

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им.
П.Н. Лебедева Российской Академии Наук

На правах рукописи

Коршунов Владислав Михайлович

**Динамика переноса и релаксации энергии электронного
возбуждения в координационных соединениях иона Eu(III) с
органическими лигандами из класса 1,3-дикетонов**

Специальность: 1.3.6 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук

Научный руководитель: **Тайдаков Илья Викторович** – доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Тамеев Алексей Раисович

Доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ФГБУН ИФХЭ РАН)

Заиров Рустэм Равилевич

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина" (г. Екатеринбург)

Защита состоится **22 января 2024 г. в 10 часов** на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, а также на сайте института www.lebedev.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета д.ф.-м.н.

А. С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Интенсивные исследования люминесцентных свойств трехвалентных ионов лантаноидов (Ln^{3+}) и их соединений с органическими лигандами за последние несколько десятилетий позволили получить огромные библиотеки новых люминесцентных веществ. Уникальными особенностями таких люминофоров являются относительно узкие спектральные линии эмиссии связанные с природой внутриконтинуальных электронных $f-f$ переходов ионов, а также высокий теоретический квантовый выход, стремящийся к 100% [1-2].

В результате, соединения данного класса находят применения в широком спектре практических приложений. Они могут формировать светоизлучающие слои в органических светодиодах (ОСИД), применяться в различных задачах сенсорики, а также в люминесцентной термометрии [3], определении химических примесей в растворах, ионов тяжелых металлов в воде, могут быть использованы в биомедицине и биовизуализации [4]. Однако, излучательные $f-f$ переходы иона являются запрещенными в силу правил отбора по Лапорту [5]. В итоге ионы Ln^{3+} обладают крайне низкой молярной экстинкцией порядка десятков $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ и низкой эффективностью люминесценции. Напротив, в составе координационных соединений $f-f$ переходы становятся частично разрешены из-за влияния электрического поля ближайших атомов органических лигандов, которые координируют ион [6]. Кроме того, лигандное окружение поглощает энергию падающего излучения в широком спектральном диапазоне и передает её в виде энергии электронного возбуждения на ион Ln^{3+} (см. Рис. 1), то есть наблюдается так называемый «антенный эффект». После поглощения энергии излучения органический лиганд переходит в синглетное возбужденное состояние, которое быстро флуоресцирует либо релаксирует безызлучательным образом, и молекула лиганда переходит в долгоживущее первое возбужденное триплетное состояние. В дальнейшем триплетный уровень может релаксировать как излучательно, так и без излучения, за счет тушения на молекулярных колебательных группах либо за счет передачи энергии на центральный ион (см. Рис. 1).

Для того, чтобы добиться высокой эффективности люминесценции комплекса иона, необходимо обеспечить эффективную передачу энергии как между возбужденными синглетными и триплетными уровнями лиганда, так и между триплетным состоянием лиганда и резонансным уровнем иона Ln^{3+} . Существует несколько путей, позволяющих увеличить эффективность люминесценции иона. Во-первых, можно повышать вероятность интеркомбинационной конверсии из синглетного в триплетное состояние. Во-вторых, для эффективного переноса энергии от

лиганда к иону необходимо, чтобы энергетическая разница между донорным триплетным уровнем и акцепторным состоянием иона находилась в определенных пределах в зависимости от конкретного иона [7]. При этом разница не должна быть слишком малой (меньше 1500 см^{-1}), иначе вместе с прямым переходом на ион будет происходить обратный тепловой перенос, являющийся тушителем люминесценции иона. В-третьих, необходимо бороться с паразитными процессами тушения резонансного уровня иона из-за мультифононной релаксации на С-Н и О-Н осцилляторах в составе соединения. Известно, что присутствие в комплексе большого количества таких связей приводит к сильному снижению квантового выхода эмиссии [8].

В литературе сформулированы немногочисленные эмпирические подходы, позволяющие направленно изменять фотофизические свойства органических молекул и их координационных соединений (КС) за счет вариаций в химической структуре. Известно, что замена С-Н групп в лиганде на С-Ф уменьшает вероятность безызлучательной релаксации [9], но одновременно изменяет и энергию триплетного уровня системы. Недавно было показано [10], что удлинение фторированной цепи приводит к дополнительному подавлению безызлучательных процессов релаксации возбужденного уровня иона. Однако влияние длины цепи на вероятности процессов переноса энергии внутри лиганда до настоящего времени не было установлено. Известно, что увеличение π -сопряжения в органическом лиганде ведет к монотонному уменьшению энергий синглетного и триплетного уровней лиганда [11]. Кроме того, введение тяжелого гетероатома в состав лиганда может приводить к увеличению скорости интеркомбинационной конверсии в лиганде [12]. Тем не менее в настоящее время не известно, как тяжелый гетероатом повлияет на люминесцентные свойства всего координационного соединения лиганда с ионом Ln^{3+} .

Важно отметить, что в настоящий момент не исследовано как каждый из описанных подходов повышения квантового выхода люминесценции КС ионов Ln^{3+} будет изменять остальные фотофизические свойства комплексов. Например, невозможно предсказать, как изменение энергии состояния T_1 повлияет на вероятность безызлучательной релаксации этого состояния и на скорость интеркомбинационной конверсии. Из-за большого числа атомов в КС ионов лантаноидов предсказать физические свойства методами квантовой химии или с помощью эмпирических закономерностей оказывается возможным в очень редких случаях. Поэтому до настоящего момента не было предложено надежной модели, с помощью которой возможно было бы предсказать, как изменятся люминесцентные свойства соединения в целом при малых структурных изменениях в молекулах органических лигандов. Чтобы разработать такую модель необходимо накопление и систематизации

знаний о фотофизических свойствах в сериях веществ гомологов с небольшими различиями в химической структуре.

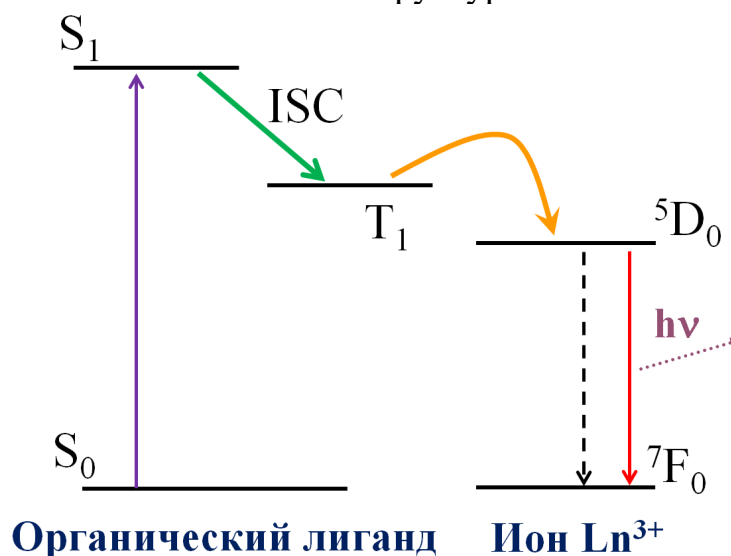


Рисунок 1: Энергетическая диаграмма КС ионов лантаноидов.

Цель диссертационной работы: установить влияние длины фторированной алифатической цепи, входящей в состав лигандов, степени π -сопряжения и природы гетероатома в ароматической части лиганда, а также природы дополнительного нейтрального лиганда в комплексе на эффективность переноса энергии электронного возбуждения между возбужденными состояниями лигандов, эффективность антенной лигандной сенсбилизации иона, а также на эффективность металл-центрированной люминесценции координационных соединений иона Eu^{3+} с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Экспериментально установить влияние длины фторированной алифатической цепи, степени π -сопряжения и природы гетероатома в составе пятичленного цикла в лигандном окружении иона на скорость обратного теплового переноса энергии в комплексах иона Eu^{3+} .

2. Установить зависимости квантового выхода люминесценции при возбуждении через лигандное окружение и при резонансном возбуждении иона от длины фторированной алифатической цепи, степени π -сопряжения и природы гетероатома в лигандном окружении иона.

3. Определить энергии первого возбужденного синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний по спектрам оптического поглощения, флуоресценции и фосфоресценции лиганда. Установить характер влияния длины фторированной алифатической цепи, степени π -сопряжения и

природы гетероатома, а также нейтрального лиганда в комплексах на энергии возбужденных состояний лигандов из класса 1,3-дикетоннов.

