

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Тайдаков Илья Викторович

Москва — 2023

## Оглавление

	Стр.
Введение . . . . .	5
<b>Глава 1. Обзор литературы . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1 Трехвалентные ионы лантаноидов . . . . .	13
1.2 Координационные соединения ионов лантаноидов . . . . .	15
1.3 Эффективность люминесценции координационных соединений иона $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	18
1.3.1 Квантовый выход . . . . .	18
1.3.2 Тушение люминесценции . . . . .	20
1.4 Процессы переноса энергии внутри лигандного окружения в соединениях . . . . .	23
1.5 Способы повышения эффективности люминесценции за счет изменения структуры лиганда . . . . .	25
1.5.1 Подавление безызлучательной релаксации . . . . .	25
1.5.2 Изменение энергий возбужденных уровней лигандов . . . . .	25
1.5.3 Увеличение скорости интеркомбинационной конверсии в лигандах . . . . .	26
1.6 Ультрабыстрая спектроскопия координационных соединений ионов РЗЭ . . . . .	29
1.6.1 Развитие метода исследований динамики ультрабыстрых процессов . . . . .	29
1.6.2 Применение метода Pump-Probe для исследования процессов переноса энергии внутри лигандного окружения из класса 1,3-дикетонов . . . . .	31
1.7 Заключение к литературному обзору . . . . .	33
<b>Глава 2. Экспериментальная часть . . . . .</b>	<b>35</b>
2.1 Синтез исследуемых соединений . . . . .	35
2.2 Описание экспериментальных установок . . . . .	38
2.3 Описание экспериментальных методов . . . . .	41
2.3.1 Экспериментальное определение энергии триплетных и синглетных состояний лигандов . . . . .	41
2.3.2 Кинетические измерения . . . . .	42

2.3.3	Измерение квантового выхода люминесценции . . . . .	43
2.3.4	Измерение и обработка данных ультрабыстрой спектроскопии . . . . .	46
<b>Глава 3. Люминесцентные свойства комплексов ионов <math>\text{Eu}^{3+}</math> с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов . . . . .</b>		
3.1	Спектры стационарного оптического поглощения . . . . .	50
3.2	Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции . . . . .	53
3.3	Определение энергий возбужденных состояний лигандов . . . . .	55
3.4	Краткие итоги . . . . .	58
<b>Глава 4. Эффект фторированной углеродной цепи в лиганде на динамику переноса энергии в соединениях . . . . .</b>		
4.1	Эффективность люминесценции . . . . .	62
4.2	Процесс обратного теплового переноса . . . . .	63
4.3	Ультрабыстрые процессы в КС . . . . .	66
4.4	Краткие итоги . . . . .	70
<b>Глава 5. Влияние величины <math>\pi</math>-сопряжения в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях . . . . .</b>		
5.1	Эффективность люминесценции . . . . .	72
5.2	Процесс обратного теплового переноса . . . . .	73
5.3	Краткие итоги . . . . .	75
<b>Глава 6. Влияние природы гетероатома в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях . . . . .</b>		
6.1	Эффективность люминесценции . . . . .	76
6.2	Процесс обратного теплового переноса . . . . .	79
6.3	Ультрабыстрые процессы в КС . . . . .	81
6.4	Краткие итоги . . . . .	83
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>86</b>
<b>Благодарности . . . . .</b>		<b>88</b>

	Стр.
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>89</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>90</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>	<b>102</b>
<b>Список таблиц . . . . .</b>	<b>105</b>

## Введение

Интенсивные исследования люминесцентных свойств трехвалентных ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) 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%.

В результате, соединения данного класса находят применения в широком спектре практических приложений [1]. Они могут формировать светоизлучающие слои в органических светодиодах (ОСИД) [2–7], применяться в различных задачах сенсорики, а также в люминесцентной термометрии [8–10], определении химических примесей в растворах [11], ионов тяжелых металлов в воде [12], могут быть использованы в биомедицине и биовизуализации [9; 13; 14]. Однако, излучательные f-f переходы иона являются запрещенными в силу правил отбора по Лапорту [15]. В итоге ионы  $\text{Ln}^{3+}$  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 иона становятся частично разрешены из-за влияния электрического поля ближайших атомов органических лигандов, которые координируют ион [16]. Кроме того, лигандное окружение поглощает энергию падающего излучения в широком спектральном диапазоне и передает её в виде энергии электронного возбуждения на ион  $\text{Ln}^{3+}$ , 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.

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  $\text{Ln}^{3+}$ . Существо-

ет 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 [17]. При этом разница не должна быть слишком малой (меньше  $1500 \text{ см}^{-1}$ ), 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 [18].

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 [19], но одновременно изменяет и энергию триплетного уровня системы. Недавно было показано [20], 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  $\pi$ -сопряжения в органическом лиганде ведет к монотонному уменьшению энергий синглетного и триплетного уровней лиганда [21; 22]. Кроме того, введение тяжелого гетероатома в состав лиганда может приводить к увеличению скорости интеркомбинационной конверсии в лиганде [23]. Тем не менее в настоящее время не известно, как тяжелый гетероатом повлияет на люминесцентные свойства всего координационного соединения лиганда с ионом  $\text{Ln}^{3+}$ .

Важно отметить, что в настоящий момент не исследовано как каждый из описанных подходов повышения квантового выхода люминесценции КС ионов  $\text{Ln}^{3+}$  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 лан-

танойдов 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.

**Цель диссертационной работы:** установить влияние длины фторированной алифатической цепи, входящей в состав лигандов, степени  $\pi$ -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 лигандной сенсбилизации иона, а также на эффективность металл-центрированной люминесценции координационных соединений иона  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов.

**Для достижения поставленной цели** необходимо решить ряд следующих задач:

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

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

3. Определить энергии первого синглетного  $S_1$  и первого триплетного  $T_1$  возбужденных состояний по спектрам оптического поглощения, флуоресценции и фосфоресценции лиганда. Установить характер влияния длины фторированной алифатической цепи, степени  $\pi$ -сопряжения и природы гетероатома, а также нейтрального лиганда в комплексах на энергии возбужденных состояний лигандов из класса 1,3-дикетонов.

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

5. Установить зависимости скоростей релаксации возбужденных состояний лигандного окружения от длины фторированной алифатической цепи и природы гетероатома в КС иона  $\text{Eu}^{3+}$  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-дикетонных приводит к уменьшению скорости процесса обратного теплового переноса с  $500 \text{ с}^{-1}$  до  $100 \text{ с}^{-1}$ . 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-дикетонных 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  $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Phen})]$  скорость релаксации первого возбужденного триплетного состояния лигандного окружения  $\text{L}_3$  из класса 1,3-дикетонных 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 (**Phen**) на 4,7-бифенил-фенантролин **Bphen** в составе КС иона  $\text{Eu}^{3+}$  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.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Значение энергии триплетного уровня  $T_1$  в соединениях  $[Gd(L)_3(H_2O)_2]$  монотонно убывает с  $20700 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  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. Квантовый выход люминесценции комплексов вида  $[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$  ( $n=1-8$ ) иона  $Eu^{3+}$  с тиофен-содержащим лигандом  $ThC_nF_{2n+1}$  и с 4,7-бифенил-1,10-фенантролином в качестве дополнительного лиганда увеличивается с  $19 \pm 3$  до  $58 \pm 8 \%$  при удлинении фторированной углеродной 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  $^5D_0$  иона  $Eu^{3+}$  на триплетное состояние дикетонного лиганда.

4. Скорость релаксации первого возбужденного триплетного состояния дикетонного лиганда в составе комплексов вида  $[Eu(Pyrc_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$  уменьшается с удлинением фторированной углеродной цепи в пиразольном дикетонном лиганде с  $4.4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для  $[Eu(PyrcF_3)_3(Bphen)]$  до  $2.0 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для  $[Eu(Pyrc_3F_7)_3(Bphen)]$ .

**Степень достоверности.**

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 и публикации.**

Основные результаты работы были лично представлены автором на 10 международных и российских конференциях:

1. Влияние лигандного окружения на механизмы переноса энергии в комплексах  $\text{Eu}^{3+}$ . **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.

2. 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.

3. Влияние степени фторированности лигандного окружения на люминесценцию органических комплексов иона  $\text{Eu}(\text{III})$ . **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.

4. Люминесцентные свойства комплексов на основе  $\beta$ -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.

5. 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.

6. Влияние длины фторированной углеродной цепи лигандного окружения в координационных соединениях иона европия (III) на эффективность сенсibilизации 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.

7. Влияние состояний переноса заряда с лиганда на металл на эффективность сенсibilизации 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.

8. Влияние редкоземельного иона  $\text{La}^{3+}$  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.

9. Влияние лигандного окружения на люминесценцию в комплексах  $\text{Eu(III)}$ . 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.

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

Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 публикациях в периодических научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus:

1. **Korshunov V.**, Kiskin M.A., Taydakov I.V. The pathways of electronic excitation back energy transfer processes (BET) in novel  $\text{Eu}^{3+}$  heterocyclic 1,3-diketonates bearing a perfluorinated moiety // Journal of Luminescence. 2022. Vol. 251. P. 119235.

2. **Korshunov V.**, Ambrozevich S.A., Taydakov I.V., Vashchenko A.A., Goriachiy D.O., Selyukov A.S., Dmitrienko A.O. Novel  $\beta$ -diketonate complexes of  $\text{Eu}^{3+}$  bearing pyrazole moiety for bright photo- and electroluminescence // *Dyes and Pigments*. 2019. Vol. 163. P. 291–299.

3. Kordeyro Magrino D.A., **Korshunov V.**, Lyssenko K.A., Gontcharenko V.E., Belousov Yu.A., Pettinari C., Taydakov I.V. Luminescent complexes of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  nitrates with polytopic ligand 2,4,6-tris(1H-pyrazol-1-yl)-1,3,5-triazine // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. Vol. 510. P. 119764 .

4. **Korshunov V.**, Tsorieva A.V., Gontcharenko V.E., Zanizdra S.R., Metlin M.T., Polikovskiy T.A., Taydakov I.V. Photophysical Properties of  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -Diketonates with Extended  $\pi$ -Conjugation in the Aromatic Moiety // *Inorganics*. – 2023. – Т. 11. – №. 1. – С. 15.

5. **Korshunov V.**, 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  $\beta$ -diketonate ligands // *Dyes and Pigments*. 2023. Vol. 218. P. 111474. Available online 1 July 2023.

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).

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, пяти 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.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Трехвалентные ионы лантаноидов

Лантаноиды – это химические элементы с атомными номерами 51–71 в периодической таблице Менделеева. Для них характерна степень окисления  $\text{Ln}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $[\text{Xe}]4f^N$ , где  $N$  меняется от 0 до 14 в зависимости от атомного номера при переходе от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Lu}^{3+}$ . Эти элементы активно используются в различных областях науки и техники [24–27], начиная от медицинских приложений и заканчивая фундаментальными исследованиями [1]. Для всех ионов лантаноидов с одинаковым зарядовым состоянием характерны схожие физико-химические свойства из-за особенностей их атомной структуры. Частично заполненная  $4f$  оболочка (от  $4f^0$  для  $\text{Lu}$  до  $4f^{14}$  для  $\text{La}$ ) экранирована внешней, полностью заполненной  $5s^25p^6$  оболочкой. Электронные переходы между  $4f$  орбиталями могут сопровождаться люминесценцией как в видимом, так и в инфракрасном спектральном диапазонах [28–31]; длина волны люминесценции определяется энергетической структурой иона. Спектр люминесценции ионов лантаноидов состоит из узких спектральных полос, характерных для внутриконфигурационных  $4f^N-4f^N$  переходов. Теоретический квантовый выход люминесценции ионов лантаноидов может достигать 100%.

Спектральные свойства излучения ионов лантаноидов было сложно описать в рамках квантовой теории. В 1937 г. Ю.Х. Ван Флейк опубликовал статью под названием «Загадка редкоземельных спектров в твердых телах». Он назвал это загадкой, потому что было хорошо известно, что для ионов лантаноидов характерны узкие спектральные полосы, которые можно было бы ожидать, если бы переходы происходили между уровнями внутри  $4f$  электронной оболочки. Данные переходы запрещены правилами отбора Лапорта, согласно которым электрические дипольные переходы могут происходить только между состояниями с разной четностью (см. таблицу 1). Иными словами, алгебраическая сумма угловых моментов электронов в исходном и возбужденном состоянии обязана меняться на нечетное целое число. Для переходов внутри  $4f$  облака электрические дипольные переходы (ED) запрещены, но магнитные дипольные (MD) и электрические квадрупольные (EQ) разрешены. Понятие «запрещено»

и «разрешено» не являются строго точными. «Запрещено» означает, что переход может произойти в принципе, но с низкой вероятностью.

Магнитное дипольное излучение может объяснять некоторые из наблюдаемых спектральных полос и представляет особый случай. Квадрупольное излучение может объяснять все спектральные полосы излучения, но является слишком слабым, чтобы интенсивность таких переходов можно было обнаружить. Только электрическое дипольное излучение может объяснить большинство наблюдаемых полос, но оно запрещено правилом отбора Лапорта. Благодаря экранированию  $4f$ -оболочки полностью заполненной  $5s^25p^6$  оболочкой поле локального окружения иона практически не влияет на форму спектра люминесценции, но происходит частичное перемешивание электронных состояний  $4f$ -волновых функций во внешнем электрическом поле. Это снимает запрет на электронные переходы внутри  $4f$ -оболочки, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Поэтому некоторые из переходов, приведенных в таблице 2, под воздействием внешнего электрического поля локального лигандного окружения (координационного полиэдра) становятся частично разрешенными. Крамерс [32] и Ван Флейк [33] предположили, что при наличии ближайшего окружения ионы можно рассматривать как точечные заряды или диполи, расположение которых соответствует узлам решетки. Эти диполи поляризуются в присутствии анионов, в результате чего образуется статическое электрическое поле, под действием которого уровни «свободного» иона расщепляются на штарковские компоненты.

Таблица 1 — Правила отбора для различной мультиплетности.

Тип перехода	Спиновый момент $S$	Орбитальный момент $L$	Полный момент $J$	Четность
ЭД	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Меняется
МД	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Сохраняется
ЭК	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	Сохраняется

Одним из наиболее используемых в исследованиях ионов является трехвалентный ион  $\text{Eu}^{3+}$ . Известно, что ион  $\text{Eu}^{3+}$  обладает характерной красной люминесценцией [34–36]. Основные излучательные переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  приведены в таблице 2. Индекс  $J$  является полным механическим моментом и определяет количество спектральных полос, которые могут возникнуть в результате штарковского расщепления благодаря сильному электрическому полю ближайшего окружения иона [16; 37; 38]. Особенностью данного иона

является наличие у него чистого магнитного дипольного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , вероятность которого не зависит от электрического поля лигандного окружения, и поэтому для него можно определить вероятность излучательной релаксации самого иона.

Таблица 2 — Излучательные переходы, соответствующие люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Переход	Характер	Диапазон (нм)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	ED	570–585
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	MD	585–600
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	ED	610–630
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	ED	640–660
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	ED	680–710
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	ED	740–770
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	ED	810–840

## 1.2 Координационные соединения ионов лантаноидов

В 1942 г. Вейсман обнаружил, что интенсивность люминесценции комплексов ионов лантаноидов при оптическом возбуждении становится значительно больше, чем интенсивность люминесценции отдельных ионов [39]. Было установлено, что увеличение интенсивности происходит в случае, когда длина волны оптического возбуждения попадает в полосу оптического поглощения органического окружения иона. Органический лиганд является своеобразной антенной, которая способна поглотить энергию возбуждения и передать ее на центральный ион. Это явление было названо «антенным эффектом» [39], объяснение физического механизма которого было сделано Кросби и Ваном [40]. Основными механизмами, определяющими увеличение интенсивности люминесценции иона, являются механизмы дипольного (Ферстеровского) и обменного (Дексторовского) переноса энергии электронного возбуждения с триплетного уровня лигандного окружения (донорного уровня) на резонансный уровень иона лантаноида (акцепторный уровень). Эффективная люминесценция таких координационных соединений может быть достигнута в случае, когда энергия триплетного уровня лигандного окружения оказывается на  $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$

выше, чем излучающий уровень лантаноида. Это правило было установлено экспериментально Латва и его коллегами [17]

Основными классами лигандов, используемыми в синтезе координационных соединений ионов лантаноидов, являются 1,3-дикетоны [41; 42], ацильные производные пиразолона [43], феноляты ортофосфорной кислоты [44], основания Шиффа [45] и ароматические карбоксилаты [46]. Среди прочих классов 1,3-дикетоны имеют ряд ключевых преимуществ. Прежде всего, такие лиганды являются коммерчески доступными, синтез соответствующих лантаноидных комплексов является относительно простым, а получаемые комплексы могут обладать высокой эффективностью люминесценции и сенсбилизации [47]. Координационные соединения с лигандами из этого класса обладают хорошей растворимостью и совместимы с основными технологиями изготовления органических светоизлучающих диодов OLED. Возбуждение люминесценции 1,3-дикетонатов наблюдается в широкой области спектра от 200 до 400 нм. Эти достоинства сделали данный класс соединений наиболее перспективными для разработки высокоэффективных люминофоров. Введение в структуру 1,3-дикетонатов гетероциклических заместителей позволяет варьировать физико-химические свойства соединений лантаноидов за счет возможности изменять стерические и электронные характеристики данных соединений [48; 49].

Проникновение молекул воды внутрь координационного полиэдра центрального иона приводит к тушению его люминесценции [37]. Известно, что введение в структуру соединения дополнительного лиганда позволяет вытеснить молекулы воды из координационного окружения иона. Фотолюминесцентные свойства комплексов с дополнительным лигандом 1,10-фенантролином (**Phen**) подробно изучены в [50; 51]. Данные по фото- и электролюминесценции комплексов с дополнительным лигандом 4,7-Дифенил-1,10-фенантролин (**Bphen**) представлены в статье [52]. Энергия триплетного уровня  $T_1$  лиганда **Bphen** составляет порядка  $21000 \text{ см}^{-1}$  [53]. Согласно правилу Латва [17] лиганд с такой энергией триплетного уровня является более подходящим для переноса энергии на центральный ион  $\text{Eu}^{3+}$ , чем лиганд **Phen**, у которого энергия триплетного уровня составляет примерно  $T_1 = 22000 \text{ см}^{-1}$ . Помимо этого, лиганд **Bphen** оказывается более стабильным к воздействию температуры, чем *Phen*. Таким образом, использование лиганда **Bphen** в качестве дополнительного лиганда в координационных соединениях 1,3-дикетонатов  $\text{Eu}^{3+}$  позволит разра-



ботать более термически стабильные соединения с высоким квантовым выходом излучения для применения в OLED.

Механизмы передачи энергии с триплетного уровня лигандного окружения на центральный ион лантаноида детально рассматриваются в рамках теории Джадда-Офельта [54]. В механизме Ферстера [55] отсутствует физический перенос электрона между лигандом и центральным ионом лантаноида. Передача энергии реализуется путем взаимодействия дипольных моментов, один из которых связан с триплетным уровнем лиганда, а другой – с  $4f$ -подуровнем центрального иона лантаноида. Вероятность переноса энергии определяется соотношением

$$k_T^{dd} = k_D \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (1.1)$$

где  $k_D$  – скорость (вероятность) испускания фотона донором, а  $\tau_D^0$  – его время жизни в отсутствие переноса энергии,  $r$  – расстояние между донором и акцептором,  $R_0$  – критическое расстояние (радиус Ферстера), при котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации донора.

В механизме Декстера происходит физический обмен электронами между лигандным окружением и ионом лантаноида. Для этого необходимо обеспечить пространственное перекрытие электронных орбиталей лиганда и иона лантаноида [56]. Это означает, что вероятность  $k_T^{ex}$  передачи энергии экспоненциально убывает с расстоянием и действует только на малых расстояниях:

$$k_T^{ex} = \frac{2\pi}{h} K J e^{-2r/L}, \quad (1.2)$$

где  $J$  – интеграл перекрытия электронных орбиталей донора и акцептора,  $L$  – средний Борковский радиус,  $K$  – некоторая постоянная величина, которую оказывается невозможно определить из экспериментальных данных.

### 1.3 Эффективность люминесценции координационных соединений иона $\text{Eu}^{3+}$

#### 1.3.1 Квантовый выход

Квантовый выход  $\Phi$  фотолюминесценции является мерой эффективности излучения и определяется как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов:

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (1.3)$$

Рассмотрим двухуровневую систему с заселенностями энергетических уровней  $n_1$  и  $n_2$ . Пусть  $k_{ex}$  – вероятность перехода системы в возбужденное состояние при поглощении фотона. В дальнейшем возможен переход системы из возбужденного состояния в основное излучательным или безызлучательным способами с соответствующими скоростями  $k_r$  и  $k_{nr}$ . Такая двухуровневая система может быть описана системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -kn_1 + k_r n_2 + k_{nr} n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} = kn_1 - k_r n_2 - k_{nr} n_2 \end{cases} \quad (1.4)$$

В случае непрерывного оптического возбуждения в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором левая часть уравнений обращается в ноль. Тогда отсюда можно получить

$$kn_1 = k_r n_2 + k_{nr} n_2, \quad (1.5)$$

где  $n_1$  – число электронов, перешедших в возбужденное состояние за единицу времени, равное числу поглощенных фотонов. Поскольку  $k_r n_2 + k_{nr} n_2$  – число фотонов, испущенных в единицу времени, с учетом (1.3) можно получить выражение для определения квантового выхода:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}. \quad (1.6)$$

Здесь  $\tau_{obs}$  – время жизни, наблюдаемое в кинетическом эксперименте, связанное как с излучательной, так и с безызлучательной релаксацией. Таким образом,

внешний квантовый выход показывает отношение вероятностей излучательных и безызлучательных процессов. В этой схеме используются всего два энергетических уровня, соответствующих основному и первому возбужденному состоянию. В реальности в комплексе иона лантаноида количество уровней оказывается гораздо большим; тем не менее, приведенная модель даёт качественное понимание процессов, влияющих на эффективность люминесценции.

Для ионов лантаноидов также можно ввести понятие внутреннего квантового выхода  $\Phi_{Ln}$ . Внутренний квантовый выход характеризует эффективность фотолюминесценции при непосредственном оптическом возбуждении центрального иона. Напротив, внешний (общий) квантовый выход  $\Phi$  характеризует эффективность фотолюминесценции при оптическом возбуждении через лигандное окружение, то есть эффективность люминесценции комплекса в целом. Так как в случае резонансного возбуждения иона лантаноида задействованы только уровни этого иона, то определить внутренний квантовый выход можно с помощью выражения (1.6), если под скоростями  $k_r$  и  $k_{nr}$  подразумевать сумму скоростей всех возможных излучательных и безызлучательных переходов соответственно с возбуждённых уровней иона на основные.

Для определения вероятности безызлучательной релаксации используют значение вероятности излучательной релаксации и времени жизни возбуждённого состояния иона лантаноида, определяемого в эксперименте.

Внутренний и внешний квантовый выходы связаны коэффициентом сенсibilизации  $\eta_{sens}$ :

$$\Phi = \eta_{sens} \Phi_{Ln}^{Ln} = \eta_{et} \eta_{pop} \Phi_{Ln}, \quad (1.7)$$

где  $\eta_{pop}$  – эффективность заполнения уровней лиганда, а  $\eta_{et}$  – эффективность передачи энергии с возбужденных уровней лиганда к иону лантаноида. Эффективность сенсibilизации можно установить экспериментально с помощью выражения

$$\eta_{sens} = \frac{\Phi}{\Phi_{Ln}}. \quad (1.8)$$

Таким образом, для иона  $\text{Eu}^{3+}$  по спектроскопическим данным можно определить эффективность сенсibilизации и квантовый выход фотолюминесценции. Уникальная особенность иона  $\text{Eu}^{3+}$ , имеющего магнитный дипольный переход, позволяет достаточно просто определить внутренний квантовый выход.

Квантовые выходы описанных КС иона  $\text{Eu}^{3+}$  сильно зависят от лигандного окружения: как от типа лиганда, так и от наличия молекул воды в координационном полиэдре. В ряде случаев  $\Phi$  может достигать 80-90% [57—60].

### 1.3.2 Тушение люминесценции

Квантовый выход люминесценции может быть весьма сильно ограничен за счет вклада безызлучательных процессов в динамику переноса и релаксации энергии электронного возбуждения.

Сумму констант скоростей всех безызлучательных процессов, приводящих к тушению люминесценции иона  $\text{Ln}^{3+}$  в составе координационного соединения, можно расписать как:

$$\sum_n \gamma_n^{nr} = \sum_v \gamma_v^{vibr}(T) + \sum_{all} \gamma_{all}^{nr},$$

где индекс *vibr* относится к колебательным процессам безызлучательной релаксации,  $\gamma_{all}^{nr}$  – константа скорости объединяющая все прочие безызлучательные процессы релаксации в ионе  $\text{Ln}(\text{III})$ . Аналитически константа скорости  $\gamma^{vibr}(T)$  выражается следующим образом:

$$\gamma^{vibr}(T) = \gamma^{vibr}(0) \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)^{-i},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\gamma^{vibr}(0)$  – константа скорости спонтанного испускания фононов при 0 К,  $i = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$  – число фононов, необходимых для рассеивания энергии  $\Delta E$ . Данная релаксация происходит за счет коллективных колебаний молекул в кристалле (фононы с  $E \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ) и внутримолекулярных колебаний (колебания отдельных связей с  $E \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). В процессе колебательной релаксации энергия возбужденного состояния может быть потрачена на рождение нескольких фононов и на возмущение различных мод колебаний групп атомов. Процесс безызлучательной релаксации тем эффективнее, чем больше колебательная энергия соответствующих осцилляторов, и чем меньше разница в энергии.

Обычно, наибольший вклад в процессы безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения иона лантаноида дает группа высокочастотных молекулярных колебаний О-Н, С-Н, N-Н связей, входящих в состав

ближайшего окружения иона [61]. Уменьшить потери от данных процессов можно на этапе синтеза соединений, путем подбора конформационно-жестких лигандов, препятствующих проникновению в ближнюю координационную сферу комплекса молекул воды, гидроксил- и аминокислотных растворителей. Дополнительными мерами по уменьшению потерь является введение в состав лигандного окружения перфторированных и дейтерированных заместителей, так как С- $F$  и С- $D$  ( $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ ) связи обладают заметно меньшими энергиями валентных колебаний, чем связь С- $H$  ( $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$ ).

Процессы безызлучательной релаксации, флуоресценции и фосфоресценции в лиганде и обратный тепловой перенос являются нежелательными и приводят к уменьшению эффективности люминесценции. Поэтому для увеличения эффективности соединений необходимо уменьшать вероятности таких процессов. Для достижения этой цели необходимо соответствующим образом модифицировать структуру лиганда. Безызлучательная релаксация связана с потерей энергии при испускании фононов на колебательных модах молекулярных осцилляторов С- $H$  лигандов. Число испускаемых фононов при этом равно

$$\gamma = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}, \quad (1.9)$$

а вероятность процессов колебательной релаксации определяется как

$$k^{vibr}(T) = k^{vibr}(0)(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^\gamma. \quad (1.10)$$

Таким образом, чем больше требуется фононов для процесса безызлучательной релаксации, тем меньше становится вероятность такого процесса. Поэтому одним из возможных путей уменьшения вероятности безызлучательных процессов является увеличение требуемого числа испущенных колебательных квантов. Для этого можно заменять С- $H$  группы лигандного окружения на группы с большей массой, например С- $F$  [56]. Это связано с тем, что энергия  $\hbar\omega$  одного кванта обратно пропорциональна массе осциллятора. Энергия колебаний С- $H$  осциллятора составляет примерно  $2900 \text{ см}^{-1}$ , а энергия С- $F$  –  $1200 \text{ см}^{-1}$ .

Помимо процессов безызлучательной релаксации на молекулярных осцилляторах, существует еще один путь энергетической релаксации возбужденного состояния лантанидов, а именно процессы обратного переноса энергии (ОПЭ) из резонансного энергетического состояния иона в возбужденное состояние лигандного окружения. В большинстве случаев триплетное возбужденное состояние  $T_1$  может действовать как акцептор энергии в процессе ОПЭ. Следовательно,

необходимо определить скорость ОПЭ, чтобы понять, как эти процессы влияют на эффективность эмиссии комплексов. Аррениусовский анализ кинетики затухания термочувствительной люминесценции позволяет рассчитать вероятность процесса обратного переноса энергии, энергию активации  $\Delta E_A$  и частотный фактор  $A$ . Уравнение Аррениуса имеет вид

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{300}} - \frac{1}{\tau_T}\right) = \ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E_A}{R}T^{-1}, \quad (1.11)$$

где  $\tau_T$ ,  $\tau_{300}$ ,  $A$ ,  $\Delta E_A$ ,  $R$  и  $T$  время жизни излучения при температуре  $T$ , стандартное время жизни излучения при комнатной температуре, частотный фактор, энергия активации процесса, газовая постоянная и температура соответственно.

Было установлено, что вариации типа лиганда непосредственно влияет на энергию активации процесса ОПЭ и частотный фактор в комплексах иона  $Tb^{3+}$  [10]. В теоретической работе методами квантовой химии было показано, что перенос энергии на ион контролируется точкой пересечения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) состояний  $T_1$  и  ${}^5D_0$  [62] с помощью вариации лигандной части на которой локализована спиновая плотность в триплетном состоянии. Было продемонстрировано, что замена CF групп в качестве радикальных в дикетоновом лиганде на метильные ведет к увеличению энергии  $T_1$  лиганда на 3.4 ккал/моль, а точка минимальной энергии пересечения ППЭ увеличивается с 1.3 ккал/моль (0.06 эВ) на 9.1 ккал/моль, что затрудняет прямой и обратный перенос энергии. Напротив, использование нитрогрупп  $NO_2$  вместо органических лигандов хоть и приводит к сильному понижению энергии  $T_1$ , но точка минимальной энергии пересечения ППЭ становится равна 14.4 ккал/моль (0.62 эВ), что гораздо выше тепловой энергии  $kT$  0.03 эВ. Группой профессора Омагири был исследован процесс ОПЭ в молекулярных кластерах иона  $Tb^{3+}$  [63]. Установлено, что введение метильной группы в разные позиции ароматического фрагмента лиганда позволило варьировать энергию активации обратного теплового переноса с 0.19 до 0.26 эВ, тем самым уменьшая эффективность процесса ОПЭ.

## 1.4 Процессы переноса энергии внутри лигандного окружения в соединениях

Помимо колебательного тушения существует большое число других путей релаксации энергии электронного возбуждения. Для иллюстрации этих процессов обратимся к энергетической диаграмме Яблонского-Кросби 1.1. На диаграмме выделены основные уровни энергии органического лигандного окружения, участвующих в передаче и релаксации электронного возбуждения - синглетные (S) и триплетные (T).

