

М. П. ЦВИРКО, В. Я. ВЕНЧИКОВ, А. Г. СВЕТАШЕВ

ФОТОФИЗИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) благодаря их уникальной способности к излучению нашли широкое применение в науке и технике в качестве активных лазерных сред, катодо-, рентгено- и фотолюминофоров, ИК визуализаторов и т. д. Комплексные соединения РЗЭ, сочетая в себе свойства как атомных систем с дискретными спектрами люминесценции, так и сложных органических молекул с широкими интенсивными полосами поглощения, активно используются для создания различных устройств молекулярной и оптоэлектроники, сенсоров и датчиков, а также для экспрессного и высокочувствительного определения РЗЭ в различных природных и техногенных объектах. В последнее время комплексные соединения РЗЭ нашли коммерческое применение в биологии и медицине в качестве высокоэффективных люминесцентных меток для иммуноанализа и онкодиагностики, а также контрастирующих шифт-реагентов в ЯМР томографии.

В процессах преобразования энергии электронного возбуждения в комплексных соединениях РЗЭ могут участвовать состояния, локализованные как на лигандах, так и на ионе металла, что приводит к появлению новых каналов релаксации энергии по сравнению с классическими объектами молекулярной фотофизики – ароматическими и гетероароматическими соединениями. Вопрос об относительной роли и механизмах участия электронно-возбужденных состояний иона РЗЭ и лигандов в процессах преобразования поглощенной световой энергии в настоящее время интенсивно исследуется в [1] в связи с его первостепенной важностью для создания материалов с заданными фотофизическими свойствами.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ $4f^{n-1}5d$ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ РЗЭ

Известно, что химические свойства трехвалентных ионов РЗЭ (лантаноидов – Ln^{3+}) близки, хотя и не тождественны. В то же время структура энергетических состояний в ряду Ln^{3+} , определяемая числом электронов в экранированной от окружения, частично заполненной $4f$ оболочке, различается достаточно сильно. В зависимости от взаимного расположения ион-локализованных и лиганд-локализованных энергетических уровней комплексные соединения РЗЭ обладают качественно различными спектрально-люминесцентными свойствами. Существенное значение в формировании этих свойств имеют процессы внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в системе ион – лиганд.

Среди трехвалентных ионов РЗЭ можно выделить группу с относительно узким ($\sim 50000 \text{ см}^{-1}$) энергетическим интервалом между нижними состояниями основной – $[\text{Xe}]4f^N$ и возбужденных – $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d$ и $[\text{Xe}]4f^{N-1}6s$ электронных конфигураций. Это ионы начала ряда лантаноидов – Ce^{3+} , Pr^{3+} , имеющие соответственно 1 и 2 электрона сверх заполненных конфигураций $[\text{Xe}]$ и Tb^{3+} , у которого заполнение $4f$ оболочки на 1 электрон превышает половину. Кроме того, низкоэнергетические состояния возбужденных $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d$ конфигураций есть также у двухвалентных ионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} . Для многих комплексных соединений РЗЭ с неорганическими лигандами, а также подобных органических систем (таких как краун-эфиры и криптанды) $4f^{N-1}5d$ уровни расположены ниже возбужденных состояний самих лигандов, и поэтому именно переходы с участием этих уровней определяют спектрально-люминесцентные свойства комплекса в целом [2].

Разрешенным по четности межконфигурационным $4f^{N-1}5d \leftrightarrow 4f^N$ переходам ионов РЗЭ в электронных спектрах соответствуют широкие, интенсивные полосы поглощения и люминесценции, что делает их привлекательными для использования в устройствах оптической техники и квантовой электроники. В то же время сложность интерпретации спектров, практически полное отсутствие количественных экспериментальных данных о путях и механизмах дезактивации возбужденных состояний смешанных конфигураций ионов РЗЭ в конденсированных средах в значительной степени сдерживают поиск новых материалов и их применений.