4. Экспериментально установить влияние энергии триплетного уровня лиганда и длины фторированной алифатической цепи на скорость обратного теплового переноса с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} на триплетное состояние лиганда.

5. Установить зависимости скоростей релаксации возбужденных состояний лигандного окружения от длины фторированной алифатической цепи и природы гетероатома в КС иона Eu^{3+} с помощью метода ультрабыстрой спектроскопии фотоиндуцированного поглощения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые экспериментально показано, что удлинение фторированной углеродной цепи в составе органического лиганда из класса 1,3-дикетоннов приводит к уменьшению скорости процесса обратного теплового переноса с 500 с^{-1} до 100 с^{-1} . Было установлено, что такое изменение происходит вследствие уменьшения значения матричного элемента перехода между первым возбужденным триплетным состоянием лиганда и резонансным уровнем иона.

2. Впервые экспериментально установлено, что как удлинение фторированной алифатической цепи в составе органического лиганда из класса 1,3-дикетоннов в составе соединений, так и последовательное замещение гетероатома на более тяжелый атом в ароматической части лиганда приводит к монотонному увеличению времени жизни первого возбужденного триплетного уровня в 2-4 раза.

3. Впервые установлено, что в комплексах вида $[Eu(L_3)_3(H_2O)_2]$ и $[Eu(L_3)_3(Phen)]$ скорость релаксации первого возбужденного триплетного состояния лигандного окружения L_3 из класса 1,3-дикетоннов с пятичленным гетероциклом в качестве заместителя уменьшается примерно в пять раз при увеличении зарядового числа гетероатома с $Z=7$ (гетероатом N) до $Z=34$ (гетероатом Se) в гетероцикле.

4. Впервые обнаружено, что в исследованных сериях комплексов замена дополнительного лиганда 1,10-фенантролина на 4,7-бифенил-фенантролин в составе КС иона Eu^{3+} существенно повышает квантовый выход люминесценции иона при возбуждении в полосы поглощения органического 1,3-дикетонного лиганда, что может быть объяснено появлением дополнительного канала передачи энергии от дикетонного лиганда к дополнительному лиганду с последующей передачей энергии на центральный ион.

Теоретическая и практическая значимость:

Теоретическая значимость состоит в описании зависимостей процессов переноса энергии в исследованных структурах, что открывает возможность для более глубокого понимания механизмов переноса энергии как внутри органического лиганда в составе комплекса, так и переноса от лиганда к иону. Практическая значимость состоит в установлении типов конкретных координационных соединений, которые могут быть использованы в качестве светоизлучающего слоя в органических светоизлучающих диодах (ОСИД), а также в задачах люминесцентной термометрии и для других люминесцентных приложений.

Методология и методы исследования

Оптические свойства соединений были определены методами люминесцентной спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения света. Скорости релаксации возбужденных состояний лигандов были измерены методом возбуждение-зондирование из спектров фотоиндуцированного поглощения света при помощи глобальной аппроксимации кинетических кривых затухания фотоиндуцированного поглощения.

Положения выносимые на защиту:

1. Значение энергии триплетного уровня T_1 в соединениях $[\text{Gd}(\text{L}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ монотонно убывает с 20700 ± 100 до $18600 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ при замене гетероатома в ароматической части дикетонного лиганда L_3 на более тяжелый атом в ряду O, S, Se, Te.

2. Абсолютный квантовый выход люминесценции комплексов иона Eu^{3+} с тиофен-содержащим дикетонным лигандом и с пиразольным с 4,7-бифенил-1,10-фенантролином (**Vphen**) в качестве дополнительного лиганда, а также комплексов иона Eu^{3+} с пиразол-содержащим дикетонным лигандом и **Vphen** увеличивается в несколько раз при удлинении фторированной алифатической цепи в дикетонном лиганде с фрагмента CF_3 до C_8F_{17} .

3. Удлинение фторированной алифатической цепи в тиофен-содержащем дикетонном лиганде с CF_3 ($n=1$) до C_8F_{17} ($n=8$) приводит к уменьшению скорости обратного теплового переноса при температуре 298 К с резонансного уровня $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} на триплетное состояние дикетонного лиганда.

4. Скорость релаксации первого возбужденного триплетного состояния дикетонного лиганда в составе комплексов вида

$[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ уменьшается с удлинением фторированной углеродной цепи в пиразольном дикетонном лиганде с $4.4 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Vphen})]$ до $2.0 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Vphen})]$.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается повторяемостью экспериментальных данных, их согласованностью с данными, представленными в публикациях других авторов, использованием поверенного прецизионного измерительного оборудования. Для подготовки образцов были применены высококачественные материалы, проходившие несколько стадий очистки, структура и состав которых были подтверждены набором аналитических методов.

Личный вклад автора. Все задачи были сформулированы и решены лично автором, либо при его непосредственном участии. Вклад автора состоит в проведении экспериментов, математической обработке и интерпретации полученных данных. Автором была проведена значительная работа по обобщению и анализу известных в литературе моделей переноса энергии в похожих системах, характерных временных постоянных и констант скоростей процессов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены лично автором на 10 международных и российских конференциях: Оптика и спектроскопия конденсированных сред, г. Краснодар, Россия; Люминесценция и её применение в народном хозяйстве, 15.03.2018, г. Москва, Россия; VI, VIII, X, XI Международные конференции по фотонике и информационной оптике, 1-3.02.2017, 23-25.01.2019, 27-29.01.2021 и 26-28.01.2022, г. Москва, Россия; Девятая, десятая и одиннадцатая Всероссийские конференции «Необратимые процессы в природе и технике», 29-31.01.2019, 26-29.01.2021 и 31.01-03.02.2023, г. Москва, Россия; XI Международная молодежная научная конференция «Молодежь и XXI век - 2022», 17-18.02.2022, г. Курск, Россия. Цикл работ «Оптимизация процессов переноса энергии электронного возбуждения в органических соединениях для создания электролюминесцентных устройств» автора Коршунова В.М. получил диплом победителя конкурса молодежных научных работ ФИАН 2020 года (Премия им. С.И. Вавилова).

Публикации. По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 5 работ в рецензируемых научных журналах [P1-P5], входящих в базу Web of Science и Scopus, 10 работ в тезисах докладов конференций [C1-C10].

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списков литературы, рисунков и таблиц. Полный объем состоит из 106 страниц, включая 31 рисунок и 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 92 наименования.

Основное содержание диссертационной работы

Во **Введении** сформулирована актуальность диссертационной работы, цель и задачи исследования, показана научная и практическая значимость полученных в ходе работы результатов, изложены положения, выносимые на защиту. Предоставлены сведения об апробации работы на конференциях, описана структура диссертации.

В **Главе 1 “Обзор литературы”** рассмотрены свойства люминесценции трехвалентных ионов лантаноидов, изложены теоретические и экспериментальные подходы к исследованию и описанию фотолюминесценции трехзарядных ионов лантаноидов. В частности, систематически рассмотрены свойства трехвалентного иона европия (Eu^{3+}), а также координационных соединений иона Eu^{3+} . Приводятся основные классы органических лигандов для координационных соединений (КС) иона Eu^{3+} .

В разделе «Ультрабыстрая спектроскопия КС иона европия (III)» рассмотрены основные методы спектроскопии ультрабыстрых процессов, установлены области их применения и систематизированы временные диапазоны характерных времен фотофизических процессов, которые возможно наблюдать с помощью данных методов. Рассмотрен физический принцип метода фемтосекундной спектроскопии фотоиндуцированного поглощения. Проанализированы литературные данные по применению этого метода спектроскопии к комплексам ионов лантаноидов.

В **Главе 2 “Экспериментальная часть”** представлены методики и описаны приборы и экспериментальные установки, которые использовались в работе.

В разделе “Синтез исследуемых соединений” перечислены новые координационные соединения иона европия (Eu^{3+}) с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонатов, которые были исследованы в данной работе.

