных уровней), Valley to Peak Ratio (VPR) (метод, основанный на соотношении интенсивностей долины и пика в спектре люминесценции) и Non-Thermally Coupled Levels (NTCL) (метод, использующий соотношение интенсивностей переходов, не связанных термально). Исследования проводились в диапазоне температур от 14 до 300 К. В качестве параметра, зависящего от температуры, по методу FIR использовалось соотношение интенсивностей переходов с термально связанных уровней, таких как ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, его чувствительность составила $0.749\% \text{ K}^{-1}$ при 300 К. В методе VPR использовалось соотношение интенсивностей долины и пика, для перехода ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, его чувствительность составила $0.175\% \text{ K}^{-1}$ при 300 К. В методе NTCL использовалось соотношение интенсивностей переходов с уровней, не связанных термально. Таких пар уровней много, но наибольшая чувствительность этого метода при температуре 300 К достигается для соотношения ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, достигая $1.19\% \text{ K}^{-1}$.

Для корректной работы оптические термометры должны быть стабильны и устойчивы к возбуждающему свету и изменениям температуры. В работе [40] на основе бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK3-5})_3\text{phen}$ [CPDK3-5 – 1-(4-(4-пропилциклогексил) фенил) октан-1,3-дион, phen – 1,10-фенантролин] изготовили высокочувствительный рабочий элемент для многоразовых люминесцентных термометров. Он представляет из себя застеклованную плёнку закреплённую между двумя кварцевыми пластинами. Данный элемент полностью устойчив к УФ-излучению и способен обратимо изменять интенсивность и время жизни люминесценции в области температур 298–348 К. Люминесценцию возбуждали светом с длиной волны 385–415 нм, регистрируя ее на длине волны 612 нм. Относительная температурная чувствительность средней интенсивности люминесценции (на длине волны 612 нм) изменялась от $-2.2\% \text{ K}^{-1}$ (при температуре 298 К) до $-1.5\% \text{ K}^{-1}$ (при температуре 348 К), ее среднее значение составило $-1.8\% \text{ K}^{-1}$.

Относительная температурная чувствительность времени жизни люминесценции изменялась от $-0.28\% \text{ K}^{-1}$ (при температуре 298 К) до $-1.6\% \text{ K}^{-1}$ (при температуре 348 К), ее среднее значение составило $-1.2\% \text{ K}^{-1}$.

В статье [41] авторы продолжают исследование бета-дикетонатных комплексов Eu. В работе исследованы люминесцентные характеристики застеклованной пленки из порошка анизометричного β -дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK12-14})_3\text{phen}$ [DK12-14 – 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион, а phen – 1,10-фенантролин] с разными типами закрепления (между латунной и кварцевой пластинами и между кремниевой и кварцевой пластинами). Исследования проводились в диапазоне температур 254–370 К, с длиной возбуждающего излучения 337 нм и регистрацией на длине волны 611 нм. Средняя относительная чувствительность времени жизни вне зависимости от типа закрепления составила $-1.0\% \text{ K}^{-1}$.

В работе [42] были синтезированы и изучены люминесцентные свойства и термометрические характеристики германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0,05-0,2$) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($y = 0,1-0,6$). В частности, исследован германат $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. В данном соединении интенсивность люминесценции тербия и европия уменьшалась с увеличением температуры (от 298 до 473 К) на разные величины, в связи с этим в качестве параметра, зависящего от температуры было выбрано отношение интегральных интенсивностей $I_{603-640}(\text{Eu}^{3+})/I_{530-560}(\text{Tb}^{3+})$. Наибольшая относительная чувствительность данного параметра достигалась при температуре 298 К и составляла $0.15\% \text{ K}^{-1}$.

Помимо определения температуры в биологически важном диапазоне, есть необходимость в разработке и создании термометров, работающих при низких температурах (это актуально, например, для аэрокосмических исследований, кристаллографических измерений на синхротроне и для современных квантовых технологий). В работе [43] исследована применимость кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ в качестве люминесцентного

ратиометрического криотермометра в диапазоне температур от 20 до 90 К. Люминесценцию возбуждали излучением с длиной волны 809,4 нм, а регистрировали на длинах волн 985, 1538 и 1557 нм, что соответствует переходам ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Авторы рассматривают несколько величин, по которым можно определять температуру. Во-первых, соотношение интегральных интенсивностей двух полос, соответствующих переходу $[A({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ (6455 см^{-1}) и переходу $[B({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ (6424 см^{-1}) для диапазона температур около 22,5 К. Максимальная абсолютная чувствительность достигается при 22,5 К, относительная чувствительность при этой температуре составила $8\% \text{ K}^{-1}$. Во-вторых, можно использовать полуширину линии, соответствующей переходу $[A({}^4I_{13/2}) \rightarrow 1({}^4I_{15/2})]$, для оценки температуры вблизи 20 К. Относительная чувствительность данного параметра достигает максимума при 30 К и составляет $3\% \text{ K}^{-1}$ и падает до $2\% \text{ K}^{-1}$ при 90 К. А также соотношение интегральных интенсивностей двух полос, соответствующих переходу $[D({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ ($10\,206 \text{ см}^{-1}$) и $[A({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ ($10\,122 \text{ см}^{-1}$), для температуры в области около 60 К, или $[D({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ ($10\,206 \text{ см}^{-1}$) и $[B({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})]$ ($10\,149 \text{ см}^{-1}$). В последних двух случаях относительная температурная чувствительность составляла $3,2\% \text{ K}^{-1}$ при температуре 60,4 К и $5,0\% \text{ K}^{-1}$ при температуре 41,0 К.

В работе [44] исследовалась застеклованная пленка из мезогенного комплекса европия Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионато]-[2,2':6',2''-терпиридин]. Авторы установили, что интенсивность и время жизни люминесценции с увеличением температуры (от 298 до 353 К) нелинейно убывают и хорошо описываются экспоненциальной функцией. Интенсивности люминесценции уменьшается в 9 раз, а время жизни люминесценции в 11. В работе не проведено значение относительной чувствительности данных параметров, но их можно оценить: относительная чувствительность времени жизни находится в районе $1,7\% \text{ K}^{-1}$, а интенсивности люминесценции в районе $1,8\% \text{ K}^{-1}$.

В статье [45] авторы исследуют комплексы Tb и Eu. В частности, комплекс Eu с лигандами динафтоилметаном (DNM) и триоктилфосфиноксидом (Eu1), комплексы Tb с лигандом 1,8-бис(2-гидроксибензамидо)-3,6-диоксаоктаном (Tb-L1) и с лигандом 1,8-бис(4-этокси-2-гидроксибензамидо)-3,6-диоксаоктаном (Tb-L2). Они исследовались в биологически важном диапазоне (0-70 °C) в двух формах: в растворах (в диметилсульфоксиде (DMSO) и ацетонитриле) и в полимерных матрицах (полиметилметакрилате (PMMA) и полиакрилонитриле (PAN)). Интенсивность люминесценции комплексов тербия уменьшалась с ростом температуры, как и время жизни люминесценции всех комплексов. Относительная чувствительность времени жизни от температуры достигала достаточно высоких значений и составила – 1,13 %/°C и -1,23 %/°C у комплексов Tb-L1 и Tb-L2 в растворе DMSO. Так же авторы проводили дополнительную обработку экспериментальных данных.

Как правило, зависимость времени жизни люминесценции, может быть рассчитана с помощью уравнения типа Аррениуса:

$$\frac{1}{\tau} = k_0 + k_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3)$$

Где τ - время жизни люминесценции, k_0 - константа, характеризующая скорость безызлучательного перехода, не зависящая от температуры, k_1 - предэкспоненциальный множитель, связанный с вероятностью термического тушения, ΔE - разность энергий, между излучающим уровнем и более высоколежащим, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура.

С увеличением температуры экспоненциальный член увеличивается, что приводит к уменьшению времени жизни люминесценции (τ). Это связано с тем, что при повышении температуры увеличивается вероятность безызлучательных переходов. Авторы используют эту формулу для аппроксимации экспериментальных данных и определения параметров ΔE , k_0 и k_1 .

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Комплексы европия и тербия

В работе исследовались спектрально-люминесцентные характеристики растворов комплексов тербия и европия с лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксоимидов (табл. 1). Все растворы готовились непосредственно перед экспериментом. Комплексы синтезированы сотрудниками химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Для исследования взяты шестнадцать комплексов: восемь комплексов тербия, отличающихся заместителем фенильного кольца лиганда (а именно, три фтор-замещенных комплекса с заместителем во 2, 3 и 4 положениях (рис. 6), четыре комплекса с метильным заместителем во 2 и 4, 2 и 5, 3 и 4, 3 и 5 положениях (рис. 7), и один комплекс без заместителя) и восемь смешанных комплексов тербия и европия с аналогичным лигандом и заместителями.

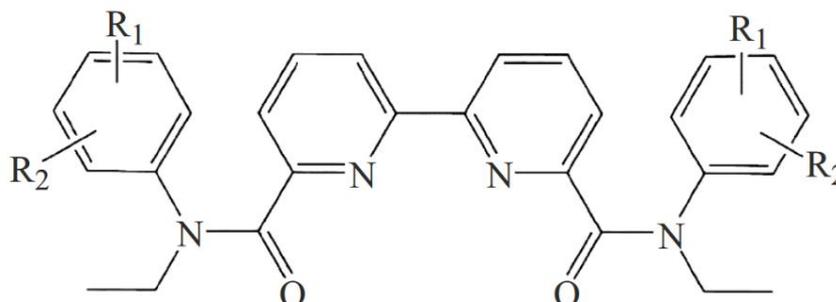


Рис. 6. Структура фтор-замещенных лигандов на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамидов. 2F — $R_1 = 2F$, $R_2 = H$; 3F — $R_1 = 3F$, $R_2 = H$; 4F — $R_1 = 4F$, $R_2 = H$ [46-47].

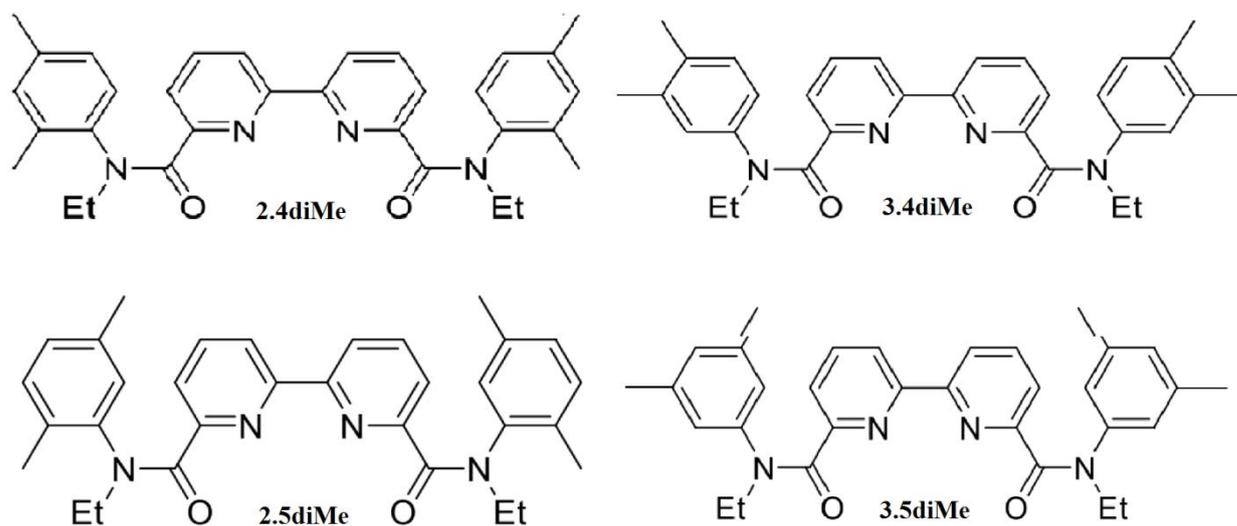


Рис. 7. Структура лигандов на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамида с метильным заместителем [48].