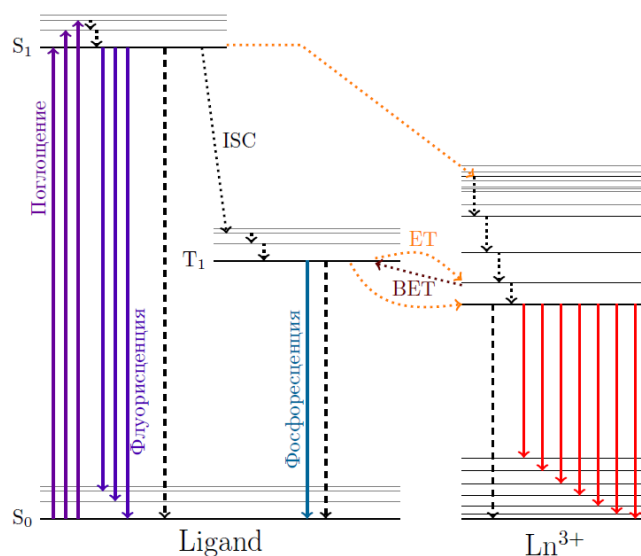


Рисунок 1.1 — **Диаграмма Яблонского-Кросби**.  $S_0$  — основной синглетный уровень,  $S_1$  — нижний возбужденный синглетный уровень, ISC — безызлучательная интеркомбинационная конверсия (энергетический переход с  $S_1$  в  $T_1$ ),  $T_1$  — первый возбужденный триплетный уровень, ET — переходы энергии на резонансный и на не резонансный уровни, ОПЭ — процесс обратного теплового переноса энергии,  $Ln^{3+}$  — трехзарядный ион лантаноида.

При поглощении оптического возбуждения в лиганде происходит электронный переход с основного состояния  $S_0$  на одно из возбужденных синглетных состояний  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_n$ . Такой переход принято называть вертикальным, то есть происходящим без изменения геометрии молекулы. Затем происходит быстрая релаксация состояния  $S_n$  в свой низший колебательный подуровень.

Высоко-энергетическое состояние  $S_n$  релаксируют на низший возбужденный синглетный уровень  $S_1$  за время порядка  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  с. Данный процесс

называется внутренней конверсией (энергетический переход с  $S_n$  в  $S_1$ ). Возбужденный синглетный уровень  $S_1$  может релаксировать несколькими путями, среди которых наиболее вероятны следующие: флуоресценция за счет перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  с характерными временами порядка  $10^{-9}$  с, безызлучательная релаксация с характерными временами  $10^{-12}$ - $10^{-10}$  с, а также безызлучательная интеркомбинационная конверсия (ISC) с синглетного на триплетный уровень лиганда ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) за времена порядка  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  с. С триплетного уровня возможна излучательная релаксация фосфоресценция ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) за времена  $10^{-8}$ - $10^{-2}$  с, безызлучательная релаксация, а также перенос электронного возбуждения на центральный ион. Далее возможны нежелательные процессы, приводящие к тушению люминесценции. Первый связан с обратным тепловым переносом энергии с уровней иона на лиганд. Второй процесс связан с безызлучательной релаксацией на колебаниях молекулярных групп [36].

Помимо перехода в триплетное состояние также возможны переносы энергии, связанные с непосредственным переносом электрического заряда между частями комплекса. При переносе заряда от лиганда на центральный ион происходит восстановление последнего до  $\text{Eu}^{2+}$  – наблюдается так называемый процесс ligand-to-metal charge transfer (LMCT) [31; 64; 65]. В случае если заряд передается между фрагментами одного лиганда – процесс внутрелигандного переноса заряда intraligand charge transfer (ILCT) [66–69]. Соответствующие возбужденные состояния могут как тушить так и сенсibilизировать люминесценцию иона.

Таким образом, имеется несколько факторов, определяющих квантовый выход люминесценции: положение нижнего триплетного уровня лиганда, вероятность безызлучательной релаксации на колебательных группах в лиганде, эффективное расстояние между лигандным окружением и ионом, а также эффективность процессов переноса энергии внутри молекул органических лигандов и с лиганда на ион.



## 1.5 Способы повышения эффективности люминесценции за счет изменения структуры лиганда

### 1.5.1 Подавление безызлучательной релаксации

Как было сказано выше, замена С-Н групп лигандного окружения на группы с большей массой, например С-D и С-F [56] приводит к существенному уменьшению вероятности безызлучательной релаксации. Показано, что при замещении атомов водорода атомами фтора в углеродной цепи лиганда можно увеличить квантовый выход и время жизни люминесценции за счет подавления паразитных процессов релаксации на колебательных квантах [51]. Таким образом квантовый выход люминесценции может быть повышен с нескольких процентов до 50-60%. В работе [70] продемонстрировано, что замена радикальной группы лиганда, на группу с удлиненной углеродной цепью, позволяет дополнительно повысить вероятность излучательных процессов. В результате при дальнейшем удлинении фторированной углеродной цепи лиганда начинает наблюдаться эффект насыщения внешнего квантового выхода [51; 71; 72]. Другим путем повышения эффективности является введение дополнительных нейтральных лигандов в координационное окружение иона [73]. Это позволяет избежать проникновения молекул воды в координационное окружение, что будет приводить к тушению ионной люминесценции на колебаниях ОН группы.

### 1.5.2 Изменение энергий возбужденных уровней лигандов

Самым распространенным способом уменьшить энергии состояний  $T_1$  и  $T_1$  дикетонного лиганда является замена органических заместителей на фрагменты с большей степенью  $\pi$ -сопряжения.  $\pi$  связь это ковалентная химическая связь, образованная в результате увеличения электронной плотности по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.  $\pi$ -сопряжение – это сопряжение при котором пересекается две и более  $\pi$ -орбиталей атомов в молекуле. В результате

такого сопряжения электронная плотность перераспределяется в молекуле, что приводит к изменению энергий возбужденных состояний.

Известно, что введение атомов, содержащих  $\pi$ -электроны на внешнем уровне, например атомов углерода, приводит к дополнительному перекрытию  $\pi$ -орбиталей и увеличивает  $\pi$ -сопряженность молекулы в целом. При этом спектр поглощения сдвигается в длинноволновую область, таким образом, уменьшается энергия синглетного и триплетного состояния [21]. Поэтому, спектр поглощения нафталина, обладающего большей длиной  $\pi$ -сопряжения относительно бензола смещен в красную область спектра. Энергия  $T_1$  полиароматических систем оказывается меньше для молекул с большим числом бензольных колец. Например  $19\ 870\text{ см}^{-1}$  для [4]-гелицина и  $19\ 750\text{ см}^{-1}$  для [5]-гелицина,  $20\ 010\text{ см}^{-1}$  для пицена и  $19\ 380\text{ см}^{-1}$  для фенацена [21].

В статье [74] детально исследована связь между  $\pi$ -сопряженностью и возбужденными состояниями координационных соединений с центральным ионом гадолиния и лигандами. Для всех лигандов характерно наличие одинакового тиенильного фрагмента, а в качестве второго заместителя при дикетонном фрагменте выступают полициклические ароматические углеводородные заместители: нафтильный фрагмент, фенантренильный, пиренильный.  $\pi$ -сопряженность молекул возрастает от лиганда с нафтильным заместителем к лиганду пиренильным. Было показано, что увеличение длины  $\pi$ -сопряжения в три раза приводит к понижению значения первого возбужденного триплетного состояния молекулы примерно на  $6000\text{ см}^{-1}$ .

С другой стороны, введение в гетероцикл атома с зарядовым числом больше шести ( $Z=6$  для углерода) также позволяет повысить ароматичность системы и понизить энергии возбужденных состояний [75].

### 1.5.3 Увеличение скорости интеркомбинационной конверсии в лигандах

Процесс ISC происходит за счет запрещенного по спину горизонтального перехода из возбужденного синглетного состояния на более высокий колебательный уровень изоэнергетического триплетного состояния [22]. С помощью теории возмущений было показано, что скорость процесса межсистемного пере-

хода  $k_{ISC}$  между синглетным и триплетным состоянием зависит от матричного элемента перехода (SOCME) и плотности энергетических состояний в приближении Кондона [23]:

$$k_{ISC} = 2\pi \langle {}^1\Psi^I | H_{SO} | {}^3\Psi^F \rangle^2 \langle \chi_0 | \chi_n \rangle^2 \rho(E), \quad (1.12)$$

где  $\langle {}^1\Psi^I | H_{SO} | {}^3\Psi^F \rangle$  – квадрат матричного элемента перехода,  $\langle \chi_0 | \chi_n \rangle$  – показатель неадиабатичности и  $\rho(E)$  – плотность энергетических состояний. Вид оператора спин-орбитального взаимодействия  $H_{SO}$  определяется типом рассматриваемой системы.

$$H_{SO}^{PB} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{r}_{iI} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_I}{\hat{r}_{ij}^3} (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_i) \cdot (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j), \quad (1.13)$$

где  $i$  и  $j$  обозначают электроны,  $Z_I$  – заряд ядра  $I$ ,  $m_e$  – масса электрона,  $c$  – скорость света. Для одноэлектронных переходов можно использовать одноэлектронный оператор Паули-Брейта в котором опущено второе слагаемое двухэлектронный спин-самоорбитальный член, описывающий взаимодействие момента движению электрона  $i$  в поле электрона  $j$  с спин-другого орбитального члена, описывающего связь между спиновым магнитным моментом электрона  $i$  и орбитальным магнитным моментом электрона  $j$  и наоборот.

$$H_{SO}^{PB} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{\hat{r}_{iI}^3} (\hat{r}_{iI} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i \quad (1.14)$$

Такой оператор описывает взаимодействие спинового магнитного момента электрона с магнитным моментом, который возникает в результате вращения электрона в поле ядра  $I$ .

Границы применимости формулы 1.14 достаточно широки. Для  $6p$  элементов таких как  $Ti$ ,  $Pb$ , двух электронный член составляет всего примерно 5% от SOCME валентной электронной оболочки. Для  $6d$  элементов, например,  $Pt$ , двух электронный член составляет не более 15% от всего значения [76].

В случае дискретного спектра  $\rho(E) = \Delta E_{ST}$  есть энергетическая разница между состояниями  $S_1$  и  $T_1$ . Принимая фактор неадиабатичности равным 1 для горизонтальных переходов без изменения геометрии молекулы, получается Золотое правило Ферми

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\langle {}^1\Psi^I | H_{SO} | {}^3\Psi^F \rangle^2}{\Delta E_{ST}}. \quad (1.15)$$

Из формулы видно, что скорость процесса ISC может быть увеличена за счет уменьшения энергетического зазора  $\Delta E_{ST}$  и увеличения матричного элемента перехода (SOCME). Как было показано выше увеличение степени  $\pi$ -сопряжения в системе должно приводить к уменьшению энергий состояний, при этом величина  $\Delta E_{ST}$  будет оставаться примерно одинаковой, при этом величина SOCME может быть увеличена. Замена OH, CH групп также не приводит к изменению этих параметров. Однако существует подход направленного увеличения скорости процесса ISC.

В литературе показано, что введение тяжелого гетероатома (с зарядовым числом  $Z > 6$ ) приводит к увеличению скорости процесса ISC. Бромирование молекулы октабромированный перилендиимид приводит к монотонному росту  $k_{ISC}$  с увеличением числа атомов Br [77]. Влияние замещения атомов кислорода ( $Z=8$ ) на селен ( $Z=34$ ) было исследовано группой профессора Schanze [78]. Показано, что в системах типа донор-акцептор-донор (D-A-D)  $k_{ISC}$  увеличивается в 6 раз и достигает наибольшего значения  $3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  в молекуле с тремя атомами селена. В работе [79] показано, что введение в молекулу фенильных фрагментов между донорными и акцепторными молекулярными блоками позволило значительно увеличить скорость с  $1.5 \cdot 10^5$  до  $1.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

Поскольку процесс ISC обычно имеет довольно большие скорости во временном масштабе для него характерны времена порядка  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  с. Такие ультрабыстрые процессы не могут быть исследованы методами спектроскопии стационарного состояния. Существует большое количество методов, позволяющих исследовать ультрабыстрые процессы при фемтосекундном лазерном возбуждении [80–82]. Времена жизни возбужденных состояний могут быть косвенно измерены с помощью метода возбуждение-зондирование (pump-probe) в пикосекундном и наносекундном временном масштабе [83].

## 1.6 Ультрабыстрая спектроскопия координационных соединений ионов РЗЭ

### 1.6.1 Развитие метода исследований динамики ультрабыстрых процессов

С 1981 г. ведется активное развитие методов спектроскопии ультрабыстрых процессов. Толчком для этого процесса послужило создание новых импульсно-периодических лазеров с длительностью импульса излучения порядка пикосекунд ( $10^{-12}$  с).

Впервые метод возбуждение-зондирование (pump-probe) для исследования фотоиндуцированного (переходного) поглощения был описан в работе 1981 г. [84]. В этой работе было предложено использовать пикосекундный лазер с целью возбуждения в исследуемом образце переходных состояний. Однако в данной работе была описана лишь процедура определения скоростей кинетической химической реакции. В работе [85] подробно рассматривался теоретический аспект обработки экспериментальных данных. Дальнейшие работы были посвящены исследованию процессов переноса энергии в простых молекулах типа HCl. С 1985 г. был проведен ряд исследований динамики релаксации возбужденных состояний с фемтосекундным временным разрешением в различных объектах. Исследован перенос энергии и заряда в бактериальных реакционных центрах фотосинтеза, фотодесорбция и селективный фотоотрыв хромофора в адсорбированных на поверхности молекулах, релаксация фото-возбужденных носителей заряда в полупроводниковых микрокристаллитах в стеклянной матрице, в монокристаллах полидиацетиленов, в фуллереновых и металлических пленках; измерен параметр электрон-фононного взаимодействия и обнаружена энергетическая щель в высокотемпературных сверхпроводниках. Для всех описанных процессов характерны времена порядка десятков-сотен пс.

Ультрабыстрые процессы переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в органических молекулах могут быть зарегистрированы методом накачка-зондирование при оптическом импульсном фемтосекундном возбуждении в УФ области спектра. Однако не существовало подходящих лазеров, что ограничивало возможности исследования таких быстрых процессов. Для

этого требовались лазерные источники с длительностью генерации порядка фс ( $10^{-15}$  с).

Первый в СССР фемтосекундный лазер на красителе был разработан в ИСАНе в 1979 г. Длительность импульсов этого лазера составляла 100-300 фс, что значительно меньше по сравнению с предыдущими моделями лазеров с характерной длительностью импульсов 20 пс. Существовали трудности, которые не позволяли использовать лазеры с фемтосекундной длительностью импульсов для исследований динамики ультрабыстрых процессов. Первая из них состояла в том, что энергия фемтосекундного импульса была крайне мала. Вторая проблема состояла в отсутствии возможности эффективной перестройки длины волны излучения в широком диапазоне спектра. При энергии в 1 мДж можно было получить за счет фокусировки излучения интенсивности до  $10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>. Подготовка и проведение эксперимента на таких установках занимали обычно несколько месяцев (даже при трехсменном режиме работы), поскольку частота следования импульсов составляла несколько герц. Также имелась потребность в разработке принципиально новой многоканальной системы регистрации.

В 1982 г. был изобретен титан-сапфировый лазер в котором в качестве активной средой использовался сапфир допированный трехвалентными ионами титана  $Ti^{3+}$  ( $Ti:Al_2O_3$ ). Особенностью данного источника излучения являлась короткая длительность импульсов от 5 до 100 фс при типовой энергии в импульсе 5 мДж, что позволяет получать мощность импульса порядка ГВт. Другой важной особенностью лазера на  $Ti:Al_2O_3$  является возможность непрерывной перестройки лазерного излучения в широком диапазоне от 650 до 1100 нм вместе с понижением энергии в импульсе. Кроме того, частота следования импульсов таких лазеров составляет 1 кГц, что значительно ускоряет проведение экспериментов. Однако из-за неэффективной перестройки лазерного излучения в видимом и УФ диапазонах титан-сапфировые лазеры не использовались в исследовании переходного поглощения методом накачка-зондирование вплоть до 1989 г. [86], когда был разработан оптический параметрический усилитель фемтосекундных импульсов.

В настоящее время титан-сапфировый лазер обычно накачивается другим лазером с длиной волны от 514 до 532 нм, для которого используются аргон-ионные лазеры (514.5 нм) и вторая гармоника (527-532 нм) излучения Nd:YAG, Nd:YLF или Nd:YVO лазеров. Использование диодных линеек вместо CCD (Charge Connected Device) для широкополосной регистрации разностных

спектров позволяет работать при частоте следования 1 кГц (ССD-линейки работают только при частоте до нескольких десятков герц). Это обеспечивает уменьшение времени проведения эксперимента на три порядка по сравнению со временем проведения эксперимента с использованием ССD детекторов.

### 1.6.2 Применение метода Pump-Probe для исследования процессов переноса энергии внутри лигандного окружения из класса 1,3-дикетонов

В настоящее время имеется лишь несколько работ, посвящённых исследованию ультрабыстрой динамики переноса энергии в 1,3-дикетонах. Первая работа, направленная на исследование динамики ультрабыстрых процессов в 1,3-дикетонах, была опубликована в 2008 г. группой профессора Пуассона [87]. В этой работе методом накачка-зондирование (pump-probe) была исследована динамика енольной формы ацетилацетона (2,4-пентандион) при оптическом возбуждении на длине волны 266 нм. Таким образом, при фотовозбуждении молекула ацетилацетона переходила во второе возбужденное состояние  $S_2$ , имеющее характер  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода. Показано, что при таком возбуждении наблюдается внутримолекулярная релаксация энергии, которая приводит к перераспределению избыточной колебательной энергии енольной группы О-Н между другими модами молекулы. Были установлены важные шаги релаксации. Во-первых, отклонение от области Франка-Кондона обнаруживается во временном интервале 70 фс. Первоначальная деформация возбужденного состояния связана с переносом атома водорода Н от одного атома кислорода к другому, то есть происходит переход из одной енольной формы в другую. Затем электронное возбуждение релаксирует в первое возбужденное состояние  $S_1$ , имеющее характер  $n \rightarrow \pi^*$  перехода за время порядка 1.4 пс. Дальнейшая релаксация  $S_1$  состояния происходила за 80 пс. По мнению авторов, эта релаксация может быть связана с переходом электронного возбуждения на триплетные состояния ацетилацетона. Внутримолекулярная колебательная релаксация происходит при полном переходе из области Франка-Кондона в состоянии  $S_2$  в состояние  $S_1$ . При этом избыточная энергия передается вдоль енольной группы О-Н другим колебательным модам молекулы. Модель переноса энергии

в возбужденных состояниях 1,3-дикетонов, построенная группой профессора Пуассона, применима для большинства 1,3-дикетонов в енольной форме.

В работе [88] была экспериментально определена скорость внутримолекулярной енол-енольной таутомерии несимметричного 1,3-дикетона бензоилацетона, с фемтосекундным переходным поглощением в ультрафиолете. Первоначально в растворе существует равновесие двух возможных енольных форм, которое нарушается при оптическом возбуждении путем сообщения энергии непропорциональной доле одной енольной формы. Сравнение с симметричными дикетонами ацетилацетоном и дибензоилметаном позволило сделать вывод о наличии дополнительного процесса, связанного с переносом протона в основном состоянии, из-за несходства двух енольных форм дикетона. Таким образом, впервые экспериментально наблюдалась енол-енольная таутомерия 1,3-дикетонов. Сходства бензоилацетона с симметричными дикетонами состоит в наличии сверхбыстрого процесса переноса протона в возбужденном состоянии в масштабе времен около 100 фс с последующим переходом из исходного "светлого" состояния  $S_2$  (природа  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода) в темное состояние (природа  $S_2$  ( $n \rightarrow \pi^*$  перехода) в течение нескольких пс. В дальнейшем возможно образование нехелатных ротамеров во временном масштабе сотен пикосекунд. Кроме того, может происходить межсистемное пересечение (intersystem crossing) синглетного с триплетным состоянием. Дальнейшая релаксация из триплетного состояния происходит быстрее в полярных, чем в неполярных растворителях.

Для координационного полимера иона  $\text{Eu}^{3+}$ , содержащего  $\alpha$ -нитрилзамещенный 1,3-дикетонатный лиганд, была исследована способность лигандного окружения сенсibilизировать люминесценцию иона [89]. Исследование эмиссии данного полимера в твердом состоянии и в растворе в ацетонитриле выявило характерную люминесценцию иона  $\text{Eu}^{3+}$  с высокими собственными квантовым выходом люминесценции иона. Коэффициент сенсibilизации люминесценции иона составил лишь 3.4%, что говорит о малоэффективной передаче энергии от лиганда на ион. Анализ переходного поглощения лиганда в присутствии иона  $\text{Eu}^{3+}$  позволил заключить, что  $\alpha$ -CN-замещенный 1,3-дикетонат, возможно, не является эффективным сенсibilизатором эмиссии иона  $\text{Eu}^{3+}$  из-за эффективной дезактивации его короткоживущего триплетного состояния.

В работе группы была исследована динамика переноса энергии в серии биметаллических соединений ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с 1,3-трикетонатными лигандами [90]. Ионы образуют связи с катионами Cs, которые связаны с ато-



мами кислорода трикетонатных лигандов. Для соединений ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  методом возбуждение-зондирование показан эффективный и быстрый перенос энергии из триплетного возбужденного состояния лиганда. Для ИК-излучения  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  установлены довольно удлиненные времена жизни возбужденных состояний ионов по сравнению с аналогичными дикетонатными соединениями. С другой стороны, данные переходного поглощения для комплекса иона  $\text{Eu}^{3+}$  позволили установить альтернативный путь переноса энергии, происходящий либо непосредственно через синглетное состояние лиганда, либо через промежуточное состояние LMCT (ligand to metal charge transfer). Время жизни возбужденного состояния и данные квантового выхода для комплексов иона  $\text{Eu}^{3+}$  подтверждают эффективную сенсбилизацию и относительно высокие квантовые выходы (37%).

Группой профессора Бучарова были подробно изучены сверхбыстрые процессы в соединениях лиганда дибензоилметана (DBM) с различными дополнительными нейтральными лигандами этилендиамином и **Phen** [91]. Измерения фотоиндуцированного поглощения в различных растворителях, pH и полимерных матрицах показало постоянный трех экспоненциальную кинетику синглетного возбужденного состояния. Исследователи предположили, что такой характер релаксации является внутренним свойством лиганда и не зависит от окружающей среды или нейтральных лигандов. Исследование динамики ТА комплексов с азотсодержащими лигандами показывает четкую корреляцию между эффективностью переноса энергии на ион и заселенностью триплетного состояния. Замена молекулы воды из комплекса  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  на азотсодержащий лиганд этилендиамин или **Phen** позволяет активировать процесс ISC как эффективный канал для передачи энергии к иону  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом скорость релаксации триплетного уровня практически не меняется и составила примерно  $5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  (200 пс).

## 1.7 Заключение к литературному обзору

Таким образом, в обзоре перечислены и проанализированы основные каналы тушения и переноса энергии электронного возбуждения в рассмотренных системах. Всего необходимо выделить следующие факторы определяющие кван-

товый выход всего комплекса: колебательная безызлучательная релаксация, оптимальная энергетическая разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона  $\text{Eu}^{3+}$ , скорость обратного теплового переноса энергии (ОПЭ) от иона к лиганду, а также скорость интеркомбинационной конверсии (ISC) из синглетного в триплетное состояние лиганда. Рассмотрены широко известные способы решения перечисленных проблем, таких как замена  $\text{C-H}$  групп на  $\text{C-F}$ , удлинение фторированной алифатической цепи лиганда, введение в дикетонный лиганд более  $\pi$ -сопряженных фрагментов, введение в ароматическую часть дикетонного лиганда тяжелых гетероатомов с зарядовым числом больше шести и использование электрически нейтральных лигандов, чтобы насытить координационную сферу иона и не допустить проникновения молекул воды или растворителя в неё.

В ходе обзора было выявлено, что в настоящий момент в литературе нет данных о влиянии длины фторированной цепи на свойства обратного теплового переноса с иона на лиганд, а также на процессы переноса энергии внутри лиганда. Известно лишь несколько разрозненных по исследованным материалам работ по изучению динамики ультрабыстрых процессов переноса энергии в лигандах такого класса. Не было систематически изучено влияние зарядового числа гетероатома в лиганде одновременно на энергии состояний, скорость процесса ОПЭ и процесса ISC. Имеется недостаточно данных, чтобы установить при какой энергии триплетного состояния лиганда паразитный процесс ОПЭ станет превалировать над остальными процессами безызлучательного тушения излучательного состояния иона.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Синтез исследуемых соединений

#### Комплексы ионов лантаноидов

*Синтез и идентификация были проведены д.х.н. И.В. Тайдаковым на базе ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН.*

Для проведения данного исследования были выбраны комплексы трехвалентного иона европия с лигандами из класса 1,3-дикетонров. 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  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  самая низкая энергия ( $17250 \text{ см}^{-1}$ ) 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  $\text{T}_1$  в широком диапазоне от  $18000 \text{ см}^{-1}$  до  $24000 \text{ см}^{-1}$  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 2.1.

В работе были использованы следующие лиганды из класса 1,3-дикетонров (см. рис. 2.2) которые были синтезированы в соответствии с методиками, описанными в работах [92]

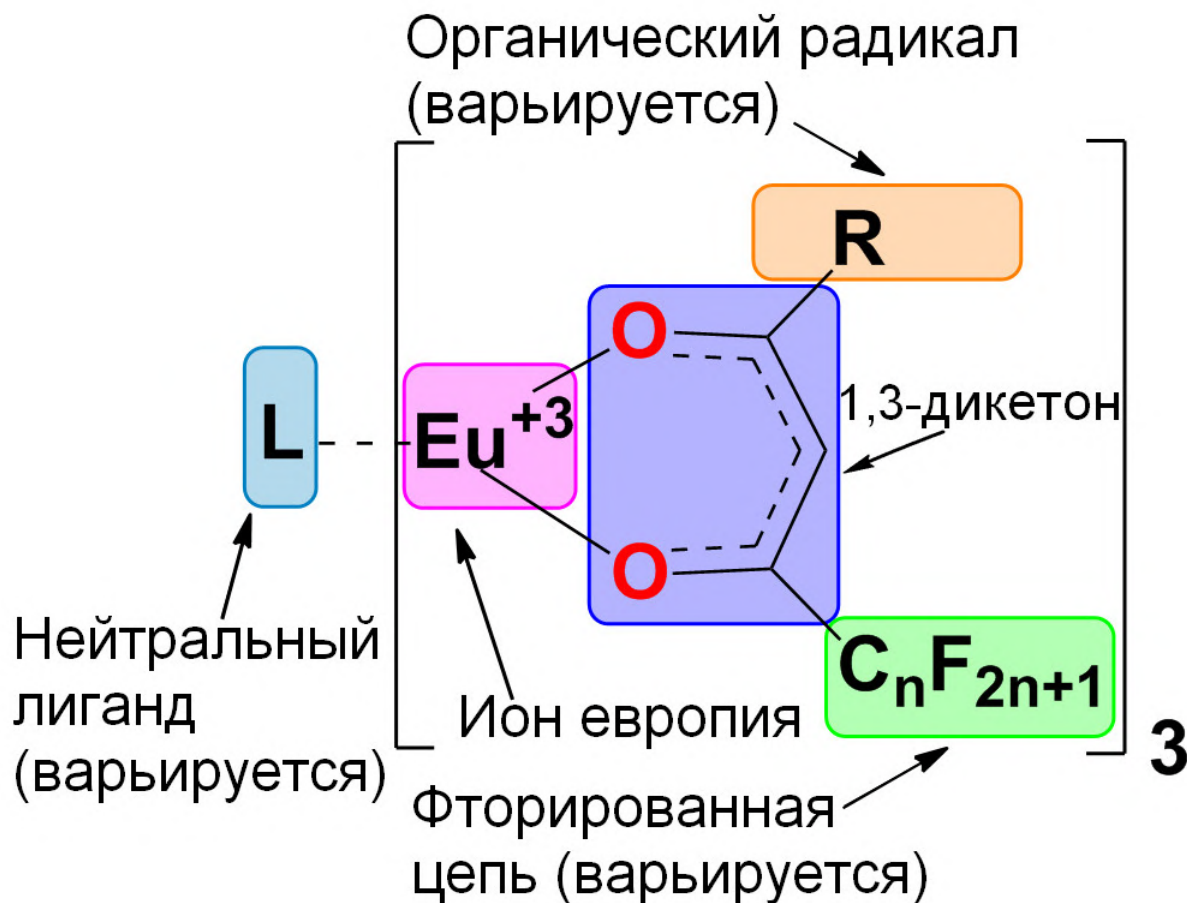


Рисунок 2.1 — Общая схема строения исследованных соединений.

На основе перечисленных лигандов были синтезированы комплексы с ионом  $Eu^{3+}$ . Все соединения, исследованные в представленной работе были получены д.х.н. Тайдаковым И.В. на базе ФИАН РАН.

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

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  $[Eu(PyrC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$  (где  $n = 1, 3, 6$ ) и  $[Eu(PyrC_2F_4H)_3(Bphen)]$ , а вторая серия комплексов с лигандами с тиенильными заместителями  $[Eu(ThC_nF_{2n+1})_3(Bphen)]$ ,  $n=1-8$ .

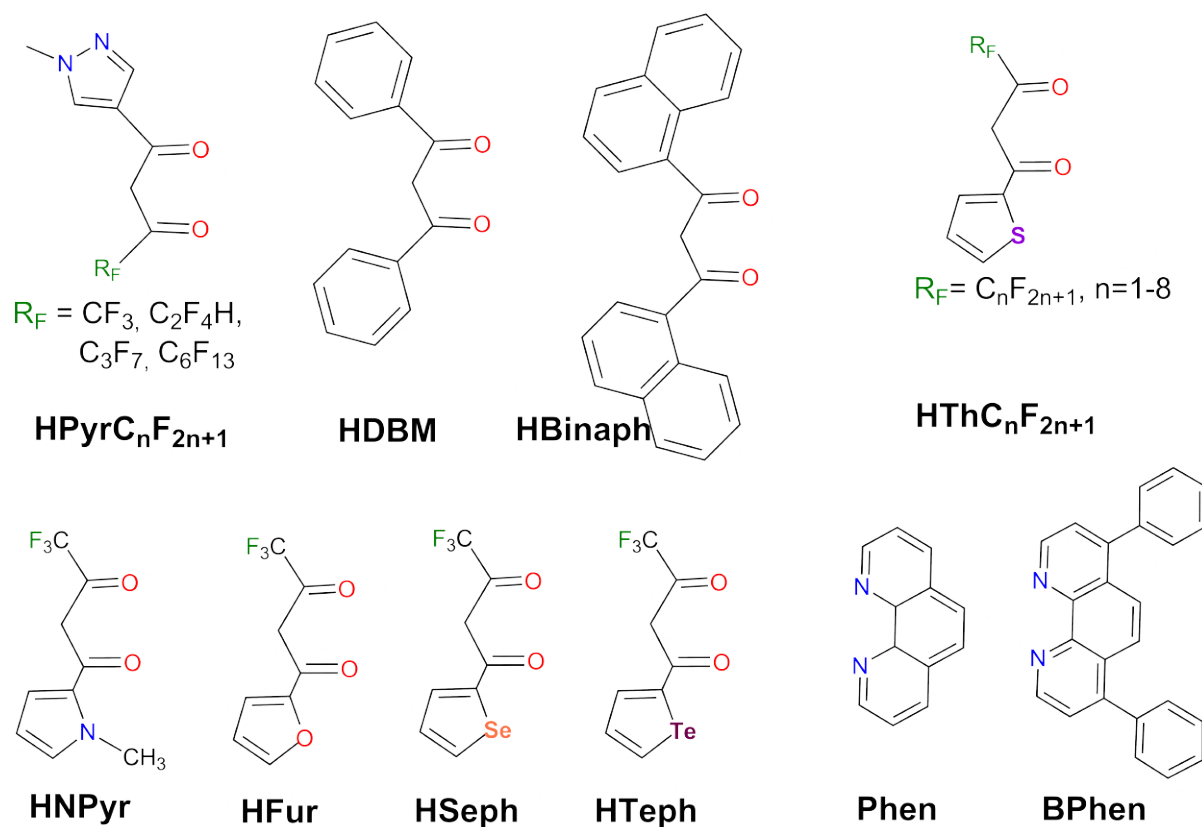


Рисунок 2.2 — Химические структуры исследованных лигандов.