Для проведения данного исследования были выбраны комплексы трехвалентного иона европия с лигандами из класса 1,3-дикетонов. Данный ион был выбран, поскольку среди ряда трехвалентных ионов лантаноидов только европий среди прочих, обладает чистым магнитным дипольным переходом, который проявляется в спектре люминесценции. Наличие такого перехода делает возможным вычислить квантовый выход эмиссии иона при резонансном возбуждении. С другой стороны, для ионов

Eu^{3+} и Pr^{3+} самая низкая энергия (17250 см^{-1}) резонансного уровня $^5\text{D}_0$ среди всех ионов лантаноидов, обладающих люминесценцией в видимой области спектра. Следовательно, только данный ион может эффективно принимать энергию от всех рассмотренных в работе лигандов, так как энергия уровня $^5\text{D}_0$ ниже энергий триплетного уровня каждого из лигандов. В качестве лигандов были выбраны 1,3-дикетоны, поскольку они обладают поглощением во всем УФ диапазоне спектра, а также позволяет тонко перестраивать энергию состояния T_1 в широком диапазоне от 18000 см^{-1} до 24000 см^{-1} в зависимости от природы ароматического заместителя в составе лиганда. Поскольку координационное число в соединениях ионов лантаноидов обычно достигает семи-восьми, координационный полиэдр насыщается несколькими молекулами воды, что приводит к тушению люминесценции. Поэтому, чтобы избежать тушения энергии на колебаниях О-Н групп можно вместо молекул воды вводить нейтральный лиганд. Химическое строение исследованных соединений схематически изображено на рисунке 2.

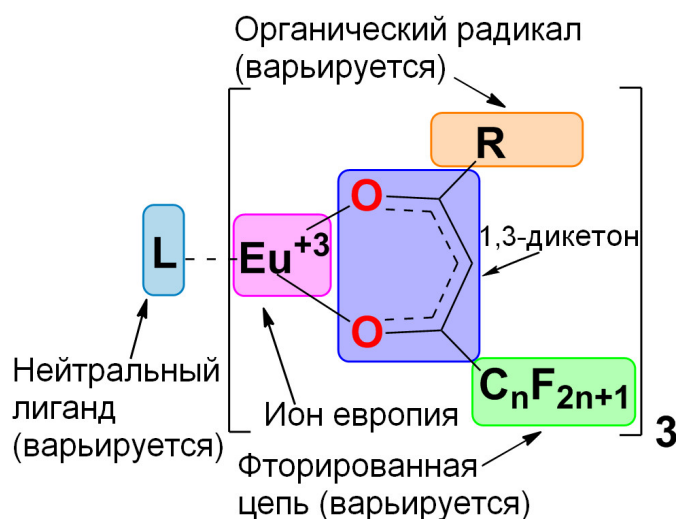


Рисунок 2: Общая схема строения исследованных соединений.

Для установления влияния дополнительного лиганда были исследованы комплексы с одинаковым дикетонатным лигандом PyrCF_3 и различными нейтральными лигандами: H_2O , 1,10-фенантролином (**Phen**) и 4,7-бифенил-1,10-фенантролин (**Bphen**). Комплексы далее будут обозначены как: $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Bphen})]$.

Для установления влияния длины фторированной алифатической цепи лиганда из класса 1,3-дикетонов были использованы лиганды с различной длиной фторированной цепи в лигандах. Исследовались две серии комплексов. Первая с пиразольным заместителем

[Eu(PyrCF₃)₃(Bphen)], [Eu(PyrC₂F₄H)₃(Bphen)], [Eu(PyrC₃F₇)₃(Bphen)] и **[Eu(PyrC₆F₁₃)₃(Bphen)]**, а вторая серия комплексов с лигандами с тиенильными заместителями **[Eu(ThC_nF_{2n+1})₃(Bphen)]**, n=1-8.

Для установления влияния степени π-сопряжения в ароматических системах были исследованы следующие комплексы с лигандом 1,3-дифенил-1,3-пропандионом (**HDBM**) и 1,3-и(нафталин-ил)пропан-1,3-дион (**HBinaph**): **[Eu(DBM)₃(H₂O)₂]**, **[Eu(DBM)₃(Phen)]**, **[Eu(Binaph)₃(H₂O)₂]**, **[Eu(Binaph)₃(Phen)]**.

Для установления влияния тяжелого гетероатома в ароматической части дикетонатного лиганда были исследованы комплексы типа **[Eu(L₃)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(L₃)₃(Phen)]** в которых в ароматической части лиганда L₃ находились гетероатомы: N (комплексы **[Eu(NPyr)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(L₃)₃(Phen)]**), O (комплексы **[Eu(Fur)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(Fur)₃(Phen)]**), S (комплексы **[Eu(ThCF₃)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(ThCF₃)₃(Phen)]**), Se (комплексы **[Eu(Seph)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(Seph)₃(Phen)]**) и Te (комплексы **[Eu(Teph)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(Teph)₃(Phen)]**), а также комплексы без гетероатомов в ароматическом заместителе **[Eu(bta)₃(H₂O)₂]** и **[Eu(bta)₃(Phen)]** для сравнения.

Кроме того, исследовались аналоги вышеприведенной серии комплексов с ионом Gd³⁺ для измерения энергий триплетных уровней лигандов.

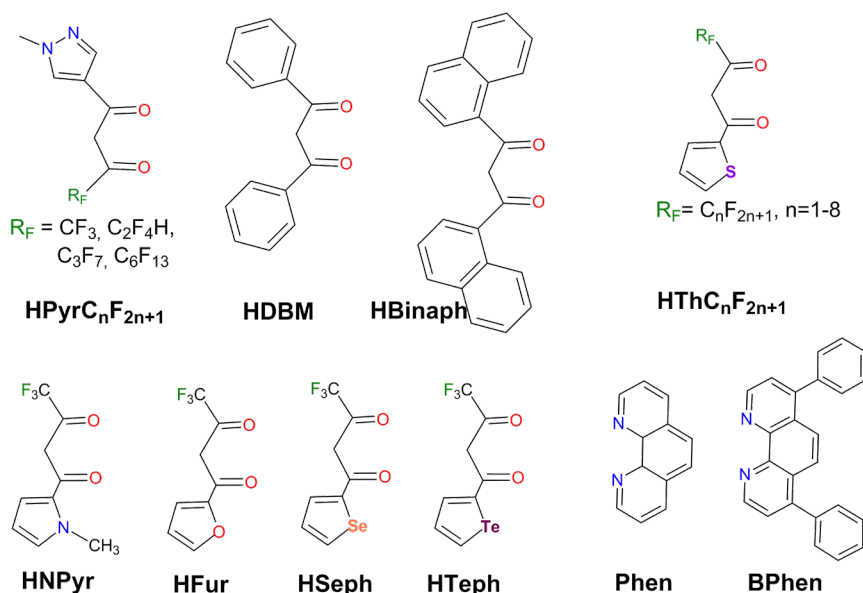


Рисунок 3: Структурные формулы исследованных лигандов.

В разделах “Описание экспериментальных установок” и “Описание экспериментальных методов” описано оборудование и методы измерения спектров оптического поглощения, фотолюминесценции оптического

возбуждения люминесценции, кинетических зависимостей интенсивности люминесценции при импульсном оптическом возбуждении. Описана методика измерения квантового выхода люминесценции абсолютным методом, а также соответствующая схема экспериментальной установки. Приведено описание методики измерения обратного теплового переноса и схемы экспериментальной установки для измерения температурно-зависимой люминесценции при импульсном лазерном возбуждении.

В подразделе “Экспериментальное определение энергий возбужденных состояний” описана методика измерения спектров фосфоресценции комплексов с исследуемыми лигандами и определения энергий первого возбужденного триплетного состояния и первого возбужденного синглетного состояния.

В подразделе “Измерение и обработка данных ультрабыстрой спектроскопии” описывается экспериментальная установка накачка-зондирование для регистрации кинетических данных. Кроме того, описывается методика постобработки экспериментальных данных и анализа полученных спектров и кинетик.

Глава 3 “Люминесцентные свойства комплексов ионов Eu^{3+} с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов” посвящена исследованиям фотофизических свойств новых КС иона Eu^{3+} с лигандами из класса 1,3-дикетонов и отдельно взятых лигандов для всех рассмотренных серий соединений.