Таблица 1. Короткое обозначение комплексов с указанием заместителя и его положения.

Заместитель	Положение заместителя	Комплексы первой группы	Комплексы второй группы
Нет	—	Tb1	TbEu1
F	2	Tb2	TbEu2
F	3	Tb3	TbEu3
F	4	Tb4	TbEu4
Me	2 и 4	Tb5	TbEu5
Me	2 и 5	Tb6	TbEu6
Me	3 и 4	Tb7	TbEu7
Me	3 и 5	Tb8	TbEu8

2.2. Регистрация спектров поглощения растворов комплексов

Спектры поглощения растворов комплексов регистрировались относительно ацетонитрила. Измерения проводились на спектрофотометре Solar PB2201 в диапазоне от 200 нм до 800 нм. В работе использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 мм.

2.3. Регистрация спектров испускания и возбуждения люминесценции растворов комплексов

Для получения спектров испускания и возбуждения люминесценции использовалась 90-градусная схема. Измерения проводились на люминесцентном спектрометре Solar SM2203. Для получения спектров испускания люминесценции длина волны возбуждения устанавливалась на 320 нм, а регистрация происходила в диапазоне от 330 нм до 750 нм. При измерении спектров возбуждения люминесценции регистрация происходила на длине волны 546 нм (для тербия) и 618 нм (для европия), а возбуждение осуществлялось излучением с длиной волны в диапазоне от 250 нм до 535 нм (в случае регистрации спектра возбуждения тербия) и до 610 нм (в случае регистрации спектра возбуждения европия). Все измерения происходили в диапазоне температур от 300 К до 330 К. Для поддержания необходимой температуры исследуемого раствора использовалось термостатируемое кюветное отделение в обоих спектральных приборах.

2.4. Регистрация кинетики затухания люминесценции

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось на спектрометре Solar SM2203 при возбуждении светом с длиной волны 320 нм и регистрацией на длине волны 546 нм (для регистрации времени жизни люминесценции тербия) или 618 нм (для европия). Частота оптического прерывателя составляла 40 Гц, а напряжение на фотоумножителе равнялось 400 В. Измерение проводилось в течении 20 мс через каждые 0,1 мс. В

каждом опыте кинетика затухания люминесценции регистрировалась 5 раз. Для получения кинетик использовалась 90-градусная схема.

2.5. Обработка экспериментальных результатов

Полученные спектры возбуждения и испускания люминесценции корректировали на эффект внутреннего фильтра [49] по следующей формуле:

$$I = I_0 * 10^{\left(\frac{D_{ex} + D_{em}}{2}\right)} \quad (4)$$

где I_0 – зарегистрированная интенсивность люминесценции раствора, D_{ex} и D_{em} – оптические плотности раствора на длине волны возбуждения и испускания люминесценции в кювете с длиной оптического пути 1 см.

Квантовый выход люминесценции определяли методом эталонного красителя. В качестве эталона использовался раствор комплекса европия с лигандом на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамида с пиридилным заместителем в четвертом положении концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l в ацетонитриле, для которого квантовый выход люминесценции был измерен ранее (он составил 14%) [50]. Квантовый выход люминесценции изучаемых комплексов рассчитывали по формуле:

$$\Phi = \Phi_{et} \frac{K}{K_{et}} = \Phi_{et} \frac{D_{et}}{D} \frac{I}{I_{et}} \quad (5)$$

где Φ и Φ_{et} – квантовый выход люминесценции исследуемого образца и эталона, K и K_{et} – отношение I к D и I_{et} к D_{et} , (I и I_{et} – интегральные интенсивности люминесценции растворов исследуемого и эталонного образца, D и D_{et} – оптические плотности исследуемого и эталонного образцов на длине волны возбуждения).

По спектрам испускания был рассчитан коэффициент асимметрии, данный коэффициент отражает различное влияние поля лиганда (в том числе симметрию поля лиганда и плотность заряда вблизи РЗЭ) [51-53]. При помощи двух первых полос спектра испускания люминесценции комплекса

тербия можно вычислить коэффициент асимметрии R . Для этого используют следующую формулу [54]:

$$R = \frac{I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)}{I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)} \quad (6)$$

где $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ и $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ – интегральные интенсивности пиков, соответствующие переходам на уровни 7F_5 и 7F_6 . У европия данный коэффициент рассчитывается как отношение интегральных интенсивностей магнитного перехода к сверхчувствительному [53]:

$$R = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad (7)$$

Время жизни люминесценции (τ) — это параметр, характеризующий, за какое время интенсивность люминесценции уменьшается в e раз. Для измерения данного параметра комплекс РЗЭ подвергают импульсному облучению, при этом, длительность импульса должна быть меньше времени жизни люминесценции. Установлено, что зависимость интенсивности люминесценции от времени носила моноэкспоненциальный характер:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8)$$

Время жизни определялось по следующей формуле:

$$\tau = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)} \quad (9)$$

где $I(0)$ и $I(t)$ - интенсивности люминесценции в начальный момент времени и момент времени t .

Важным параметром оптических термометров является относительная чувствительность регистрируемого параметра к температуре, ее рассчитывают по формуле [55]:

$$S_r = 100\% \cdot \frac{1}{x} \cdot \left(\frac{dx}{dT} \right) \quad (10)$$

где S_r - относительная чувствительность, измеряемая в %, x - параметр, зависящий от температуры, T - температура.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Спектры поглощения растворов комплексов

Спектры поглощения имеют идентичную форму для всех комплексов. Форма спектров слабо зависит от температуры. Во всех спектрах наблюдался широкий пик с максимумом в диапазоне длин волн 310-330 нм, что соответствует поглощению света лигандом. Типичный спектр поглощения (для комплексов с одним и двумя излучающими центрами) приведен на рисунке 8.

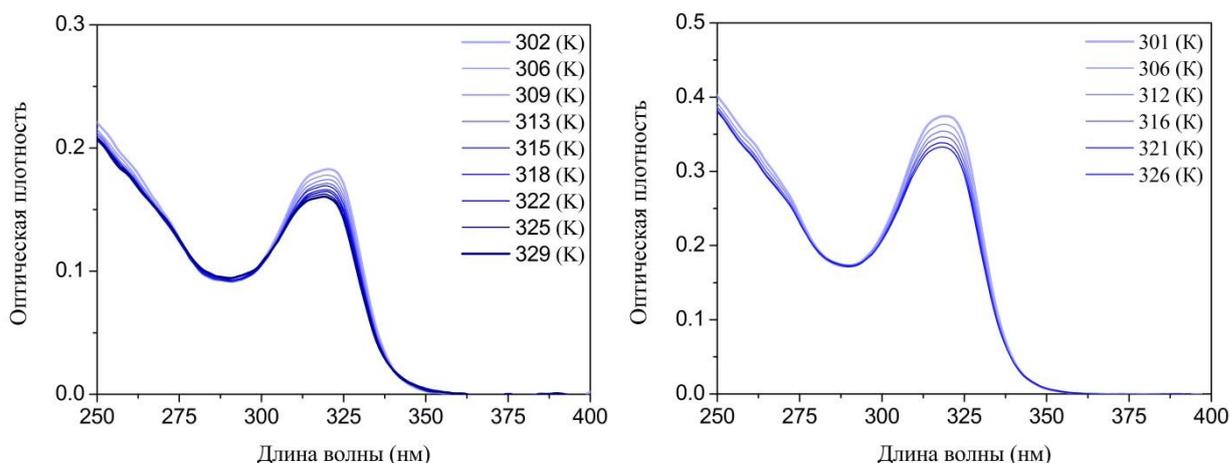


Рисунок 8. Спектры поглощения комплексов Tb₂ (слева) и TbEu₂ (справа) при разных температурах растворов

С ростом температуры во всех спектрах наблюдается слабое уменьшение оптической плотности на длинах волн 310-330 нм, не превышающее 13% от первоначального значения, незначительное уменьшение в диапазоне 280-300 нм и слабое увеличение на длинах волн 250-270 нм. Изменение положения максимума спектра не превышает 3 нм, а ширина пика (310-330 нм) почти не меняется. Максимальная оптическая плотность длинноволнового пика у комплексов с одним излучающим центром обнаружена у комплекса Tb₅, а у комплексов с двумя - у TbEu₅.

3.2. Спектры испускания люминесценции растворов комплексов

Спектры испускания люминесценции регистрировались в диапазоне длин волн 450-750 нм, при возбуждении светом длиной волны 320 нм. Спектры испускания люминесценции комплексов Tb1-8 содержат характерные пики, соответствующие переходам с резонансного уровня 5D_4 на уровни 7F_J (где J принимает значения от 6 до 3, на некоторых спектрах так же различима полоса люминесценции, соответствующая переходу на уровень 7F_2), расположенные на длинах волн 480-510, 530-560, 570-595 и 605-635 нм (рис. 9). Наиболее интенсивную люминесценцию в первой группе демонстрировал комплекс Tb2.

Спектры испускания комплексов TbEu1-8 содержат пики иона тербия, аналогичные пикам комплексов Tb1-8 и характерные пики иона европия, соответствующие переходам с резонансного уровня 5D_0 на уровни 7F_J (где J принимает значения от 0 до 4), расположенные на длинах волн 585-600, 605-635, 650-665 и 680-715 нм (рис. 9). Наиболее интенсивную люминесценцию иона тербия во второй группе демонстрировал комплекс TbEu2, а наиболее интенсивную люминесценцию иона европия - комплекс TbEu3.

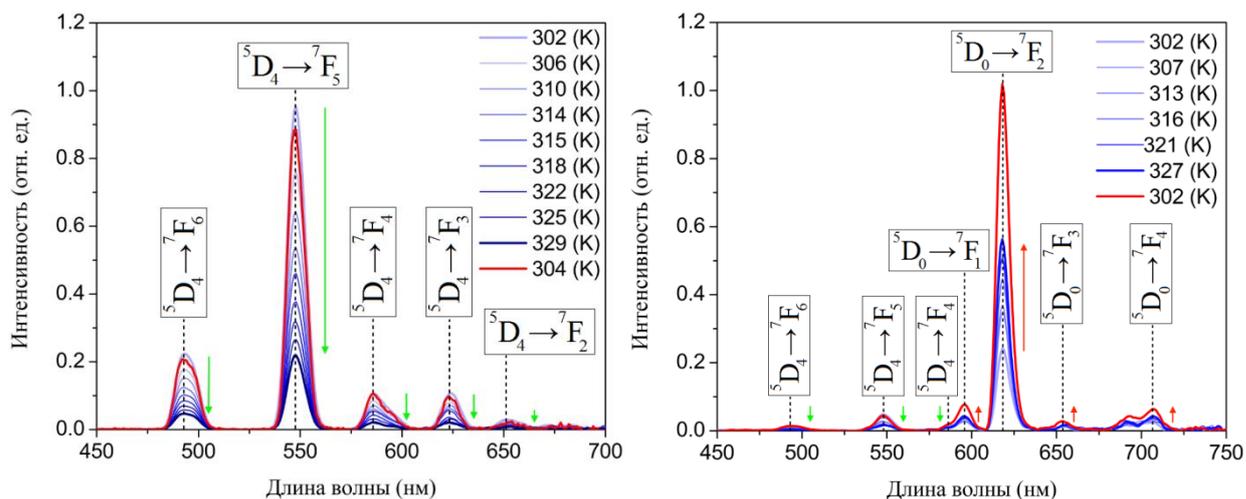


Рисунок 9. Спектры испускания люминесценции комплексов Tb2 (слева) и TbEu1 (справа) при разных температурах растворов. Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

Однако, в связи с низкой интенсивностью люминесценции иона европия (и, как следствие, плохому отношению сигнал/шум) все четыре пика иона европия можно наблюдать только в комплексах TbEu1, TbEu3 и TbEu4. Первые три пика можно наблюдать у комплекса TbEu2 и лишь два пика у комплексов TbEu5-8.