Отправной точкой в интерпретации фотофизических свойств координационных соединений РЗЭ, как правило, служат характеристики наиболее простых систем – акваионов $\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}$, $\text{Ln}_{\text{aq}}^{2+}$. Тем не менее даже для них законченная интерпретация спектров, связанных с межконфигурационными переходами ионов РЗЭ, долгое время отсутствовала. Особенностью электронных спектров поглощения водных растворов солей трехвалентных Ce , Pr и Tb является наличие в УФ области полосы, которая из-за значительной полуширины ($\Delta\nu \sim 2000 \text{ см}^{-1}$) в большинстве случаев интерпретируется как межконфигурационный переход соответствующего иона РЗЭ. Однако коэффициент экстинкции ее (например, для $\text{Ce}^{3+} \sim 10 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$) аномально низок для разрешенных по четности электродипольных $4f^{N-1}5d \leftarrow 4f^N$ переходов. Кроме того, в спектре поглощения акваиона Ce^{3+} зарегистрировано шесть диффузных полос в области ($\nu \sim 30000 \div 52000 \text{ см}^{-1}$) (см. табл. 1), тогда как единственный терм 2D , наиболее низкоэнергетичной возбужденной конфигурации $\text{Ce}^{3+} - [\text{Xe}]5d$, при расщеплении в поле лигандов может дать максимум пять штатковских компонентов (дублетов Крамерса).

Причины указанной аномалии оставались невыясненными. Теоретические расчеты сил осцилляторов межконфигурационных переходов Ce^{3+} даже в кристаллических матрицах с достаточно хорошо установленной координационной сферой (например, LuPO_4) дают большое (в 20 раз) расхождение с экспериментом [3]. Таким образом, расчет не может обеспечить требуемую точность для решения данного вопроса.

Аномальные полосы являются самыми длинноволновыми в спектрах $f-d$ поглощения акваионов Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} , т. е. обусловлены переходами в наиболее низкоэнергетические состояния в системах $4f^{N-1}5d$ уровней этих ионов. Люминесценция акваионов церия и празеодима при $4f-5d$ возбуждении имеет характеристики разрешенного перехода. Квантовый выход люминесценции близок к единице, а

Таблица 1

Характеристики переходов акванона Ce^{3+} (эксперимент и расчет)

$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ в H_2O ($T=300\text{ K}$) Экспериментальные данные			$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (D_{3h}), $KЧ=9$		$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (D_{4h}), $KЧ=8$		$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}^{2+}$ (C_{2v}), $KЧ=9$	
Максимумы полос по- глощения, 10^3 см^{-1}	ϵ_{max} , $\text{M}^{-1}\text{ см}^{-1}$	Центры тяжести мульти- плетов, 10^3 см^{-1}	Энергии перехо- дов, 10^3 см^{-1} HP+COB		Энергии перехо- дов, 10^3 см^{-1} HP+COB		Энергии переходов, 10^3 см^{-1} HP+COB	
				2,2		2,2		
33,75	17	33,75			29,1	30,3		
39,6	695	39,6	38,1	39,2			43,4	44,4÷44,6
41,8	590	43,43	42,8	43,0			47,85	48,6÷48,8
45,05	340			44,9			50,05	51,5÷51,7
47,38	290	48,7	51,8	52,7			54,65	55,7÷56,0
49,75	185			53,6			55,9	57,3÷57,6
					59,2	60,0 60,6		
					63,05	63,67 65,3		

Примечание. HP+COB – нерелятивистский расчет с последующим учетом спин-орбитального взаимодействия; КЧ – координационное число центрального иона РЗЭ; ϵ_{max} – максимальный коэффициент экстинкции.

время затухания составляет 45 нс для Ce^{3+} и 25 нс для Pr^{3+} , т. е. вероятность излучательного перехода достаточно высока $k_f \sim 10^7\text{ с}^{-1}$ [4–7]. В то же время коротковолновая полоса спектров люминесценции приблизительно зеркально симметрична аномальной полосе спектров поглощения.