Было показано, что при оптическом возбуждении в полосы поглощения лигандов большинство соединений демонстрируют яркое излучение с уникальным для каждого комплекса спектром фотолюминесценции. Спектры состоят из достаточно узких полос эмиссии (2-10 нм) характерных для $f-f^*$ переходов иона Eu^{3+} : 580 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 592 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 615 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 680 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 710 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) (см. Рис. 4). Однако длины волн максимумов интенсивности и количество расщепленных компонент этих полос, связанных с эффектом Штарка, указывают на различие пространственной группы симметрии координационного полиэдра (ближайшего окружения центрального иона) для комплексов с одинаковым лигандом из класса 1,3-дикетонов и разными дополнительными лигандами. Таким образом, замещение двух молекул воды на 1,10-фенантролиновый лиганд в комплексах изменяет группу симметрии соединений. Единственное исключение составляют спектры комплексов $[\text{Eu}(\text{L}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{L}_2)_3(\text{Phen})]$. Спектры практически идентичны, что указывает на сохранение симметрии координационного полиэдра при замене молекул воды на лиганд фенантролин. Аналогично, удлинение фторированной цепи в серии соединений $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bath})]$ не изменяет симметрию полиэдра (см. Рис. 4). Важно отметить, что в спектрах всех соединений не было

обнаружено собственной флуоресценции лигандов, что указывает на высокую эффективность передачи энергии на ион. Перечисленные выводы остаются справедливыми как для соединений в кристаллическом состоянии, так и для их растворов в ацетонитриле.

Спектры возбуждения, полученные при регистрации на длине волны максимума эмиссии, состоят из широких полос (FWHM=50-90 нм) в области от 260 до 360-420 нм для разных соединений (см. Рис. 5). Таким образом, возбуждение через лигандное окружение является основным каналом для передачи энергии на ион. В спектрах присутствуют узкие спектральные полосы, связанные с электронными $f-f^*$ переходами иона с максимумами на длинах волн 464 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) и 535 нм (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$). В большинстве случаев резонансное возбуждение иона может быть осуществлено при длине волны возбуждения 464 нм. Однако для комплексов $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{NPyr})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$, $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ наблюдаются широкие полосы переноса заряда в видимой области спектра 410-500 нм, которые перекрываются с полосой перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Поэтому для резонансного возбуждения иона в этих соединениях была выбрана длина волны возбуждения 535 нм (переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$).

В разделе «Энергии возбужденных состояний лигандов» приводятся спектры лигандной флуоресценции комплексов и спектры низкотемпературной фосфоресценции комплексов, исследованных лигандов с ионом гадолиния (Gd^{3+}). По краю высокоэнергетической полосы фосфоресценции была оценена энергия триплетного уровня T_1 лигандов как 0-0 фононный переход. Энергии первого возбужденного синглетного уровня S_1 были измерены по точке пересечения нормированных спектров поглощения и флуоресценции полученных для растворов этих же комплексов.

Обнаружено, что использование ароматического пятичленного N-пирольного фрагмента значительно понижает энергию триплетного состояния T_1 на 500 см^{-1} . Замена гетероатома в ароматическом молекулярном блоке на более тяжелые кислород (O), серу (S), селен (Se) и теллур (Te) приводит к монотонному уменьшению энергии T_1 с 20700 до 18600 см^{-1} начиная с атома серы. Аналогично, энергия S_1 убывает с 26300 для $[\text{Gd}(\text{bta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ до 24500 см^{-1} для $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (см. Рис. 6).

Показано, что расширение цепи сопряжения при переходе от фенильного заместителя к нафтильному в дикетоновом лиганде приводит к более резкому понижению энергии триплетного состояния T_1 с 20500 до 18700 см^{-1} , чем введение более тяжелого гетероатома. Таким образом, продемонстрирована возможность тонкой настройки энергий T_1 и S_1 , что позволяет оптимизировать энергетические зазоры ΔE_{ST} и $\Delta E(T_1-{}^5D_0)$.

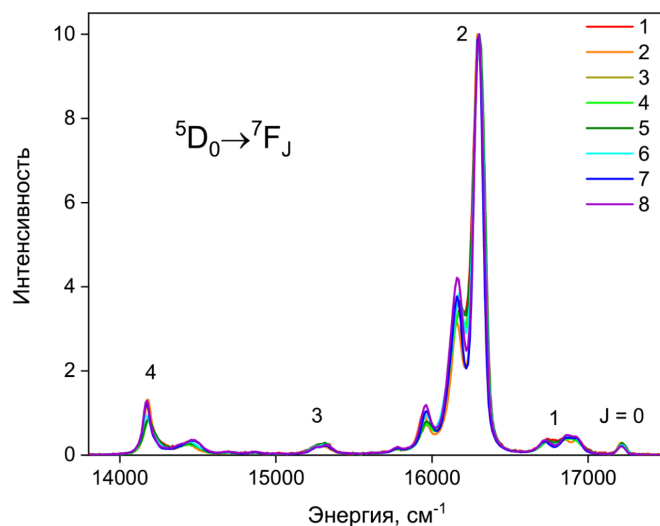


Рисунок 4: Спектры люминесценции исследованных комплексов $[\text{Eu}(\text{ttaC}_n\text{F}_3)_3(\text{Bath})]$, $n=1-8$ при непрерывном оптическом возбуждении на длине волны 360 нм.

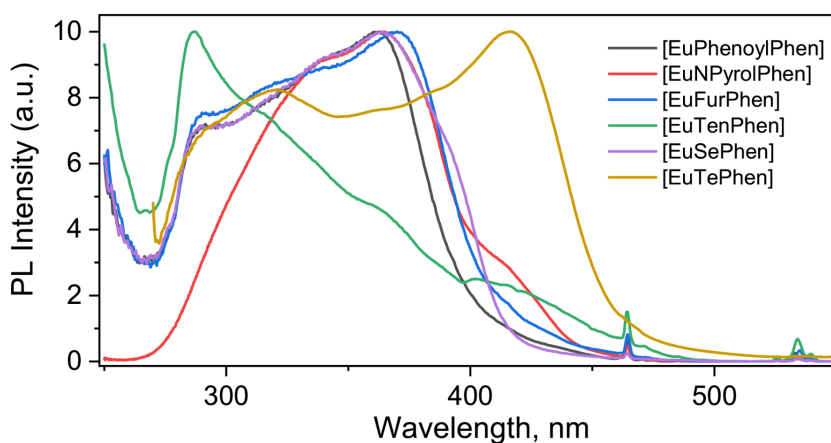


Рисунок 5: Спектры возбуждения люминесценции при регистрации на длине волны 615 нм для исследованных комплексов с различными ароматическими заместителями с разными гетероатомами.

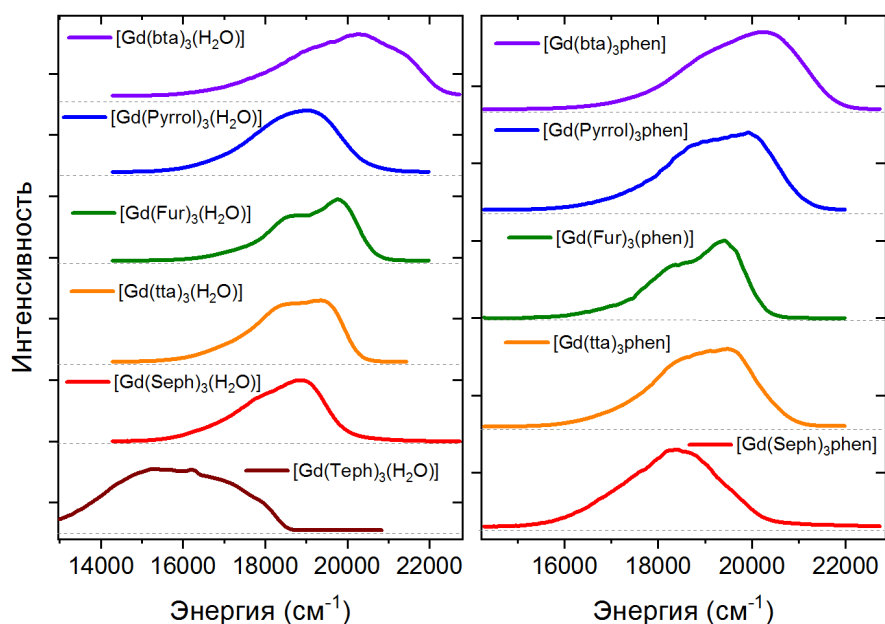


Рисунок 6: Спектры фосфоресценции комплексов с ионом Gd^{3+} .