Интенсивность люминесценции ионов тербия в смешанных комплексах меньше, чем в комплексах с аналогичным лигандом, но с одним излучающим центром. В зависимости от комплекса уменьшение интенсивности составляет от десятков процентов, до нескольких сотен. Предположительно, это может быть вызвано рядом факторов. Первое: перенос энергии с уровня 5D_4 Tb³⁺ на 5D_1 и 5D_0 Eu³⁺. Это возможно, поскольку эти уровни меньше по энергии ($^5D_4 \sim 20\ 500\ \text{см}^{-1}$, $^5D_1 \sim 19\ 000\ \text{см}^{-1}$, $^5D_0 \sim 17\ 500\ \text{см}^{-1}$). Второе: конкуренция за сенсбилизацию лигандом: лиганд передаёт энергию обоим ионам (Tb³⁺ и Eu³⁺), но если эффективность сенсбилизации Eu³⁺ выше (например, из-за лучшего совпадения уровней), Eu³⁺ "перехватывает" энергию, которая раньше шла на Tb³⁺[56-58]. Единственным исключением является комплекс TbEu7, интенсивность люминесценции тербия в смешанном комплексе больше в примерно 5 раз.

Интенсивность люминесценции комплексов с одним излучающим центром (тербием) уменьшалась с ростом температуры во всех комплексах. Это связано с увеличением вероятности безызлучательного перехода с уровня 5D_4 на уровни 7F_J . При понижении температуры у комплексов Tb2, Tb3, Tb6 и Tb8 интенсивность обратимо возрастала, у остальных комплексов тербия также наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции с повышением температуры, однако прежних значений она не достигала (составляла не менее 90% от начальных значений). Предположительно, это связано с необратимой деградацией комплекса (разложением лиганда или диссоциацией комплекса) (рис. 10).

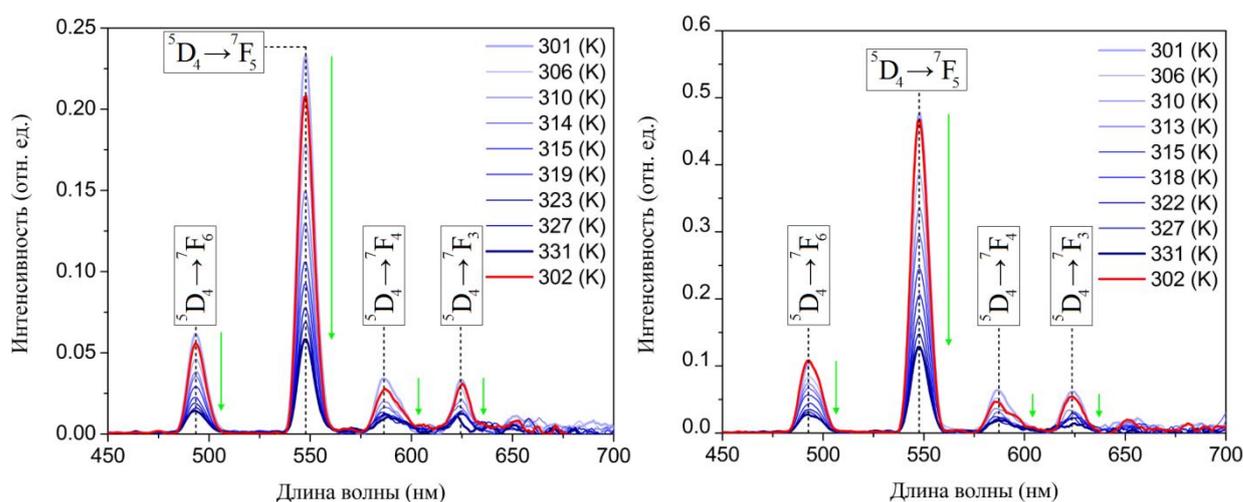


Рисунок 10. Спектры испускания люминесценции комплексов Tb5 (слева) с частичным восстановлением интенсивности при уменьшении температуры до начальных значений и Tb6 (справа) с полным восстановлением. Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

В спектрах испускания люминесценции комплексов с двумя излучающими центрами (TbEu1-8) у полос люминесценции соответствующих иону тербия наблюдаются те же тенденции, что и у полос аналогичных комплексов с одним излучающим центром. Положение, ширина полос и соотношение между интегральными интенсивностями полос иона тербия в комплексах с одинаковыми лигандами (в присутствии или отсутствии второго иона РЗЭ) одинаково в пределах погрешности, как говорилось ранее, отличается только интенсивность. В комплексах TbEu1, 3, 4, 8 интенсивность люминесценции Eu^{3+} значительно превышает интенсивность люминесценции Tb^{3+} и увеличивается с ростом температуры. Этот эффект «разгорания» люминесценции можно объяснить наличием пути заселения резонансного уровня через состояния с переносом заряда (в дальнейшем, на спектрах возбуждения их наличие будет видно) [59]. С увеличением температуры возрастает населенность этих состояний. В комплексах TbEu2, 5, 6, 7 интенсивность люминесценции европия уменьшалась с ростом температуры, что обусловлено увеличением вероятности безызлучательной дезактивации.

Установлено, что после возвращения к начальной температуре у некоторых комплексов интенсивность люминесценции европия оказывалась больше начальных значений (рис. 11).

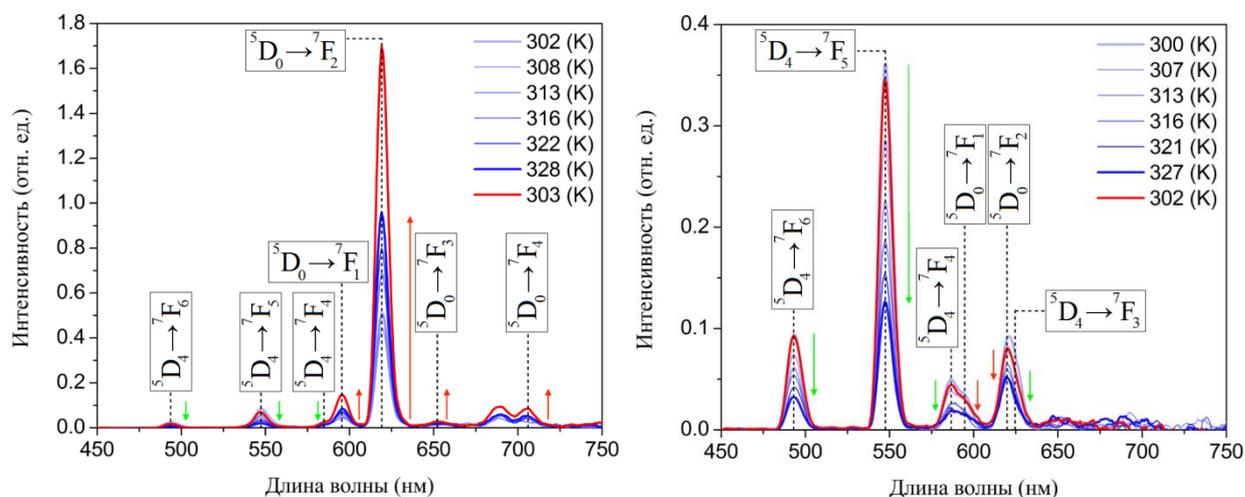


Рисунок 11. Спектры испускания люминесценции комплексов TbEu3 (слева) с ростом интенсивности при уменьшении температуры до начальных значений и TbEu6 (справа) с отсутствием этого роста. Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

Подобная тенденция наблюдалась у комплексов TbEu1, 3, 4, 8 (группа комплексов, у которой интенсивность люминесценции иона европия росла с температурой) и у TbEu7 (интенсивность которого падала с ростом температуры, однако при уменьшении ее до первоначальных значений, интенсивность превышала начальную). У комплексов, у которых отсутствуют пути заселения резонансного уровня через состояния с переносом заряда, этот эффект не наблюдается. Особенность спектров испускания люминесценции комплекса TbEu7 можно объяснить конкуренцией двух механизмов, вероятность которых возрастает с температурой: увеличением вероятности безызлучательной дезактивации и ростом заселенности состояний с переносом заряда.

Предположительно, усиление интенсивности люминесценции после возвращения температуры к начальной можно объяснить термоактивацией состояний с переносом заряда сохраняющейся после уменьшения

температуры до начальной, однако данное явление требует дополнительного изучения.

Комплексы Tb₂, 3, 4 (и TbEu₂, 3, 4) различаются положением заместителя (он находится во 2, 3 или 4 положении соответственно). Установлено, что положение заместителя значительно влияет на интенсивность люминесценции иона тербия. Наибольшая интенсивность люминесценции тербия в этой группе обнаружена у комплекса Tb₂ (и TbEu₂ во второй группе), далее интенсивность спадает в следующем порядке: Tb₃ (TbEu₃), Tb₄ (TbEu₄). При этом, подобной закономерности не наблюдается у иона европия в этой группе (из этих трех комплексов наиболее интенсивной люминесценцией европия обладает комплекс TbEu₃). Вероятно, это связано с существенными различиями в геометрии комплекса, при разных положениях заместителя.

Комплексы Tb₅ и Tb₇, как и Tb₆ и Tb₈ отличаются друг от друга положением метильного заместителя (он расположен во 2 и 4, 3 и 4 положении у первой пары, и во 2 и 5, 3 и 5 у второй пары). В комплексах Tb₅, 6 один из заместителей расположен во втором положении, в отличие от Tb₇, 8. В этих парах комплексы с заместителем во втором положении так же демонстрируют большую интенсивность люминесценции. Такая же тенденция наблюдается у аналогичных смешанных комплексов (за исключением комплекса TbEu₇).

3.3. Спектры возбуждения люминесценции растворов комплексов

Спектры возбуждения люминесценции получали при регистрации излучения на длине волны 546 нм (для иона тербия) и 618 (для иона европия). Изменения интенсивностей люминесценции в спектрах возбуждения с температурой, аналогичны изменениям в спектрах испускания люминесценции.

Спектры возбуждения комплексов Tb₁-8 имеют одинаковую структуру (рис. 12). Широкий длинноволновый пик, расположенный в диапазоне 310-

340 нм соответствует заселению первого синглетного уровня лиганда, с последующей передачей энергии на резонансный уровень тербия и люминесценцией. Более коротковолновый - заселению более высоко лежащих по энергии уровней. Интенсивность спектров возбуждения тербия уменьшается с ростом температуры.