При одинаковой электронной структуре поглощающего и люминесцирующего центров (одноцентровая модель) излучательные вероятности (k_a) переходов, рассчитанные интегрированием по аномальным полосам поглощения, должны быть равны вероятностям (k_f) переходов, соответствующих коротковолновым полосам в спектрах f–d люминесценции (346 нм для Ce^{3+} и 243 нм для Pr^{3+}). В этой связи нами на основании измерений абсолютного квантового выхода и длительности люминесценции определены и сопоставлены величины k_a и k_f для растворов солей трехвалентных Се и Пр в воде, а также концентрированных кислотах и безводных спиртах [4–9]. Наиболее характерные данные представлены в табл. 2.

Обнаружено, что в водных растворах величины k_f для Ce^{3+} и Pr^{3+} приблизительно на два порядка для Ce^{3+} и на порядок для Pr^{3+} превосходят соответствующие значения k_a . В кислотах и спиртах как для Ce^{3+} , так и для Pr^{3+} интенсивность аномальных полос повышается и наблюдается сильная зависимость абсорбционных и люминесцентных характеристик от природы аниона. Тем не менее величины k_f по сравнению с водными растворами изменяются незначительно, а величины k_a , напротив, резко возрастают и становятся сравнимыми с k_f .

Установлено также, что повышение температуры в диапазоне 276÷365°K довольно слабо влияет на спектрально-люминесцентные характеристики кислотных и спиртовых растворов, но приводит к существенному росту величин k_a Ce^{3+} и Pr^{3+} в

водных растворах, в то же время практически не изменяя значений k_f ; причем от температуры не зависят как абсолютные квантовые выходы, так и кинетика затухания люминесценции растворов. Кроме того, показано, что температурную зависимость спектров поглощения растворов солей трехвалентного церия не удается описать ни в рамках «одноцентральной модели», ни в предположении двух поглощающих центров с коэффициентами экстинкции, не зависящими от температуры [6, 7].

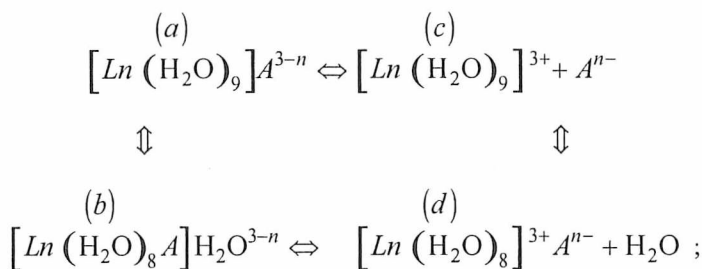
Таблица 2

Люминесцентные характеристики ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в растворах

Соль	Растворитель	λ_f , нм	φ	τ , нс	$K_f = \eta \varphi / \tau$, $10^7 c^{-1}$	K_a , $10^7 c^{-1}$
$CeCl_3$	H_2O	346	$0,99 \pm 0,04$	45	$1,2 \pm 0,2$	$0,015 \pm 0,001$
$CeCl_3$	D_2O	346	$0,99 \pm 0,04$	45	$1,2 \pm 0,2$	$0,012 \pm 0,001$
$Ce(PO_3)_3$	H_3PO_4	332	$0,98 \pm 0,05$	30	$1,3 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$
$CeCl_3$	CH_3OH	356	$0,52 \pm 0,04$	32	$0,9 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
$CeCl_3$	C_4H_9OH	350	$0,47 \pm 0,04$	26	$0,9 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
$PrCl_3$	H_2O	243, 260, 270, 480	$0,96 \pm 0,05$	25	$1,3 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,01$
$PrCl_3$	D_2O	243, 260, 270, 480	$0,96 \pm 0,05$	25	$1,4 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,01$

Примечание. λ_f , φ и τ — длина волны максимума, квантовый выход и длительность люминесценции соответственно; K_f , K_a — вероятности излучательного перехода, рассчитанные соответственно из люминесцентных и абсорбционных данных; η — коэффициент ветвления коротковолнового люминесцентного перехода.