Глава 4 “Эффект фторированной углеродной цепи в лиганде на динамику переноса энергии в соединениях” посвящена спектроскопическому исследованию влияния длины радикала C_nF_{2n+1} в 1,3-дикетонном лиганде на фотофизические свойства комплексов. В частности, влияние на энергию первого возбужденного триплетного уровня, вероятность безызлучательных и излучательных процессов, вероятность обратного теплового переноса, внутренний квантовый выход и общий квантовый выход люминесценции. Кроме того, впервые исследовалось влияние на скорость релаксации триплетного и синглетного уровней лиганда.

Для данной части работы в качестве объектов исследования были выбраны комплексы типа $[Eu(Pyrc_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$, $n=1,2,3,6$ и $[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$, $n=1-8$. В первом случае энергия T_1 дикетонного лиганда совпадает с энергией батофенантролинового лиганда (Bphen) и равна 21000 см^{-1} . Во второй серии соединений энергия состояния T_1 дикетонного лиганда колеблется в пределах $19550-20400\text{ см}^{-1}$.

Установлено, что удлинение фторированной цепи приводит к последовательному увеличению наблюдаемого времени жизни люминесценции, а также внутреннего и полного квантовых выходов излучения комплексов. Так в серии комплексов с лигандом $Pyrc_nF_{2n+1}$ удлинение цепи с CF_3 до C_3F_7 ведет к увеличению внутреннего и полного квантового выхода с 56 и 71% до 26 и 56%, соответственно. Однако дальнейшее удлинение цепи до C_6F_{13} дополнительно увеличивает внутренний квантовый выход до 89% и не изменяет значение полного выхода (55%). Таким образом, обнаружено явление «насыщения» полного

квантового выхода до постоянного значения. Для серии комплексов с тиофеновыми лигандами ($[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$, $n=1-8$) обнаружен эффект увеличения эффективности люминесценции при удлинении цепи вплоть до C_8F_{17} (58%). Увеличение квантового выхода эмиссии в обеих сериях соединений связано с подавлением колебательной релаксации, а не с изменением энергетического зазора $\Delta E(T_1-^5D_0)$ поскольку энергия триплетного состояния несущественно изменяется для лигандов с разной длиной фторированной цепи.

Помимо процессов безызлучательной релаксации на молекулярных осцилляторах, существует еще один путь релаксации возбужденного состояния лантанидов, а именно процесс обратного переноса энергии (ОПЭ) из резонансного энергетического состояния иона на энергетический уровень возбужденного лигандного окружения. В большинстве случаев триплетное возбужденное состояние T_1 может действовать как акцептор энергии в процессе ОПЭ. Для определения скорости ОПЭ и природы акцепторного состояния были измерены кинетики люминесценции иона при различных температурах от 77 К до 300 К. Анализ кинетик температурно-зависимой люминесценции с помощью уравнения Аррениуса позволяет рассчитать вероятность обратного переноса энергии k , энергию активации процесса ΔE_A и частотный фактор A . Уравнение Аррениуса имеет вид

$$\ln(k) = \ln\left(\frac{1}{\tau_T} - \frac{1}{\tau_{77K}}\right) = \ln(A) - \frac{\Delta E_A}{R} T^{-1} \quad (1)$$

Полученная из экспериментальных данных линейная зависимость $\ln(k)$ от обратной температуры указывает на то, что изменение времени жизни возбужденного состояния связано именно с изменением вероятности ОПЭ. Установлено, что скорость ОПЭ при температуре 300К уменьшается с удлинением цепи с 500 с^{-1} для $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Bphen})]$ до 100 с^{-1} для $[\text{Eu}(\text{ThC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$. Энергия активации ΔE_A для большинства комплексов находится в пределах $2900-3700 \text{ см}^{-1}$, что несколько превосходит разницу энергий T_1 лиганда и резонансного уровня 5D_0 иона Eu^{3+} . Таким образом, экспериментально показано, что процесс ОПЭ происходит с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} на триплетный уровень дикетонного лиганда через потенциальный барьер высотой порядка 1000 см^{-1} . Уменьшение вероятности ОПЭ связано с уменьшением частотного фактора A , который является пред экспоненциальным множителем и пропорционален квадрату значения матричного элемента электронного перехода $^5D_0 \rightarrow T_1$ с 2392 с^{-1} до 214 с^{-1} . Было продемонстрировано, что в комплексах типа $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$, $n=1,2,3,6$ такого эффекта не наблюдается. Вероятность ОПЭ существенно не меняется с удлинением цепи и остается равна примерно 80 с^{-1} . Это связано с тем, что энергия

триплетного состояния в данных комплексах выше, чем для соединений с тиофен-содержащим лигандом и равна 21100 см^{-1} , что снижает эффективность процесса ОПЭ.

Для установления влияния длины фторированной алифатической цепи на процессы переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в лигандной части координационных соединений были измерены спектры фотоиндуцированного (наведенного) оптического поглощения с фемтосекундным временным разрешением методом накачка-зондирование. Исследовались комплексы иона Eu^{3+} типа $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ с дикетонным лигандом, содержащим пиразольный заместитель в одном положении и фторированный радикал $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ в другом. Кроме того, в координационном окружении иона находился дополнительный лиганд **Bphen**. Чтобы выявить вклад нейтрального лиганда в динамику переноса энергии в соединениях, были дополнительно рассмотрены два комплекса с одинаковым дикетонным лигандом с фторированным радикалом CF_3 и двумя молекулами воды в одном случае (комплекс $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$), а также с лигандом 1,10-фенантролин в другом (комплекс $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Phen})]$).

Для того чтобы направленно возбуждать электронные переходы именно в дикетонном лиганде, длина волны импульса накачки выбиралась исходя из спектров стационарного поглощения комплексов. На длине волны 350 нм наблюдается сильное поглощение дикетонного лиганда (молярная экстинкция порядка $20000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Напротив, 1,10-фенантролин поглощает в диапазоне 200-330 нм (см. Рис. 7), а батофенантролин имеет очень слабое поглощение до 345 нм.

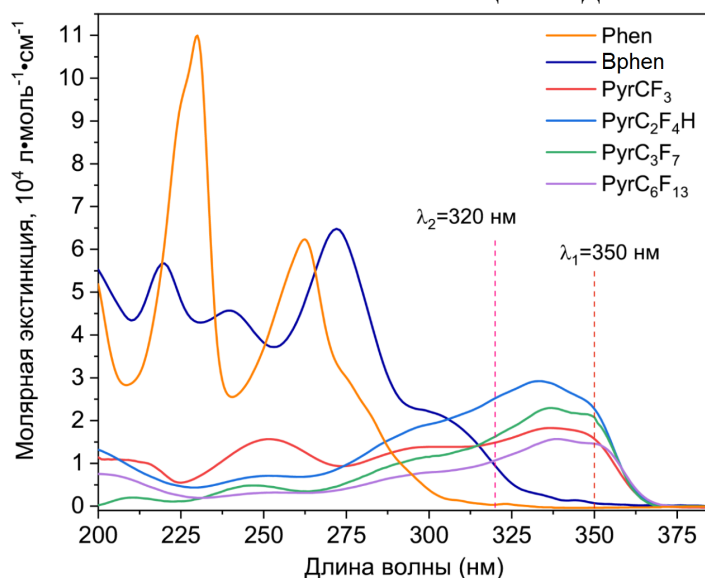


Рисунок 7: Спектры оптического поглощения исследованных лигандов с фторированными радикалами и дополнительных лигандов (**Phen** и **Bphen**).

Как видно из рисунка 8, после возбуждения соединения $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, спустя первые 700 фс формируется широкая полоса поглощения энергии зондирующего излучения возбужденных состояний в диапазоне 480-650 нм с максимумом на длине волны 580 нм. Эта полоса соответствует переходам из возбужденных состояний в более высокоэнергетические (изменение оптической плотности в положительную область). Полоса в динамике не изменяет своего спектрального положения (Рис. 8, с), причем зависимость интенсивности поглощения описывается трехэкспоненциальным законом. Были установлены характерные времена порядка 1 пс, 10-45 пс и десятков-сотен пс, которые соответствовали релаксации высоковозбужденного синглетного состояния S_M (переходы S_M-S_N), релаксации первого возбужденного синглетного состояния (переходы S_1-S_N) и дезактивации триплетного уровня (переходы T_1-T_N), соответственно. При временной задержке 100 пс фотоиндуцированное поглощение убывает до уровня базовой линии, что объясняется нулевыми заселенностями возбужденных состояний лиганда. Замена молекул воды на фенантролиновый лиганд приводит к спектральному уширению полосы поглощения. Поскольку в соединении $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Phen})]$ отсутствуют О-Н осцилляторы, релаксация состояния T_1 происходит медленнее (скорость процесса $2.5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$), чем у комплекса $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (скорость процесса $1.2 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$).