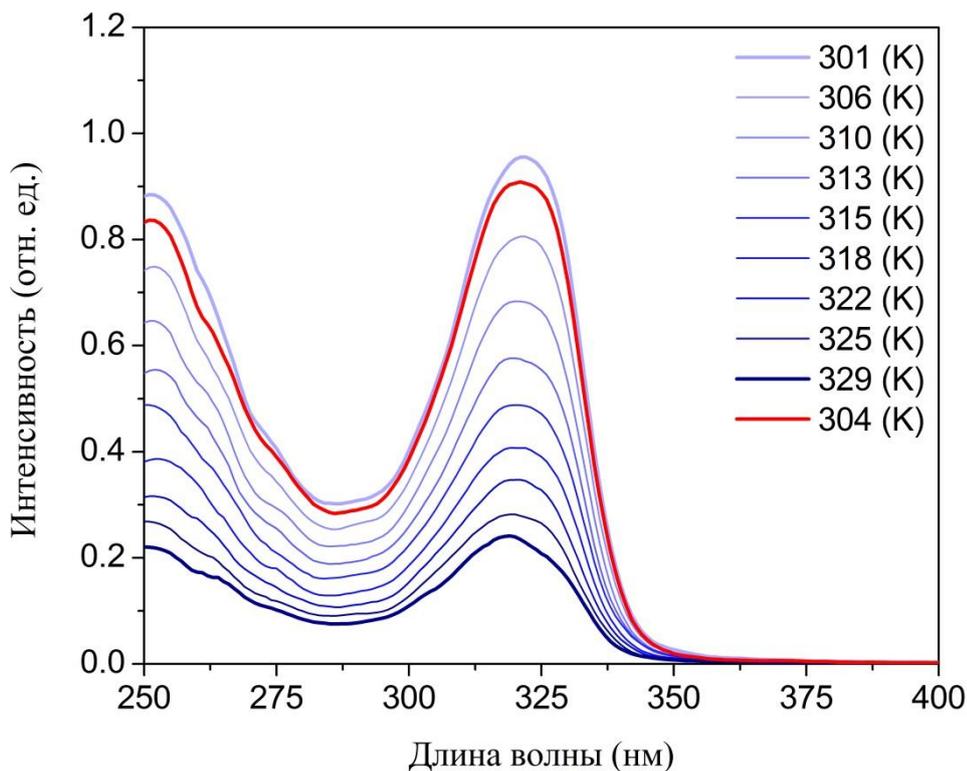


Рисунок 12. Спектры возбуждения люминесценции комплекса Tb₂. Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

При попарном сравнении спектров возбуждения иона тербия в комплексах с одинаковым лигандом обнаружено, что форма спектра почти не меняется. Единственное, чем отличаются спектры, это интенсивностью (рис. 13).

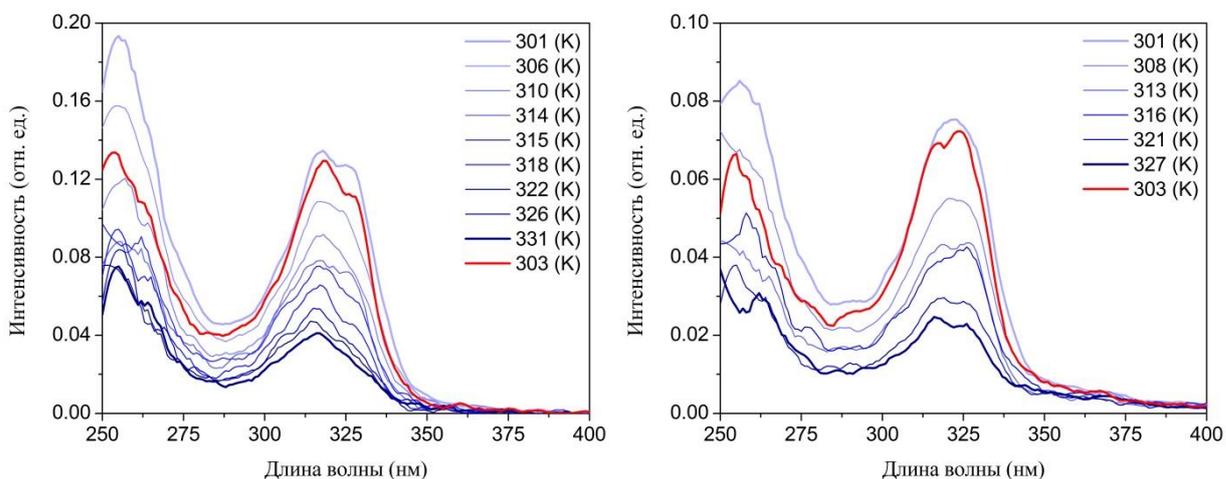


Рисунок 13. Спектры возбуждения люминесценции комплексов Tb_3 (слева) и $TbEu_3$ (иона Tb) (справа). Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

Спектры возбуждения люминесценции иона европия комплексов $TbEu_{2,5,6}$ имеют одинаковую структуру. Единственный широкий длинноволновый пик, расположенный в диапазоне 310-340 нм соответствует заселению первого синглетного уровня лиганда. В спектрах возбуждения люминесценции $TbEu_{1, 3, 4, 7, 8}$ присутствует второй пик, расположенный в диапазоне 340-370 (в зависимости от комплекса), соответствующий возбуждению люминесценции через состояние с переносом заряда (рис. 14).

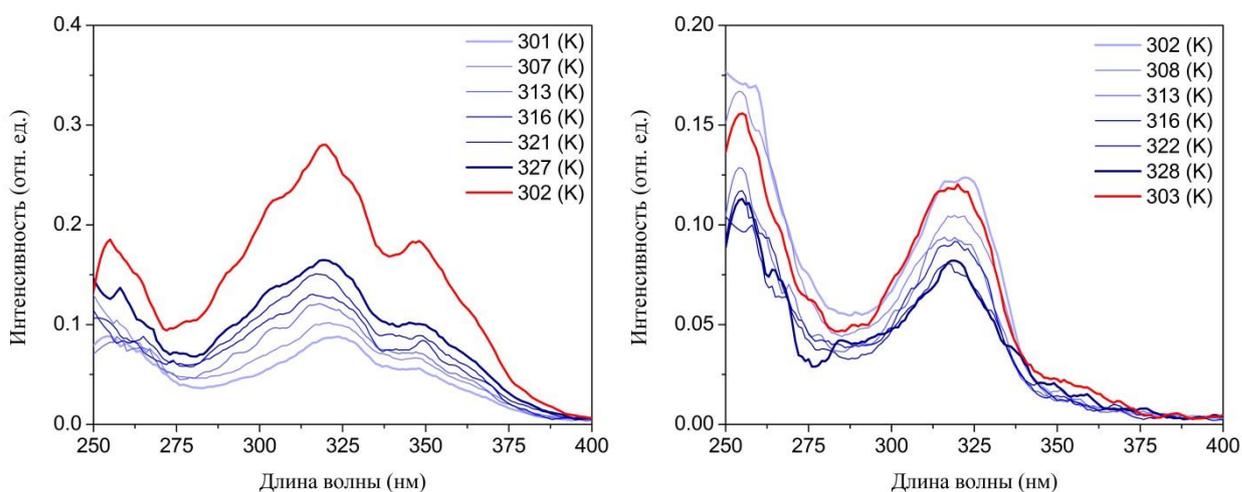


Рисунок 14. Спектры возбуждения люминесценции комплексов $TbEu_4$ (иона Eu) (слева) и $TbEu_2$ (иона Eu) (справа). Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

При сравнении спектров возбуждения ионов РЗЭ принадлежащих одному комплексу, обнаружено, что у комплексов TbEu2, 5, 6 эти спектры имеют одинаковую форму и положение длинноволнового пика (рис. 15).

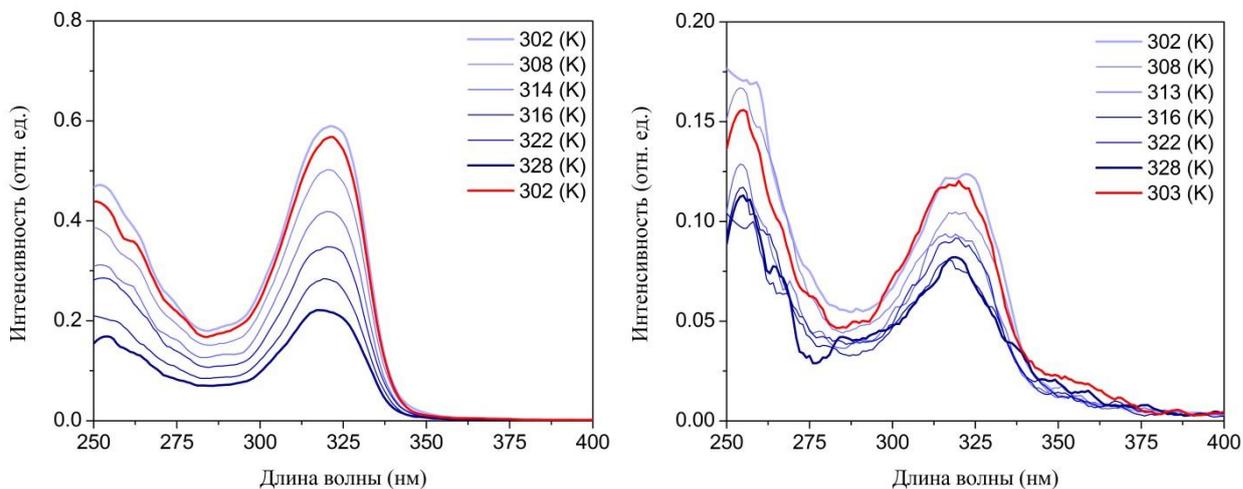


Рисунок 15. Спектры возбуждения люминесценции комплексов TbEu2 (иона Tb) (слева) и TbEu2 (иона Eu) (справа). Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

В то время как у комплексов TbEu1, 3, 4, 7, 8 они существенно отличаются (рис. 16) (в связи с наличием пути возбуждения люминесценции через состояние с переносом заряда у иона европия). Для тербия такой путь возбуждения не доступен, поскольку энергия уровня 3D_3 слишком велика.

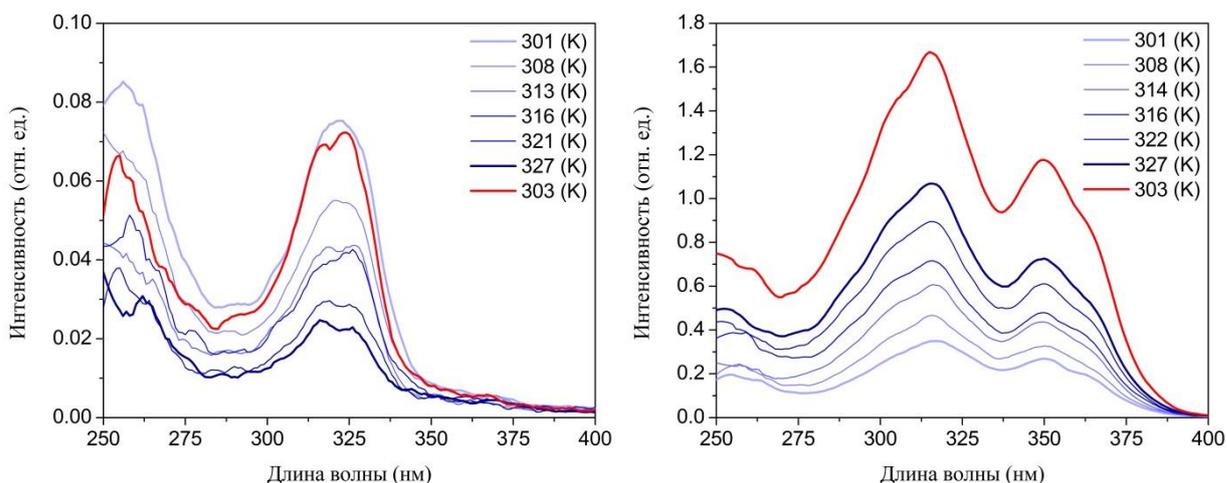


Рисунок 16. Спектры возбуждения люминесценции комплексов TbEu3 (иона Tb) (слева) и TbEu3 (иона Eu) (справа). Красным обозначен спектр при возвращении температуры к исходной.