Для установления влияния степени  $\pi$ -сопряжения в ароматических системах были исследованы следующие комплексы с лигандом 1,3-дифенил-1,3-пропандионом (**HDBM**) и 1,3-(нафталин-ил)пропан-1,3-дион (**HBinaph**):  $[Eu(DBM)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Eu(Binaph)_3(H_2O)_2]$ ,  $[Eu(DBM)_3(Phen)]$  и  $[Eu(Binaph)_3(Phen)]$ . Для определения энергий возбужденных состояний были взяты соединения  $[Gd(DBM)_3(H_2O)_2]$  и  $[Gd(Binaph)_3(H_2O)_2]$ .

Для установления влияния тяжелого гетероатома в ароматической части дикетонатного лиганда были исследованы комплексы типа  $[Eu(L)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(L)_3(Phen)]$  в которых в ароматической части лиганда **L** находились гетероатомы: N (комплексы  $[Eu(NPyр)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(NPyр)_3(Phen)]$ ), O (комплексы  $[Eu(Fur)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(Fur)_3(Phen)]$ ), S (комплексы  $[Eu(ThCF_3)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(ThCF_3)_3(Phen)]$ ), Se (комплексы  $[Eu(Seph)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(Seph)_3(Phen)]$ ) и Te (комплексы  $[Eu(Teph)_3(H_2O)_2]$  и  $[Eu(Teph)_3(Phen)]$ ). Для сравнения был выбран известный в литературе комплекс с лигандом **bta**, в ароматической части которого нет гетероатома.

Кроме того, исследовались аналоги вышеприведенной серии комплексов с ионом  $Gd^{3+}$  для измерения энергий триплетных уровней лигандов. Структурные формулы всех исследованных комплексов представлены на рис.2.3.

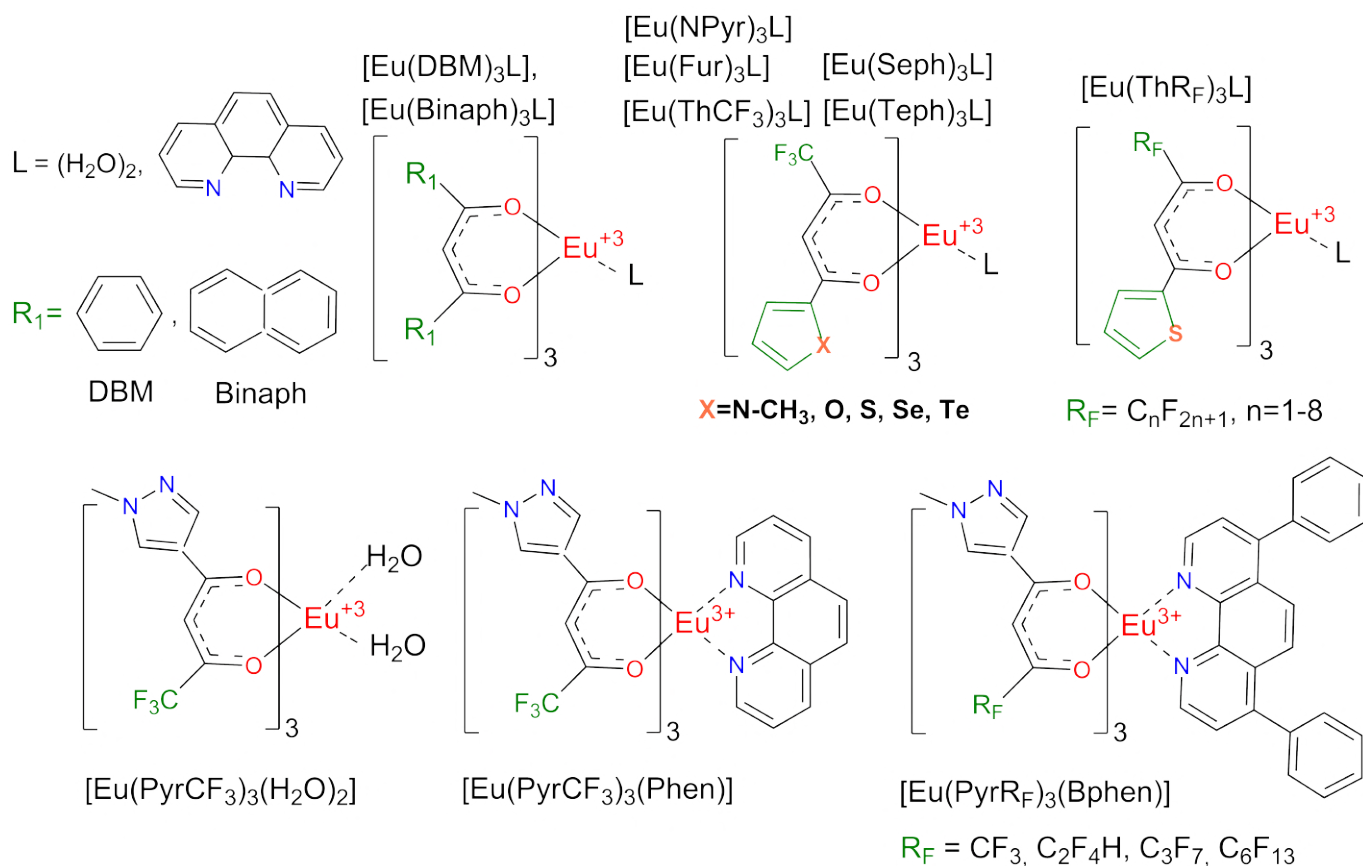


Рисунок 2.3 — Химические структуры исследованных комплексов.

## 2.2 Описание экспериментальных установок

Спектры стационарного оптического поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра для исследованных соединений были получены на сканирующем двулучевом спектрофотометре Jasco V-770 (Jasco, Япония) с рабочим спектральным диапазоном 200–3200 нм. Источником излучения является вольфрамово-галогенная лампа для видимой области спектра и дейтериевая лампа для УФ области спектра.

Регистрация спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетик затухания люминесценции, а также измерение квантовых выходов люминесценции абсолютным методом были проведены с помощью спектрофлуориметра HORIBA Fluorolog-QM-75-22-C с ксеноновой дуговой лампой PowerArc непрерывного излучения мощностью 75 Вт (HORIBA, Kyoto, Japan). Принципиальная схема спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C представлена на рисунке 2.4. В качестве детектора использовался охлаждаемый фотомножитель Hamamatsu R13456 (Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Япония),

чувствительный в диапазоне длин волн 200-950 нм. Спектры флуоресценции были получены при импульсном оптическом возбуждении с помощью импульсной ксеноновой лампы в составе спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C. Длительность импульсов лампы составила 50 мкс (время спада интенсивности в  $10^3$  раз) при частоте следования импульсов 300 Гц. С целью выделения сигнала флуоресценции из интенсивности всего излучения образца была применена временная задержка 60 мкс после запуска лампы. Квантовые выходы флуоресценции были получены для твердых образцов в виде порошков абсолютным методом с использованием той же экспериментальной установки, оснащенной интегрирующей сферой G8 (GMP, Renens, Швейцария). Зату-

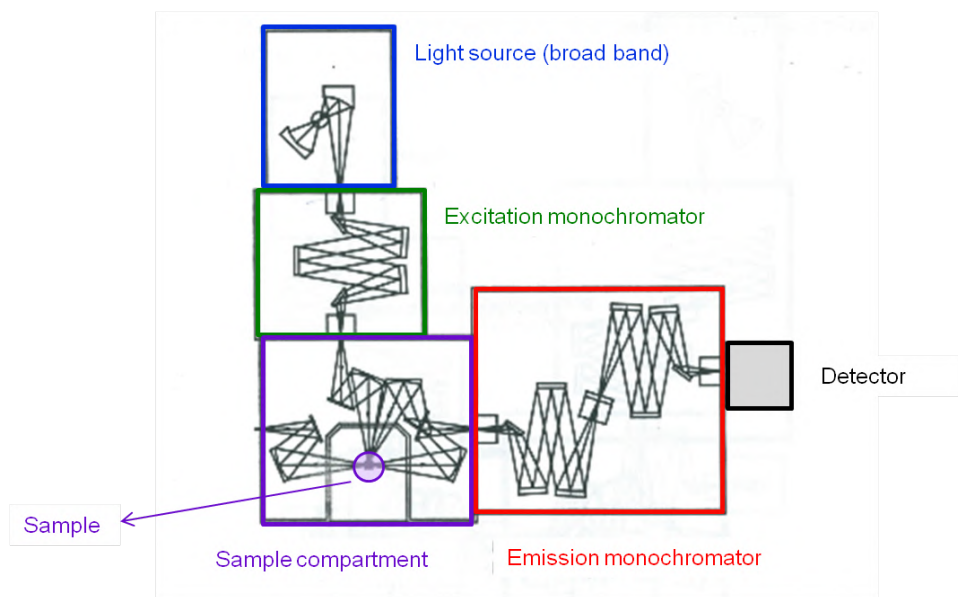


Рисунок 2.4 — Оптическая схема спектрофлуориметра HORIBA Fluorolog-QM-75-22-C.

хание люминесценции измеряли методом многоканального масштабирования (multi channel scaling, MCS) на том же приборе. Для этого использовалось импульсное лазерное излучение Nd:YAG-лазера LQ529B (Solar LS, Минск, Беларусь) с частотой повторения 20 Гц и длительностью импульса 8 нс. Длина волны возбуждения настраивалась с помощью системы на основе параметрического генератора света (ПГС) LP604 и генератора второй гармоники LG350 (Solar LS, Беларусь) с накачкой второй гармоникой (532 нм) лазера LQ529B. Установка обеспечивает непрерывную перестройку длины волны лазера в диапазоне 340–2500 нм. Лазерное излучение направлялось в отделение для образцов спектрофлуориметра Fluorolog-QM с помощью специального адаптера, разработанного в лаборатории. Синхронизация измерительного прибора

с источником возбуждения проводилась с помощью кремниевого фотодиода (Thorlabs, DET10A2) и модуля Horiba Tb-01 генерирующего синхроимпульс. Принципиальная схема установки изображена на рисунке 2.5.

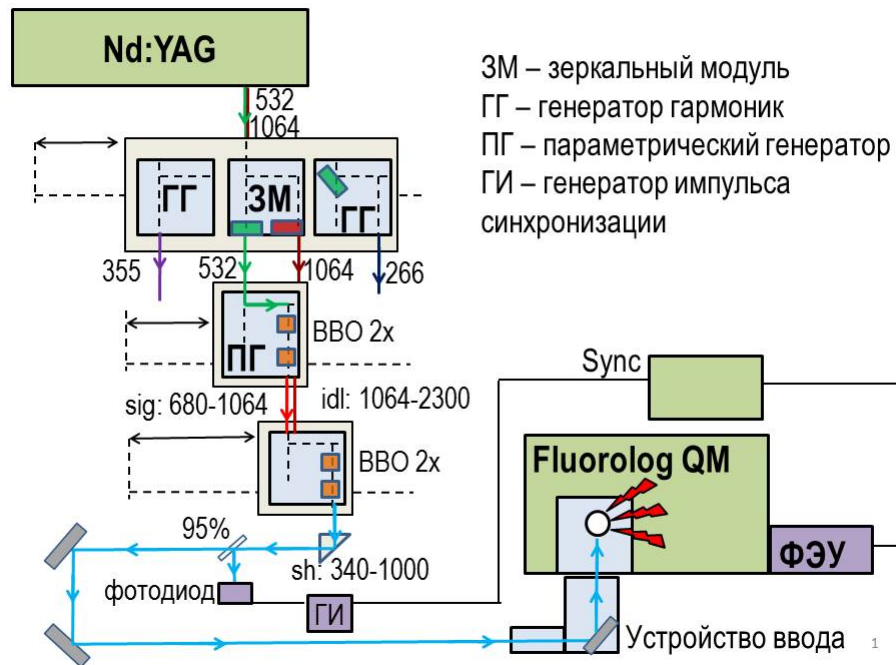


Рисунок 2.5 — Схема установки для регистрации кинетик люминесценции.

Измерения температурно-зависимой люминесценции проводились с помощью специальной установки. Комплексы, зажатые между двумя кварцевыми предметными стеклами, помещали в вакуумный оптический криостат LN-121-SPECTR (Cryotrade, Москва, РФ), охлаждаемый жидким азотом. Остаточное давление поддерживали на уровне ниже  $10^{-5}$  мБар с помощью вакуумного насоса Leybold Turbovac 90i (Leybold Vacuum GmbH, Кельн, Германия). Температуру образца измеряли резистивным проволочным датчиком, подключенным к контроллеру температуры LakeShore 325 (Lake Shore Cryotronics, Westerville OH, США), помещенному на медный держатель образца внутри криостата в непосредственной близости от образца. Температура в диапазоне 78–300 К поддерживалась специальным нагревателем, который крепился на держателе образца и управлялся тем же регулятором температуры. Криостат помещали в отделение для образцов спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-QM. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.5.

Спектры фотоиндуцированного поглощения (transient absorption, TA) измеряли на сверхбыстром спектрометре на основе оптического параметрического



усилителя (TOPAS, Light Conversion) с накачкой на длине волны 800 нм фемтосекундным регенеративным усилителем Ti:Sa (Spitfire HP, Spectra Physics, США). Измерения ТА проводили при оптическом возбуждении лигандов в комплексах. Для этого использовались лазерные импульсы на длинах волн 345 и 320 нм с частотой повторения 1 кГц и длительностью около 40 фс. Часть лазерного луча с выхода регенеративного усилителя фокусировалась в ячейку с водой для создания континуума белого света для широкополосного зондирования изменений поглощения. Функция отклика прибора, зарегистрированная для MeCN, имеет характерный временной масштаб 200 фс. Данная часть работы была проведена на базе ИСАН РАН в Лаборатории спектроскопии ультрабыстрых процессов совместно с сотрудниками ИСАН Компанцом Виктором Олеговичем и Мельниковым Алексеем Алексеевичем при непосредственном участии автора работы.

## 2.3 Описание экспериментальных методов

### 2.3.1 Экспериментальное определение энергии триплетных и синглетных состояний лигандов

Положение триплетных уровней для исследованных лигандов в составе соединений иона  $\text{Eu}^{3+}$  определяются из спектров фосфоресценции, измеренных для комплексов иона  $\text{Gd}^{3+}$  с аналогичными наборами лигандного окружения при температуре 77 К. Резонансный уровень иона  $\text{Gd}^{3+}$  имеет энергию порядка  $32000 \text{ см}^{-1}$ , что превосходит энергии триплетных уровней всех известных на данный момент органических лигандов. Поэтому эти комплексы не проявляют металл-центрированной люминесценции, что облегчает наблюдение слабой лигандной фосфоресценции. Также из литературных данных известно, что для большинства 1,3-дикетонатных комплексов иона  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдается только фосфоресценция из-за эффективной интеркомбинационной конверсии. Важно отметить, что центральный ион металла оказывает лишь незначительное влияние на тонкую структуру возбужденных энергетических уровней лигандов. Энергии триплетных уровней взяты из положений спектральных максимумов

высокоэнергетической гауссовой компоненты. Для этого спектры переводились в энергетическое представление и затем раскладывались на гауссовы спектральные компоненты при помощи процедуры деконволюции.

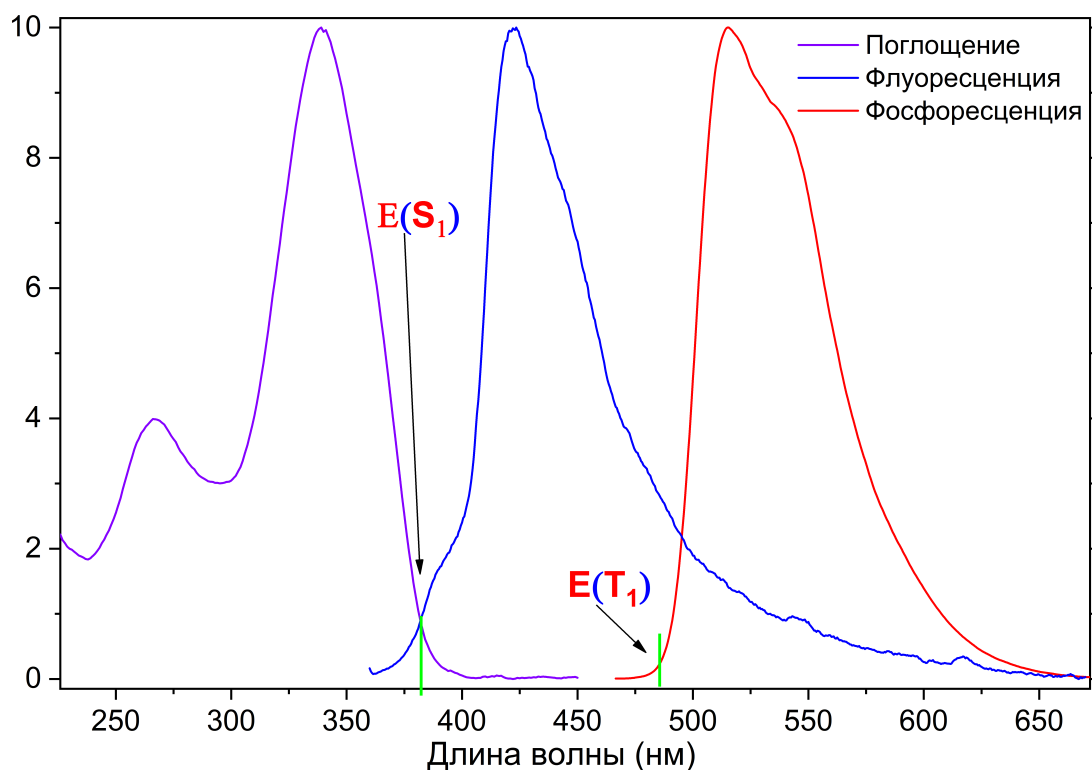


Рисунок 2.6 — Экспериментальное определение энергий  $S_1$  и  $T_1$  состояний.

Энергии первого возбужденного синглетного состояния каждого лиганда можно оценить как энергию перехода между нулевыми колебательными подуровнями основного и возбужденного состояний (0-0 перехода). Для этого измеренные спектры стационарного поглощения и флуоресценции комплексов в растворе нормировались и строились в общей системе координат. В соответствии с правилом Левшина энергия 0-0 перехода может быть оценена как точка пересечения этих спектров (см. рис. 2.6).

### 2.3.2 Кинетические измерения

Кинетики люминесценции регистрировались при импульсно-периодическом возбуждении. Кинетика фотолюминесценции подчиняется экспоненциальному закону. В общем случае, можно записать, что затухание общей

интенсивности пропорционально сумме элементарных процессов на каждом излучающем центре:

$$I = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i), \quad (2.1)$$

где  $A_i$  и  $\tau_i$  – амплитуда и характерное время затухания.

Тогда кинетическую зависимость интенсивности люминесценции, полученную из эксперимента, можно представить в виде:

$$I_{exp} = \int_0^{\infty} I(t') \text{IRF}(t - t') dt, \quad (2.2)$$

где  $\text{IRF}(t)$  – функция отклика прибора.

Скорость обратного теплового переноса ( $k$ ) была определена при температуре 300 К как  $\frac{1}{\tau_{300K}} - \frac{1}{\tau_{78K}}$ . Для подтверждения Больцмановского характера процесса ОПЭ были измерены кинетики люминесценции при различных температурах от 78 до 300 К с шагом в 10 К. Схема установки приведена на рисунке 2.5. Анализ времен жизни температурно-зависимой люминесценции с помощью уравнения Аррениуса позволяет доказать характер процесса и рассчитать энергию активации данного процесса

$$\ln\left(\frac{1}{\tau_{300}} - \frac{1}{\tau_T}\right) = \ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E}{R} T^{-1}, \quad (2.3)$$

где  $\tau_T$ ,  $\tau_{300}$ ,  $A$ ,  $\Delta E$ ,  $R$  и  $T$  время жизни излучения при температуре  $T$ , стандартное время жизни излучения при комнатной температуре, частотный фактор, энергия активации процесса, газовая постоянная и температура соответственно. Измерения проводились для комплексов, содержащих дополнительный лиганд Phen, чтобы исключить вклад быстрой релаксации на О-Н связях в динамику релаксации состояния  ${}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 2.3.3 Измерение квантового выхода люминесценции

Квантовый выход ( $\Phi$ ) люминесценции является важнейшей характеристикой люминофоров, поскольку определяет эффективность излучения. Данная

величина находится как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных:

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (2.4)$$

Квантовый выход люминесценции определялся абсолютным методом. Для этого был использован спектрофлуориметр Fluorolog-QM-75-22-C с установленной интегрирующей сферой G8 производства GMP (General microtechnology and photonics, Швейцария). Такая конфигурация прибора позволила измерять квантовый выход фотолюминесценции образцов при комнатной температуре в спектральном диапазоне возбуждения от 300 до 800 нм и люминесценции от 300 до 850 нм с использованием фотоумножителя Hamamatsu R13456. Внутренняя поверхность сферы покрыта диффузно отражающим материалом спектралоном Spectralon SRS-99. В сфере имеются отверстия для ввода и вывода излучения. Диффузно рассеивающий экран внутри сферы служит для предотвращения прямого попадания света на ФЭУ. Исследуемое вещество в кварцевом капилляре диаметром 4 мм помещалось в держатель вблизи центра сферы. Для предотвращения загрязнения внутренней поверхности сферы исследованными веществами кварцевый капилляр был помещен внутрь цилиндрической прозрачной кварцевой кюветы, закрепленной в сфере и не влияющей на результат измерения в данном спектральном диапазоне. Калибровка спектральной зависимости диффузного отражения сферы и чувствительности фотоумножителя была проведена с использованием калиброванной кварцевой галогенной лампы накаливания мощностью 45 Вт производства Oriel.

Число испущенных фотонов рассчитывалось как интеграл интенсивностей по длине волны в спектральной области излучения комплексов  $E_c$ . Для учета люминесценции внутренней поверхности сферы из интеграла  $E_c$  вычитается интеграл по спектру эмиссии в том же спектральном диапазоне но при пустой ампуле в сфере (интеграл  $E_{cb}$ ). Число поглощенных фотонов определялось как разность интегралов по спектрам излучения лампы на длине волны возбуждения люминесценции при пустом капилляре в сфере ( $L_a$ ) и при капилляре с исследованным образцом ( $L_c$ ). Итоговый расчет  $\Phi_L$  осуществлялся по формуле

$$\Phi = \frac{E_c - E_{cb}}{L_a - L_c} \quad (2.5)$$

Пример измеренных спектров для измерения квантового выхода абсолютным способом представлен на рисунке 2.7. Для ионов лантаноидов можно

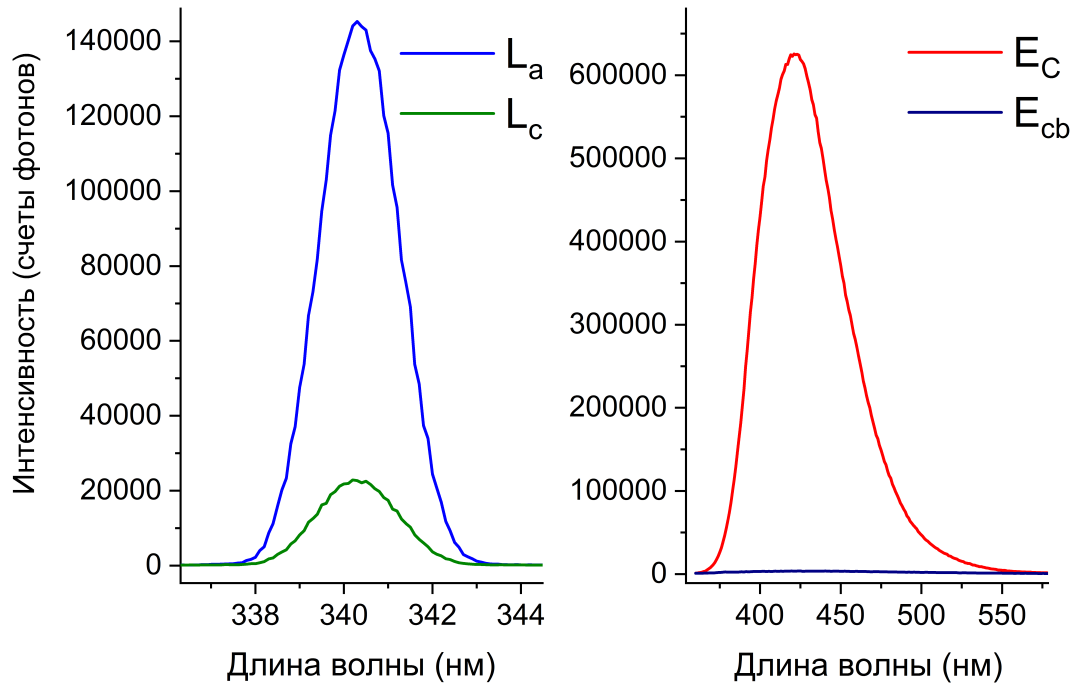


Рисунок 2.7 — Спектры, регистрируемые при измерении квантового выхода (см. текст для подробного описания).

ввести понятие внутреннего  $\Phi_{Ln}$  и общего квантового выхода  $\Phi_L$ . Внутренний квантовый выход характеризует эффективность фотолюминесценции при непосредственном (резонансном) оптическом возбуждении центрального иона. Напротив, общий квантовый выход  $\Phi_L$ , характеризует эффективность фотолюминесценции при оптическом возбуждении через лигандное окружение, то есть эффективность люминесценции комплекса в целом. Так как в случае резонансного возбуждения иона лантаноида задействованы только уровни этого иона, то определить внутренний квантовый выход можно с помощью выражения, если под скоростями  $k_{rad}$  и  $k_{nrad}$ , подразумевать сумму скоростей всех возможных излучательных и безызлучательных переходов соответственно с возбужденных уровней иона, на основные.

$$A_{rad} = A_{MD} n^3 \frac{I_{TOT}}{I_{MD}}, \quad (2.6)$$

где  $A_{MD} = 14.65 \text{ с}^{-1}$  есть скорость  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  магнитного дипольного перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $I_{TOT}/I_{MD}$  отношение интегральных интенсивностей всего спектра люминесценции и магнитного дипольного перехода. Показатель преломления  $n=1.5$  был выбран как среднее значение для материалов из данного класса. Скорость безызлучательной релаксации  $A_{nrad}$  находится с помощью простого

соотношения с использованием скорости излучательной релаксации  $A_{\text{rad}}$  и наблюдаемого времени жизни люминесценции  $\tau_{\text{obs}}$ :

$$A_{\text{nrad}} = A_{\text{rad}} - \tau_{\text{obs}}^{-1}. \quad (2.7)$$

Важно отметить, что измерения спектров и кинетик должно проводиться при резонансном возбуждении иона. Общий и внутренний квантовый выходы связаны коэффициентом сенсбилизации  $\eta_{\text{sens}}$

$$\eta_{\text{sens}} = \frac{\Phi_L}{\Phi_{Ln}}. \quad (2.8)$$

Таким образом, эффективность переноса энергии от лигандного окружения к центральному иону может быть оценена по коэффициенту  $\eta_{\text{sens}}$ .

### 2.3.4 Измерение и обработка данных ультрабыстрой спектроскопии

Для экспериментов по нестационарному (фотоиндуцированному) поглощению (transient absorption, TA) были приготовлены растворы комплексов в этаноле спектроскопического качества с оптической плотностью около 0.3-0.5 единиц оптической плотности. Во избежание фотодеградации растворы заливали во вращающуюся с постоянной скоростью кювету толщиной 1 мм. Фотостабильность использованных растворов подтверждалась с помощью измерения спектров стационарного поглощения до и после измерения. После длительного облучения импульсами фемтосекундного лазера оптическая плотность в максимумах поглощения уменьшалась не более чем на 20% при неизменной форме спектров.

Спектры TA регистрировали методом "возбуждение-зондирование" (Pump-Probe). Оптическая схема установки приведена на рисунке 2.8. Ультракороткий импульс лазера разделяется светоделительной пластиной, импульс с большей энергией направлялся на образец для его возбуждения (импульс возбуждения), а слабый для зондирования (импульс зондирования).

Импульс возбуждения фокусируется в образец сферическим зеркалом в пятно диаметром 150 мкм. Возбуждающее излучение модулируется оптическим прерывателем, синхронизированным с частотой следования лазерных импульсов при помощи лавинного фотодиода, на который тонкой плоскопараллельной

пластиной отводится часть излучения от импульса возбуждения. Плотность мощности импульса возбуждения в экспериментах составила примерно  $7 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

Импульс зондирования проходит через механическую линию задержки, представляющую собой трипль-призму, установленную на микрометрическую подвижку (актюатор) с шаговым двигателем, управляемым компьютером. Изменение временной задержки осуществляется за счёт перемещения призмы вдоль пучка возбуждения. Минимально реализуемый шаг данной линии задержки составляет 1.33 фс. Ослабленный нейтральными светофильтрами зондирующий фемтосекундный импульс проходит два этапа. Вначале зеркалом с фокусным расстоянием  $f = 500$  мм импульс фокусируется в пятно 150 мкм на диафрагме (Д) диаметром 50 мкм, что позволяет исключить пространственную флуктуацию светового пучка. Далее луч проходит через непрерывно прокачиваемую 2 мм кювету с дистиллированной водой, стенки которой изготовлены из кварцевого стекла толщиной 300 мкм. На выходе из кюветы формируется широкополосный континуум (ШК) во всей видимой области спектра. Зондирующее излучение ШК при помощи клиновидной кварцевой пластины (КП) делится на два приблизительно равных по энергии импульса. Импульс, отраженный от первой грани КП и попадающий внутрь области возбуждения образца, обычно называется сигнальным (с интенсивностью  $I_{probe}$ ) или пробным, а отраженный от второй грани КП и падающий на образец вне области возбуждения - опорным (с интенсивностью  $I_{reference}$ ). Оба зондирующих пучка фокусируются зеркалом с фокусным расстоянием 300 мм в пятна диаметром 50 мкм. Такой размер определяется диаметром пятна возбуждения, поскольку пятно зондирующего импульса должно полностью размещаться внутри пятна возбуждения. Угол между импульсами зондирования и возбуждения составляет 7 градусов. Оба луча после прохождения через кювету с образцом фокусируются двумя линзами во входную щель монохроматора MS350 с двумя диодными линейками вместо выходной дифракционной щели. Интенсивности  $I_{probe}$  и  $I_{reference}$  измерялись с помощью этих линеек при отсутствии возбуждения и при возбуждении образца.