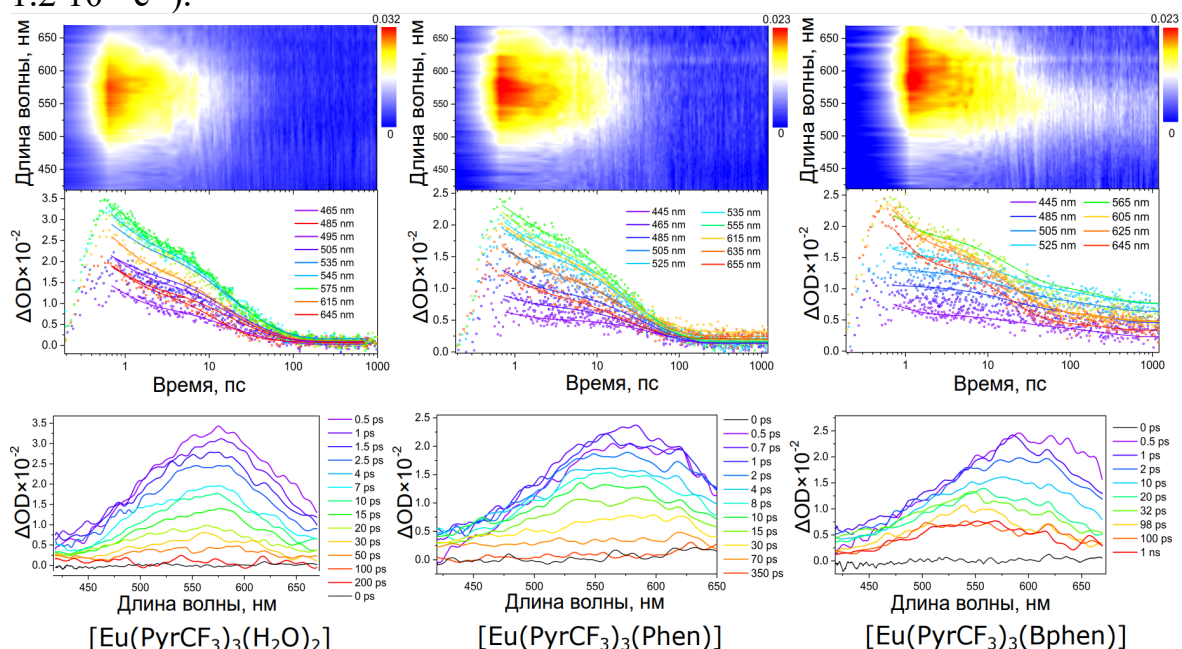


Рисунок 8: а – Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса. б – Кинетические кривые фотоиндуцированного поглощения на разных длинах волн регистрации (см. легенду). с – Спектры фотоиндуцированного поглощения при разных временных задержках (см. легенду).

Показано, что удлинение фторированной цепи в составе лиганда приводит к удлинению кинетики фотоиндуцированного поглощения (см. Рис. 9). В частности, время релаксации первого возбужденного триплетного уровня возрастает со 120 пс для $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Bphen})]$ и до 600 пс для $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)(\text{Bphen})]$, однако дальнейшее удлинение цепи вплоть до C_6F_{13} приводит к значительному увеличению времени жизни состояния свыше 1 нс, что выходит за рамки временного окна эксперимента. Константы скоростей процессов релаксации состояний S_1 и T_1 приведены в таблице 1.

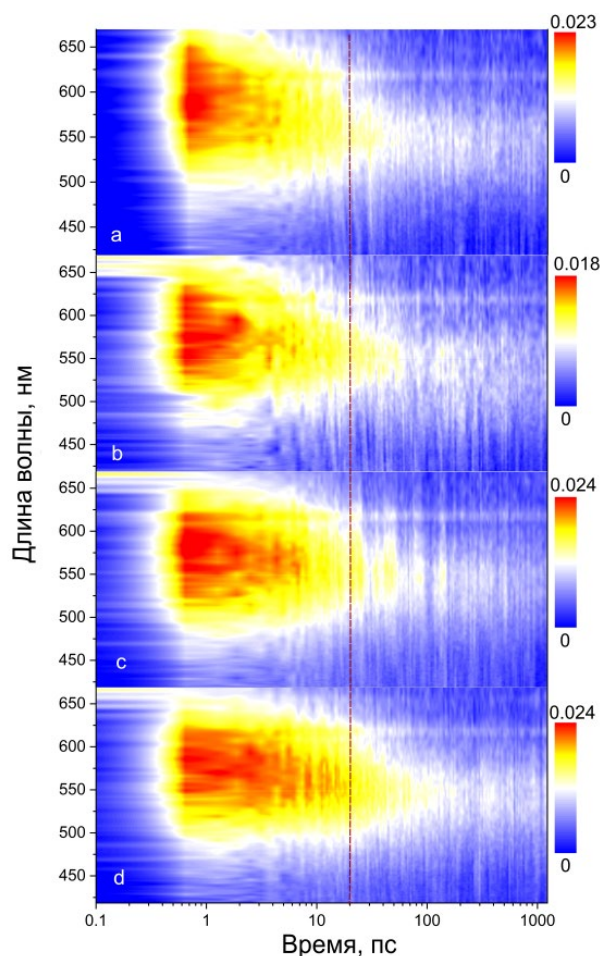


Таблица 1: Скорости процессов релаксации возбуждённых состояний S_1 и T_1 .

	$k(S_1 \rightarrow S_n),$ с^{-1}	$k(T_1 \rightarrow T_n),$ с^{-1}
$[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$	$9.6 \cdot 10^{10}$	$2.5 \cdot 10^{10}$
$[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Phen})]$	$7.8 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^{10}$
$[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Bpen})]$	$5.7 \cdot 10^{10}$	$4.4 \cdot 10^9$
$[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})(\text{Bpen})]$	$4.4 \cdot 10^{10}$	$2.1 \cdot 10^9$
$[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)(\text{Bpen})]$	$5.4 \cdot 10^{10}$	$2.0 \cdot 10^9$
$[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})(\text{Bpen})]$	$2.2 \cdot 10^{10}$	$< 10^9$

Рисунок 9: Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса для соединений $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)(\text{Bath})]$ – а, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})(\text{Bath})]$ – б, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)(\text{Bath})]$ – в, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})(\text{Bath})]$ – д.

В Главе 5 «Влияние величины π -сопряжения в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях» исследуется влияние π -сопряжения в лиганде на люминесцентные свойства, а также на процессы переноса энергии электронного возбуждения в комплексах.

В работе исследованы два новых соединения $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$, а также их аналоги с дибензоилметановым лигандом $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$. Лиганды **Binaph** имеют нафтильный заместитель, который увеличивает степень π -сопряжения всего лиганда по сравнению с лигандом **DBM**. Обнаружено, что введение более π -сопряженного нафтильного заместителя вместо фенильного приводит к понижению энергии уровня T_1 с 20500 до 18700 см^{-1} . В результате, внешний квантовый выход (Φ) люминесценции значительно уменьшился с 23 до 3% для фенантролиновых комплексов. Такое сокращение обусловлено чрезвычайно высокой скоростью безызлучательных процессов (k_{nrad}) около 39000 с^{-1} для $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ при практически неизменной скорости излучательной релаксации (k_{rad}).

Чтобы установить основной канал релаксации уровня 5D_0 иона Eu^{3+} для исследованных нафтильных комплексов, были измерены кинетики люминесценции в температурном диапазоне 78-300К (см. Рис. 10). Полученные кинетики хорошо аппроксимируются двумя экспонентами с характерными временами порядка десятков и сотен мкс. Для исключения вклада многофононной релаксации на О-Н группах были проведены измерения для комплекса $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ с фенантролиновым лигандом в координационной сфере. Энергия активации, полученная в результате анализа для обеих компонент затухания, составляет 2050-2020 см^{-1} , что указывает на то, что в обоих случаях наблюдается перенос энергии на одинаковое триплетное состояние. Установлено, что увеличение времени жизни связано с подавлением процесса обратного теплового переноса (вероятность такого процесса составляет 37160 с^{-1}).