3.4. Времена жизни люминесценции

Кинетики затухания люминесценции носили моноэкспоненциальный характер (рис 17). По ним были получены времена жизни люминесценции комплексов. Наибольшее время жизни иона тербия в первой группе комплексов наблюдалось у Tb8, оно составило 3,2 мс. Во второй группе наибольшее время жизни тербия наблюдалось у TbEu4 (оно составило 3,0 мс), а наибольшее время жизни европия у TbEu2 (2,1 мс).

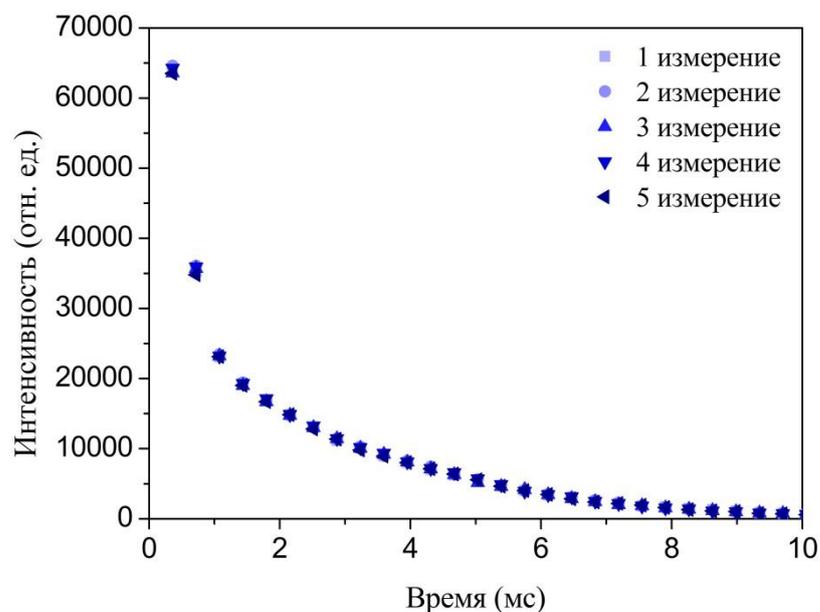


Рисунок 17. Кинетика затухания люминесценции комплекса Tb1 при температуре 301 К полученная 5 раз.

Время жизни люминесценции ионов РЗЭ обратимо менялось с температурой. Сильнее всего время жизни менялось у тербия в комплексе без заместителя Tb1. Во второй группе комплексов наибольшее изменение τ тербия обнаружено в комплексе TbEu7, а европия в TbEu8.

Зависимость времени жизни люминесценции тербия от температуры приведена на рисунке 18. У всех комплексов время жизни уменьшалось с ростом температуры (единственное исключение – Tb2, на интервале 302 – 314 К наблюдался рост, а затем уменьшение). Наличие любого заместителя увеличивало время жизни при более высоких температурах.

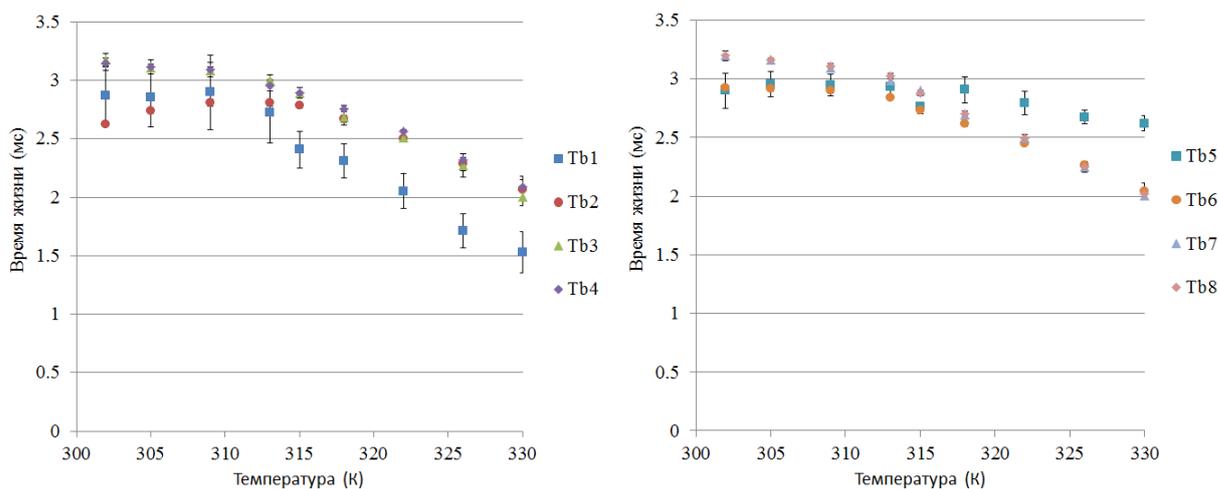
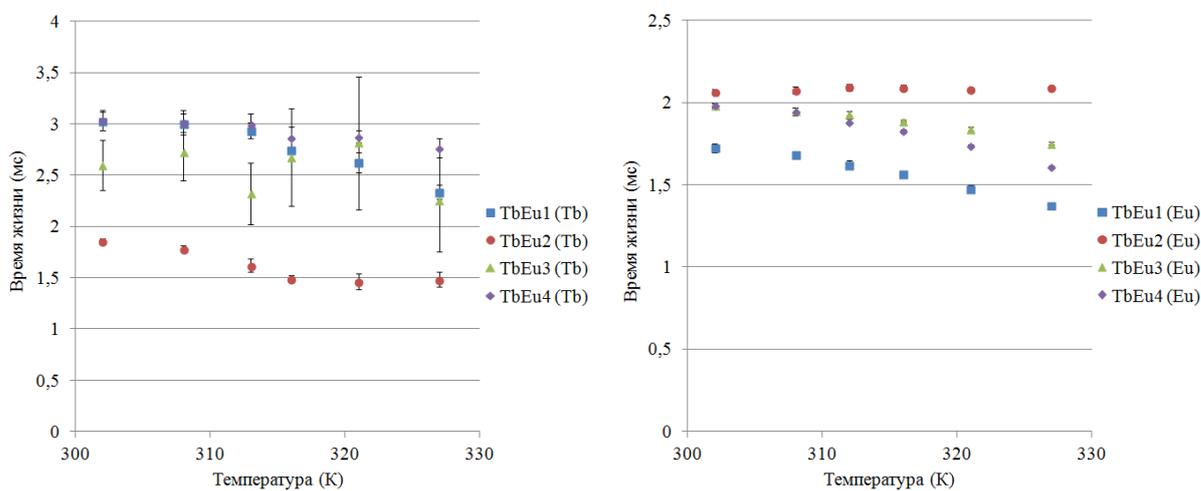


Рисунок 18. Зависимость времени жизни люминесценции тербия от температуры.

Время жизни люминесценции европия уменьшалось с ростом температуры у комплексов TbEu1, 3, 4, 6, 8. У оставшихся оно почти никак не зависело от температуры. Время жизни люминесценции тербия во второй группе комплексов уменьшалось с ростом температуры (единственное исключение – комплекс TbEu2, у него τ не изменялось) (рис. 19).



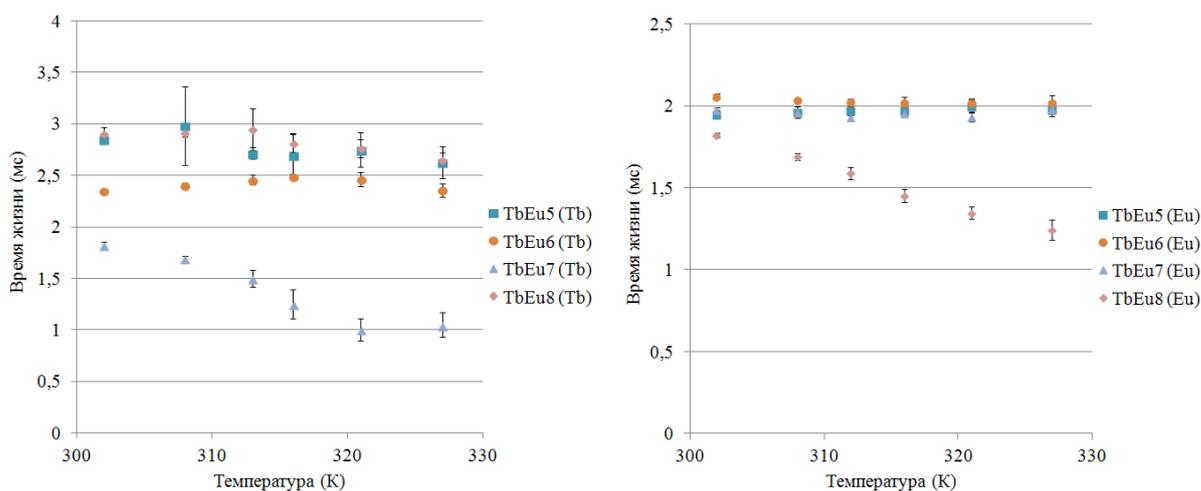


Рисунок 19. Зависимость времени жизни люминесценции тербия и европия от температуры.

При попарном сравнении зависимостей времени жизни люминесценции ионов тербия от температуры в комплексах с одним и двумя излучающими центрами и одинаковыми лигандами, было установлено, что τ в комплексах с одним РЗЭ либо больше, либо такое же как в комплексах с двумя РЗЭ (рис. 20). Это можно объяснить тем, что в смешанных комплексах появляются дополнительные пути дезактивации резонансного состояния тербия, что приводит к уменьшению времени жизни.