На основании полученных результатов, а также с учетом рентгеноструктурных исследований высококонцентрированных растворов солей РЗЭ и кристаллов, допированных Ln^{3+} , предложена схема, позволяющая непротиворечиво интерпретировать всю имеющуюся совокупность экспериментальных данных. Показано, что фотофизические характеристики водных растворов солей трехвалентных Ce и Pr определяются динамическим равновесием:



где $Ln = Ce, Pr$; $A = ClO_4^-, Cl^-, SO_4^{2-}$; n — заряд аниона.

Зависимость от температуры и природы аниона интенсивных f-d полос поглощения растворов определяется в основном равновесием форм (a), (b) и (c); причем при комнатной температуре доминируют поглощающие центры с координационным числом КЧ = 9. В частности, при низких концентрациях ($\sim 10^{-3}$ М) в рас-

творях с анионами ClO_4^- и Cl^- преобладает форма (с). Аномальная полоса принадлежит центру (d), который является люминесцирующим. Ее низкая интенсивность обусловлена не запретом соответствующего перехода, а низкой концентрацией формы (d), для которой КЧ = 8.

Полученные данные позволили определить «истинные» коэффициенты экстинкции аномальных полос в спектрах поглощения растворов, а также концентрации отдельных типов поглощающих центров. Для Ce^{3+} и Pr^{3+} в водных растворах первые из этих параметров соответственно оказались равными $1290 \pm 160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $780 \pm 90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, т. е. близкими к значениям коэффициентов экстинкции остальных — интенсивных полос поглощения. В основном состоянии (для невозбужденного иона РЗЭ) концентрация 8 координированной формы (d) при комнатной температуре составляет для различных солей трехвалентного Ce в H_2O $1 \div 2 \%$, а для PrCl_3 — 8 % от общей концентрации иона РЗЭ. Показано, что при возбуждении Ln^{3+} , а также при нагревании раствора равновесие сдвигается в сторону образования центров (d). Время фотоперестройки центров (a), (b) и (c) $\leq 10^{-9}$ с, а выход в пределах точности эксперимента приблизительно равен единице.

Установлено, что все полосы поглощения водных растворов солей трехвалентного Tb принадлежат одному доминирующему типу центров $\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, а низкая интенсивность аномальной полосы ($\nu \sim 37800 \text{ cm}^{-1}$) связана с запретом электронного перехода, вероятней всего, по спину. Предложенная схема достаточно хорошо согласуется с результатами расчета энергий $4f^N-5d$ состояний для 9 и 8 координированных акваионов Ce^{3+} . В табл. 1 приведены результаты расчета для ряда модельных кластеров различной симметрии, построенных с использованием рентгеноструктурных данных для кристаллогидратов РЗЭ. Расчеты выполнены методом Малликена — Вольфсберга — Гельмгольца (МВГ) с самосогласованием по зарядам и конфигурациям, а также с учетом спин-орбитального взаимодействия при постоянном для всех кластеров наборе параметров [8].

Определены каналы дезактивации $4f^N-5d$ состояний трехвалентных РЗЭ в различных типах поглощающих центров в водных и спиртовых растворах [4–9]. Экспериментально показано, что при отсутствии аниона в 1-й координационной сфере Ln^{3+} основным каналом дезактивации нижних $4f^N-5d$ состояний, для которых энергетический интервал до соседнего $4f^N$ уровня с более низкой энергией составляет $\sim 30000 \div 20000 \text{ cm}^{-1}$ (Ce^{3+} , Pr^{3+}), являются излучательные f-d переходы с вероятностями $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$. Квантовый выход люминесценции в этом случае для обоих ионов практически равен единице. Релаксация в системе верхних возбужденных $4f^N-5d$ уровней соответствующих аквакомплексов происходит за время $\leq 10^{-9}$ с. Безызлучательные переходы в координационных соединениях РЗЭ обусловлены индуктивно-резонансным переносом энергии электронного возбуждения (или его части) на обертона высокочастотных колебаний молекул, находящихся в координационной сфере иона. Оценка по формуле Ферстера вероятностей безызлучательных переходов ($k_{\text{без}}$) для нижних возбужденных $4f^N-5d$ состояний Ce^{3+} и Pr^{3+} дает значения $< 10^5 \text{ s}^{-1}$ в соответствии с экспериментальными данными.