В Главе 6 «Влияние природы гетероатома в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях» исследуется влияние тяжелого гетероатома в пятичленном гетероциклическом фрагменте 1,3-дикетона на фотофизические процессы в комплексах. Как было установлено в главе 3, энергия первого возбуждённого триплетного состояния уменьшается при последовательной замене гетероатома на атом с большим зарядовым числом Z . Это с одной стороны должно улучшать вероятность переноса энергии на ион (правило Латва), а с другой – сокращение энергетической разницы $\Delta E(T_1-^5D_0)$ должно увеличивать вероятность обратного теплового переноса, понижающего эффективность люминесценции иона.

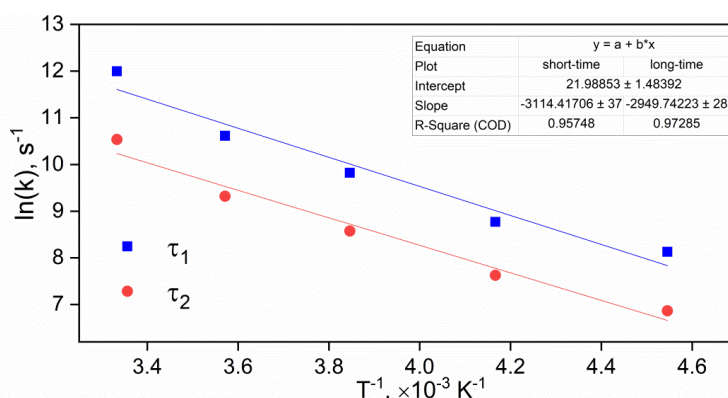
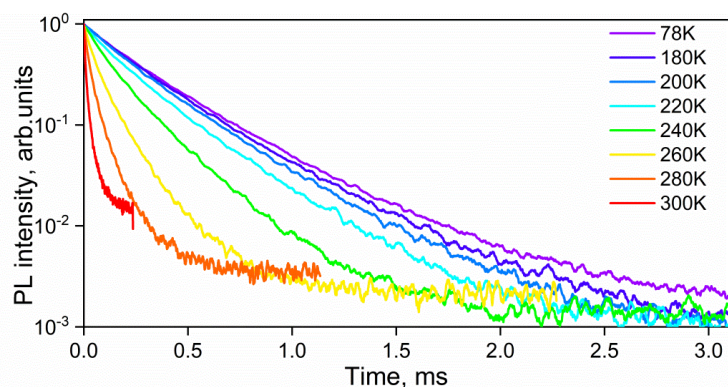


Рисунок 10: (сверху) Кинетики люминесценции комплекса $[\text{Eu}(\text{L}_2)_3(\text{Phen})]$ зарегистрированные при импульсном возбуждении на длине волны 390 нм в температурном диапазоне 78-300 К. Длина волны регистрации 612 нм. (снизу) Результаты анализа с помощью уравнения Аррениуса для двух временных компонент (τ_1 и τ_2), описывающих кинетики люминесценции.

Установлено, что при энергии триплета ниже 20000 cm^{-1} скорость обратного теплового переноса увеличивается. В частности, скорость процесса ОПЭ составила 51340 s^{-1} для $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$, а для комплексов $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$, для которых энергии триплетного уровня составляет 20700 и 20500 cm^{-1} , процесс ОПЭ имеет не высокую скорость порядка $400\text{-}500 \text{ s}^{-1}$. Таким образом, увеличение вклада процесса ОПЭ в тушение люминесценции приводит к резкому уменьшению квантового выхода эмиссии до 1% для комплексов, содержащих атом теллура ($Z=52$) в составе лиганда (см. Рис. 11).

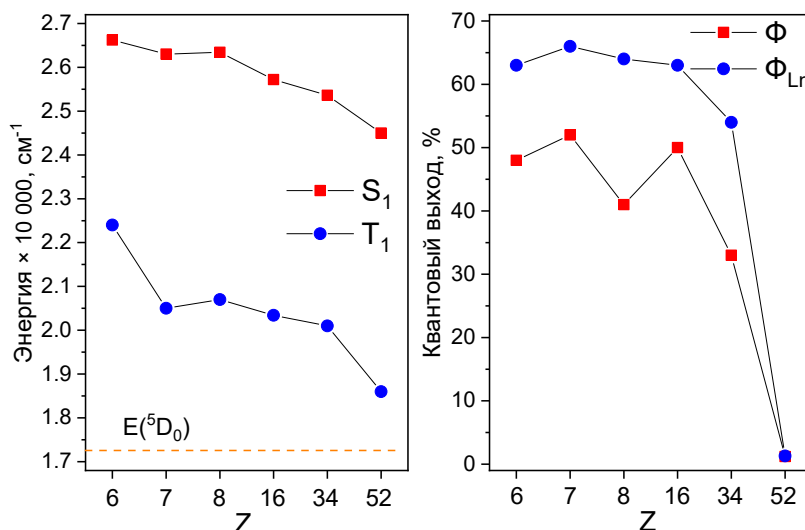


Рисунок 11: Зависимости энергий лигандных возбужденных состояний (слева) и внутреннего и внешнего квантовых выходов (справа) от зарядового числа Z гетероатома в составе лиганда.

Для установления влияния тяжелого гетероатома на скорости процессов переноса энергии в лигандной части комплексов была измерена динамика релаксации фотоиндуцированного поглощения методом накачка-зондирование. Импульсное возбуждение на длине волны максимума длинноволновой полосы поглощения 1,3-дикетонов для каждого соединения позволило исследовать динамику переноса энергии в 1,3-дикетонном лиганде в составе комплексов.

Установлено, что замена гетероатома на атом с большим Z в ряду N, O, S, Se приводит к монотонному уменьшению скорости релаксации уровня T_1 (k_{T1}) с $2.1 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ до $3.8 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для гидратных комплексов и с $9.9 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ до $2.3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для фенантролиновых комплексов. Однако введение атома теллура увеличивает скорость k_{T1} до $4.2 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ и до $3.2 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ для гидратного и фенантролинового соединения, соответственно. Скорость релаксации (k_{S1}) состояния S_1 для лигандов с пятичленными гетероциклами оказывается выше, чем для лиганда с фенильным фрагментом ($k_{S1} = 3.8 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$) и незначительно колеблется в пределах $1.6 \cdot 10^{11} - 3.0 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$. Скорость дезактивации синглетного уровня определяется процессами интеркомбинационной конверсии (ISC) в триплетное состояние и колебательной многофононной релаксации. Поэтому был сделан вывод об отсутствии зависимости вероятности процесса ISC от типа гетероатома в ароматической части лигандов из класса дикетонов.

В **Заключении** приведены основные результаты работы:

1. Показано, что в зависимости от энергетической разницы ΔE между уровнями T_1 лиганда и 5D_0 иона Eu^{3+} скорость процесса обратного теплового переноса энергии меняется от 80 с^{-1} при $\Delta E = 3850^{-1}$ до 51338 с^{-1} при $\Delta E = 1350^{-1}\text{ см}^{-1}$ для исследованных соединений. При этом для серии соединений $[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$ ($\Delta E = 2300 - 3150\text{ см}^{-1}$) впервые продемонстрирована возможность уменьшить скорость процесса с 500 с^{-1} до 400 с^{-1} с помощью замены перфторированной алифатической цепи в составе лиганда с CF_3 на C_6F_{13} .

Для комплексов $[Eu(Binaph)_3(Phen)]$ и $[Eu(Teph)_3(Phen)]$ с относительно низкой энергией триплетного уровня лигандов примерно 18700 см^{-1} наблюдаются низкие квантовые выходы люминесценции не более 1%. Причем процесс обратного теплового переноса имеет наибольший вклад в безызлучательную релаксацию энергии 5D_0 иона Eu^{3+} среди прочих процессов тушения.

2. Установлено, что энергии состояний S_1 и T_1 могут быть уменьшены при введении более тяжелого атома в гетероцикле с 26300 до 24500 см^{-1} и с 20700 до 18600 см^{-1} соответственно. Увеличение степени π -сопряжения также позволило понизить энергию T_1 с 20500 до 18700 см^{-1} при этом энергия уровня S_1 напротив увеличилась с 24550 до 25000 см^{-1} .