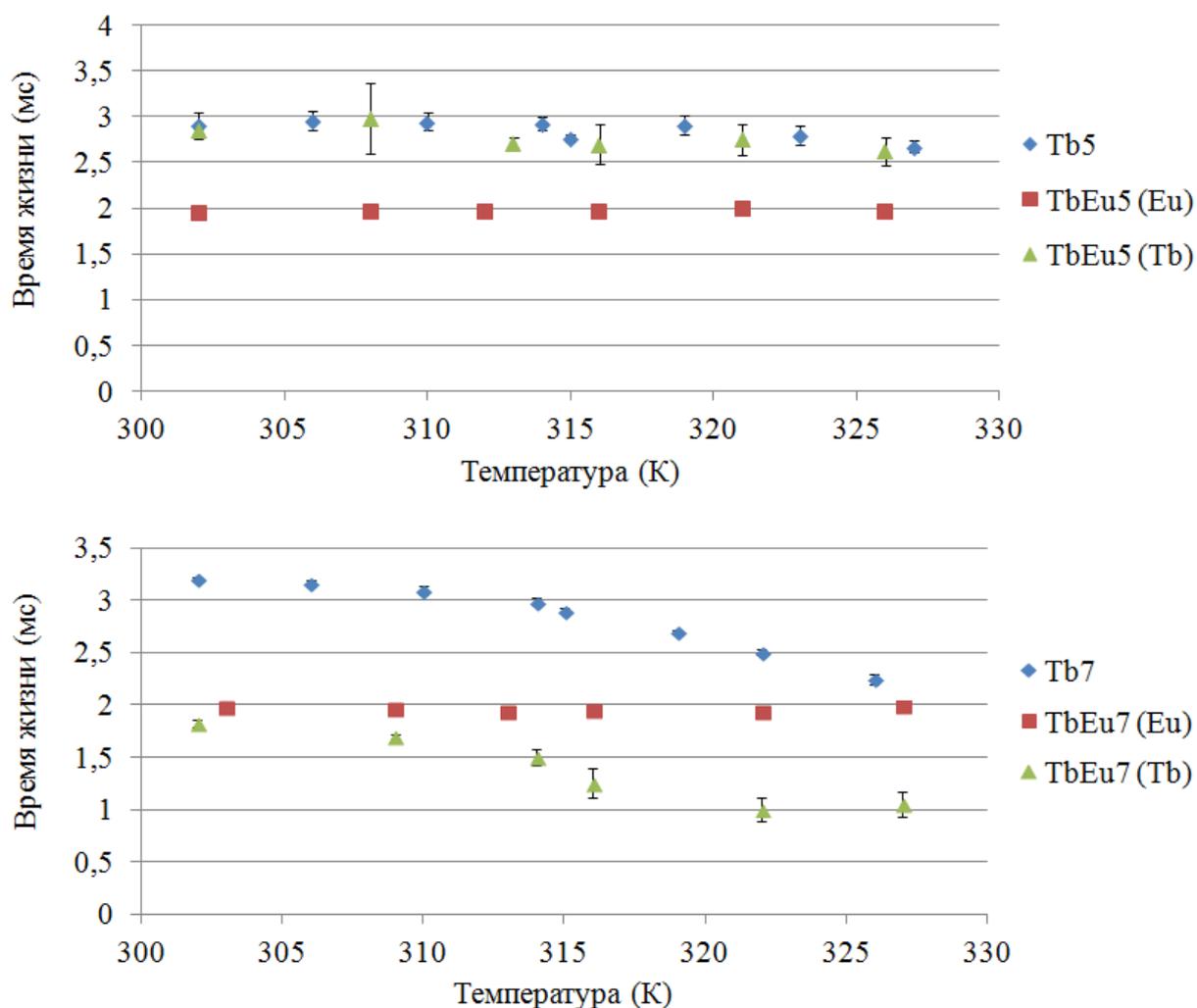


Рисунок 20. Зависимость времени жизни люминесценции тербия и европия от температуры в комплексах с одинаковыми лигандами.

В смешанных комплексах время жизни люминесценции тербия больше, чем у европия (за исключением комплексов TbEu2, 7). В группе Tb2, 3, 4 (комплексы с одинаковым заместителем в разных положениях) зависимости времени жизни люминесценции от температуры почти идентичны, однако у комплекса Tb2 τ в диапазоне 300-314 К меньше чем у Tb3, 4. В смешанных же комплексах (TbEu2, 3, 4) время жизни тербия отличается.

Время жизни люминесценции восстанавливалось до первоначальных значений при охлаждении растворов до начальных температур с хорошей точностью, что позволяет измерять температуру при помощи данного параметра. Для всех зависимостей времени жизни люминесценции от

температуры были рассчитаны относительные чувствительности (табл. 2). Поскольку у комплексов с одним РЗЭ эта зависимость была нелинейной, приведены значения относительной чувствительности двух интервалов от 300 до 314 К и от 314 до 330 К. Максимальная S_r была обнаружена у комплекса Tb1 в диапазоне более высоких температур.

Таблица 2 – относительная чувствительность зависимости времени жизни люминесценции от температуры.

Комплекс	Тербий		Комплекс	Тербий	Европий
	S_r (%/К) (300 – 314 К)	S_r (%/К) (314 – 330 К)		S_r (%/К)	S_r (%/К)
Tb1	0,44	2,63	TbEu1	1,02	0,92
Tb2	0,57	1,96	TbEu2	1,01	0,04
Tb3	0,05	2,15	TbEu3	0,3	0,47
Tb4	0,56	1,84	TbEu4	0,37	0,79
Tb5	0,38	0,38	TbEu5	0,4	0,08
Tb6	0,24	1,64	TbEu6	0,05	0,07
Tb7	1,62	1,62	TbEu7	2,61	0,005
Tb8	0,56	1,97	TbEu8	0,38	1,41

По зависимостям времени жизни люминесценции от температуры были рассчитаны энергии активации ΔE и константы уравнения Аррениуса k_0 (табл. 3). Полученные значения значительно превышают разность энергий между резонансным уровнем ионов и триплетным уровнем лиганда (эти значения варьируются в зависимости от лиганда).

Таблица 3 – энергии активации ΔE и константы уравнения Аррениуса k_0 .

	Тербий			Тербий		Европий	
	k_0 (с ⁻¹)	ΔE (см ⁻¹)		k_0 (с ⁻¹)	ΔE (см ⁻¹)	k_0 (с ⁻¹)	ΔE (см ⁻¹)
Tb1	320 ± 20	7000 ± 1000	TbEu1	320 ± 8	7000 ± 2000	530 ± 20	3900 ± 600
Tb2	340 ± 10	9000 ± 4000	TbEu2	500 ± 40	5000 ± 2600	—	—
Tb3	300 ± 8	7000 ± 1000	TbEu3	—	—	492 ± 7	5200 ± 800
Tb4	306 ± 3	7000 ± 500	TbEu4	325 ± 3	7000 ± 1000	484 ± 5	5100 ± 400
Tb5	330 ± 10	5600 ± 2300	TbEu5	—	—	—	—
Tb6	331 ± 7	8000 ± 1000	TbEu6	—	—	—	—
Tb7	302 ± 3	7600 ± 600	TbEu7	490 ± 65	7000 ± 4000	—	—
Tb8	293 ± 7	6500 ± 900	TbEu8	340 ± 4	8000 ± 3000	500 ± 20	4500 ± 800

3.5. Квантовый выход люминесценции

По спектрам испускания люминесценции рассчитан квантовый выход люминесценции. В первой группе максимальный квантовый выход люминесценции обнаружен у комплекса Tb2, он составил 17,8 %. Во второй группе максимальный квантовый выход тербия был обнаружен у комплекса TbEu2 (он составил 5,9 %), а максимальный квантовый выход европия у комплекса TbEu3 (он составил 11,9 %). Последовательность, в которой уменьшается

максимальный квантовый выход тербия в первой группе комплексов: Tb2, Tb6, Tb5, Tb3, Tb1, Tb4, Tb7, Tb8. Во второй группе очередность будет такой же, за единственным исключением: TbEu7 будет на 2м месте. Для европия последовательность выглядит так: TbEu3, TbEu1, TbEu4, TbEu2, TbEu7, TbEu5, TbEu6, TbEu8.

У комплексов Tb1-8 обнаружено уменьшение квантового выхода с ростом температуры (рис. 21), что обусловлено увеличением вероятности безызлучательной дезактивации резонансного состояния тербия.

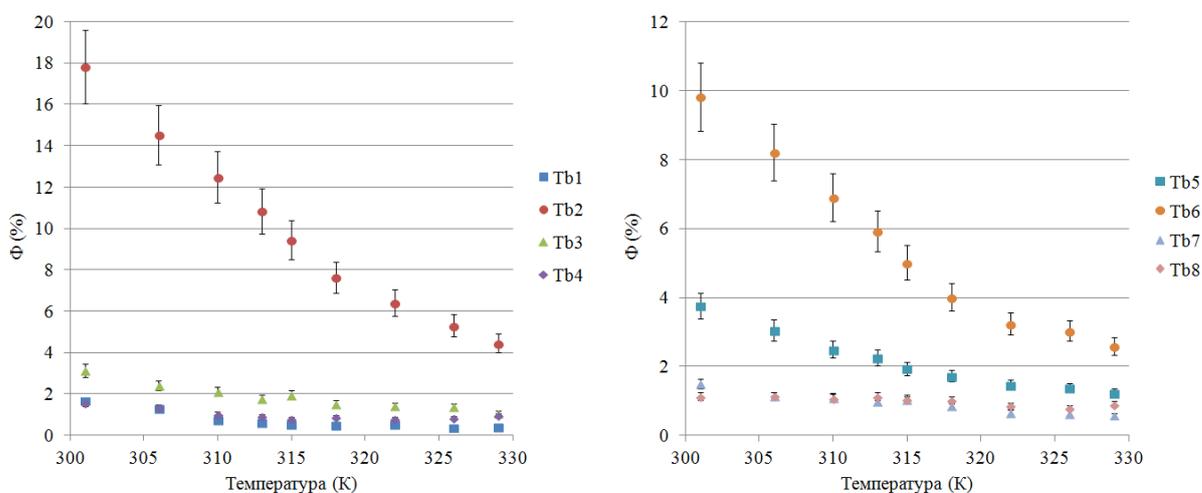


Рисунок 21. Зависимость квантового выхода люминесценции тербия от температуры.

У комплексов TbEu1-8 квантовый выход люминесценции тербия так же уменьшается с ростом температуры (рис. 22). Квантовый выход люминесценции тербия в смешанных комплексах в среднем в 3 раза меньше чем в аналогичных с одним РЗЭ (единственное исключение – TbEu7).

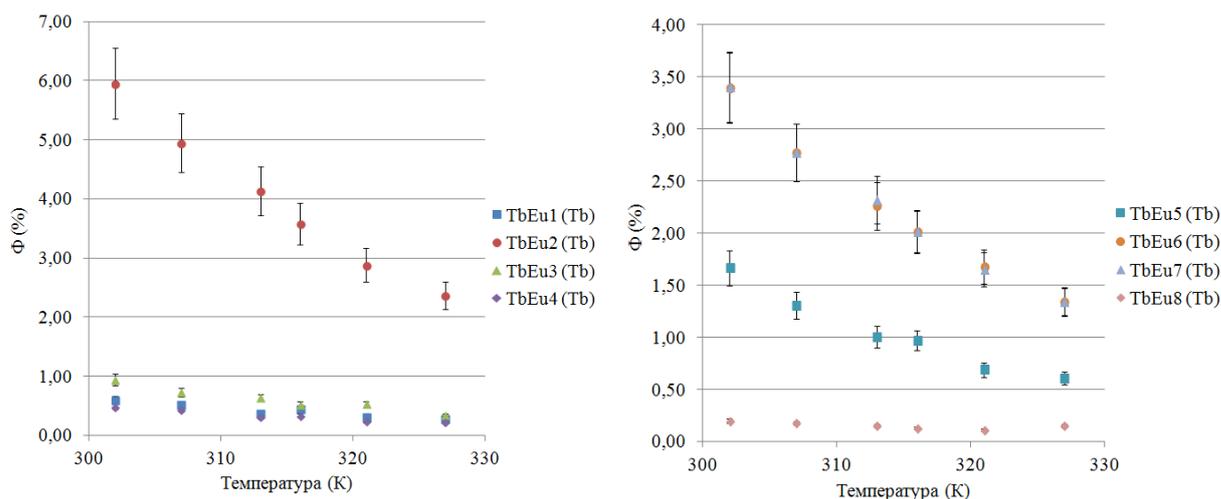


Рисунок 22. Зависимость квантового выхода люминесценции тербия от температуры.