Изменение оптической плотности после возбуждения фемтосекундным импульсом можно зарегистрировать по изменению интенсивности зондирующего излучения. Для этого импульс зондирования разделяется до его прихода на образец на пробный и опорный. Для получения разностных спектров возбуждающее излучение модулируется прерывателем с частотой 500 Гц при частоте

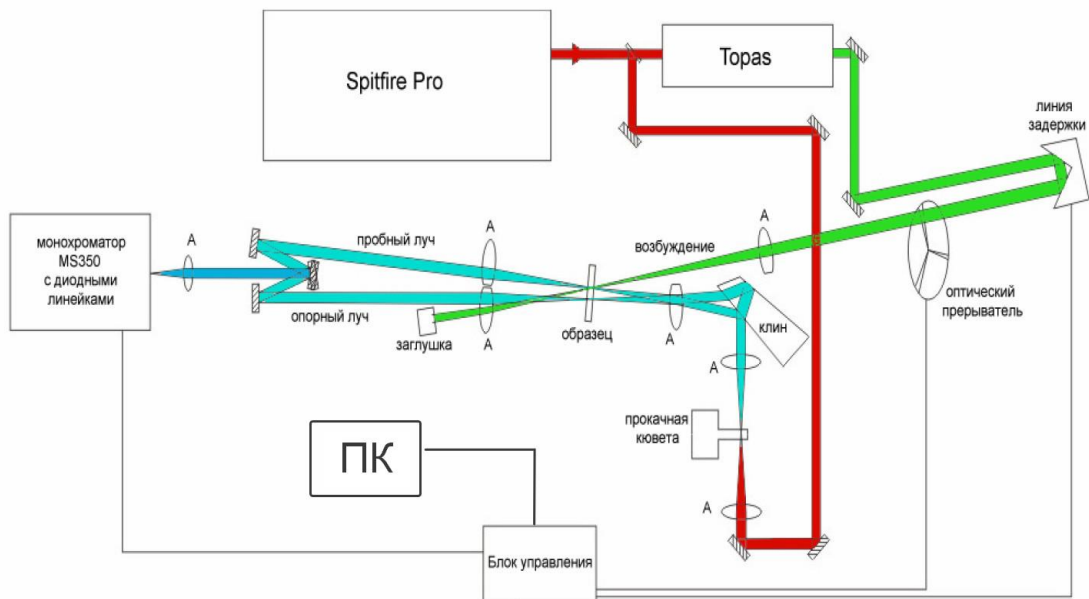


Рисунок 2.8 — Принципиальная схема системы регистрации нестационарного (фотоиндуцированного) поглощения.

следования импульсов 1 кГц. Таким образом импульс зондирования проходит через образец спустя временную задержку после импульса возбуждения, а также спустя ту же задержку но в отсутствии него. Эти два события происходят попеременно. Изменение оптической плотности образца для каждой длины волны определяется по формуле

$$\Delta A = -\log_{10} \frac{(I_{probe}/I_{reference})_{pump}}{(I_{probe}/I_{reference})_{nopump}} \quad (2.9)$$

Обесцвечивание в основном состоянии (GSB): из-за перевода молекул в возбужденное состояние импульсом накачки поглощение зондирующего импульса в основном состоянии уменьшается в состоянии «накачки» по сравнению с состоянием «откачки». Следовательно, отрицательное значение  $\Delta A$  приводит к спектру

Стимулированное излучение (SE): когда длина волны зонда совпадает с переходом в другое электронно-возбужденное состояние из-за уже присутствующей популяции возбужденных состояний, вызванных накачкой, скорость SE в состоянии «накачки» увеличивается. Следовательно, поглощение на длине волны зонда уменьшается в состоянии «накачка включена» по сравнению с поглощением в состоянии «накачка выключена». Процесс также дает отрицательное значение  $\Delta A$ , и спектр процесса обычно смещен по в красную область спектра по отношению к GSB полосе в основном состоянии.

Поглощение в возбужденном состоянии (ESA): Молекулы, активированные



накачкой, могут быть дополнительно возбуждены до другого оптически разрешенного электронно-возбужденного состояния пробными фотонами. Следовательно, поглощение зондирующего импульса будет увеличиваться в состоянии «накачки», создавая положительное значение  $A$  в спектре.

Для увеличения точности измерений каждое измерение ТА спектров проводилось по 400 импульсам с одинаковой временной задержкой и последующим усреднением. Спектры затем сглаживались методом скользящего среднего по десяти спектральным точкам. Полученный из эксперимента трехмерный массив данных формата длина волны, время задержки,  $\delta OD$  был скорректирован по времени задержки с помощью функции chirp compensation в программном пакете ExcitePro. Кинетики  $\Delta OD$  усреднялись по 10 штук с шагом в 1 нм и затем анализировались при помощи программного пакета OriginPro. Кинетики фотоиндуцированного поглощения были аппроксимированы трех экспоненциальным законом методом глобальной аппроксимации (global fitting)

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (2.10)$$

где  $\tau_i$  и  $A_i$  характерные времена и амплитуды. Данный метод аппроксимации позволяет для выборки кинетик (10-20 штук) получить единый набор времен  $\tau_i$  кинетических компонент с разными амплитудными вкладами  $A_i$ . Время аппаратной функции было измерено как полуширина временного профиля сигнала когерентного пика и составило 200 фс.

## Глава 3. Люминесцентные свойства комплексов ионов $\text{Eu}^{3+}$ с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов

### 3.1 Спектры стационарного оптического поглощения

Спектры оптического поглощения комплексов  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$  были получены для растворов в ацетонитриле. Качественно спектры комплексов похожи, поэтому далее мы рассмотрим спектр комплекса  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$ . На рисунке 3.1 приводятся спектры комплекса  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$ , соответствующего ему основного лиганда **HPyrC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** и использованного дополнительного нейтрального лиганда **Bphen**. Структурно спектры комплексов состоят из полосы 310-360 нм собственного поглощения дикетонового лиганда, и полос, отвечающих поглощению лиганда **Bphen** с максимумами поглощения на длинах волн 220 и 270 нм соответственно. Поскольку в полосах поглощения с максимумами на длинах волн 280 и 320 нм экстинкция примерно равна, оба лиганда в комплексе эффективно поглощают свет.

Полоса в спектральной области 260-300 нм является результатом сложение полос поглощения двух соединений. Связывание лигандов с ионом приводит к изменению их электронной структуры; в частности, максимум поглощения на длине волны 240 нм, наблюдавшийся у чистого лиганда, **Bphen**, становится неразличимым в спектре поглощения комплекса. Молярное соотношение между молекулами основного лиганда и лиганда **Bphen** (3:1) в исследованных координационных соединениях позволило сделать вывод о значительном влиянии дополнительного лиганда **Bphen** на поглощение комплекса. Эти выводы остаются справедливыми и для остальных комплексов.

Из спектров оптического поглощения соединений  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$  ( $n=1-8$ ) видно, что исследованные соединения имеют высокое оптическое поглощение  $10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  в широком ультрафиолетовом диапазоне 220-385 нм (см. Рис. 3.1). Зависимости между длиной фторированной углеродной цепи лигандного окружения исследованных веществ  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Bphen})]$ - $[\text{Eu}(\text{ThC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$  и их оптической поглощательной способностью не обнаружено. Увеличение длины фторированной углеродной цепи лиганда качественно не влияет на форму спектра. По правому краю

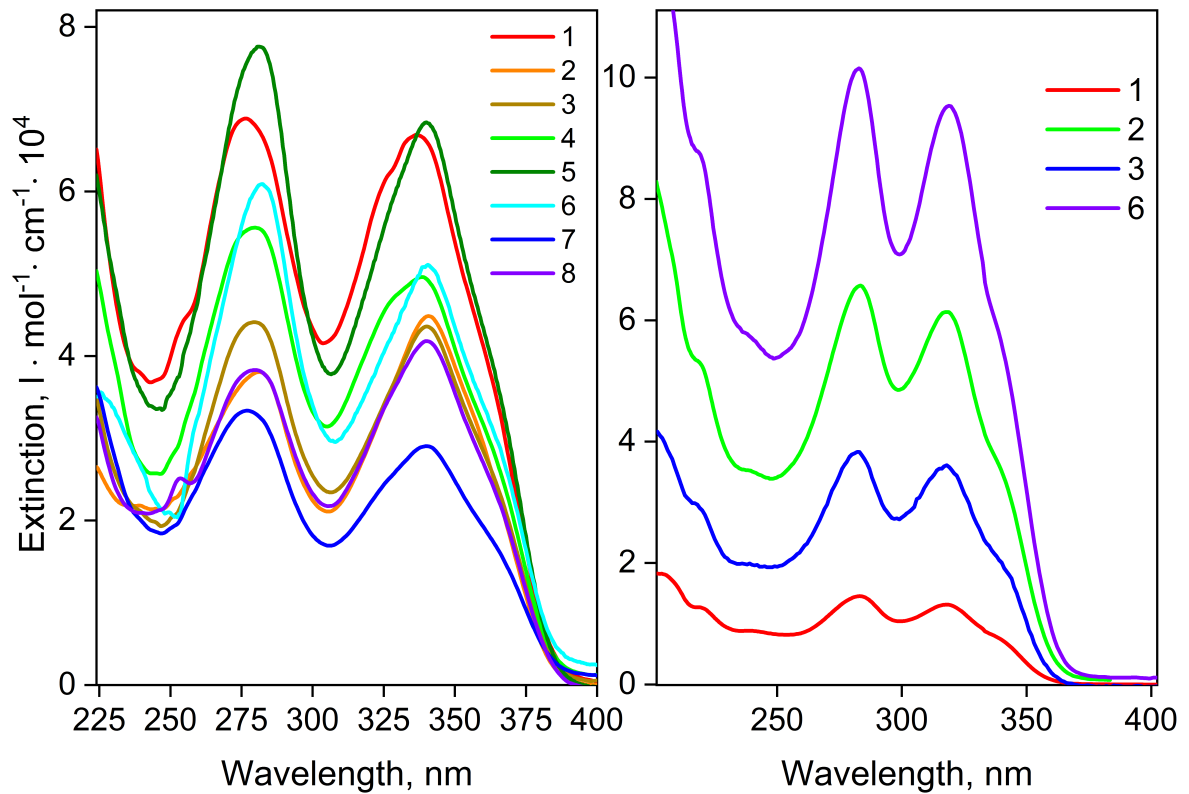


Рисунок 3.1 — Спектры поглощения комплексов  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$  (справа) и  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$  (слева) в ацетонитриле. Числа в легенде соответствуют числу  $\text{CF}_3$  групп в молекуле лиганда.

спектра оптического поглощения можно заключить, что энергия синглетного уровня практически не изменяется, и равна примерно  $26000 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, установлено, что удлинение фторированной углеродной цепи в лиганде не приводит к существенному изменению процессов, ответственных за оптическое поглощение света. При этом значения коэффициента экстинкции незначительно различается для разных соединений.

Спектры поглощения чистых лигандов **HNPyр**, **HFur**, **HThCF3**, **HSeph** и **HTeph** представлены на рис. 3.2.

Длины волн максимумов поглощения находятся в диапазоне 300-350 нм для всех лигандов, за исключением **HSeph** и **HTeph**. Для этих лигандов максимум приходится на 277 нм и 240 нм соответственно. Спектры лигандов **HFur**, **HThCF3** и **HSeph** (см. рис. 3.2) сильно похожи по форме. Замена атома азота на более тяжелый (O, S и Se) приводит к увеличению интенсивности поглощения в полосе с максимумом при 270-280 нм. Данная полоса в спектрах может быть отнесена к поглощению ароматического фрагмента в составе лиганда. Более того, замена гетероатома также приводит к небольшому красному

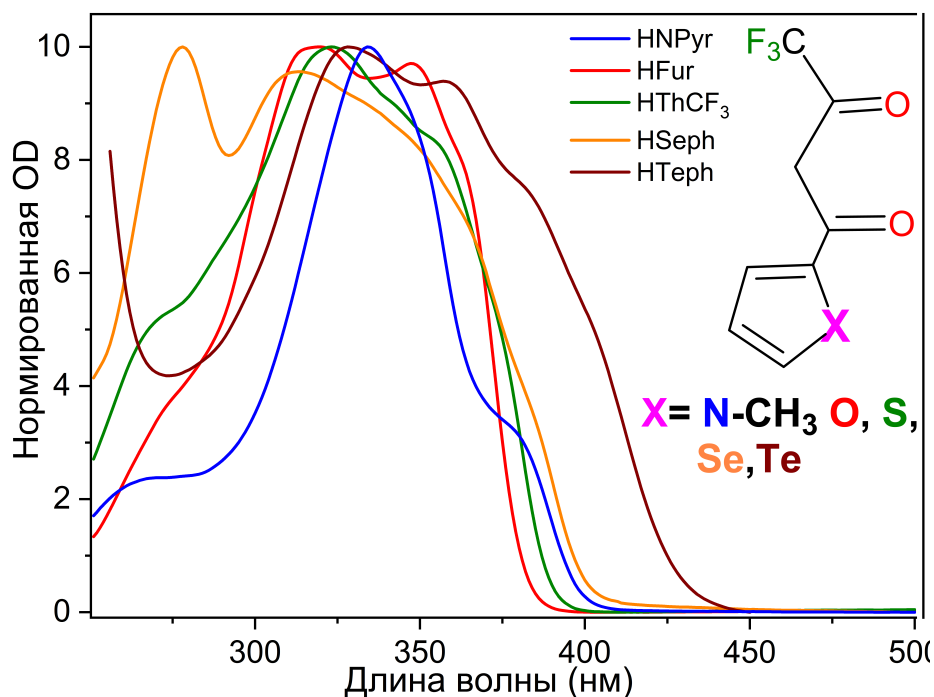


Рисунок 3.2 — Спектры поглощения лигандов **HNPyr**, **HFur**, **HThCF<sub>3</sub>**, **HSeph** и **HTeph** в ацетонитриле.

смещению низкоэнергетического края поглощения от 370 до 420 нм, вследствие увеличения  $\pi$ -сопряжения во всей молекуле лиганда. Спектры комплекса **HNPyr** имеют отличную от других спектральную форму. Во-первых, имеется хорошо выраженное длинноволновое плечо от 370 до 400 нм. Во-вторых, HNPyr имеет самый высокий коэффициент экстинкции  $16 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  среди всех исследованных лигандов с пятичленными гетероциклами.

Комплексообразование иона  $\text{Eu}^{3+}$  с исследуемыми лигандами приводит к изменению УФ-спектров поглощения лигандов (см. Рис. 3.3). Для всех комплексов наблюдается рост молярной экстинкции до 3-10 раз по сравнению со спектрами чистых лигандов. Кроме того, в зарегистрированных спектрах наблюдается перераспределение интенсивности поглощения спектральных полос, из-за влияния центрального иона в комплексах. Спектры, измеренные для комплексов, содержащих вспомогательный лиганд 1,10-фенантролин (**Phen**), имеют две дополнительные спектральные полосы на длинх волн 227 нм и 266 нм, соответствующие  $\pi$ - $\pi^*$  электронным переходам лиганда **Phen**.

Длинноволновый (низкоэнергетический) край спектров поглощения в УФ-видимой области дает важную информацию об электронной структуре лиганда. В частности, край полосы позволяет определить энергию первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$ . При комплексообразовании край смещен в

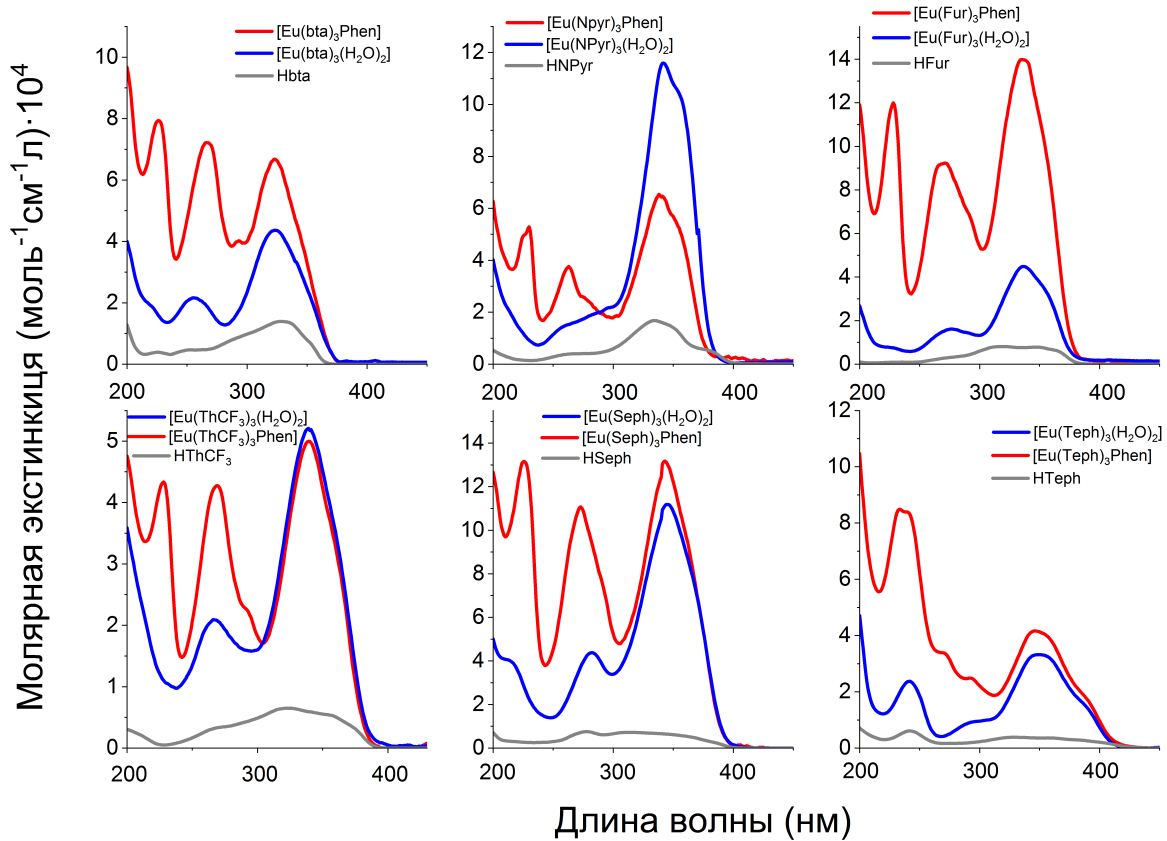


Рисунок 3.3 — Спектры поглощения лигандов **HNpyr**, **HFur**, **HThCF<sub>3</sub>**, **HSeph** и **HTeph** и всех комплексов с этими лигандами. Все спектры получены для растворов в ацетонитриле.

красную сторону, что свидетельствует о том, что тяжелый ион изменяет энергию состояния лиганда  $S_1$ . Оценка и анализ энергий будут обсуждаться в соответствующем разделе.

### 3.2 Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции

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  $\text{Eu}^{3+}$ : 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. 3.4).

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-дикетонных и разными дополнительными лигандами. Таким образом, введение лиганда **Phen** вместо двух молекул воды изменяет группу симметрии. Единственные исключения составляют спектры комплексов  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ . Спектры практически идентичны, что указывает на сохранение симметрии координационного полиэдра при замене молекул воды на лиганд **Phen**. Спектры, измеренные при температуре 77 К с высоким разрешением (см. рис. 3.5), позволили оценить тип пространственной симметрии полиэдра. 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.

Обнаружено, что удлинение фторированной цепи в серии соединений  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  с лигандами  $\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1}$  не изменяет симметрию полиэдра (см. рис. 3.6). Напротив, полоса в спектрах люминесценции, соответствующая гиперчувствительному переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  имеет различное спектральное расщепление (см. Рис.3.6) для комплексов  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Vphen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{Vphen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Vphen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Vphen})]$  с лигандами  $\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1}$ . Таким образом, симметрия координационного полиэдра может быть изменена удлинением фторированной алифатической цепи лиганда в определенных случаях в зависимости от конкретного ароматического заместителя в 1,3-дикетонном лиганде.

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.3.7). Таким образом, возбуждение через лигандное окружение является основным каналом для передачи энергии на ион. Для ряда комплексов в твердой фазе в спектрах также наблюдались широкие полосы возбуждения в синей области спектра, которые не обнаруживаются в спектрах оптического поглощения комплексов и чистых лигандов, а также в спектрах возбуждения для растворов комплексов в ацетонитриле. На основе проведенного анализа было установлено,

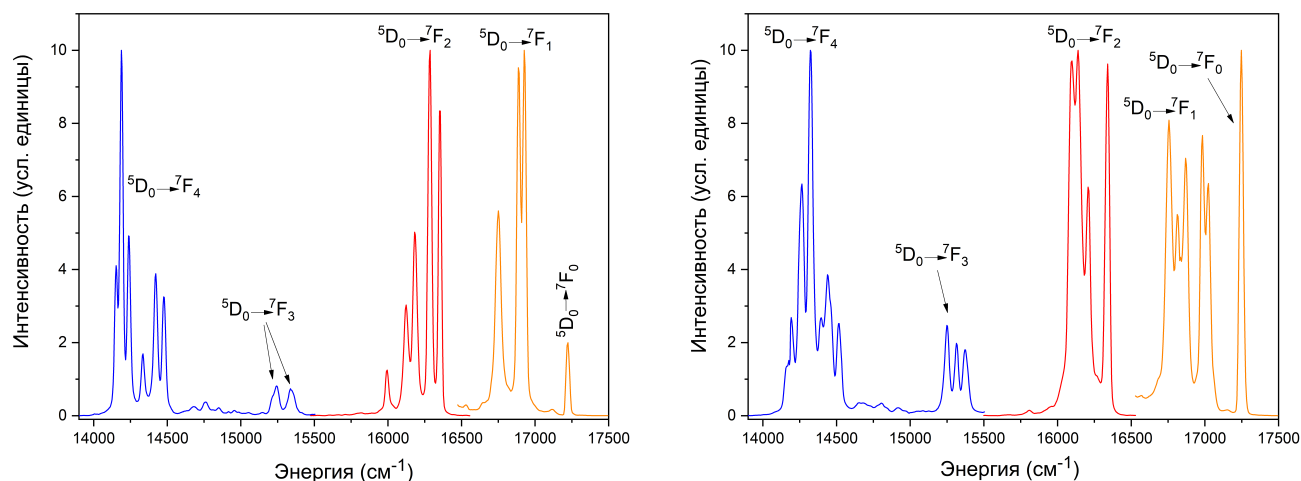


Рисунок 3.4 — Спектры люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{NPyr})_3(\text{Phen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  при температуре 77 К. Длина волны возбуждения 360 нм

что такие полосы имеют природу состояний переноса заряда с лиганда на металл (ligand to metal charge transfer, LMCT). В спектрах присутствуют узкие спектральные полосы, связанные с электронными  $f-f^*$  переходами иона с максимумами на длинах волн 464 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ) и 535 нм ( ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ). 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  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ . Поэтому для резонансного возбуждения иона в этих соединениях была выбрана длина волны возбуждения 535 нм ( ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ).

### 3.3 Определение энергий возбужденных состояний лигандов

В соответствии с правилом Латва, одним из способов добиться эффективной передачи энергии электронного возбуждения от лигандной части к центральному иону в КС является обеспечение подходящей энергетической разницы между резонансным уровнем иона и триплетным состоянием лиганда  $\Delta E(\text{T}_1 - {}^5\text{D}_0)$ . Это условие является необходимым, но вовсе не достаточным. Энергии триплетных уровней можно определить по спектрам низкотемпературной фосфоресценции комплексов, использованных лигандов с ионом гадолиния

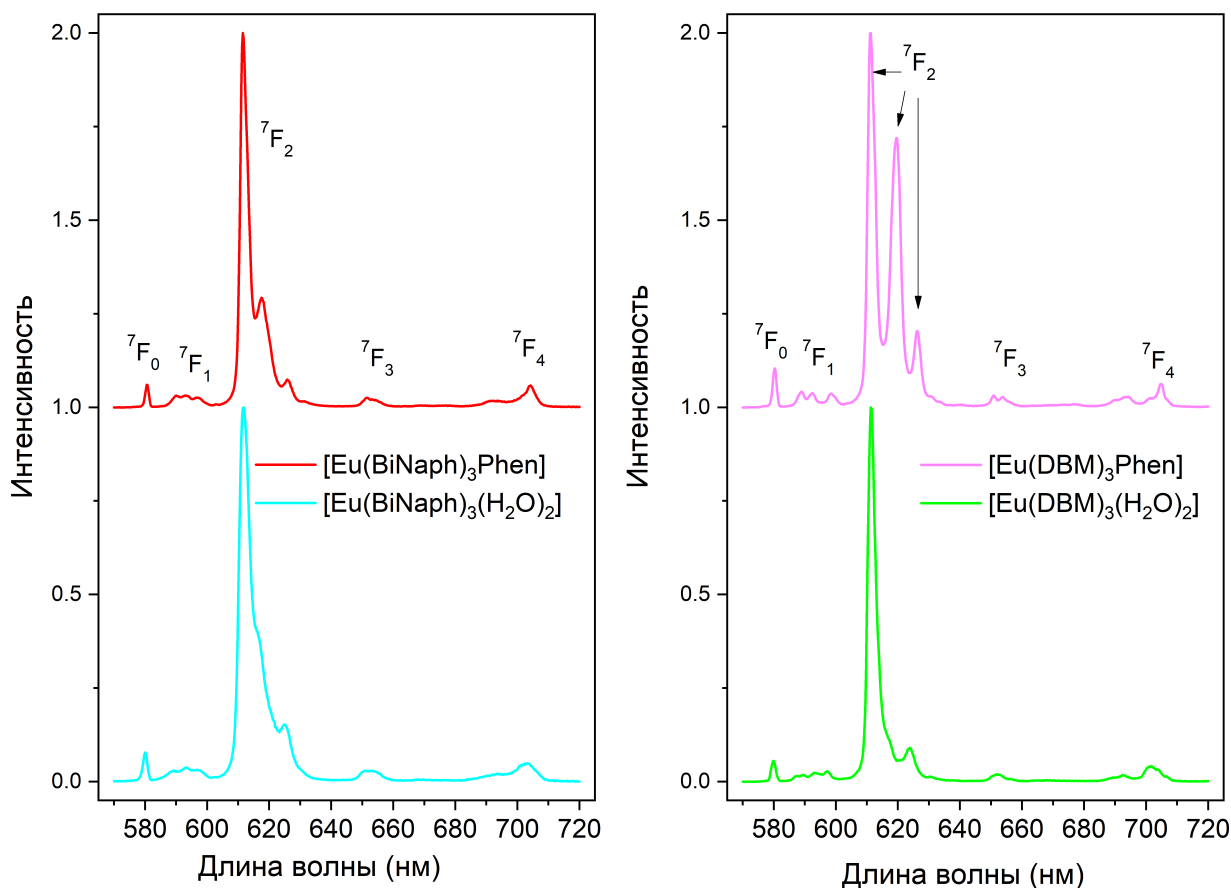


Рисунок 3.5 — Спектры люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$  при возбуждении на длине волны 390 нм при температуре 77 К.

( $\text{Gd}^{3+}$ ). По краю высокоэнергетической полосы фосфоресценции была оценена энергия триплетного уровня  $T_1$  лигандов как 0-0 фононный переход по методике описанной в разделе 2.3.1. Во всех экспериментах использовались различные временные задержки измерительного блока относительно вспышки возбуждающей лампы, чтобы подтвердить фосфоресцентную природу излучения. Энергии первого возбужденного синглетного уровня  $S_1$  были измерены по точке пересечения нормированных спектров поглощения и флуоресценции полученных для растворов этих же комплексов по методике описанной в разделе 2.3.1. Значения энергий возбужденных состояний приведены в таблице 3.

Обнаружено, что лиганд с ароматическим пятичленным N-пирольным фрагментом имеет значительно меньшую энергию триплетного состояния  $T_1$  на  $500 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с описанным в литературе лигандом с фенильным заместителем (bta). Замена гетероатома в ароматическом молекулярном блоке на более тяжелые кислород (O), серу (S), селен (Se) и теллур (Te) приводит к



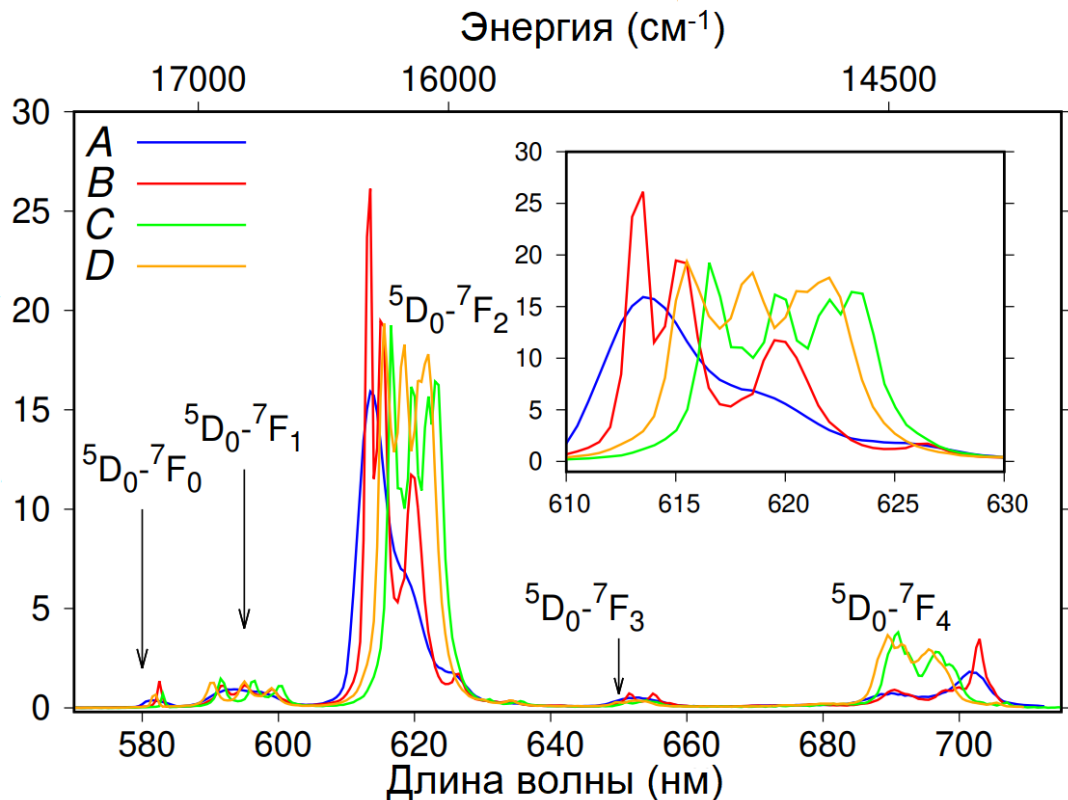


Рисунок 3.6 — Спектры люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Bphen})]$  – А,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{Bphen})]$  – В,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Bphen})]$  – С,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$  – D при возбуждении на длине волны 360 нм при температуре 298 К.