Внедрение неорганических анионов ClO_4^- , Cl^- , Br^- , SCN^- в 1-ю координационную сферу иона РЗЭ (например, в спиртах или концентрированных кислотах)

приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции. Вероятности безызлучательных переходов из возбужденных $4f^{N-1}5d$ состояний имеют значения в диапазоне $10^7-10^{10} \text{ с}^{-1}$ и для данного Ln^{3+} зависят от комплексуемого аниона. Поскольку внедрение аниона не должно увеличить $k_{\text{без}}$ по индуктивно-резонансному механизму, то наиболее вероятной причиной возрастания безызлучательной дезактивации является тушение с участием низлежащих состояний с переносом заряда. Расчеты [8] действительно показывают, что для кластеров с анионами в 1-й координационной сфере существенный вклад в формирование нижних незаполненных молекулярных орбиталей помимо атомных $5d$ орбиталей иона РЗЭ вносят также орбитали аниона. Следует отметить, что в спиртовых растворах $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ кроме внутрисферных комплексов с анионом обнаружены безанионные центры, спектрально-люминесцентные характеристики которых аналогичны соответствующим характеристикам люминесцирующего комплекса (d) водных растворов.

Спектрально-люминесцентные характеристики Ce^{3+} в спиртовых растворах близки к аналогичным характеристикам этого иона в комплексах с криптандами [2], что дает основание отнести интерпретацию полученных нами результатов к более широкому классу координационных соединений РЗЭ.

В результате проведенных исследований на базе растворов солей трехвалентного церия предложен высокоэффективный эталон для люминесцентных измерений, значительно превосходящий по фотоустойчивости в УФ области известные эталоны на основе растворов сложных органических соединений [10]. Также разработан и опробован чувствительный люминесцентный метод для экспрессного определения содержания Ce, Pr и Tb в природных и техногенных объектах [11].

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ $4f^{N-1}5d$ СОСТОЯНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ РЗЭ В РАСТВОРАХ

На $f-d$ переходах Ce^{3+} (пока только для весьма ограниченного круга кристаллических матриц) была получена перестраиваемая генерация в УФ области [12]. Спектрально-люминесцентные характеристики ряда твердотельных сред, активированных Ce^{3+} и Eu^{2+} , а также изученных нами жидкостных систем с Ce^{3+} и Pr^{3+} , показывают их перспективность для существенного расширения круга эффективно генерирующих объектов. В то же время количественные данные об основном конкурирующем с указанной генерацией процессе — о фотоиндуцированном наведенном поглощении с участием возбужденных $4f^{N-1}5d$ состояний ионов РЗЭ, весьма немногочисленны и противоречивы. Для растворов они полностью отсутствуют. В связи с этим методами абсорбционной лазерной спектроскопии нами были изучены свойства возбужденных $4f^{N-1}5d$ состояний Ce^{3+} в водных и спиртовых растворах [13, 14].

При накачке излучением эксимерного XeCl лазера обнаружено интенсивное нестационарное затемнение растворов CeCl_3 в изопропанолe и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в H_2O . Измерены спектры и кинетика обнаруженного фотоиндуцированного поглощения, а также зависимости пропускания растворов на различных длинах волн зондирования от плотности энергии импульса накачки. Времена жизни нестационарного поглощения для каждого из исследованных растворов одинаковы при измерении на различных длинах волн зондирования и составляют для CeCl_3 в изопропанолe и