Квантовый выход люминесценции европия в комплексах TbEu1, 3, 4, 7, 8 увеличивается с ростом температуры, в то время как у остальных комплексов он уменьшается (рис. 23). Рост квантового выхода люминесценции связан с наличием у TbEu1, 3, 4, 7, 8 пути возбуждения резонансного уровня европия через состояния с переносом заряда. В парах Tb5 и Tb7, Tb6 и Tb8, TbEu5 и TbEu7 квантовый выход люминесценции тербия выше у комплексов, у которых один из заместителей расположен во 2 положении, аналогичная тенденция наблюдается в тройках Tb2, 3, 4 и TbEu2, 3, 4.

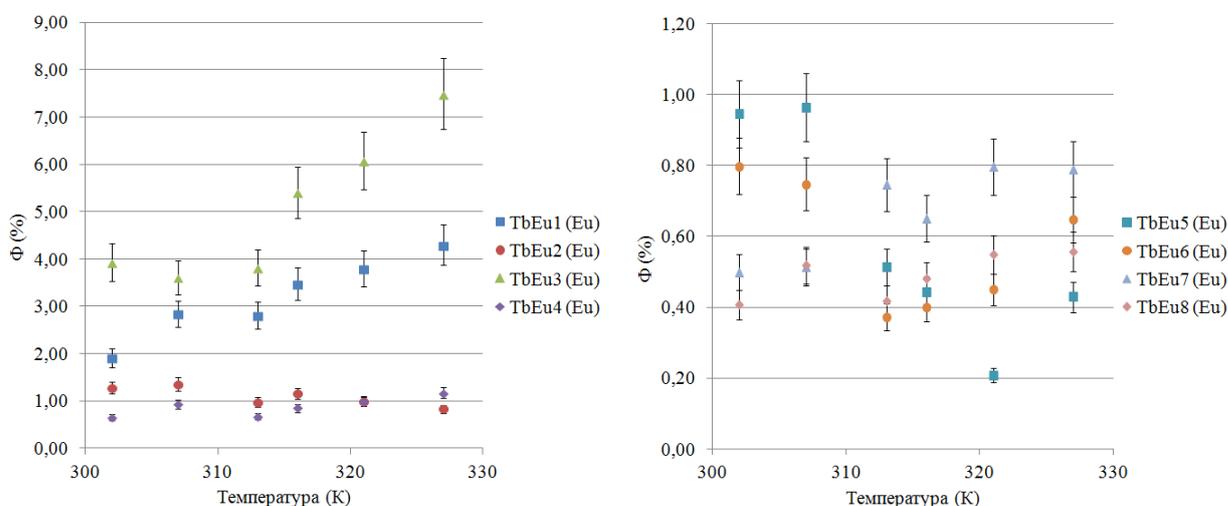


Рисунок 23. Зависимость квантового выхода люминесценции европия от температуры.

Максимальное изменение квантового выхода люминесценции (указано в % от изначальной величины) в первой группе комплексов обнаружено у комплексов Tb1, оно составило 76%. Во второй группе максимальное изменение Φ тербий обнаружено у TbEu3 и TbEu5 (оно составило 64%), а изменение Φ европия у TbEu1 (рост на 125%) (табл. 4).

Таблица 4 – максимальное изменение квантового выхода люминесценции (указано в % от изначальной величины). Жирным обозначен рост квантового выхода люминесценции с температурой.

Комплекс	Тербий	Комплекс	Тербий	Европий
	$\Delta\Phi$ (%)		$\Delta\Phi$ (%)	
Tb1	76 ± 10	TbEu1	54 ± 8	125 ± 18
Tb2	75 ± 11	TbEu2	60 ± 8	39 ± 5
Tb3	66 ± 9	TbEu3	64 ± 9	91 ± 13
Tb4	48 ± 7	TbEu4	53 ± 7	79 ± 11
Tb5	67 ± 9	TbEu5	64 ± 9	77 ± 11
Tb6	73 ± 10	TbEu6	60 ± 8	53 ± 7
Tb7	61 ± 8	TbEu7	60 ± 9	60 ± 8
Tb8	19,9 ± 2,8	TbEu8	44 ± 6	37 ± 5

Рассчитана относительная чувствительность зависимости квантового выхода от температуры (табл. 5). Она достигала достаточно высоких значений, например у Tb1 $S_r = 5,3$ %/К.

Таблица 5 – относительная чувствительность зависимости квантового выхода люминесценции от температуры.

Комплекс	Тербий	Комплекс	Тербий	Европий
	S _r (%/К)		S _r (%/К)	S _r (%/К)
Tb1	5,3	TbEu1	3,1	2,8
Tb2	4,7	TbEu2	3,5	1,7
Tb3	3,1	TbEu3	3,5	3
Tb4	1,9	TbEu4	3,1	1,9
Tb5	3,7	TbEu5	4	4,7
Tb6	4,3	TbEu6	3,5	1,7
Tb7	2,9	TbEu7	3,6	1,9
Tb8	1,12	TbEu8	1,7	1

3.6. Коэффициент асимметрии

По спектрам испускания люминесценции рассчитаны коэффициенты асимметрии тербия и европия (табл. 6). Ни в одном из комплексов однозначной зависимости коэффициента асимметрии тербия от температуры установлено не было. Коэффициент асимметрии европия увеличивался с ростом температуры. Линейной, эта зависимость была только в комплексах TbEu1, 3.

Таблица 6 – Средне значение коэффициента асимметрии.

Комплекс	Тербий	Комплекс	Тербий	Европий
	R		R	R
Tb1	$2,81 \pm 0,21$	TbEu1	$3,35 \pm 0,20$	$9,0 \pm 0,8$
Tb2	$3,50 \pm 0,11$	TbEu2	$3,45 \pm 0,08$	$2,51 \pm 0,38$
Tb3	$3,31 \pm 0,19$	TbEu3	$3,67 \pm 0,20$	$8,45 \pm 0,59$
Tb4	$3,15 \pm 0,25$	TbEu4	$3,11 \pm 0,22$	$5,2 \pm 0,8$
Tb5	$3,44 \pm 0,11$	TbEu5	$3,42 \pm 0,14$	$4,0 \pm 0,6$
Tb6	$3,64 \pm 0,12$	TbEu6	$3,37 \pm 0,09$	$3,21 \pm 0,41$
Tb7	$3,25 \pm 0,16$	TbEu7	$3,46 \pm 0,09$	—
Tb8	$3,09 \pm 0,14$	TbEu8	$3,17 \pm 0,40$	$5,0 \pm 0,5$

3.7. Отношение интенсивностей полос люминесценции тербия и европия

По спектрам испускания люминесценции смешанных комплексов, рассчитано отношение интегральной интенсивности люминесценции европия к интегральной интенсивности люминесценции тербия. С ростом температуры значение этого параметра у всех комплексов увеличивалось (рис. 24). Данная зависимость с хорошей точностью линейна у комплексов TbEu1, 4, 7. Данный параметр при охлаждении до первоначальной температуры возвращался к начальным значениям у комплекса TbEu2, был больше начальных значений в комплексах TbEu1, 3, 4, 7, 8, а меньше в комплексах TbEu5, 6.

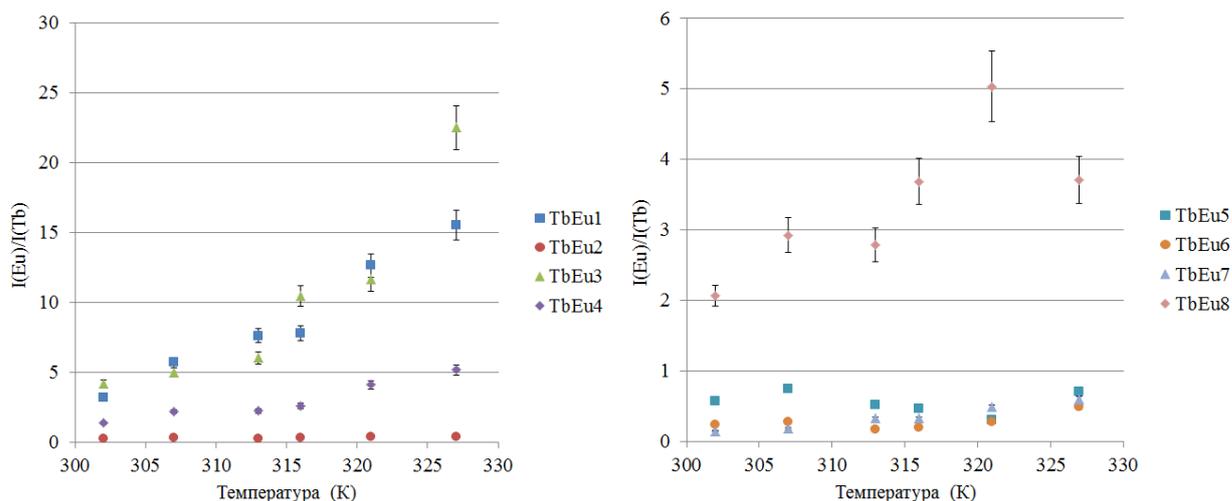


Рисунок 24. Зависимость отношения интегральных интенсивностей люминесценции европия и тербия.

Определена относительная чувствительность данного параметра, она достигала достаточно высоких значений (например, у TbEu1 $S_r = 5,6$ %/K) (табл. 7).

Таблица 7 – относительная чувствительность зависимости отношения интегральных интенсивностей люминесценции РЗЭ от температуры.

Комплекс	S_r (%/K)
TbEu1	5,6
TbEu2	1,8
TbEu3	4,3
TbEu4	5,2
TbEu5	0,46
TbEu6	2,7
TbEu7	5,5
TbEu8	2,8

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе изучено влияние температуры на люминесценцию комплексов тербия и смешанных комплексов тербия и европия с изомерами органических лигандов.

- 1) Интенсивность люминесценции иона тербия в комплексах уменьшается с ростом температуры, у части комплексов это изменение обратимо. Интенсивность люминесценции европия ведет себя по-разному в зависимости от комплекса (может расти или уменьшаться с ростом температуры), в большинстве комплексов эти изменения необратимы.
- 2) Время жизни люминесценции иона тербия обратимо уменьшается с ростом температуры во всех комплексах, для иона европия оно либо обратимо уменьшается, либо не меняется. Относительная чувствительность данного параметра достигала 2,63 %/К.
- 3) Квантовый выход люминесценции соединений с тербием практически линейно уменьшается с ростом температуры, что носит обратимый характер для некоторых комплексов. Квантовый выход люминесценции соединений с европием увеличивается в тех комплексах, в которых возбуждение происходит через состояния с переносом заряда.
- 4) Отношение интенсивности люминесценции европия к тербию во всех комплексах увеличивается с ростом температуры. В ряде комплексов это увеличение носит необратимый характер, что открывает перспективы использования комплексов в индикаторах перегрева.
- 5) В некоторых смешанных комплексах наблюдается значительное усиление люминесценции (и квантового выхода) европия после охлаждения, что предположительно можно объяснить изменениями комплекса под воздействием высоких температур и длительного облучения.

На основании результатов экспериментов можно сделать вывод, что некоторые из изученных соединений потенциально применимы в качестве люминесцентных датчиков температуры благодаря ярко выраженным температурным зависимостям времени жизни и квантового выхода,

например комплекс Tb² или TbEu⁷. Однако выявлены ограничения, связанные с необратимостью люминесцентных параметров в некоторых комплексах.