монотонному уменьшению энергии  $T_1$  с 20700 до 18600  $\text{cm}^{-1}$  начиная с атома серы (см. Рис. 3.8). Аналогично, энергия  $S_1$  убывает с 26300 для  $[\text{Gd}(\text{bta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  до 24500  $\text{cm}^{-1}$  для  $[\text{Gd}(\text{Terph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (см. Таблицу 4).

Таблица 3 — Теоретические (theor.) и экспериментальные (exp.) значения в  $\text{cm}^{-1}$  энергий синглетных и триплетных уровней исследованных лигандов в составе комплексов. Значения энергий триплетов  $\text{PyrC}_3\text{F}_7$  и  $\text{PyrC}_6\text{F}_{13}$  взяты из литературы [51].

Состояние	$\text{PyrCF}_3$	$\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H}$	$\text{PyrC}_3\text{F}_7$	$\text{PyrC}_6\text{F}_{13}$	$\text{Bphen}$
exp. $S_1$	29967	29878	30030	29958	29240
exp. $T_1$	21000	21200	21315	21000	21000
theor. $T_1$	21363	21245	21281	21358	-

Показано, что увеличение  $\pi$ -сопряжения при замене фенильного заместителя на нафтильный в дикетоновом лиганде приводит к более резкому понижению энергии триплетного состояния  $T_1$  с 20500 до 18700  $\text{cm}^{-1}$  чем при

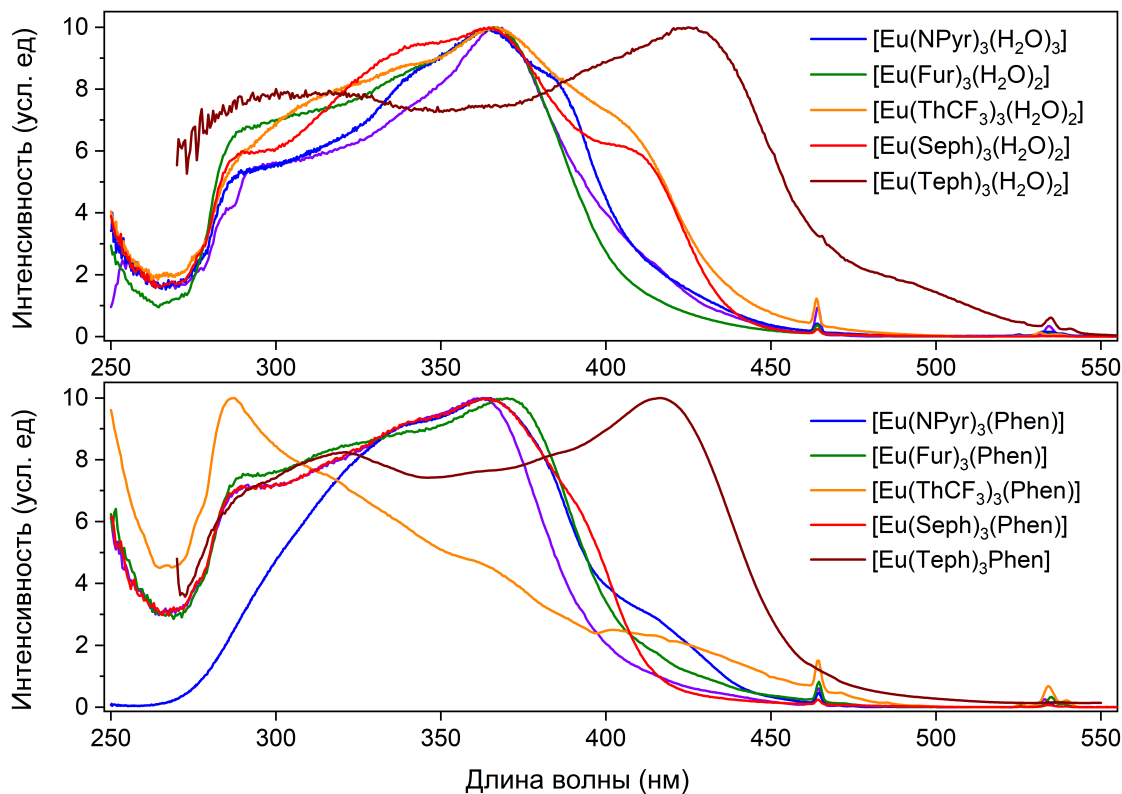


Рисунок 3.7 — Спектры возбуждения люминесценции комплексов с лигандами **HNPyр**, **HFur**, **HThCF<sub>3</sub>**, **HSeph** и **HTeph** с ионом  $\text{Eu}^{3+}$  при регистрации на длине волны 612 нм.

введении более тяжелого гетероатома. Замена фенильных заместителей в лиганде **DBM** на нафтильные фрагменты **Vinaph** приводит к увеличению энергии  $S_1$  с 24550 до 25000  $\text{cm}^{-1}$  (см. Рис. 3.9). Таким образом, продемонстрирована возможность тонкой настройки энергий  $T_1$  и  $S_1$ , что позволяет оптимизировать энергетические зазоры  $\Delta E(T_1-^5D_0)$  и  $\Delta E_{ST}$ .

### 3.4 Краткие итоги

В данной главе исследованы спектрально-люминесцентные свойства исследованных в работе серий соединений. Экспериментально измерены энергии возбужденных синглетных ( $S_1$ ) и триплетных ( $T_1$ ) состояний. По полученным энергиям были отобраны серии лигандов для дальнейших исследований влияния фторированной алифатической цепи, степени  $\pi$ -сопряжения, тяжелого гетероатома в дикетоновом лиганде на процессы переноса энергии электрон-

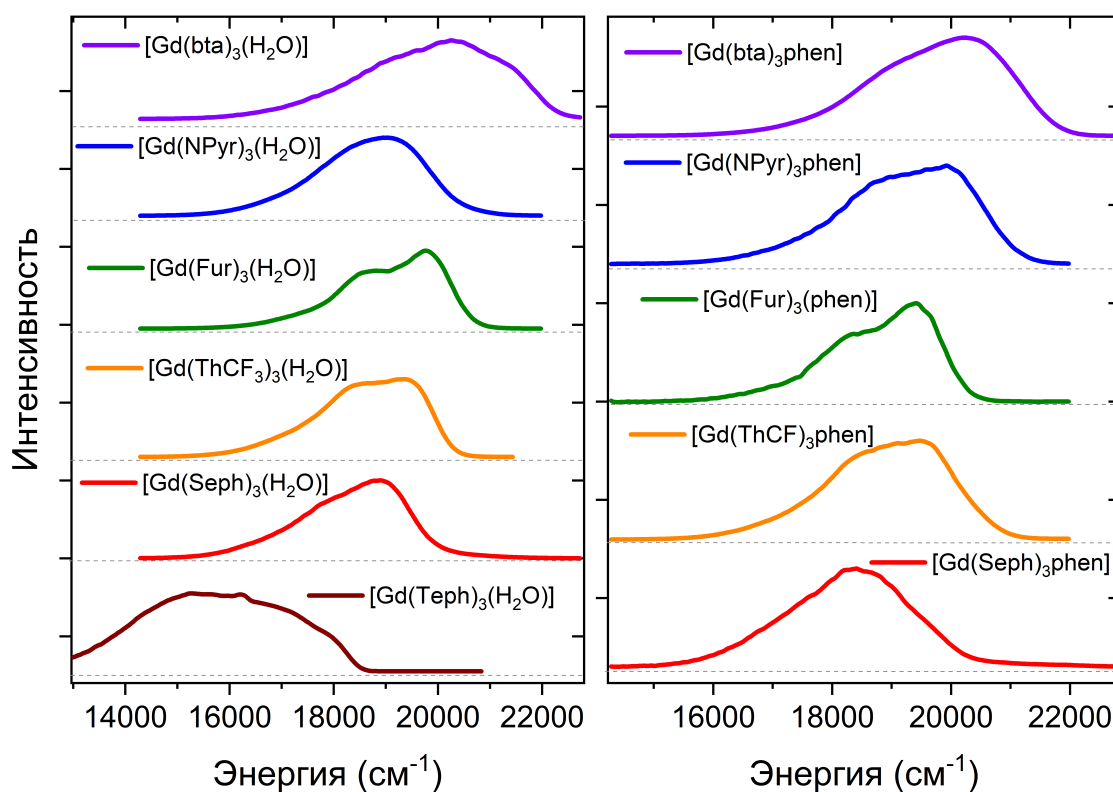


Рисунок 3.8 — Спектры фосфоресценции комплексов лигандов **HNPyр**, **HFur**, **HThCF3**, **HSeph** и **HTeph** а также **bta** с ионом  $Gd^{3+}$  при возбуждении на длине волны 360 нм при температуре 77 К.

ного возбуждения в лигандной части соединений и от лигандов к иону. Было установлено:

1. Удлинение фторированной алифатической цепи не приводит к существенному изменению молярной экстинкции и изменению энергии первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$ . Энергии  $S_1$  и  $T_1$  могут быть уменьшены при введении более тяжелого гетероатома в гетероцикле с 26300 до 24500  $cm^{-1}$  и с 20700 до 18600  $cm^{-1}$  соответственно. Увеличение степени  $\pi$ -сопряжения также позволило понизить энергию  $T_1$  с 20500 до 18700  $cm^{-1}$  при этом энергия  $S_1$  напротив увеличилась с 24550 до 25000  $cm^{-1}$ .

2. Длина фторированной алифатической цепи лиганда не влияет на электрическое поле координационного окружения центрального иона, что выражается в одинаковом спектральном расщеплении полос эмиссии в следствии эффекта Штарка. Тем не менее, удлинение цепи приводит к увеличению отношения интегральной интенсивности всего спектра эмиссии к интегральной интенсивности магнитного дипольного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , что означает увеличение интенсивности люминесценции иона в целом.

Таблица 4 — Экспериментально оцененные энергии первых возбужденных синглетных и триплетных состояний.

Complex	$E(S_1)$ , $\text{cm}^{-1}$	$E(T_1)$ , $\text{cm}^{-1}$	
[Gd(bta) <sub>3</sub> (Phen)]	26700	21900	4800
[Gd(bta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	26620	22400	5420
[Gd(NPyr) <sub>3</sub> (Phen)]	27000	20900	6100
[Gd(NPyr) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	26300	20500	5800
[Gd(Fur) <sub>3</sub> (Phen)]	26400	20300	6100
[Gd(Fur) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	26340	20700	5640
[Gd(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)]	26100	20700	5400
[Gd(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	25720	20340	5380
[Gd(Seph) <sub>3</sub> (Phen)]	25200	20500	4700
[Gd(Seph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	25360	20100	5260
[Gd(Teph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	24500	18600	5900
[Gd(DBM) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	24550	20500	4050
[Gd(Binaph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	25000	18700	6300

3. В спектрах возбуждения люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  для ряда комплексов обнаружены широкие полосы возбуждения в области 400-500 нм, которые были отнесены к состояниям с переносом заряда (LMCT). Таким образом, резонансное возбуждение можно обеспечить на длине волны 535 нм (переход  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ) в случае соединений  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$ ,  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$ .

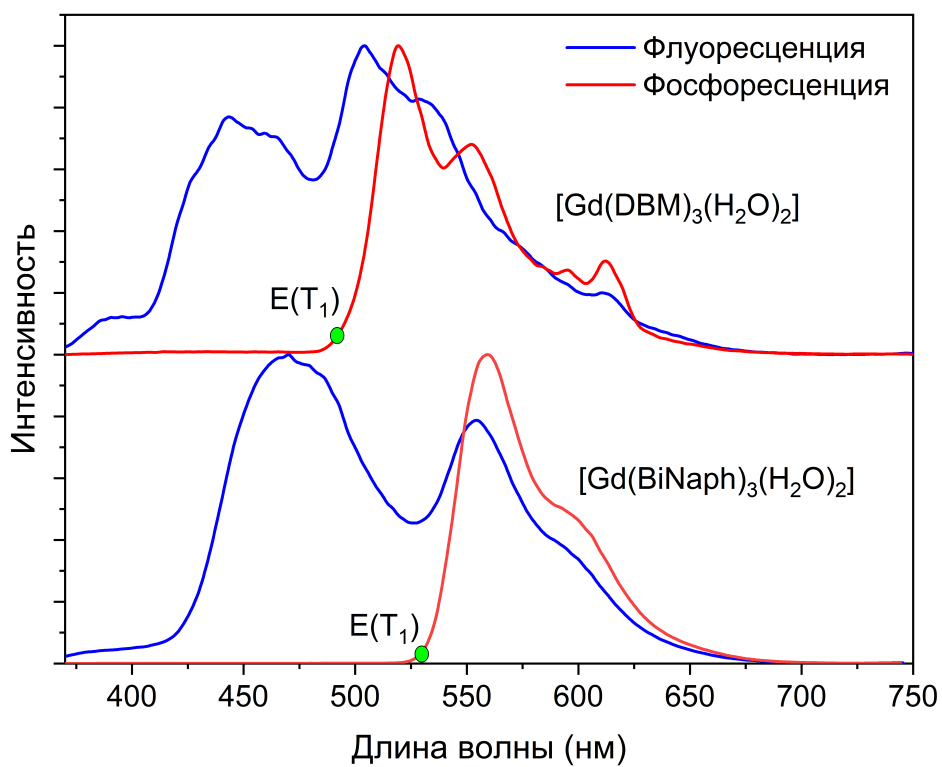


Рисунок 3.9 — Спектры фосфоресценции комплексов лигандов **DBM** и **Binaph** с ионом  $\text{Gd}^{3+}$  при возбуждении на длине волны 380 нм при температуре 77 К.

## Глава 4. Эффект фторированной углеродной цепи в лиганде на динамику переноса энергии в соединениях

### 4.1 Эффективность люминесценции

Для данной части работы в качестве объектов исследования были выбраны комплексы типа  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ,  $n=1,2,3,6$  и  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ,  $n=1-8$ . В первом случае энергия  $T_1$  дикетонного лиганда совпадает с энергией батофенантролинового лиганда (**Vphen**) и равна  $21000 \text{ см}^{-1}$ , напротив, во второй серии соединений энергия 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  $\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1}$  удлинение цепи с  $\text{CF}_3$  до  $\text{C}_3\text{F}_7$  ведет к увеличению внутреннего и полного квантового выхода с 56 и 71% до 27 и 56%, соответственно. Однако дальнейшее удлинение цепи до  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  дополнительно увеличивает внутренний квантовый выход до 89% и не изменяет значение полного выхода 55% (см. Таблицу 5). Таким образом, обнаружено явление «насыщения» полного квантового выхода до постоянного значения.

Для серии комплексов  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ,  $n=1-8$  с тиофеновыми лигандами обнаружен эффект увеличения эффективности люминесценции до 58% при удлинении цепи вплоть до  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  (см. Таблицу 6). 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 (см. Рис. 4.1).

Таблица 5 — Отношение интегралов полос переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $I_{615}/I_{592}$ ), расчетные (theor.) и экспериментальные (exp.) скорости излучательной ( $A_{rad}$ ) и безызлучательной ( $A_{nrad}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсбилизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов а —  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{bath})]$ , б —  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{bath})]$ , с —  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{bath})]$ , д —  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{bath})]$ .

Комплекс		$I_{615}/I_{592}$	$A_{rad}, s^{-1}$	$A_{nrad}, s^{-1}$	$\tau_{obs}/\tau_{ion}, \mu s$	$\Phi_{Ln}, \%$	$\eta, \%$	$\Phi_L, \%$
а	exp.	12.2	837	655	813/640	56	48	27
	theor.		749	462	—	62	—	—
б	exp.	13.0	862	372	810/750	69	55	39
	theor.		843	391	—	68	—	—
с	exp.	14.0	1004	404	710/670	71	80	56
	theor.		1011	397	—	72	—	—
д	exp.	16.2	1144	138	780/740	89	62	55
	theor.		1146	136	—	89	—	—

Таблица 6 — Экспериментально определенные скорости излучательной ( $A_{rad}$ ) и безызлучательной ( $A_{nrad}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсбилизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов вида  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ ,  $n=1-8$ .

Длина цепи n	$A_{rad}, s^{-1}$	$A_{nrad}, s^{-1}$	$\tau_{obs}/\tau_{ion}, \mu s$	$\Phi_{Ln}, \%$	$\Phi_L, \%$	$\eta, \%$
1	798	1132	-/518	41	19	45
2	779	348	302/887	69	32	47
3	859	582	343/694	60	25	42
4	863	470	360/750	65	26	41
5	827	334	366/861	71	28	39
6	833	254	381/920	77	51	66
7	808	471	-/782	63	55	86
8	796	277	412/932	74	58	78

## 4.2 Процесс обратного теплового переноса

Помимо процессов безызлучательной релаксации на молекулярных осцилляторах, существует еще один путь релаксации возбужденного состояния

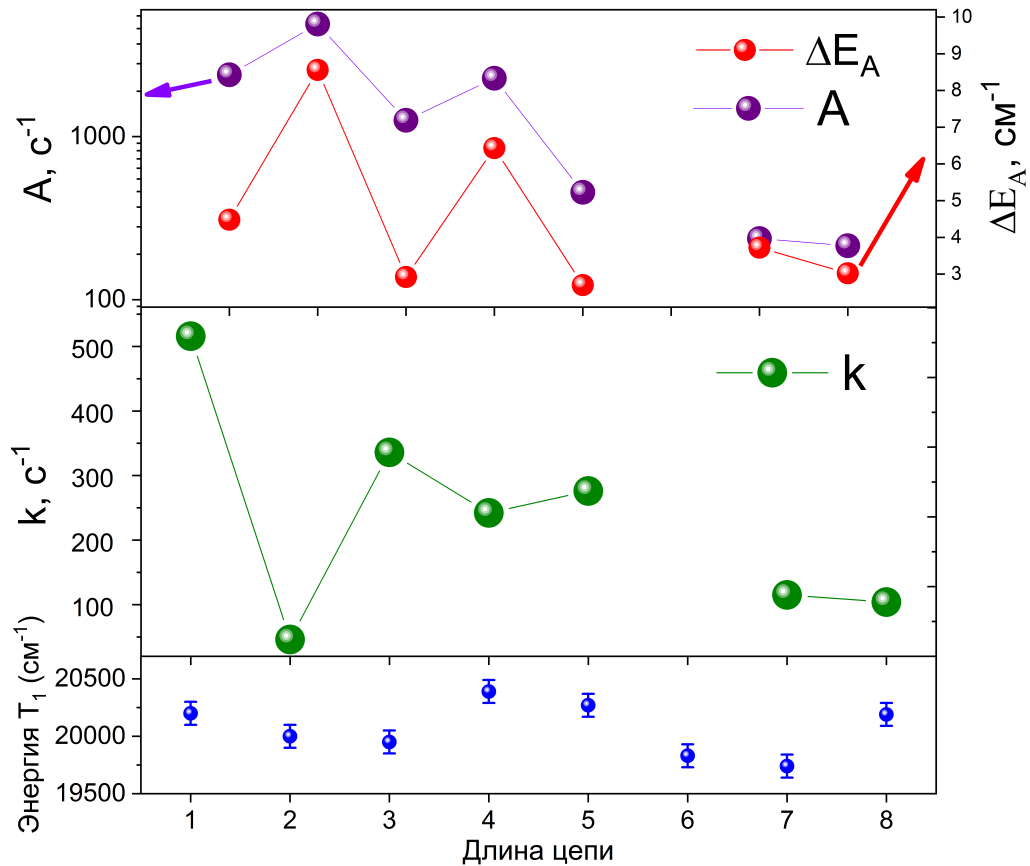


Рисунок 4.1 — Зависимость скоростей процессов релаксации, энергии триплетного уровня лиганда и квантовых выходов люминесценции комплексов вида  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ,  $n=1-8$  в зависимости от длины фторированной цепи.

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  $\Delta E_A$  и частотный фактор  $A$ .

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  $500 \text{ c}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  до  $100 \text{ c}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{ThC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Vphen})]$ . Энергия активации  $\Delta E_A$  для большинства комплексов находится в пределах



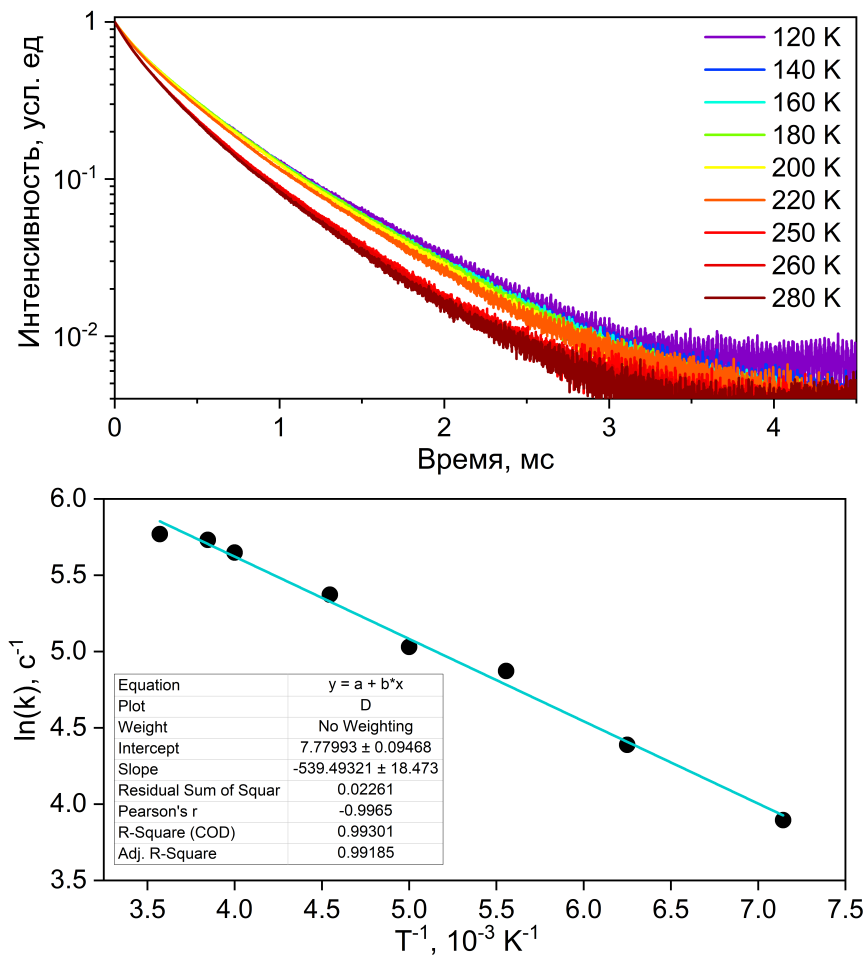


Рисунок 4.2 — Спектры люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{NPyr})_3(\text{Phen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  при температуре 77 К.

2900-3700  $\text{cm}^{-1}$ , что несколько превосходит разницу энергий  $T_1$  лиганда и резонансного уровня  $^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, экспериментально показано, что процесс ОПЭ происходит с уровня  $^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  на триплетный уровень дикетонного лиганда через потенциальный барьер высотой порядка 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Уменьшение вероятности ОПЭ связано с уменьшением пред экспоненциального множителя (частотного фактора)  $A$ , который пропорционален квадрату значения матричного элемента электронного перехода  $^5D_0 \rightarrow T_1$  с 2392  $\text{s}^{-1}$  до 214  $\text{s}^{-1}$ . 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  $\text{s}^{-1}$ . Это связано с тем, что энергия триплетного состояния в данных комплексах выше, чем для соединений с тиофен-содержащим лигандом и равна 21 100  $\text{cm}^{-1}$ , что препятствует эффективному процессу ОПЭ.

### 4.3 Ультрабыстрые процессы в КС

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 "pump-probe". Исследовались комплексы иона  $\text{Eu}^{3+}$  типа  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  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 батофенантролин. Чтобы выявить вклад нейтрального лиганда в динамику переноса энергии в соединениях, были дополнительно рассмотрены два комплекса с одинаковым дикетонным лигандом с фторированным радикалом  $\text{CF}_3$  и двумя молекулами воды в одном случае (комплекс  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ), а также с лигандом 1,10-фенантролином в другом (комплекс  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Phen})]$ ).

Для того чтобы направленно возбуждать электронные переходы именно в дикетонном лиганде, длина волны импульса накачки ( $\lambda_{exc}$ ) выбиралась исходя из спектров стационарного поглощения чистых лигандов. На длине волны 350 нм наблюдается сильное поглощение дикетонного лиганда (экстинция порядка  $2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Напротив, лиганд 1,10-фенантролин поглощает в диапазоне 200-330 нм (см. Рис. 4.3), а батофенантролин (Vphen) имеет очень слабое поглощение до 345 нм. Поэтому при возбуждении на длине волны 350 нм вкладом этих лигандов в фотофизические процессы комплексов можно пренебречь по сравнению с дикетонными лигандами.

Как видно из рисунка 4.4, после возбуждения соединения  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , 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. 4.4, с), причем зависимость интенсивности поглощения описывается трехэкспоненциальным законом. Были установлены характерные времена порядка 1 пс, 10-45 пс и

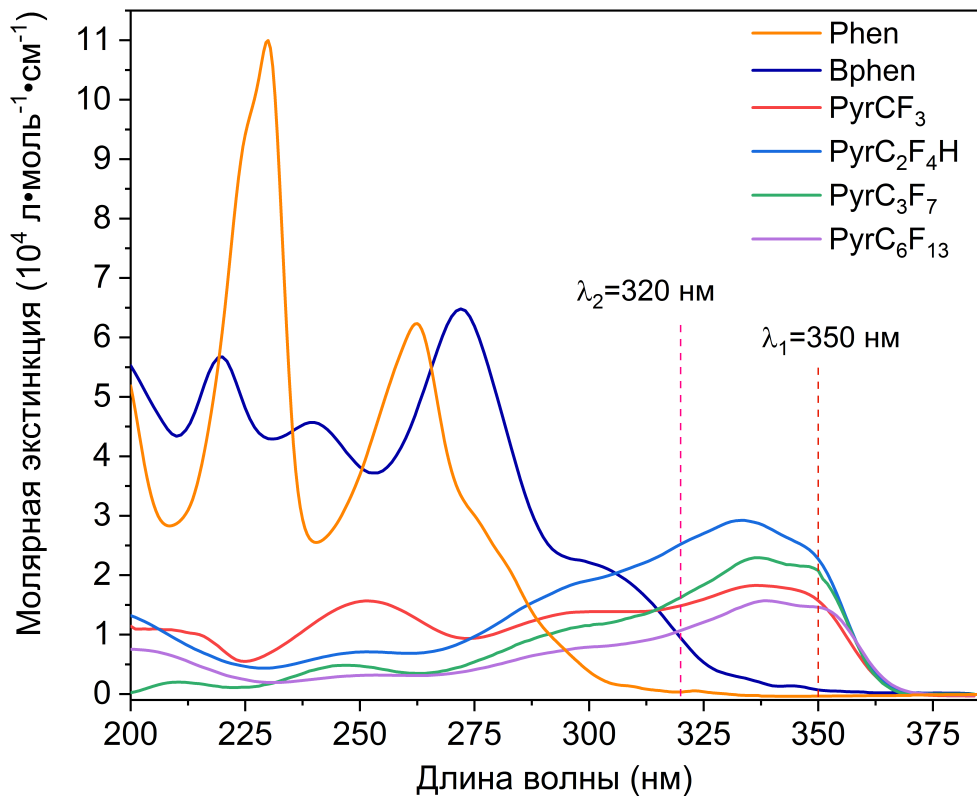


Рисунок 4.3 — Спектры поглощения чистых лигандов **Phen**, **Bphen**, и дикетонных лигандов **PyrCF**.

десятков-сотен пс, которые соответствовали релаксации высоковозбужденного синглетного состояния  $S_M$  (переходы  $S_M \rightarrow S_N$ ), релаксации первого возбужденного синглетного состояния (переходы  $S_1 \rightarrow S_N$ ) и дезактивации триплетного уровня (переходы  $T_1 \rightarrow T_N$ ), соответственно. При временной задержке 100 пс фотоиндуцированное поглощение убывает до уровня базовой линии, что объясняется полной релаксацией возбужденных состояний лиганда. Замена молекул воды на фенантролиновый лиганд (комплекс  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Phen})]$ ) приводит к спектральному уширению полосы фотоиндуцированного поглощения (Рис. 4.4, с). Поскольку в соединении  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Phen})]$  отсутствуют О-Н осцилляторы, релаксация состояния  $T_1$  происходит медленнее (скорость процесса  $2.5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) чем у комплекса  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (скорость процесса  $1.2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ).