3. Установлено, что скорость релаксации S_1 и T_1 состояний лигандов в составе КС может быть значительно уменьшена в 3 и 10 раз соответственно при удлинении перфторированной алифатической цепи. Скорость релаксации S_1 не меняется в значительной степени при замене гетероатома в полиароматической части дикетонного лиганда. Таким образом, скорость интеркомбинационной конверсии (ISC) не существенно меняется при варьировании зарядового числа гетероатома ($Z=7,8,16,34$).

Обнаружено, что замена гетероатома в полиароматической части дикетонного лиганда на атом с большим Z приводит к уменьшению скорости релаксации триплетного состояния в 3 раза для гидратных комплексов и в 2 раза для соединений с нейтральным лигандом **Phen**.

4. Удлинение цепи приводит к увеличению скорости излучательной релаксации (k_{rad}) иона Eu^{3+} с 655 до 1144 с^{-1} в комплексах лигандов с пиразольным заместителем ($[Eu(PyrC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$) и существенно не меняет k_{rad} в комплексах лигандов с тиофеновым заместителем ($[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$). При этом скорость безызлучательной релаксации (k_{nr}) уменьшается в 5 раз в комплексах $[Eu(PyrC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$ и в 3 раза в комплексах $[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$. В результате внутренний квантовый выход люминесценции увеличивается в обеих сериях комплексов примерно на 30%.

Список публикаций по теме диссертации:

Публикации в научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

- P1. Korshunov V.M.**, Kiskin M.A., Taydakov I.V. The pathways of electronic excitation back energy transfer processes (BET) in novel Eu^{3+} heterocyclic 1,3-diketonates bearing a perfluorinated moiety // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 251. P. 119235.
- P2. Korshunov V.M.** Ambrozevich S.A., Taydakov I.V., Vashchenko A.A., Goriachiy D.O., Selyukov A.S., Dmitrienko A.O. Novel β -diketonate complexes of Eu^{3+} bearing pyrazole moiety for bright photo- and electroluminescence // *Dyes and Pigments*. 2019. Vol. 163. P. 291–299.
- P3. Kordeyro Magrino D.A.**, **Korshunov V.M.**, Lyssenko K.A., Gontcharenko V.E., Belousov Yu.A., Pettinari C., Taydakov I.V. Luminescent complexes of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} nitrates with polytopic ligand 2,4,6-tris(1H-pyrazol-1-yl)-1,3,5-triazine // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. Vol. 510. P. 119764
- P4. Korshunov V. M.** Tsorieva A.V., Gontcharenko V.E., Zanizdra S.R., Metlin M.T., Polikovskiy T.A., Taydakov I.V. Photophysical Properties of Eu^{3+} β -Diketonates with Extended π -Conjugation in the Aromatic Moiety // *Inorganics*. – 2023. – Т. 11. – №. 1. – С. 15.
- P5. Korshunov V. M.**, Metlina D.A., Kompanets V.O., Melnikov A.A., Freire R.O., Silva G.S., Chelakin S.V., Taydakov I.V. Ultrafast dynamics and relaxation pathways in $\text{Eu}(\text{III})$ complexes with fluorinated β -diketonate ligands // *Dyes and Pigments*. 2023. Vol. 218. P. 111474. Available online 1 July 2023.

Тезисы конференций:

- C1.** Влияние лигандного окружения на механизмы переноса энергии в комплексах Eu^{3+} . **Коршунов В.М.**, Компанец В.О., Тайдаков И.В., Амброзевич С.А. В сборнике: Оптика спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXV Международной конференции. Под научной редакцией В.А. Исаева, А.В. Лебедева. 2019. С. 33-35.
- C2.** Люминесцентные свойства координационных соединений иона $\text{Eu}(\text{III})$ содержащих два типа лигандов. **Коршунов В.М.**, Тайдаков И.В., Амброзевич С.А. В книге: Люминесценция и её применение в народном хозяйстве. Сборник тезисов научно-практического семинара. 2018. С. 53-54.

- С3.** Влияние степени фторированности лигандного окружения на люминесценцию органических комплексов иона Eu(III) . **Коршунов В.М.**, Амброзевич С.А., Тайдаков И.В., Горячий Д.О. В сборнике: VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. 2019. С. 73-74.
- С4.** Люминесцентные свойства комплексов на основе β -дикетонатов скандия (III). **Коршунов В.М.**, Амброзевич С.А., Тайдаков И.В., Витухновский А.Г. В сборнике: VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. 2017. С. 114-115.
- С5.** Исследование фотофизических свойств новых координационных соединений на основе ионов лантаноидов с излучением в инфракрасном диапазоне. Кармазин Л.И., **Коршунов В.М.**, Метлин М.Т., Тайдаков И.В. В сборнике: XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. Москва, 2022. С. 76-77.
- С6.** Влияние длины фторированной углеродной цепи лигандного окружения в координационных соединениях иона европия (III) на эффективность сенсбилизации люминесценции иона. Кордейро Магриньо Д.А., **Коршунов В.М.**, Амброзевич С.А., Тайдаков И.В. В сборнике: Необратимые процессы в природе и технике. Труды Одиннадцатой Всероссийской конференции: в 2 т. Москва, 2021. С. 152-154.
- С7.** Влияние состояний переноса заряда с лиганда на металл на эффективность сенсбилизации люминесценции иона европия (III) в координационных соединениях иона европия (III). Кордейро магриньо Д.А., **Коршунов В.М.**, Амброзевич С.А., Тайдаков И.В. В сборнике: X международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов X Международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва, 2021. С. 245-246.
- С8.** Влияние редкоземельного иона La^{3+} на фотолюминесценцию органического лиганда пиразолонового ряда. Поликовский Т.А., **Коршунов В.М.**, Тайдаков И.В. В сборнике: Молодежь и XXI век - 2021. Материалы XI Международной молодежной научной конференции. В 6-ти томах. Отв. редактор М.С. Разумов. Курск, 2021. С. 375-378.
- С9.** Влияние лигандного окружения на люминесценцию в комплексах Eu(III) . Амброзевич С.А., **Коршунов В.М.**, Тайдаков И.В. В сборнике: Необратимые процессы в природе и технике. Труды Десятой Всероссийской конференции. В 3-х частях. 2019. С. 48-49.

C10. Моделирование электронной структуры и процессов переноса энергии в комплексах иона Eu(III). **Коршунов В.М., Тайдаков И.В.** Необратимые процессы в природе и технике: Двенадцатая Всероссийская конференция: труды конференции: в 2 т. 2023. С. 181-182.

Список цитированной литературы:

1. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 189–227.
2. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Elsevier, 2005. Vol. 35. P. 107–272.
3. Hasegawa Y., Kitagawa Y. Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal–organic frameworks with organic photosensitizers // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7, № 25. P. 7494–7511.
4. Bünzli J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 5. P. 2729–2755.
5. Wybourne B.G., Smentek L. *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions.* 0 ed. CRC Press, 2007.
6. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews.* 2015. Vol. 295. P. 1–45.
7. Latva M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *Journal of Luminescence.* 1997. Vol. 75, № 2. P. 149–169.
8. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. *Basics of Lanthanide Photophysics // Lanthanide Luminescence / ed. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Vol. 7. P. 1–45.*
9. Bala M. et al. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium (III) complexes with fluorinate β -diketone ligand and auxiliary ligands // *Journal of Fluorine Chemistry.* 2015. Vol. 178. P. 6–13.
10. Varaksina E.A. et al. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu 3 + β -diketonate complexes // *Journal of Luminescence.* 2018. Vol. 196. P. 161–168.
11. Kitagawa Y., Tsurui M., Hasegawa Y. Bright red emission with high color purity from Eu(III) complexes with π -conjugated polycyclic aromatic ligands and their sensing applications // *RSC Adv.* 2022. Vol. 12, № 2. P. 810–821.
12. Marian C.M. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules: Spin-orbit coupling // *WIREs Comput Mol Sci.* 2012. Vol. 2, № 2. P. 187–203.

Подписано в печать: 24.10.2023
Заказ №19675. Тираж 80 экз.
Бумага офсетная. Формат 60x90/16.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(977) 518-13-77 (499) 788-78-56
www.avtoreferat.ru riso@mail.ru