В заключение хочу выразить глубокую благодарность моему научному руководителю к.ф.-м.н. Харчевой Анастасии Витальевне и к.ф.-м.н. Пацаевой Светлане Викторовне за огромную помощь в моей исследовательской деятельности и 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] К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III), УДК 535.37:544.164.
- [2] В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, С.Б. Мешкова. Координационные соединения самария с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она // Журнал неорганической химии. 2014. 59(5), 606-611.
- [3] K. Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. 295, 1–45.
- [4] F.S. Richardson. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems // Chemical Reviews. 1982. 82(5), 541–552.
- [5] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring. Dysprosium Room-Temperature Ionic Liquids with Strong Luminescence and Response to Magnetic Fields // Angewandte Chemie International Edition. 2008. 47(40), 7635–7638.
- [6] O.A. Blackburn, M. Tropiano, T.J. Sørensen, J. Thom, A. Beeby, L.M. Bushby, S. Faulkner. Luminescence and upconversion from thulium(iii) species in solution // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. 14(38), 13378.
- [7] G. Ligner, R. Mohan, S. Knittel and G. Duportail. Hypersensitivity of terbium and europium ions luminescence in biological substrates // Spectrochimica Acta. 1990. 46A(5), .797-802.
- [8] И.Е. Иродов. Квантовая физика. Основные законы // 6-е изд. 2014. 256 с.
- [9] A.J. Silversmith, D.M. Boye, K.S. Brewer, C.E. Gillespie, Y. Lu, D.L. Campbell. $5D_3 \rightarrow 7F_J$ emission in terbium-doped sol-gel glasses // Journal of Luminescence. 2006. 121(1), 14–20.
- [10] N. Sun, X. Zhao, Y. Yang, L. Li, A. Zhang, H. Jia, X. Liu. Synthesis and luminescent properties of terbium complex containing 4-benzoylbenzoic acid for application in NUV-based LED // J. Rare Erths. 2016. 34()2, 130-136.
- [11] Г.К. Маляревич, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Ю.Н. Дроздов, М.В. Степихова, Е.А. Степанова. Фотолюминесценция ионов Tb³⁺ в ксерогелях

алюмоиттриевых гранатов // Физика и техника полупроводников. 2009. 43(2), 170-173.

[12] K. Saidi, M. Dammak. Crystal structure, optical spectroscopy and energy transfer properties in $\text{NaZnPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors for UV-based LEDs // RSC Adv. 2020. 10(37), 21867-21875.

[13] N. Arnaud, J. Georges. Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions // The Analyst. 2000. 125(8), 1487–1490.

[14] T. Gregório, J.d.M. Leão, G.A. Barbosa, J.d.L. Ramos, S.O.K. Giese, M. Briganti, P.C. Rodrigues, E.L.d. Sá , E.R. Viana, D.L. Hughes, L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, A.G. Macedo, G.G. Nunes, J.F. Soares. Promoting a Significant Increase in the Photoluminescence Quantum Yield of Terbium(III) Complexes by Ligand Modification // Inorg. Chem. 2019. 58, (18), 12099-12111.

[15] Q. Li, T. Li, J. Wu. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix // J. Phys. Chem. B. 2001. 105(49), 12293-12296.

[16] B.R. Judd. Optical absorption intensities of rare earth ions // Physical Review. 1962. 127(3), 750-761.

[17] G.S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare earth ions // The Journal of Chemical Physics. 1962. v. 37, № 3, p. 511-520.

[18] P. Porcher, P. Caro. Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties // Journal of Luminescence. 1980. 21, 207-216.

[19] L.C. Thompson, S.C. Kuo. Orange luminescence from europium(III) compounds // Inorganica Chimica Acta. 1988. 149, 305-306.

[20] J.E. Lowther. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ion // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. 7.

[21] J. Georges. Lanthanide-sensitized luminescence and applications to the determination of organic analytes // The Analyst. 1993. 118 (12), 1481.

[22] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini.

ANTENNA EFFECT IN LUMINESCENT LANTHANIDE CRYPTATES: A PHOTOPHYSICAL STUDY // *Photochemistry and Photobiology*. 1990. 52 (2), 299-306.

[23] N.E. Borisova, A.V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, L.A. Korotkov, S. Bakaev, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.V. Belova, B.F. Myasoedov. Hard-and-soft phosphin oxide receptors for f-element binding: structure and photophysical properties of europium(iii) complexes // *Dalton Transactions*. 2017. 46 (7), 2238–2248.

[24] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, and C. Picard. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate // *Dalton Trans*. 2004. 9(9), 1334–1347 (2004).

[25] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties // *Dalton Trans*. 2004. 7(9), 1334–1347.

[26] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state // *The Journal of Chemical Physics*. 1961. 34(3), 743-748.

[27] L. Yu. Mironov, E.B. Sveshnikova, V.L. Ermolaev. Energy transfer from the singlet levels of diketones and dyes to lanthanide ions in nanoparticles consisting of their diketonate complexes // *Optics and Spectroscopy*. 2014. 116(6), 933-940.

[28] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *Journal of Luminescence*. 1997. 75(2), 149-169.

[29] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and

lanthanide(III) luminescence quantum yield // *Journal of Luminescence*. 1997. 75(2), 149-169.

[30] P. Porcher, P. Caro. Crystal field parameters for Eu³⁺ in KY₃F₁₀ // *The Journal of Chemical Physics*. 1976. 65(1), 89–94. 1997.

[31] А.В.Харчева. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами: Диссертация. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2019. 150 стр. 33.

[32] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // М.: Наука, 1978, 30 с.

[33] D.L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. 21(5), 836-850.

[34] F.V. Bussche, A.M. Kaczmarek, V.V. Speybroeck, P.V.D. Voort, C.V. Stevens. Overview of N-Rich Antennae Investigated in Lanthanide-Based Temperature Sensing // *Chemistry – A European Journal*. (2021). 27(25), 7214–7230.

[35] M. Tan, F. Li, N. Cao, H. Li, X. Wang, C. Zhang, G. Chen. Accurate In Vivo Nanothermometry through NIR-II Lanthanide Luminescence Lifetime // *Small*. (2020). 2004118.

[36] C.J. Salas-Juárez, R.E. Navarro, A. Pérez-Rodríguez, U. Orozco-Valencia, R. Aceves. Visual temperature sensor and luminescent thermometer based on the complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in transparent PMMA film // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2020. 112293.

[37] B. Chen, T. Feng, Y. Ye, X. Liu, H. Cui, Z. Li, H. Li. A Robust Mixed Lanthanide PolyMOF Membrane for Ratiometric Temperature Sensing // *Angewandte Chemie*. 2020.

[38] R. Zairov, A. Dovzhenko, A. Sapunova, A. Voloshina, K. Sarkanich, A. Daminova, I. Nizameev, D. Lapaev, S. Sudakova, S. Podyachev, K. Petrov, A. Vomiero, A. Mustafina. Terbium(III)-thiacalix[4]arene nanosensor for highly

sensitive intracellular monitoring of temperature changes within the 303–313 K range // *Scientific Reports*. 2020. 10(1).

[39] K. Pavani, J.P.C. do Nascimento, S.K. Jakka, F.F. do Carmo, A.J.M. Sales, M. J. Soares, M.P.F. Graca, A.S.B. Sombra. Analogy of different optical temperature sensing techniques in $\text{LaNbO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor // *Journal of Luminescence*. 2021. 235, 117992.

[40] Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов. Высококочувствительный рабочий элемент для многоцветных люминесцентных термометров на основе застеклованной плёнки бета-дикетонатного комплекса европия(III) // *КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ Е.К ЗАВОЙСКОГО. ЕЖЕГОДНИК*. 2018.

[41] Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДАТЧИКА ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ЗАСТЕКЛОВАННОЙ ПЛЕНКИ β -ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) ОТ ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ЗАКРЕПЛЕНИЯ // *ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ*. 2020. 84(12), 1702–1706.

[42] А.В. Чванова, О.А. Липина, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, Л.Л. Сурад, В.Г. Зубков. Кристаллическая структура, люминесцентные свойства и термометрические характеристики германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ // *Оптика и спектроскопия*. 2024. 132(6).

[43] К.Н. Болдырев, М. Диаб, Н.М. Хайдуков, М.Н. Попова. Люминесцентный криотермометр на основе кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Er}^{3+}$ // *Оптика и спектроскопия*. 2023. 131(10).

[44] А.А. Лещёва, Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) // *Вестник технологического университета*. 2022. 25(11).

- [45] J. Yu, L. Sun, H. Peng, M.I.J. Stich. Luminescent terbium and europium probes for lifetime based sensing of temperature between 0 and 70 °C // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. 20(33), 6975.
- [46] К.Д. Шмельков, А.В. Харчева., Н.Е. Борисова, А.В. Иванов, С.В. Пацаева Температурная зависимость люминесценции комплексов тербия с разными заместителями в N-гетероциклических лигандах // *Оптика и спектроскопия*. 2025. 133 (3), 247 – 253. DOI: 10.61011/OS.2025.03.60239.7-25
- [47] N. Borisova, A. Kharcheva, T. Sumyanova, V. Gontcharenko, P. Matveev, L. Starostin, A. Trigub, A. Ivanova, S. Patsaeva. Bipyridyldicarboxamides and f-metals: the influence of electron effects on the structure, stability, separation, and photophysical properties of their complexes // *Dalton Trans*. 2024. 53, 17673.
- [48] N. Borisova, T. Sumyanova, A. Kharcheva, P. Matveev, L. Starostin, A. Ivanov, E. Razumova, S. 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 Trans*. 2018. 47, 16755.
- [49] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* // 2nd ed (Plenum Publishers, New York, 1999).
- [50] 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*. 2020. 25 (1), 62.
- [51] I.E. Kolesnikov, A.V. Povolotskiy, D.V. Mamonova, E.Y. Kolesnikov, A.V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov. Asymmetry ratio as a parameter of Eu 3+ local environment in phosphors // *Journal of Rare Earths*. 2018. 36 (5), 474–481.
- [52] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski. Europium doped zirconia luminescence // *Optical Materials*. 2010. 32 (8), 827–831.
- [53] K. Burek, S. Eidner, S. Kuke, M.U. Kumke. Intramolecular deactivation

- processes of electronically excited Lanthanide(III) complexes with organic acids of low molecular weight // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 191, 36–49 (2018). DOI: 10.1016/j.saa.2017.09.012
- [54] Y. Wang, J. Zhou, R. Zong, S. Shi, T. Wang, B. Li. Enhancement effect of terbium complex luminescence by binding to silver nanoparticles in the solution // *Optical Physics*. 2006. 2(4), 316-319.
- [55] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, S.V. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos. Thermometry at the nanoscale // *Nanoscale*. 2012. 4(16).
- [56] G. Bao, K.-L. Wong, D. Jin, P.A. Tanner. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties // *Light: Science & Applications*. 2018. 7(1).
- [57] X. Wang, K. Binnemans et al. Energy transfer in Tb³⁺–Eu³⁺ co-doped materials for luminescent thermometry // *Journal of Luminescence*. 2020. 7 (3).
- [58] W.W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman. Direct Evidence for Energy Transfer Between Rare Earth Ions in Terbium-Europium Tungstates // *Physical Review Letters*. 1963. 11(10), 458–460.
- [59] А.Г. Мирончик, Н.В. Петроченкова, В.Е. Карасев. Влияние температуры на флуоресцентные свойства солей непердельных кислот Eu³⁺ и Tb³⁺ и полимеров на их основе // *Высокомолекулярные соединения*. 1999. 41(10), 1642-1646.