Показано, что удлинение фторированной алифатической цепи в составе лиганда приводит к удлинению кинетики фотоиндуцированного поглощения (см. Рис. 4.5). В частности, время релаксации первого возбужденного триплетного уровня возрастает со 120 пс для  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Bphen})]$  до 600 пс для  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Bphen})]$  (см. таблицу 7), однако дальнейшее удлинение цепи вплоть до  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  приводит к значительному увеличению времени жизни со-

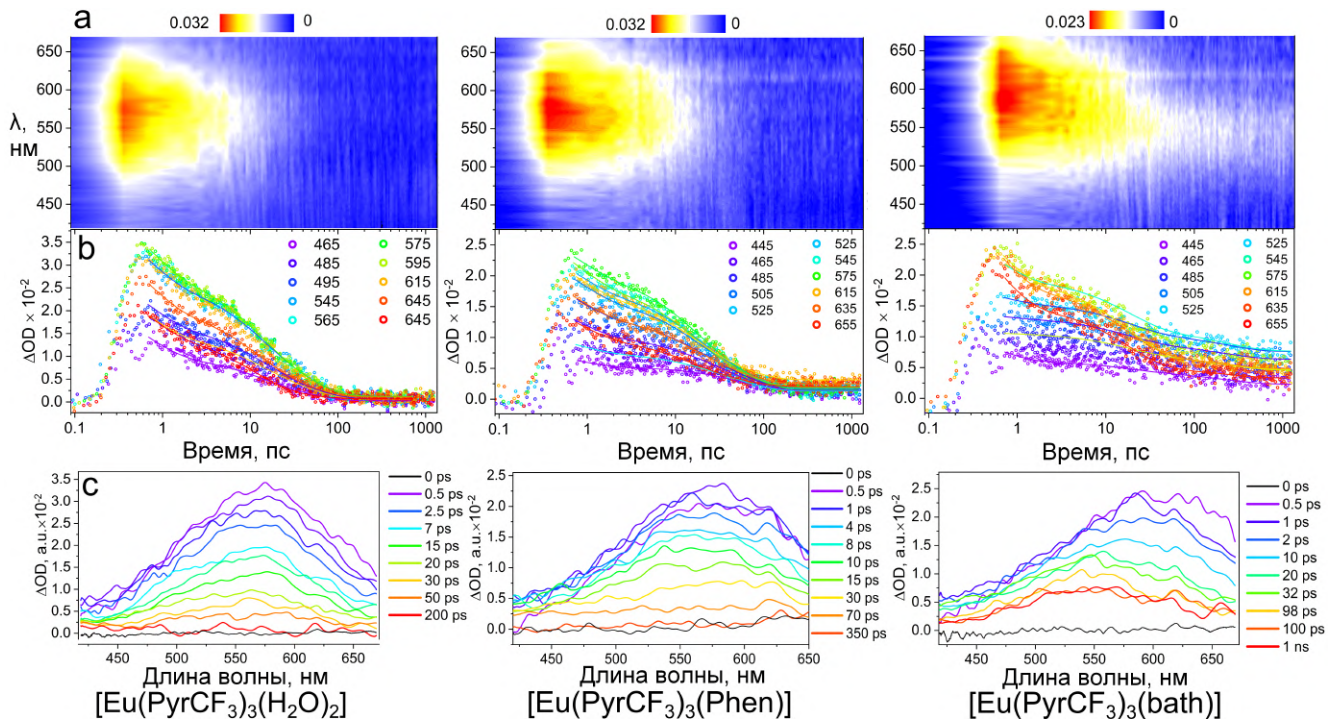


Рисунок 4.4 — (а) Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса. (б) Кинетические кривые фотоиндуцированного поглощения на разных длинах волн регистрации (см. легенду). (с) Спектры фотоиндуцированного поглощения при разных временных задержках (см. легенду).

стояния свыше 1 нс, что выходит за рамки временного окна эксперимента. Константы скоростей процессов релаксации состояний  $S_1$  и  $T_1$  приведены в таблице 8. На основе полученных из экспериментов значений энергий триплетных и синглетных уровней лигандов, скоростей конверсии  $S_N \rightarrow S_1$  ( $k_1$ ), скоростей релаксации синглетного состояния  $S_1$  ( $k_2$ ), а также экспериментально измеренной скорости релаксации  $T_1$  была построена энергетическая диаграмма, описывающая процессы переноса энергии электронного возбуждения в исследованных комплексах. Показано, что установленная из спектров фотоиндуцированного оптического поглощения скорость релаксации триплетного уровня дикетонного лиганда примерно равна сумме скоростей переходов с триплетного уровня на термы  $^5D_1$  и  $^5D_0$ , рассчитанных полуэмпирическим методом с помощью модели Мальта (RM1).

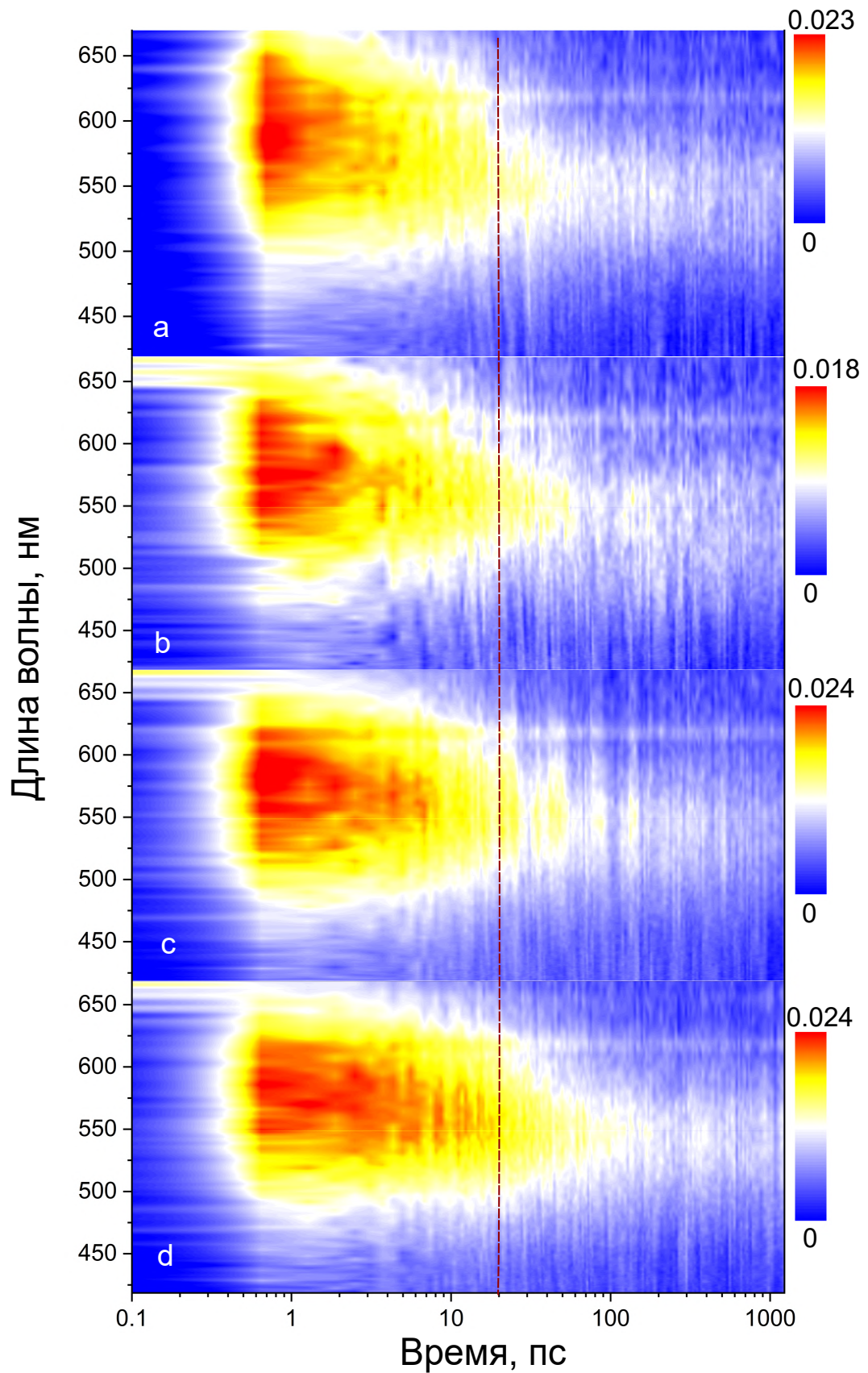


Рисунок 4.5 — Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса для соединений  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Bphen})]$  – a,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{Bphen})]$  – b,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Bphen})]$  – c,  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$  – d.

Таблица 7 — Характерные времена релаксации возбужденных состояний лигандов.

Комплекс	$\lambda_{exc}$ , нм	$\tau_1(S_M \rightarrow S_N)$ , пс	$\tau_2(S_1 \rightarrow S_N)$ , пс	$\tau_3(T_1 \rightarrow T_N)$ , пс	R <sup>2</sup>
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	345	0.6 ± 0.03	10.4 ± 0.6	40.5 ± 2	0.98
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)]	345	0.7 ± 0.05	12.8 ± 0.7	50.5 ± 2	0.98
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	0.5 ± 0.03	17.5 ± 0.4	225.6 ± 17.8	0.97
	320	1.1 ± 0.06	26.2 ± 0.9	480.1 ± 63	0.97
[Eu(Pyrc <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	1.2 ± 0.09	22.8 ± 1.0	469.8 ± 28.0	0.95
[Eu(Pyrc <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	0.6 ± 0.07	18.7 ± 0.4	500.5 ± 21.5	0.97
[Eu(Pyrc <sub>6</sub> F <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	8.8 ± 1.0	45.6 ± 2.2	>1 нс	0.97

Таблица 8 — Характерные скорости релаксации  $k_1(S_M \rightarrow S_N)$ ,  $k_2(S_1 \rightarrow S_N)$  и  $k_3(T_1 \rightarrow T_N)$  возбужденных состояний лигандов.

Комплекс	$\lambda_{exc}$ , нм	$k_1, \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$k_2, \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$k_3, \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$	R <sup>2</sup>
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	345	16.7	9.6	24.7	0.98
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)]	345	14.3	7.8	19.8	0.98
[Eu(PyrcF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	20.0	5.7	4.4	0.97
	320	9.1	3.8	2.1	0.97
[Eu(Pyrc <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	8.3	4.4	2.1	0.95
[Eu(Pyrc <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	16.7	5.4	2.0	0.97
[Eu(Pyrc <sub>6</sub> F <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> (Bphen)]	345	1.1	2.2	<1	0.97

#### 4.4 Краткие итоги

В данной главе детально изучено как длина фторированной алифатической цепи в составе лигандов из класса 1,3-дикетонатов влияет на эффективности переноса энергии в лигандной части комплексов.

1. Удлинение цепи приводит к увеличению скорости излучательной релаксации ( $k_{rad}$ ) иона Eu<sup>3+</sup> с 655 до 1144 с<sup>-1</sup> в комплексах лигандов с пиразольным заместителем ([Eu(Pyrc<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>(Bphen)]) и существенно не меняет  $k_{rad}$  в комплексах лигандов с тиофеновым заместителем ([Eu(ThC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>(Bphen)]). При этом скорость безызлучательной релаксации ( $k_{nrad}$ ) уменьшается в 5 раз в комплексах [Eu(Pyrc<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>(Bphen)] и в 3 раза в комплексах

$[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ . В результате внутренний квантовый выход люминесценции увеличивается в обеих сериях комплексов примерно на 30%.

2. Обратный тепловой перенос энергии (ОПЭ) имеет существенный вклад в динамику дезактивации возбужденного уровня  ${}^5\text{D}_0$  иона в серии соединений  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  и незначительный в серии  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ . Это объясняется большой энергетической разницей  $\Delta E$  между уровнем  $\text{T}_1$  лиганда и  ${}^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для лигандов  $\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1}$  и малой (порядка сотен  $\text{см}^{-1}$ ) для лигандов  $\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1}$ . В серии  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  скорость ОПЭ при температуре 300К уменьшается с удлинением цепи с  $500 \text{ с}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{ThC}_1\text{F}_3)_3(\text{Vphen})]$  до  $100 \text{ с}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Vphen})]$

3. Скорость релаксации состояния  $\text{S}_1$  лигандов из серии  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  увеличивается почти в 3 раза для  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Vphen})]$  по сравнению с  $[\text{Eu}(\text{ThC}_1\text{F}_3)_3(\text{Vphen})]$ . Это может быть связано с увеличением вероятности интеркомбинационной конверсии (ISC) в триплетное состояние. Релаксация состояния  $\text{T}_1$  происходит медленнее в случае  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Vphen})]$  (скорость процесса  $2.5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), чем у комплекса  $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (скорость процесса  $1.2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ )

## Глава 5. Влияние величины $\pi$ -сопряжения в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях

### 5.1 Эффективность люминесценции

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 дибензоилметаном  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$ , известные из литературы.

Затухание люминесценции для комплексов  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$  хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией, тогда как кинетики люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  могут быть аппроксимированы только биэкспоненциальной функцией (см. Рис. 5.1). Измеренные времена жизни люминесценции ( $\tau_{obs}$ ) находятся в диапазоне от 3 до 414 мкс. Максимальное время жизни 414 мкс получено для комплекса  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$  при возбуждении через лигандное окружение на длине волны 360 нм. Для соединений с лигандом **Binaph** свойственна двух экспоненциальная кинетика люминесценции с временами порядка десятков мкс (см. Таблицу 9).

Таблица 9 — Измеренные времена жизни возбужденного состояния  $^5\text{D}_0$  при импульсном возбуждении на длине волны 532 нм.

Complex	$\tau_1$ , мкс	$A_1$	$\tau_2$ , мкс	$A_2$	$R^2$
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$39.3 \pm 0.2$	-	-	-	0.999
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$	$392.2 \pm 0.3$	-	-	-	0.999
$[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$2.96 \pm 0.04$	0.60	$12.7 \pm 0.2$	0.40	0.997
$[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$	$11.3 \pm 0.2$	0.65	$34.0 \pm 0.4$	0.35	0.998

Лиганды **Binaph** имеют нафтильный заместитель, который имеет большую степень  $\pi$ -сопряжения по сравнению с фенильным фрагментом в лиганде **DBM**. В главе 3 было показано, что введение более  $\pi$ -сопряженного заместителя нафталина вместо фенильного заместителя приводит к понижению энергии уровня  $\text{T}_1$  с 20500 до 18700  $\text{cm}^{-1}$ . В результате, внешний ( $\Phi$ ) квантовый выходы



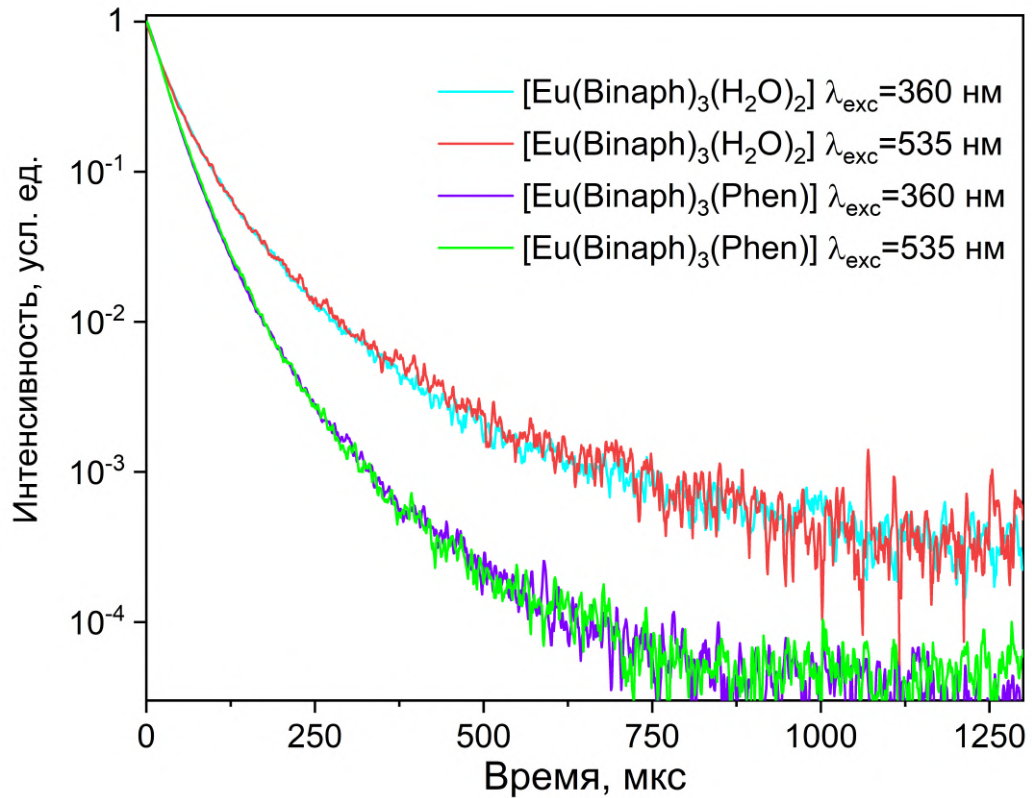


Рисунок 5.1 — Кинетики люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  при температуре 300 К.

люминесценции значительно уменьшился с 23 до 3% для фенантролиновых комплексов. Аналогичное поведение получено для внутреннего выхода  $\Phi_L$ : в случае комплексов с нейтральным лигандом **Phen**  $\Phi_L$  уменьшается с 49.5% до 3.0% при замене лиганда с фенильными заместителями на лиганд с нафтильными заместителями. Такое сокращение обусловлено чрезвычайно высокой скоростью безызлучательных процессов ( $k_{nr}$ ) около  $39000 \text{ s}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  при практически неизменной скорости излучательной релаксации  $k_{rad}=1262 \text{ s}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$  и  $k_{rad} = 1182 \text{ s}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  (см. Таблицу 10).

## 5.2 Процесс обратного теплового переноса

Чтобы установить какой вклад имеет обратный тепловой перенос в динамику тушения уровня  $^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для исследованных нафтильных комплексов, были измерены кинетики люминесценции в температурном диапазоне

Таблица 10 — Отношение интегральной интенсивности всего спектра к интегральной интенсивности полосы перехода  ${}^7F_1$  ( $I_{TOT}/I_{592}$ ), скорости излучательной ( $A_{rad}$ ) и безызлучательной ( $A_{nrad}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсбилизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов.

Complex	$I_{TOT}/I_{592}$	$A_{rad}, s^{-1}$	$A_{nrad}, s^{-1}$	$\Phi_{Ln}, \%$	$\Phi_L, \%$	$\eta, \%$
[Eu(DBM) $_3$ (H $_2$ O) $_2$ ]	16.8	833	24807	3.3	0.5	15
[Eu(DBM) $_3$ (Phen)]	25.5	1262	1288	49.5	23.3	47
[Eu(Binaph) $_3$ (H $_2$ O) $_2$ ]	18.9	936	89974	1.0	0.4	39
[Eu(Binaph) $_3$ (Phen)]	23.9	1182	38818	3.0	1.6	54

78-300 К. Полученные кинетики хорошо аппроксимируются двухэкспоненциальным законом с характерными временами порядка десятков и сотен мкс. Обе временные компоненты использовались для анализа с помощью уравнения Аррениуса. Наблюдаемые длинная и короткая временные компоненты затухания люминесценции монотонно возрастают при охлаждении образца от 300 до 78 К. Оцененная величина  $\ln(k)$  как разность обратных времен жизни при 300 К и выбранной температуры имеет линейную зависимость от  $T^{-1}$  в диапазоне от 260 до 78 К (см. Рис. 5.2). Поэтому, аппроксимация проводилась только в выбранных диапазонах температур для каждого образца. Для исключения вклада релаксации с испусканием множества фононов на О-Н группах были проведены измерения для комплекса [Eu(Binaph) $_3$ (Phen)] с фенантролиновым лигандом в координационной сфере.

Энергия активации, полученная в результате анализа для обеих компонент составляет 2020-2050  $cm^{-1}$ , что указывает на то, что в обоих случаях наблюдается перенос энергии на одно и то же триплетное состояние. Установлено, что увеличение времени жизни связано с подавлением процесса обратного теплового переноса. Поскольку вероятность такого процесса составляет 37160  $s^{-1}$ , а суммарная скорость безызлучательной релаксации 38818  $s^{-1}$ , можно заключить, что безызлучательная релаксация на 95% определяется именно обратным тепловым переносом. Для сравнения были проведены аналогичные эксперименты для вещества [Eu(DBM) $_3$ (Phen)]. Скорость  $k$  и энергия активации процесса составили 350  $s^{-1}$  и 4100  $cm^{-1}$ .

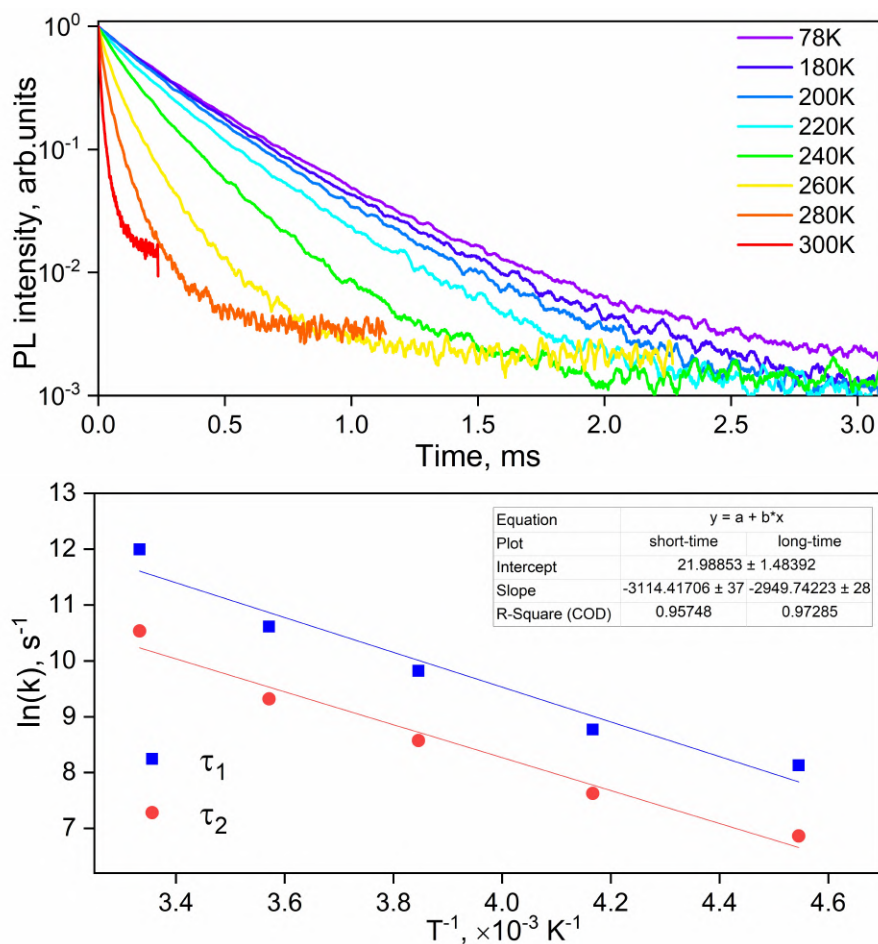


Рисунок 5.2 — (сверху) Кинетики люминесценции комплекса  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  при различных температурах. Длина волны возбуждения 360 нм. (снизу) Логарифм скорости ОПЭ от обратной температуры.

### 5.3 Краткие итоги

В результате установлено, что рост  $\pi$ -сопряжения в ароматической части лигандного окружения приводит к уменьшению энергии состояния  $T_1$  на  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , что привело к значительному увеличению скорости обратного теплового переноса с  $350 \pm 15 \text{ s}^{-1}$  до  $37160 \pm 60 \text{ s}^{-1}$ , что связано с уменьшением энергии активации с  $4100 \pm 38 \text{ cm}^{-1}$  до  $2200 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$ . В результате обратный тепловой перенос является главным каналом безызлучательной релаксации уровня  $^5D_0$  в комплексе  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ . Чрезвычайно высокая вероятность безызлучательной релаксации приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции примерно в 15 раз.

## Глава 6. Влияние природы гетероатома в ароматической части лигандов на динамику переноса энергии в соединениях

Для данной части работы в качестве объектов исследования были выбраны комплексы с пятичленными гетероциклами. В таких соединениях энергия  $T_1$  дикетонного лиганда изменяется в пределах 21000-18600  $\text{см}^{-1}$  как было показано в Главе 3. Однако в настоящий момент не известно как гетероатом меняет динамику переноса энергии в лиганде, скорость обратного теплового переноса с иона на лиганд, и, как следовательно, эффективность люминесценции иона.

### 6.1 Эффективность люминесценции

Кинетики ФЛ исследуемых комплексов в твердом состоянии были зарегистрированы при оптическом возбуждении на различных длинах волн. Длина волны 370 нм позволяет заселить  $^5D_0$  уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  через лигандное окружение. Напротив, излучение на длинах волн 464, 535 и 580 нм обеспечивает резонансное возбуждение иона  $\text{Eu}^{3+}$  в комплексах. Измерения проводились для полосы излучения, соответствующей электронному переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Как видно из Рис. 6.1 большинство кинетики имеют моноэкспоненциальное поведение с характерными временами порядка сотен мкс (см. Табл.11). Поскольку наличие осцилляторов ОН в координационном полиэдре приводит к тушению ионной люминесценции, времена жизни  $\tau_{\text{obs}}$  для гидратных соединений короче, чем для комплексов содержащих **Phen**. Наибольшая разница во времени жизни наблюдается для комплексов  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , что свидетельствует о большом вкладе колебательных безызлучательных процессов в релаксацию возбужденного состояния  $^5D_0$ .

Соединения  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и оба комплекса, содержащие лиганд **Terph**, демонстрируют самые короткие кинетики с временем жизни в десятки мкс. Примечательно, что кинетика соединения  $[\text{Eu}(\text{Terph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  имеет биэкспоненциальное поведение.

Оцененные значения  $\Phi_{\text{Ln}}$  вместе с абсолютными значениями квантовых выходов представлены в таблице 11 и на Рис. 6.2. Замена фенильного фраг-

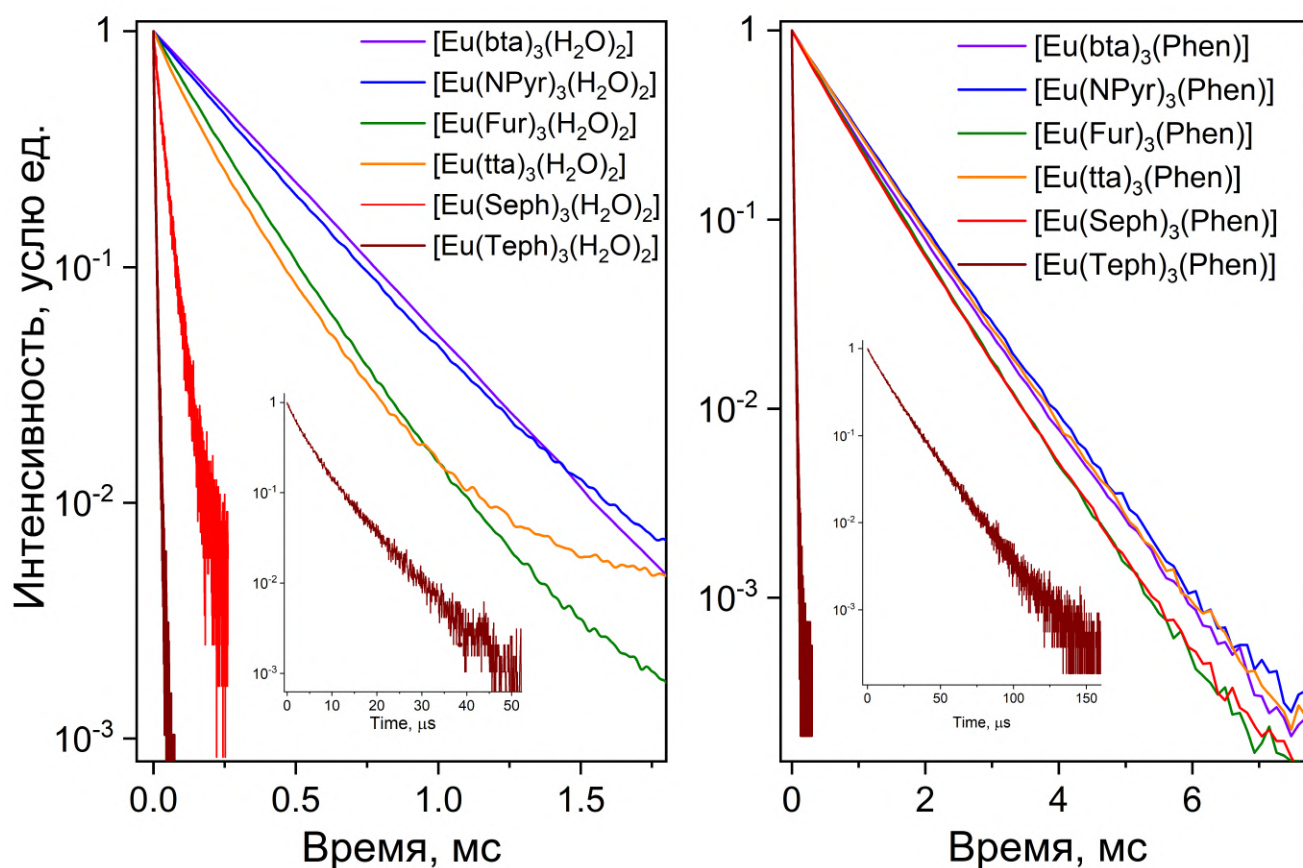


Рисунок 6.1 — Кинетики люминесценции комплексов при возбуждении на длине волны 370 нм при комнатной температуре.

мента на пирольный, фураноильный и последующее замещение гетероатома кислорода на серу и селен приводит к монотонному снижению внутреннего квантового выхода  $\Phi_{Ln}$  от 23 до 5 % для гидратных комплексов. Стоит отметить, что все лиганды неэффективно сенсбилизируют ионную эмиссию с относительно низкими внутренним и внешним квантовыми выходами за счет колебательной релаксации на колебательных ОН группах.

Соединения, содержащие фенантролиновый лиганд, демонстрируют достаточно высокие внутренние квантовые выходы, лежащие в пределах 63-66 %. Однако низколежащий триплетный уровень  $T_1$  для **HSeph** и **HTeph** приводит к снижению квантового выхода до 33 % и 1 %, соответственно, из-за высокоэффективного процесса ОПЭ с уровня  $^5D_0$  иона на состояние  $T_1$  соответствующего лиганда. Поэтому эффективность люминесценции не зависит от типа дикетонного лиганда, если энергия  $T_1$  лежит в диапазоне  $20300-21000 \text{ см}^{-1}$  и зависит только от симметрии координационного полиэдра.

Таблица 11 — Энергетическая разница между  $S_1$  и  $T_1$   $\Delta E_{ST}$ , энергетическая разница  $\Delta E_{T-Ln}$ , скорости излучательной ( $A_{rad}$ ) и безызлучательной ( $A_{nr}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ), коэффициент сенсбилизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход.

Комплекс	$\Delta E_{ST}$ $cm^{-1}$	$\Delta E_{T-Ln}$ $cm^{-1}$	$\tau_{obs}$ $\mu s$	$\tau_{464}$ $\mu s$	$A_r$ $s^{-1}$	$A_{nr}$ $s^{-1}$	$\Phi_{Ln}$ -	$\eta$ -	$\Phi$ -
[Eu(NPyr) <sub>3</sub> (Phen)]	5800	3900	826	738	794	409	0.66	0.79	0.52
[Eu(NPyr) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	5800	3200	293	293	735	2606	0.22	0.09	0.02
[Eu(Fur) <sub>3</sub> (Phen)]	6100	3100	727	669	885	498	0.64	0.64	0.41
[Eu(Fur) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	5935	3400	255	228	787	3148	0.20	0.15	0.03
[Eu(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)]	5400	3400	810	762	775	455	0.63	0.79	0.50
[Eu(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	5380	3040	142	130	1153	6053	0.16	0.63	0.10
[Eu(Seph) <sub>3</sub> (Phen)]	4700	2750	710	670	752	641	0.54	0.61	0.33
[Eu(Seph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	5264	2800	35	~1	962	18278	0.05	0.40	0.02
[Eu(Teph) <sub>3</sub> (Phen)]	-	-	16	17	736	58088	0.013	0.92	0.012
[Eu(Teph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	18600	1100	3, 7	0.8, 9	-	-	-	-	0.002

Было исследовано влияние энергий возбужденных состояний лигандов на эффективность люминесценции. Для этого вычислены энергетические разницы  $\Delta E_{ST}$  между синглетным и триплетным уровнями лигандов и  $\Delta E(T_1-^5D_0)$  между триплетными уровнями лиганда и  $^5D_0$  иона и приведены в таблице 11. Общий квантовый выход имеет тенденцию уменьшения с уменьшением энергетического зазора  $\Delta E_{T-Ln}$  между  $T_1$  дикетонного лиганда и  $^5D_0$  уровнем иона  $Eu^{3+}$  от 4600 до 1100  $cm^{-1}$  (см. рис. 6.2). Однако для гидратных комплексов зависимость коэффициента сенсбилизации и общего квантового выхода от величины энергетического зазора не удалось установить (см. рис. 6.2). Было подтверждено выполнение правила Латвы для фенантролинсодержащих комплексов.

Крайне низкий квантовый выход (2 %) фотолюминесценции гидратного комплекса [Eu(Seph)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] был объяснен высокой скоростью процесса безызлучательной релаксации 18000  $s^{-1}$ . При охлаждении соединений до криогенной температуры 77 К,  $A_{nr}$  уменьшалась до 3000  $s^{-1}$ , в то время как вероятность излучательной релаксации  $A_{rad}$  практически не изменялась. В результате наблюдается увеличение времени жизни люминесценции с десятков мкс до 260 мкс и многократное увеличение эффективности люминесценции ионной эмиссии. Из измерений кинетик при разных температурах мы заключили, что процесс ОПЭ является доминирующим безызлучательным путем релаксации для данного комплекса. Фенантролиновый комплекс [Eu(Seph)<sub>3</sub>(Phen)] имеет значительно меньшее значение скорости безызлучательных процессов - 640  $s^{-1}$ . Посколь-

ку в спектре возбуждения для  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  сильнее выражено широкое плечо в области спектра 400-450 нм, чем для  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$  (см. Рис.3.7), можно заключить, что состояние LMCT может тушить излучение иона в соединении  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

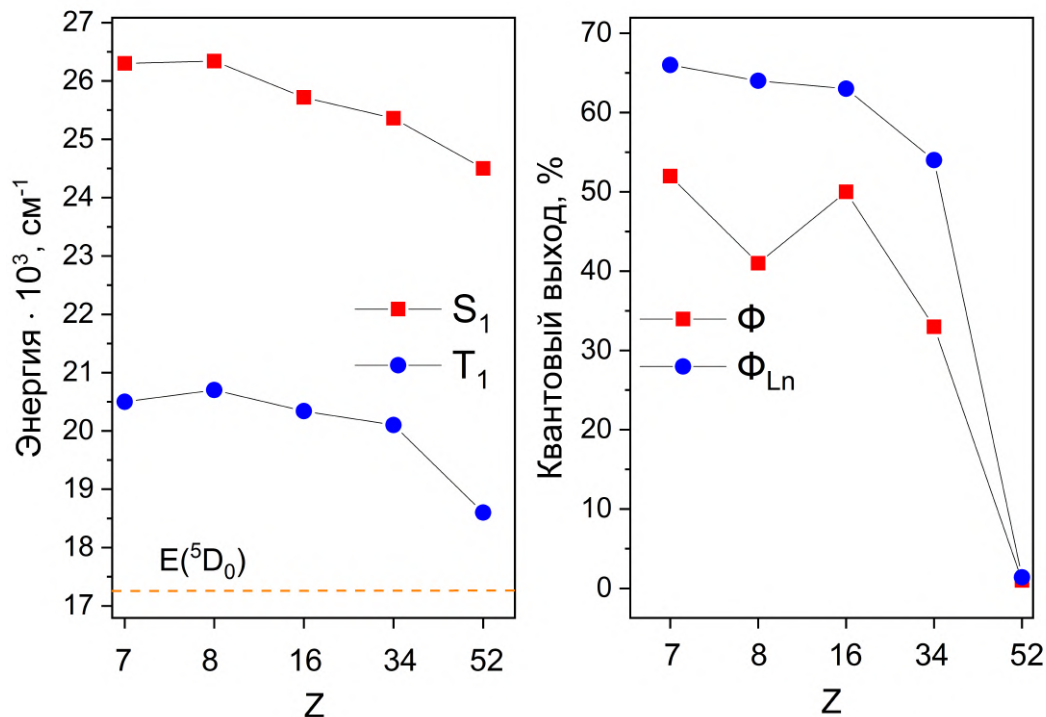


Рисунок 6.2 — Зависимость энергий возбужденных состояний лигандов (слева) и квантовых выходов  $\Phi_{Ln}$  и  $\Phi_L$  (справа) от зарядового числа гетероатома в составе лиганда.

## 6.2 Процесс обратного теплового переноса

С целью установить конкретные пути безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения состояния  $^5D_0$  в комплексах с лигандами **HSeph** и **HTerph** были измерены кинетики люминесценции при различных температурах.

Кинетики люминесценции становятся быстрее при увеличении температуры от 140 до 300 К (см. рис. 6.3). Как видно из рисунков  $\ln(k)$  имеет линейную зависимость от  $T^{-1}$  (линейная аппроксимация имеет  $R^2=0.99$ ), указывающую на то, что данное изменение времени жизни связано именно с процессом ОПЭ. Для двух комплексов получены  $k_{\text{ВЕТ}}$  395 и  $51338 \text{ s}^{-1}$  для  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$

и  $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$ , соответственно. Поскольку  $k_{\text{ВЕТ}}$  составляет 0.88 от  $A_{nrad}$  для  $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$  и 0.64 для  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$ , вклад процесса ОПЭ в безызлучательную релаксацию выше для первого соединения. Оцененные  $\Delta E_A$  в 2440 и 1620  $\text{см}^{-1}$  подтверждают, что происходит электронный переход с  $^5D_0$  уровня ионного состояния на  $T_1$  состояние лигандов (**HSeph** и **HTeph**). Частотный фактор  $A$  в уравнении Аррениуса пропорционален матричному элементу перехода энергии из состояния  $^5D_0$  в состояние  $T_1$ . Показано, что замена селена на гетероатом теллура приводит к двукратному увеличению частотного фактора  $A$  с  $4.7 \cdot 10^7$  до  $1.2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом многократное увеличение скорости ОПЭ при замене гетероатома Se на Te связано с уменьшением энергии активации процесса, а также может быть вызвано модификацией волновой функции триплетного состояния. Стоит отметить, что для комплексов с энергией триплетного уровня больше чем для  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$ , например  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{Phen})]$  ( $Z=16$ ) и  $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{Phen})]$  ( $Z=8$ ), скорость  $k_{\text{ВЕТ}}$  процесса ОПЭ составили 460 и 415  $\text{с}^{-1}$ . Такие значения не сильно отличаются от  $k_{\text{ВЕТ}}$  комплекса  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$ , что объясняется близкими значениями энергий  $T_1$ .

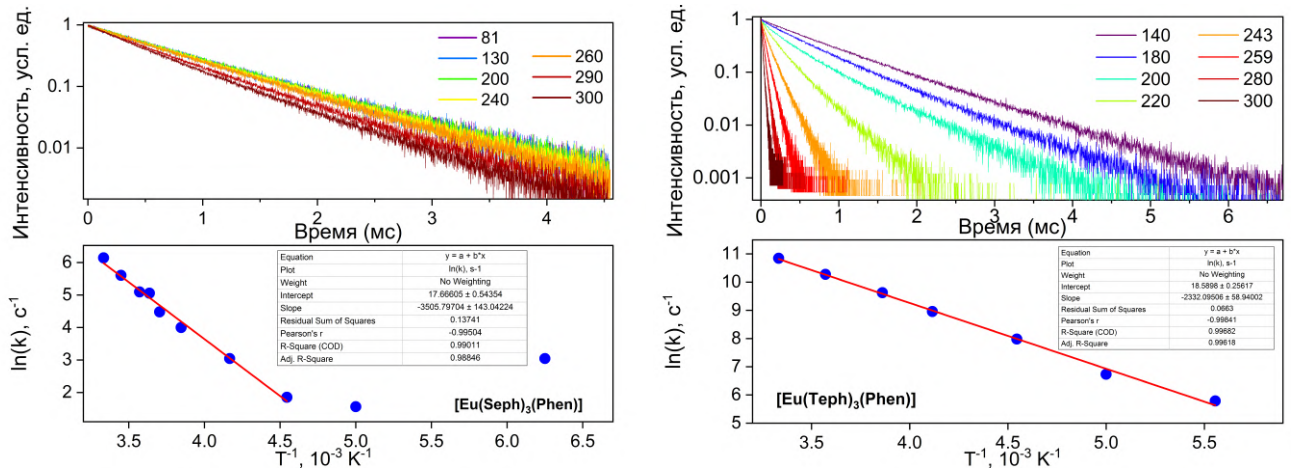


Рисунок 6.3 — Температурно-зависимые кинетики люминесценции комплексов  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{Phen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{Teph})_3(\text{Phen})]$ . (сверху) Кинетики люминесценции при различных температурах. Длина волны возбуждения 390 нм. (снизу) Логарифм скорости ОПЭ от обратной температуры.



### 6.3 Ультрабыстрые процессы в КС

Для установления влияния гетероатома на процессы переноса энергии внутри лигандного окружения были измерены спектры фотоиндуцированного поглощения. Измерения проводились для растворов в метаноле с оптической плотностью около  $10^{-5}$  М/л. Длина волны возбуждающего импульса ( $\lambda_{pump}$ ) выбиралась для каждого соединения исходя из спектрального положения длинноволновой полосы в спектрах поглощения (см. Рис. 3.3). Фотодеградация не значительно проявлялась во всех случаях в виде падения оптической плотности исследованных растворов в среднем на 15% после проведения измерений. Стоит отметить, что форма спектров поглощения качественно не изменилась, что указывает на высокую фотостабильность соединений.

Как видно из контурных карт (см. Рис. 6.4), последовательная замена гетероатома азота на кислород, серу и селен в ароматической части лиганда приводит к удлинению характерного времени фотоиндуцированного поглощения. С другой стороны, для всех четырех комплексов вид картин качественно отличается, что указывает на существенные отличия электронной структуры лигандной части комплексов. Появление ярко выраженного фотоиндуцированного поглощения в области длин волн выше 640 нм (см. Рис. 6.4, b-d) и ниже 525 нм (см. Рис. 6.4, b) может указывать на присутствие дополнительных высокоэнергетических возбужденных состояний для комплексов  $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Для соединения  $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (см. Рис. 6.4, b) наблюдается нарастание  $\Delta\text{OD}$  в области 500-550 нм в течение первых 3 пс, что указывает на то что поглощение в данной спектральной полосе связано с триплетными переходами  $T_1 \rightarrow T_N$ . Для комплекса  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (см. Рис. 6.4, c) наблюдается полоса поглощения состояния  $S_1$  в области 580-650 нм, которая затухает за примерно 2 пс. Затем формируется долгоживущая (время жизни порядка сотни пс) более широкая полоса в области 560-650 нм, которая соответствует поглощению уровня  $T_1$  лиганда. Для остальных комплексов провести аналогичное сопоставление оказалось невозможно.

Замена гетероатома на более тяжелый в ряду N, O, S и Se приводит к монотонному уменьшению скорости релаксации состояния  $T_1$  ( $k_2$ ) с  $15.1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  до  $3.8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для гидратов и с  $6.3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  до  $3.2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для комплексов

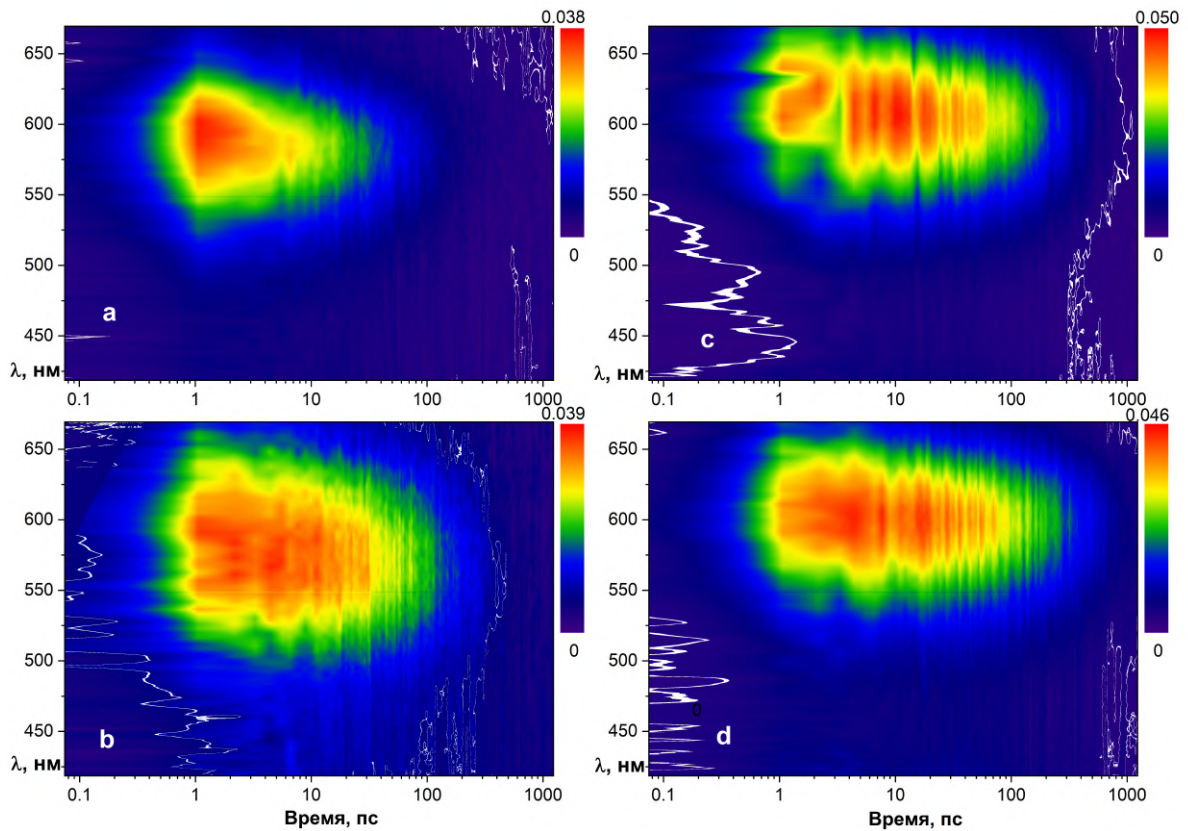


Рисунок 6.4 — Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса для соединений  $[\text{Eu}(\text{NPyr})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – a,  $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – b,  $[\text{Eu}(\text{ThCF}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – c,  $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  – d.

с лигандом **Phen**. Скорости релаксации состояний  $S_1$  и  $T_1$  больше для гидратов из-за дополнительного канала безызлучательной релаксации, связанной с колебаниями ОН групп. Стоит отметить, что введение более тяжелого атома теллура (Te) напротив приводит к увеличению скорости  $k_2$  (см. Таблицы 12 и 13). Скорость релаксации состояния  $S_1$  ( $k_1$ ) осциллирует в обоих случаях в пределах  $1 \cdot 10^{11}$  -  $3 \cdot 10^{11}$   $\text{c}^{-1}$  при варьировании атома в ароматической части лиганда. Таким образом, увеличение зарядового числа гетероатома в составе лиганда не существенно влияет на скорость процесса ISC и приводит к значительному уменьшению скорости релаксации триплетного уровня (см. Рис. 6.6). Последнее позволяет повысить эффективность переноса энергии от триплетного уровня лиганда к центральному иону.

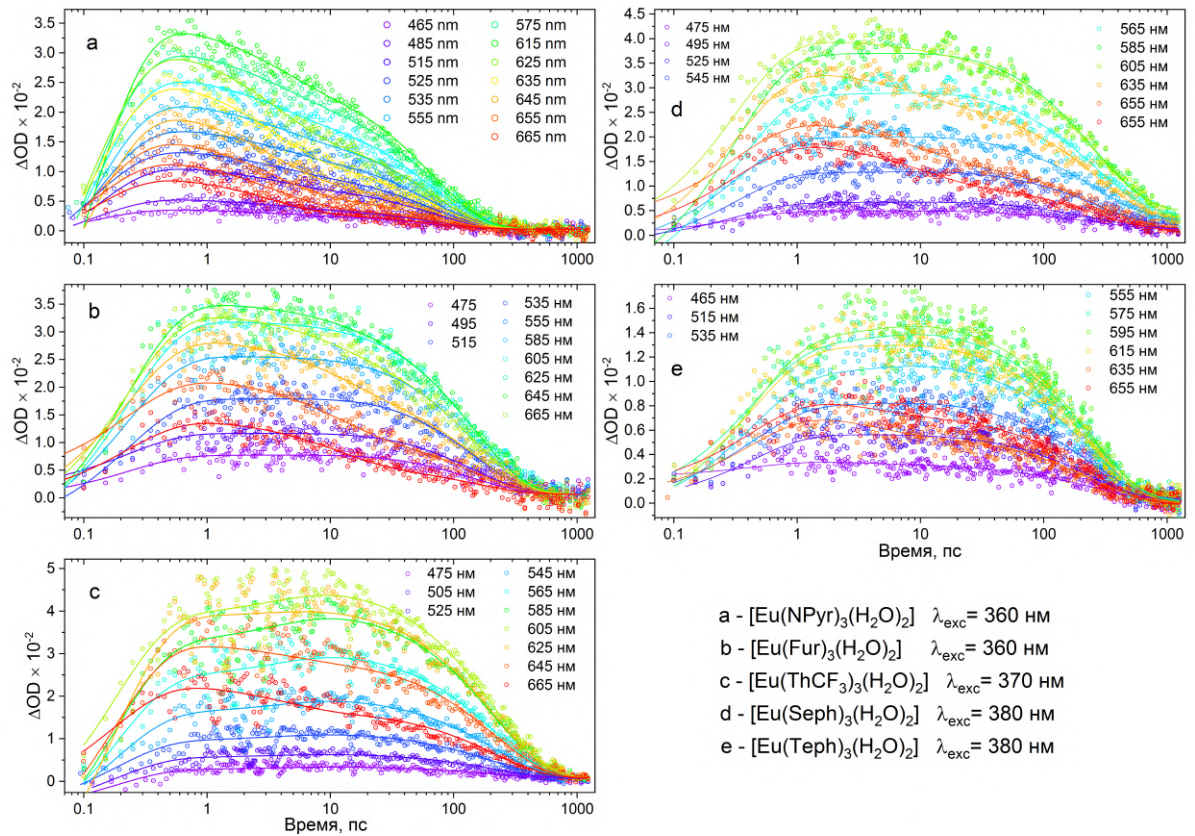


Рисунок 6.5 — Кинетические кривые фотоиндуцированного поглощения гидратов исследованных комплексов на разных длинах волн регистрации.

Таблица 12 — Характерные времена и скорости релаксации возбужденных состояний гидратов исследованных комплексов.

Комплекс	λ <sub>exc</sub>	τ <sub>1</sub> (S <sub>1</sub> →S <sub>n</sub> ), пс	τ <sub>2</sub> (T <sub>1</sub> →T <sub>n</sub> ), пс	k <sub>1</sub> (S <sub>1</sub> ), с <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> (T <sub>1</sub> ), с <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
[Eu(NPyr) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	360	3.3 ± 0.1	66.0 ± 7.8	3.0·10 <sup>11</sup>	15.1·10 <sup>9</sup>	0.99
[Eu(Fur) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	360	8.6 ± 0.5	140.5 ± 2.0	1.2·10 <sup>11</sup>	7.1·10 <sup>9</sup>	0.98
[Eu(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	370	4.0 ± 0.4	211.4 ± 3.4	2.5·10 <sup>11</sup>	4.7·10 <sup>9</sup>	0.98
[Eu(Seph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	380	10.6 ± 0.7	260.4 ± 4.1	0.9·10 <sup>11</sup>	3.8·10 <sup>9</sup>	0.98
[Eu(Teph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	380	4.4 ± 0.6	237.0 ± 3.1	2.3·10 <sup>11</sup>	4.2·10 <sup>9</sup>	0.96

## 6.4 Краткие итоги

В данной главе рассмотрено влияние природы гетероатома в ароматической части лиганда на фотофизические свойства комплексов с этими лигандами. В частности было установлено:

1. Для комплексов, содержащих лиганд **HTeph** с наименьшей энергией триплетного уровня, наиболее выражена колебательная релаксация вместе с

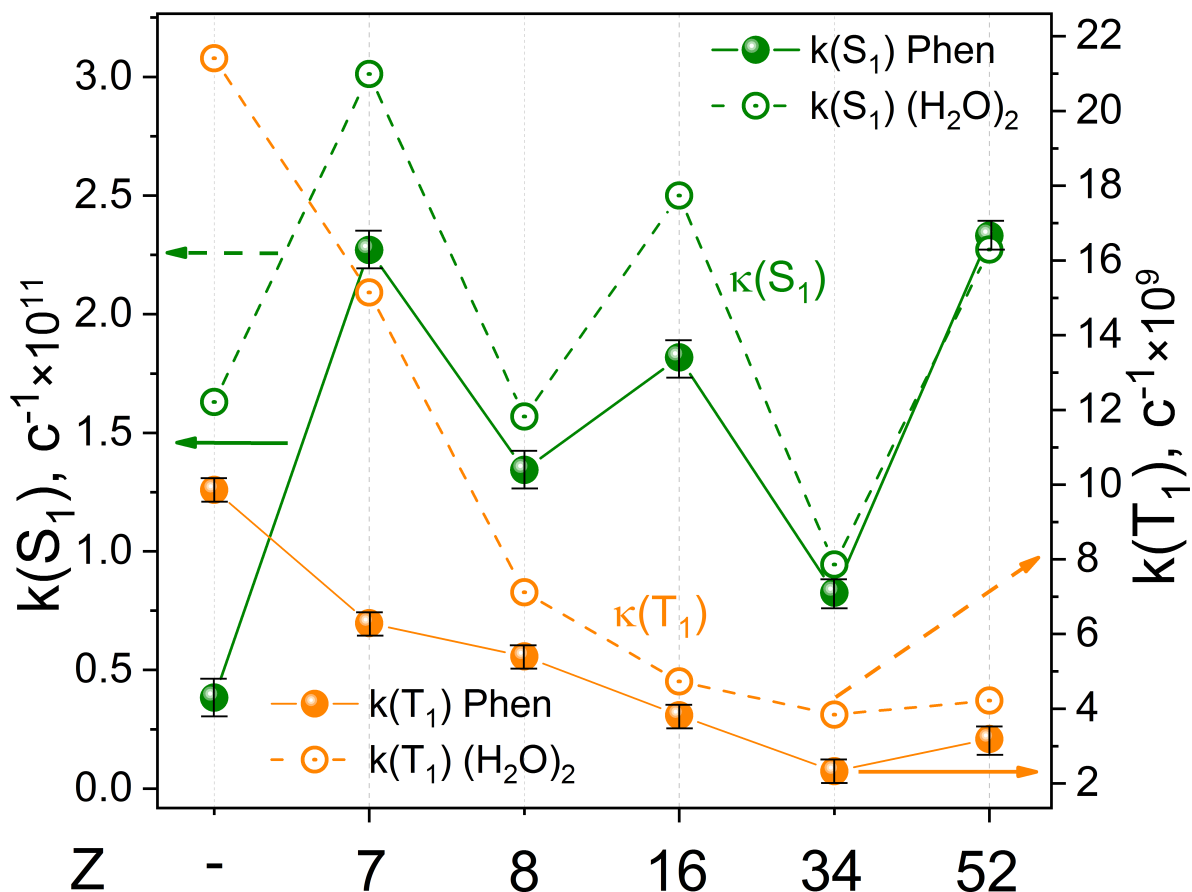


Рисунок 6.6 — Зависимость скоростей релаксации состояний  $S_1$  и  $T_1$  от зарядового числа  $Z$  гетероатома в составе лиганда.

Таблица 13 — Характерные времена релаксации возбужденных состояний исследованных комплексов с лигандом **Phen**.

Комплекс	$\lambda_{exc}$ , нм	$\tau_1(S_1 \rightarrow S_n)$ , пс	$\tau_2(T_1 \rightarrow T_n)$ , пс	$k_1(S_1)$ , $\text{с}^{-1}$	$k_2(T_1)$ , $\text{с}^{-1}$	$R^2$
[Eu(NPyr) <sub>3</sub> (Phen)]	360	$4.4 \pm 0.2$	$160.0 \pm 1.9$	$2.3 \cdot 10^{11}$	$6.3 \cdot 10^9$	0.98
[Eu(Fur) <sub>3</sub> (Phen)]	360	$7.4 \pm 0.6$	$185.1 \pm 2.6$	$1.3 \cdot 10^{11}$	$5.4 \cdot 10^9$	0.97
[Eu(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)]	370	$5.5 \pm 0.6$	$261.3 \pm 5.4$	$1.8 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^9$	0.96
[Eu(Seph) <sub>3</sub> (Phen)]	380	$12.1 \pm 1.0$	$430.0 \pm 2.9$	$8.3 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^9$	0.95
[Eu(Teph) <sub>3</sub> (Phen)]	380	$4.3 \pm 0.7$	$313.7 \pm 5.0$	$2.3 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^9$	0.98

процессом ОПЭ, что приводит к высокой скорости безызлучательных процессов  $58088 \text{ с}^{-1}$  с наибольшим вкладом ОПЭ ( $51338 \text{ с}^{-1}$ ) для [Eu(Teph)<sub>3</sub>(Phen)]. Всё это обуславливает наименьший квантовый выход для данного соединения около 1%.

2. Скорость интеркомбинационной конверсии (ISC) в лигандах не существенно

зависит от зарядового числа  $Z$  гетероатома в полиароматической части дикетонного лиганда.

3. 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**.

## Заключение

В представленной диссертационной работе установлено влияние особенностей химической структуры органических лигандов из класса 1,3-дикетон, а именно: длины фторированной алифатической цепи лигандов, степени  $\pi$ -сопряжения и природы гетероатома в ароматической части лиганда, а также природы дополнительного нейтрального лиганда на люминесцентные свойства комплексов исследованных лигандов с ионом  $\text{Eu}^{3+}$ . Систематически изучено, как перечисленные факторы влияют на важнейшие процессы, определяющие эффективность люминесценции соединений.

Результаты данного исследования могут быть в перспективе использованы при создании новых высокоэффективных люминесцентных материалов для использования в органических светоизлучающих диодах.

### Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Показано, что в зависимости от энергетической разницы  $\Delta E$  между уровнями  $T_1$  лиганда и  ${}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  скорость процесса обратного теплового переноса энергии меняется от  $80 \text{ с}^{-1}$  при  $\Delta E = 3850^{-1}$  до  $51338 \text{ с}^{-1}$  при  $\Delta E = 1350^{-1}$  для исследованных соединений. При этом для серии соединений  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  ( $\Delta E = 2300 - 3150^{-1}$ ) впервые продемонстрирована возможность уменьшить скорость процесса с  $500 \text{ с}^{-1}$  до  $400 \text{ с}^{-1}$  с помощью замены перфторированной алифатической цепи в составе лиганда с  $\text{CF}_3$  на  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ .

Для комплексов  $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$  и  $[\text{Eu}(\text{TepH})_3(\text{Phen})]$  с относительно низкой энергией триплетного уровня лигандов примерно  $18700^{-1}$  наблюдаются низкие квантовые выходы люминесценции не более 1%. Причем процесс обратного теплового переноса имеет наибольший вклад в безызлучательную релаксацию энергии  ${}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  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  $24500 \text{ см}^{-1}$  и с  $20700$  до  $18600 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Увеличение степени  $\pi$ -сопряжения также позволило понизить энергию  $T_1$  с  $20500$  до  $18700 \text{ см}^{-1}$  при этом энергия уровня  $S_1$  напротив увеличилась с  $24550$  до  $25000 \text{ см}^{-1}$ .

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  $\text{Eu}^{3+}$  с 655 до 1144  $\text{с}^{-1}$  в комплексах лигандов с пиразольным заместителем ( $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ) и существенно не меняет  $k_{rad}$  в комплексах лигандов с тиофеновым заместителем ( $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ ). При этом скорость безизлучательной релаксации ( $k_{nrad}$ ) уменьшается в 5 раз в комплексах  $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$  и в 3 раза в комплексах  $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Vphen})]$ . В результате внутренний квантовый выход люминесценции увеличивается в обеих сериях комплексов примерно на 30%.

## Благодарности

Автор выражает большую благодарность всем коллегам лаборатории "Молекулярная спектроскопия люминесцентных материалов" а именно Тайдакову И.В., Белоусову Ю.А., Вараксиной Е.А., Гончаренко В.Е., Дацкевичу Н.П., Поликовскому Т.А., Метлиной Д.А., Метлину М.Т. и Цориевой А.В. за ценные советы, полезные обсуждения, непереоценимую помощь в выполнении всех представленных исследований, а также помощь в написании текста настоящей диссертации. Отдельная благодарность научному руководителю д.х.н. Тайдакову И.В. за его курирование и всестороннюю поддержку автора во всех возможных проявлениях, за его руководство лабораторией. Автор также выражает благодарность коллегам из ИСАН РАН Компанцу В.О., Мельникову А.А. и Чекалину С.В., без помощи которых огромная часть работы была бы не возможна. Автор выражает благодарность Руководителю Отдела Люминесценции им. С.И. Вавилова Ващенко А.А. за его поддержку и помощь в работе. Автор выражает благодарность Амброзевичу С.А. за переданный им бесценный опыт и навыки.



## Список сокращений и условных обозначений

КС - координационные соединения;

**Phen** – лиганд 1,10-фенантролин;

**Bphen** – лиганд 1,7-бифенил-1,10-фенантролин;

ISC – intersystem crossing

ОПЭ – обратный перенос энергии

LMCT – ligand to metal charge transfer

ILCT – intra ligand charge transfer

ТА – transient absorption (фотоиндуцированное поглощение)

## Список литературы

1. The role of lanthanide luminescence in advancing technology [Текст] / G. Tessitore [и др.] // RSC Advances. — 2023. — Т. 13, № 26. — С. 17787—17811. — URL: <https://doi.org/10.1039/d3ra00991b>.
2. Efficient near-infrared (NIR) luminescent PMMA-supported hybrid materials doped with tris- $\beta$ -diketonate  $\text{Ln}^{3+}$  complex ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  or  $\text{Yb}$ ) [Текст] / Z. Zhang [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2016. — Янв. — Т. 314. — С. 104—113. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.022>.
3. Electric field tunable light emitting diodes containing europium  $\beta$ -diketonates with [2.2]paracyclophane moiety [Текст] / R. Grykien [и др.] // Optical Materials. — 2016. — Июль. — Т. 57. — С. 114—119. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.034>.
4. Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated  $\beta$ -diketonate europium(III) complex for full solution-processed OLEDs [Текст] / J. P. Martins [и др.] // Journal of Luminescence. — 2015. — Март. — Т. 159. — С. 17—25. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.020>.
5. Electroluminescence from europium(III) complexes [Текст] / H. Xu [и др.] // Coordination Chemistry Reviews. — 2015. — Июнь. — Т. 293/294. — С. 228—249. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.018>.
6. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection [Текст] / V. V. Utochnikova [и др.] // Organic Electronics. — 2017. — Май. — Т. 44. — С. 85—93. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.026>.
7. Europium  $\beta$ -diketonates for red-emitting electroluminescent devices [Текст] / C. R. D. Silva [и др.] // Thin Solid Films. — 2008. — Т. 517, № 2. — С. 957—962. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008009814>.
8. Metal-containing crystalline luminescent thermochromic materials [Текст] / B. Li [и др.] // Coordination Chemistry Reviews. — 2018. — Дек. — Т. 377. — С. 307—329. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.004>.

9. *Wang, X.-d.* Luminescent probes and sensors for temperature [Текст] / X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier // Chemical Society Reviews. — 2013. — Т. 42, № 19. — С. 7834. — URL: <https://doi.org/10.1039/c3cs60102a>.
10. *Hasegawa, Y.* Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal-organic frameworks with organic photosensitizers [Текст] / Y. Hasegawa, Y. Kitagawa // Journal of Materials Chemistry C. — 2019. — Т. 7, № 25. — С. 7494–7511. — URL: <https://doi.org/10.1039/c9tc00607a>.
11. Europium-ytterbium bimetallic complex-based sensor for detecting DMSO impurities in DMSO-d6 [Текст] / A. I. Kornikov [и др.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2022. — Ноябрь. — Т. 370. — С. 132432. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132432>.
12. Luminescent Lanthanide-Based Sensor for H<sub>2</sub>O Detection in Aprotic Solvents and D<sub>2</sub>O [Текст] / V. E. Gontcharenko [и др.] // IEEE Sensors Journal. — 2019. — Сентябрь. — Т. 19, № 17. — С. 7365–7372. — URL: <https://doi.org/10.1109/jsen.2019.2916498>.
13. *Eliseeva, S. V.* Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences [Текст] / S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli // Chem. Soc. Rev. — 2010. — Т. 39, № 1. — С. 189–227. — URL: <https://doi.org/10.1039/b905604c>.
14. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy [Текст] / К. Okabe [и др.] // Nature Communications. — 2012. — Февр. — Т. 3, № 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms1714>.
15. *Wybourne, B. G.* Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions [Текст] / B. G. Wybourne, L. Smentek. — CRC press, 2007.
16. *Binnemans, K.* Interpretation of europium(III) spectra [Текст] / K. Binnemans // Coordination Chemistry Reviews. — 2015. — Июль. — Т. 295. — С. 1–45. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
17. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield [Текст] / M. Latva [и др.] // Journal of Luminescence. — 1997. — Т. 75, № 2. — С. 149–169. — URL: [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(97)00113-0).

18. *Bünzli, J.-C. G.* Basics of lanthanide photophysics [Текст] / J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva // Lanthanide Luminescence. — Springer, 2010. — С. 1—45.
19. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium (III) complexes with fluorinate  $\beta$ -diketone ligand and auxiliary ligands [Текст] / M. Bala [и др.] // Journal of Fluorine Chemistry. — 2015. — Октябрь. — Т. 178. — С. 6—13. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.06.011>.
20. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu(III) beta-diketonate complexes [Текст] / E. Varaksina [и др.] // Journal of Luminescence. — 2018. — Т. 196. — С. 161—168.
21. *Kitagawa, Y.* Bright red emission with high color purity from Eu(III) complexes with  $\pi$ -conjugated polycyclic aromatic ligands and their sensing applications [Текст] / Y. Kitagawa, M. Tsurui, Y. Hasegawa // RSC Advances. — 2022. — Т. 12, № 2. — С. 810—821. — URL: <https://doi.org/10.1039/d1ra08233g>.
22. Access to the triplet excited states of organic chromophores [Текст] / D. Sasikumar [и др.] // Chemical Society Reviews. — 2020. — Т. 49, № 17. — С. 6122—6140. — URL: <https://doi.org/10.1039/d0cs00484g>.
23. *Marian, C. M.* Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules [Текст] / C. M. Marian // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2011. — Июль. — Т. 2, № 2. — С. 187—203. — URL: <https://doi.org/10.1002/wcms.83>.
24. Intense red luminescent materials of ternary Eu<sup>3+</sup> complexes of oxide ligands for electroluminescent display devices [Текст] / D. Singh [и др.] // Optik. — 2020. — Апрель. — Т. 208. — С. 164111. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164111>.
25. *Utochnikova, V. V.* Lanthanide complexes as OLED emitters [Текст] / V. V. Utochnikova // Including Actinides. — Elsevier, 2021. — С. 1—91. — URL: <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2021.05.001>.
26. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>) Complexes [Текст] / J. Yu [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2005. — Март. — Т. 44, № 5. — С. 1611—1618. — URL: <https://doi.org/10.1021/ic0485561>.

27. White OLED based on a temperature sensitive  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$   $\beta$ -diketonate complex [Текст] / P. Lima [и др.] // Organic Electronics. — 2014. — Март. — Т. 15, № 3. — С. 798—808. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.01.009>.
28. Near infrared electroluminescence from neodymium complex-doped polymer light emitting diodes [Текст] / A. O’Riordan [и др.] // Thin Solid Films. — 2006. — Февр. — Т. 497, № 1/2. — С. 299—303. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.071>.
29. Near infrared electroluminescence from Nd(TTA) 3 phen in solution-processed small molecule organic light-emitting diodes [Текст] / A. Shahaliazad [и др.] // Org. Electron. — 2017. — Май. — Т. 44. — С. 50—58. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.044>.
30. Enhanced near-infrared electroluminescence from a neodymium complex in organic light-emitting diodes with a solution-processed exciplex host [Текст] / A. Shahaliazad [и др.] // Appl. Phys. Lett. — 2019. — Янв. — Т. 114, № 3. — С. 033301. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5054721>.
31. Ytterbium-Based Bioprobes for Near-Infrared Two-Photon Scanning Laser Microscopy Imaging [Текст] / A. D’Aléo [и др.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2012. — Май. — Т. 51, № 27. — С. 6622—6625. — URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201202212>.
32. *Kramers, H.* The paramagnetic rotation of the polarization plane in the uniaxial crystals of rare earths [Текст] / H. Kramers // Proceedings of the Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam. Т. 32. — Elsevier science BV PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, Netherlands. 1929. — С. 1176—1189.
33. *Van Vleck, J. H.* Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group [Текст] / J. H. Van Vleck // Phys. Rev. — 1932. — Т. 41, вып. 2. — С. 208—215. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.208>.
34. *Binnemans, K.* On the color of the trivalent lanthanide ions [Текст] / K. Binnemans, C. Görrler-Walrand // Chemical Physics Letters. — 1995. — Март. — Т. 235, № 3/4. — С. 163—174. — URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00126-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00126-0).

35. *Faulkner, S.* Lanthanide Complexes for Luminescence Imaging Applications [Текст] / S. Faulkner, S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye // Applied Spectroscopy Reviews. — 2005. — ЯНВ. — Т. 40, № 1. — С. 1–31. — URL: <https://doi.org/10.1081/asr-200038308>.
36. *Bünzli, J.-C. G.* Taking advantage of luminescent lanthanide ions [Текст] / J.-C. G. Bünzli, C. Piguet // Chemical Society Reviews. — 2005. — Т. 34, № 12. — С. 1048. — URL: <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
37. *Bünzli, J.-C. G.* Basics of Lanthanide Photophysics [Текст] / J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva // Lanthanide Luminescence. — Springer Nature, 2010. — С. 1–45.
38. Photoluminescence studies of Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb) doped Y(benzoate)<sub>3</sub> complexes [Текст] / S. Maji [и др.] // Journal of Luminescence. — 2023. — ОКТ. — Т. 262. — С. 119950. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119950>.
39. *Weissman, S.* Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium [Текст] / S. Weissman // The Journal of Chemical Physics. — 1942. — Т. 10, № 4. — С. 214–217.
40. *Crosby, J. A.* Spectroscopic studies of rare earth chelates [Текст] / J. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman // J. Phys. Chem. — 1962. — Дек. — Т. 66. — С. 2493–2499.
41. Dimeric Complexes of Lanthanide (III) Hexafluoroacetylacetonates with Cyanopyridine N-Oxide: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic and Photoluminescent Properties [Текст] / S. V. Eliseeva [и др.] // European journal of inorganic chemistry. — 2006. — Т. 2006, № 23. — С. 4809–4820.
42. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β-diketonate complexes [Текст] / W. G. Quirino [и др.] // Thin Solid Films. — 2008. — Т. 517, № 3. — С. 1096–1100.
43. New rare-earth metal acyl pyrazolonates: Synthesis, crystals structures, and luminescence properties [Текст] / Y. A. Belousov [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. — 2014. — Т. 40, № 9. — С. 627–633.
44. Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands [Текст] / S. Shuvaev [и др.] // Inorganic Chemistry Communications. — 2012. — Т. 20. — С. 73–76.

45. Synthesis, crystal structure and effect of deuterated solvents and temperature on visible and near infrared luminescence of N4-donor Schiff base lanthanide complexes [Текст] / S. Chen [и др.] // Journal of luminescence. — 2014. — Т. 149. — С. 75–85.
46. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates [Текст] / V. Tsaryuk [и др.] // Journal of alloys and compounds. — 2008. — Т. 451, № 1/2. — С. 153–157.
47. *Buczko, K.* Co-fluorescence enhanced tuneable emission of lanthanide  $\beta$ -diketonate complexes in solid thin films [Текст] / K. Buczko, M. Karbowskiak // Journal of luminescence. — 2013. — Т. 136. — С. 130–140.
48. Synthesis, X-ray structure and luminescent properties of SmIII ternary complex with novel heterocyclic  $\beta$ -diketone and 1, 10-phenanthroline (Phen) [Текст] / I. V. Taydakov [и др.] // Journal of Rare Earths. — 2011. — Т. 29, № 8. — С. 719–722.
49. A Highly Luminescent Europium Complex Showing Visible-Light-Sensitized Red Emission: Direct Observation of the Singlet Pathway [Текст] / C. Yang [и др.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2004. — Сент. — Т. 43, № 38. — С. 5010–5013. — URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200454141>.
50. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety [Текст] / I. V. Taydakov [и др.] // Journal of Luminescence. — 2016. — Сент. — Т. 177. — С. 31–39. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.017>.
51. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> beta-diketonate complexes [Текст] / E. Varaksina [и др.] // Journal of Luminescence. — 2018. — Апр. — Т. 196. — С. 161–168. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>.
52. *Polikarpov, E.* Materials design concepts for efficient blue OLEDs: A joint theoretical and experimental study [Текст] / E. Polikarpov, A. B. Padmaperuma // Material Matters, 7(1):2-8. — 2012. — Апр.
53. *Raj, D. B. A.* Highly luminescent europium(III) complexes containing organosilyl 4, 4, 5, 5, 5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1, 3-dionate ligands grafted on silica nanoparticles [Текст] / D. B. A. Raj, S. Biju,

- M. L. P. Reddy // *Journal of Materials Chemistry*. — 2009. — Т. 19, № 42. — С. 7976. — URL: <https://doi.org/10.1039/b913786f>.
54. *Judd, B. R.* Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions [Текст] / B. R. Judd // *Physical Review*. — 1962. — Т. 127, № 3. — С. 750—761.
55. *Ofelt, G. S.* Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions [Текст] / G. S. Ofelt // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — Т. 37, № 3. — С. 511—520.
56. A. Beeby [и др.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* — 1999. — Т. 2, № 2. — С. 493.
57. Near-Unity Energy Transfer from Uranyl to Europium in a Heterobimetallic Organic Framework with Record-Breaking Quantum Yield [Текст] / Y. Zhang [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2023. — Июнь. — Т. 145, № 24. — С. 13161—13168. — URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01968>.
58. Remarkable high efficiency of red emitters using Eu(III) ternary complexes [Текст] / A. S. Kalyakina [и др.] // *Chemical Communications*. — 2018. — Т. 54, № 41. — С. 5221—5224. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8cc02930j>.
59. Synthesis and photoluminescent properties of five homodinuclear lanthanide ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ) complexes [Текст] / H.-Y. Li [и др.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2009. — Дек. — Т. 208, № 2/3. — С. 110—116. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.09.003>.
60. Syntheses, Structures, and Photophysical Properties of Eu and Lu Diketonates with a Neutral Polydentate Imidazolylmethanamine Ligand [Текст] / K. S. Kisel [и др.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2015. — Февр. — Т. 2015, № 10. — С. 1734—1743. — URL: <https://doi.org/10.1002/ejic.201403186>.
61. Luminescent Bimetallic Lanthanide Bioprobes for Cellular Imaging with Excitation in the Visible-Light Range [Текст] / E. Deiters [и др.] // *Chemistry - A European Journal*. — 2008. — Дек. — Т. 15, № 4. — С. 885—900. — URL: <https://doi.org/10.1002/chem.200801868>.



62. *Hatanaka, M.* Exploring the Reaction Coordinates for f–f Emission and Quenching of Lanthanide Complexes – Thermosensitivity of Terbium(III) Luminescence [Текст] / M. Hatanaka, K. Morokuma // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2014. — Окт. — Т. 10, № 10. — С. 4184–4188. — URL: <https://doi.org/10.1021/ct500668n>.
63. Effective Photosensitized Energy Transfer of Nonanuclear Terbium Clusters Using Methyl Salicylate Derivatives [Текст] / S. Omagari [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Февр. — Т. 119, № 10. — С. 1943–1947. — URL: <https://doi.org/10.1021/jp512892f>.
64. Intermolecular Interactions as Actors in Energy-Transfer Processes in Lanthanide Complexes with 2, 2'-Bipyridine [Текст] / L. N. Puntus [и др.] // The Journal of Physical Chemistry B. — 2009. — Июнь. — Т. 113, № 27. — С. 9265–9277. — URL: <https://doi.org/10.1021/jp902390z>.
65. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer [Текст] / W. M. Faustino [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2006. — Янв. — Т. 110, № 7. — С. 2510–2516. — URL: <https://doi.org/10.1021/jp056180m>.
66. Lanthanide Complexes with a Calix[8]arene Bearing Phosphinoyl Pendant Arms [Текст] / L. N. Puntus [и др.] // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2007. — Май. — Т. 2007, № 16. — С. 2315–2326. — URL: <https://doi.org/10.1002/ejic.200601180>.
67. Energy transfer pathways in the carbazole functionalized  $\beta$ -diketonate europium complexes [Текст] / D. Nie [и др.] // New Journal of Chemistry. — 2007. — Т. 31, № 9. — С. 1639. — URL: <https://doi.org/10.1039/b705666d>.
68. Study on photophysical properties of Eu(III) complexes with aromatic  $\beta$ -diketones – Role of charge transfer states in the energy migration [Текст] / M. Räsänen [и др.] // Journal of Luminescence. — 2014. — Февр. — Т. 146. — С. 211–217. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.076>.
69. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of Eu(III)-Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data [Текст] / L. N. Puntus [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2008. — Окт. — Т. 47, № 23. — С. 11095–11107. — URL: <https://doi.org/10.1021/ic801402u>.

70. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety [Текст] / I. V. Taydakov [и др.] // Journal of Luminescence. — 2016. — Сент. — Т. 177. — С. 31–39. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.017>.
71. Solvent Effect on the Band Intensity Ratio in the Luminescence Spectra of the Samarium(III) and Europium(III) Complexes with Fluorine-containing  $\beta$ -Diketones [Текст] / Z. M. Topilova [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. — 1998. — Т. 24, № 8. — С. 586–590. — URL: <https://doi.org/10.1134/S1061934807040119>.
72. Luminescence determination of praseodymium in solutions of its  $\beta$ -diketonates [Текст] / S. B. Meshkova [и др.] // Journal of Analytical Chemistry. — 2007. — Апр. — Т. 62, № 4. — С. 362–365. — URL: <https://doi.org/10.1134/S1061934807040119>.
73. *Hasan, N.* Synthesis, crystal structure and photoluminescence studies of [Eu(dbm)<sub>3</sub>(impy)] and its polymer-based hybrid film [Текст] / N. Hasan, K. Iftikhar // New Journal of Chemistry. — 2019. — Т. 43, № 6. — С. 2479–2489. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8nj04560g>.
74. Nature of the Ligand-Centered Triplet State in Gd<sup>3+</sup>  $\beta$ -Diketonate Complexes as Revealed by Time-Resolved EPR Spectroscopy and DFT Calculations [Текст] / S. Carlotto [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2021. — Окт. — Т. 60, № 20. — С. 15141–15150. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01123>.
75. De Novo Design of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Emitters via a Thermally Activated Delayed Fluorescence Channel [Текст] / K. Wu [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2018. — Июнь. — Т. 140, № 28. — С. 8877–8886. — URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04795>.
76. *Cremer, D.* Dirac-exact relativistic methods: the normalized elimination of the small component method [Текст] / D. Cremer, W. Zou, M. Filatov // WIREs Computational Molecular Science. — 2014. — Февр. — Т. 4, № 5. — С. 436–467. — URL: <https://doi.org/10.1002/wcms.1181>.
77. Near-Quantitative Triplet State Population via Ultrafast Intersystem Crossing in Perbromoperylenediimide [Текст] / A. Mohan [и др.] // The Journal of

- Physical Chemistry B. — 2020. — ИЮНЬ. — Т. 124, № 31. — С. 6867–6874. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c03281>.
78. Effect of Selenium Substitution on Intersystem Crossing in  $\pi$ -Conjugated Donor–Acceptor–Donor Chromophores: The LUMO Matters the Most [Текст] / R. Acharya [и др.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2016. — Февр. — Т. 7, № 4. — С. 693–697. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02902>.
79. Impact of  $\pi$ -Conjugation Length on the Excited-State Dynamics of Star-Shaped Carbazole- $\pi$ -Triazine Organic Chromophores [Текст] / D. Streater [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2022. — Май. — Т. 126, № 21. — С. 3291–3300. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c00682>.
80. *Kumar, V.* Ultrafast time-resolved molecular spectroscopy [Текст] / V. Kumar, S. Schlücker, E. Hasselbrink // Molecular and Laser Spectroscopy. — Elsevier, 2020. — С. 563–594. — URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818870-5.00016-2>.
81. *Verhoeven, J.* On the role of spin correlation in the formation, decay, and detection of long-lived, intramolecular charge-transfer states [Текст] / J. Verhoeven // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. — 2006. — Март. — Т. 7, № 1. — С. 40–60. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.04.001>.
82. *Lewis, G. N.* Paramagnetism of the phosphorescent state [Текст] / G. N. Lewis, M. Calvin // Journal of the American Chemical Society. — 1945. — Июль. — Т. 67, № 7. — С. 1232–1233. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja01223a513>.
83. Investigating the Optical Properties of Thiophene Additions to s-Indacene Donors with Diketopyrrolopyrrole, Isoindigo, and Thienothiophene Acceptors [Текст] / B. Keller [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2018. — Ноябрь. — Т. 122, № 48. — С. 27713–27733. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08567>.
84. *Bialkowski, S. E.* On the determination of kinetic rate and mass transport coefficients in laser pump-probe experiments [Текст] / S. E. Bialkowski // Chemical Physics Letters. — 1981. — Окт. — Т. 83, № 2. — С. 341–345. — URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85476-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85476-0).

85. *Wintner, E.* Numerical evaluation of optical pump-probe experiments [Текст] / E. Wintner // Journal of Applied Physics. — 1985. — Март. — Т. 57, № 5. — С. 1533—1537. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.334467>.
86. *Engel, V.* The study of NaI predissociation with pump-probe femtosecond laser pulses: The use of an ionizing probe pulse to obtain more detailed dynamic information [Текст] / V. Engel, H. Metiu // Chemical Physics Letters. — 1989. — Февр. — Т. 155, № 1. — С. 77—82. — URL: [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(89\)87363-4](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(89)87363-4).
87. Ultrafast Dynamics of Acetylacetone (2,4-Pentanedione) in the S2 State [Текст] / L. Poisson [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2008. — Март. — Т. 130, № 10. — С. 2974—2983. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja0730819>.
88. Monitoring ultrafast intramolecular proton transfer processes in an unsymmetric  $\beta$ -diketone [Текст] / P. K. Verma [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2015. — Т. 17, № 13. — С. 8459—8466. — URL: <https://doi.org/10.1039/c4cp05811a>.
89. Investigation of the Photophysical Properties of a Eu Coordination Polymer Bearing an  $\alpha$ -Nitrile Substituted  $\beta$ -Diketonate Ligand via Emission and Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy [Текст] / B. L. Reid [и др.] // Australian Journal of Chemistry. — 2015. — Т. 68, № 9. — С. 1392. — URL: <https://doi.org/10.1071/ch15253>.
90. Visible and Near-Infrared Emission from Lanthanoid  $\beta$ -Triketonate Assemblies Incorporating Cesium Cations [Текст] / L. A. Galán [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2017. — Июль. — Т. 56, № 15. — С. 8975—8985. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00928>.
91. *Stanimirov, S. S.* Discovering of the L ligand impact on luminescence enhancement of Eu(Dibenzoylmethane)<sub>3</sub>Lx complexes employing transient absorption spectroscopy [Текст] / S. S. Stanimirov, A. A. Trifonov, I. C. Buchvarov // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2021. — Сент. — Т. 258. — С. 119832. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119832>.

92. Bright Yb<sup>3+</sup> complexes for efficient pure near-infrared OLEDs [Текст] / М. Т. Metlin [и др.]. — 2021. — Нояб. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109701>.

## Список рисунков

1.1	Диаграмма Яблонского-Кросби. $S_0$ – основной синглетный уровень, $S_1$ – нижний возбужденный синглетный уровень, ISC – безызлучательная интеркомбинационная конверсия (энергетический переход с $S_1$ в $T_1$ ), $T_1$ – первый возбужденный триплетный уровень, ET – переходы энергии на резонансный и на не резонансный уровни, ОПЭ – процесс обратного теплового переноса энергии, $\text{Ln}^{3+}$ – трехзарядный ион лантаноида. . . . .	23
2.1	Общая схема строения исследованных соединений. . . . .	36
2.2	Химические структуры исследованных лигандов. . . . .	37
2.3	Химические структуры исследованных комплексов. . . . .	38
2.4	Оптическая схема спектрофлуориметра HORIBA Fluorolog-QM-75-22-C. . . . .	39
2.5	Схема установки для регистрации кинетик люминесценции. . . . .	40
2.6	Экспериментальное определение энергий $S_1$ и $T_1$ состояний. . . . .	42
2.7	Спектры, регистрируемые при измерении квантового выхода (см. текст для подробного описания). . . . .	45
2.8	Принципиальная схема системы регистрации нестационарного (фотоиндуцированного) поглощения. . . . .	48
3.1	Спектры поглощения комплексов $[\text{Eu}(\text{PyrC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ (справа) и $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ (слева) в ацетонитриле. Числа в легенде соответствуют числу $n$ $\text{CF}_3$ групп в молекуле лиганда. . .	51
3.2	Спектры поглощения лигандов <b>HNPyр</b> , <b>HFur</b> , <b>HThCF3</b> , <b>HSeph</b> и <b>HTerph</b> в ацетонитриле. . . . .	52
3.3	Спектры поглощения лигандов <b>HNPyр</b> , <b>HFur</b> , <b>HThCF3</b> , <b>HSeph</b> и <b>HTerph</b> и всех комплексов с этими лигандами. Все спектры получены для растворов в ацетонитриле. . . . .	53
3.4	Спектры люминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{NPyр})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ при температуре 77 К. Длина волны возбуждения 360 нм . . . . .	55
3.5	Спектры люминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ , $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$ при возбуждении на длине волны 390 нм при температуре 77 К. . . . .	56

3.6	Спектры люминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Bphen})]$ – А, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{Bphen})]$ – В, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Bphen})]$ – С, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$ – D при возбуждении на длине волны 360 нм при температуре 298 К. . . . .	57
3.7	Спектры возбуждения люминесценции комплексов с лигандами <b>HNPyр</b> , <b>HFur</b> , <b>HThCF3</b> , <b>HSeph</b> и <b>HTeph</b> с ионом $\text{Eu}^{3+}$ при регистрации на длине волны 612 нм. . . . .	58
3.8	Спектры фосфоресценции комплексов лигандов <b>HNPyр</b> , <b>HFur</b> , <b>HThCF3</b> , <b>HSeph</b> и <b>HTeph</b> а также <b>bta</b> с ионом $\text{Gd}^{3+}$ при возбуждении на длине волны 360 нм при температуре 77 К. . . . .	59
3.9	Спектры фосфоресценции комплексов лигандов <b>DBM</b> и <b>Binaph</b> с ионом $\text{Gd}^{3+}$ при возбуждении на длине волны 380 нм при температуре 77 К. . . . .	61
4.1	Зависимость скоростей процессов релаксации, энергии триплетного уровня лиганда и квантовых выходов люминесценции комплексов вида $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ , $n=1-8$ в зависимости от длины фторированной цепи. . . . .	64
4.2	Спектры люминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{NPyр})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Eu}(\text{Seph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ при температуре 77 К. . . . .	65
4.3	Спектры поглощения чистых лигандов <b>Phen</b> , <b>Bphen</b> , и дикетоновых лигандов <b>PyрCF</b> . . . . .	67
4.4	(а) Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса. (b) Кинетические кривые фотоиндуцированного поглощения на разных длинах волн регистрации (см. легенду). (с) Спектры фотоиндуцированного поглощения при разных временных задержках (см. легенду). . . . .	68
4.5	Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса для соединений $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{Bphen})]$ – а, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{Bphen})]$ – б, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{Bphen})]$ – с, $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{Bphen})]$ – d. . . . .	69
5.1	Кинетики люминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Eu}(\text{Binaph})_3(\text{Phen})]$ при температуре 300 К. . . . .	73

5.2	(сверху) Кинетики люминесценции комплекса [Eu(Binaph) <sub>3</sub> (Phen)] при различных температурах. Длина волны возбуждения 360 нм. (снизу) Логарифм скорости ОПЭ от обратной температуры. . . . .	75
6.1	Кинетики люминесценции комплексов при возбуждении на длине волны 370 нм при комнатной температуре. . . . .	77
6.2	Зависимость энергий возбужденных состояний лигандов (слева) и квантовых выходов $\Phi_{Ln}$ и $\Phi_L$ (справа) от зарядового числа гетероатома в составе лиганда. . . . .	79
6.3	Температурно-зависимые кинетики люминесценции комплексов [Eu(Seph) <sub>3</sub> (Phen)] и [Eu(Terph) <sub>3</sub> (Phen)]. (сверху) Кинетики люминесценции при различных температурах. Длина волны возбуждения 390 нм. (снизу) Логарифм скорости ОПЭ от обратной температуры. . . . .	80
6.4	Контурные карты фотоиндуцированного поглощения от длины волны и времени задержки зондирующего импульса для соединений [Eu(NPyr) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – a, [Eu(Fur) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – b, [Eu(ThCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – c, [Eu(Seph) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] – d. . . . .	82
6.5	Кинетические кривые фотоиндуцированного поглощения гидратов исследованных комплексов на разных длинах волн регистрации. . .	83
6.6	Зависимость скоростей релаксации состояний S <sub>1</sub> и T <sub>1</sub> от зарядового числа Z гетероатома в составе лиганда. . . . .	84



## Список таблиц

1	Правила отбора для различной мультиплетности. . . . .	14
2	Излучательные переходы, соответствующие люминесценции иона $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	15
3	Теоретические (theor.) и экспериментальные (exp.) значения в $\text{см}^{-1}$ энергий синглетных и триплетных уровней исследованных лигандов в составе комплексов. Значения энергий триплетов $\text{PyrC}_3\text{F}_7$ и $\text{PyrC}_6\text{F}_{13}$ взяты из литературы [51]. . . . .	57
4	Экспериментально оцененные энергии первых возбужденных синглетных и триплетных состояний. . . . .	60
5	Отношение интегралов полос переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ( $I_{615}/I_{592}$ ), расчетные (theor.) и экспериментальные (exp.) скорости излучательной ( $A_{\text{rad}}$ ) и безызлучательной ( $A_{\text{nrad}}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсibilизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов а – $[\text{Eu}(\text{PyrCF}_3)_3(\text{bath})]$ , б – $[\text{Eu}(\text{PyrC}_2\text{F}_4\text{H})_3(\text{bath})]$ , с – $[\text{Eu}(\text{PyrC}_3\text{F}_7)_3(\text{bath})]$ , д – $[\text{Eu}(\text{PyrC}_6\text{F}_{13})_3(\text{bath})]$ . . . . .	63
6	Экспериментально определенные скорости излучательной ( $A_{\text{rad}}$ ) и безызлучательной ( $A_{\text{nrad}}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсibilизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов вида $[\text{Eu}(\text{ThC}_n\text{F}_{2n+1})_3(\text{Bphen})]$ , $n=1-8$ . . . . .	63
7	Характерные времена релаксации возбужденных состояний лигандов. . . . .	70
8	Характерные скорости релаксации $k_1(S_M \rightarrow S_N)$ , $k_2(S_1 \rightarrow S_N)$ и $k_3(T_1 \rightarrow T_N)$ возбужденных состояний лигандов. . . . .	70
9	Измеренные времена жизни возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ при импульсном возбуждении на длине волны 532 нм. . . . .	72
10	Отношение интегральной интенсивности всего спектра к интегральной интенсивности полосы перехода ${}^7\text{F}_1$ ( $I_{\text{TOT}}/I_{592}$ ), скорости излучательной ( $A_{\text{rad}}$ ) и безызлучательной ( $A_{\text{nrad}}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ) и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход, а также коэффициент сенсibilизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов. . . . .	74

11	Энергетическая разница между $S_1$ и $T_1$ $\Delta E_{ST}$ , энергетическая разница $\Delta E_{T-Ln}$ , скорости излучательной ( $A_{rad}$ ) и безызлучательной ( $A_{nrad}$ ) релаксации, внутренний ( $\Phi_{Ln}$ ), коэффициент сенсбилизации ( $\eta$ ) для исследованных комплексов и общий ( $\Phi_L$ ) квантовый выход. . . . .	78
12	Характерные времена и скорости релаксации возбужденных состояний гидратов исследованных комплексов. . . . .	83
13	Характерные времена релаксации возбужденных состояний исследованных комплексов с лигандом <b>Phen</b> . . . . .	84