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в H_2O , соответственно 30 ± 5 и 46 ± 5 нс, что в пределах точности эксперимента совпадает с временем затухания люминесценции Ce^{3+} в указанных растворах. Это позволило отнести зарегистрированное наведенное поглощение к переходам из нижнего возбужденного $4f^0 5d^1$ состояния сольватированного иона Ce^{3+} в более высокие. Из экспериментально полученных зависимостей пропускания раствора от плотности энергии накачки («кривых насыщения») определены сечения поглощения из основного и возбужденного состояний Ce^{3+} . Для CeCl_3 в изопропанолe и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в H_2O на длине волны накачки 308 нм сечения наведенного поглощения составляют соответственно $(1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-17}$ и $(0,46 \pm 0,02) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

Для раствора CeCl_3 в изопропанолe в области 270÷750 нм измерена спектральная зависимость сечения поглощения из нижнего возбужденного $4f^0 5d^1$ состояния сольватированного иона Ce^{3+} . Абсолютные значения сечений в спектре находятся в пределах $(0,5 \div 1,5) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Показано, что в области люминесценции раствора сечения нестационарного поглощения превосходят сечения усиления. Таким образом, поглощение из нижнего возбужденного $4f^0 5d^1$ состояния Ce^{3+} является основным фактором, препятствующим получению генерации на растворах солей трехвалентного церия, несмотря на довольно высокие значения сечений усиления $(0,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2)$. С другой стороны, растворы солей трехвалентного церия предложено использовать в качестве рабочего вещества нелинейных оптических перекрывающих затворов для регулирования длительности и коррекции формы импульсов излучения с длинами волн в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Показано, что затвор на основе раствора CeCl_3 в изопропанолe позволяет плавно регулировать длительность импульсов генерации серийного лазера на растворах органических красителей (ВИЛ-10), накачиваемого 15-наносекундным импульсом эксимерного ХеСл лазера и перестраиваемого в диапазоне длин волн 270÷750 нм. Достигнуты пределы регулировки длительности генерации от 12,5 до 1 нс.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ И ФАКТОРЫ, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА РЗЭ

Широкое применение комплексных соединений в аналитических целях обусловлено тем, что для этих соединений возможна сенсбилизация $4f$ люминесценции трехвалентных ионов РЗЭ в результате внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения от органической части комплекса. В этом случае органический лиганд выступает в качестве «молекулярной антенны», имеющей большие значения коэффициентов поглощения ($\epsilon \approx 10^4 \div 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), а люминесценция обусловлена переходами между частично запрещенными состояниями $4f^N$ оболочки иона РЗЭ ($\epsilon \approx 0,1 \div 10 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Поскольку $4f$ орбитали экранированы $5s$ и $5p$ орбиталями электронной оболочки иона Ln^{3+} , в комплексных соединениях РЗЭ наблюдается характерная для атомных систем линейчатая люминесценция.

В настоящее время считается общепринятой следующая схема процесса сенсбилизации люминесценции РЗЭ ионов. В результате поглощения кванта света молекула лиганда переходит в возбужденное синглетное S_1 состояние с последующей интеркомбинационной конверсией в нижнее триплетное T_1 состояние. Далее происходит внутримолекулярный перенос энергии по обменно-резонансному меха-

низму на 4f уровне иона Ln^{3+} . Однако такая упрощенная модель процесса сенсibilизации не позволяет установить основные причины низкой эффективности сенсibilизированной люминесценции в ряде потенциально перспективных соединений. Так, большое число научных работ посвящено получению и исследованию комплексов европия с макроциклическими лигандами (такими, как краун-эфиры, коронаты, криптаты, податы [1]). В работе [15] приведены, в частности, данные по квантовым выходам и длительности люминесценции некоторых криптагов. Следует отметить, что, несмотря на достигнутые высокие значения времен люминесценции – 0,22 и 0,34 мсек для $[\text{Eu 2.2.1}]^{3+}$ и $[\text{Eu bpy.bpy.bpy}]^{3+}$ в H_2O при комнатной температуре, значения квантовых выходов их люминесценции оказались весьма малыми (0,003 и 0,1 соответственно). В последнее время поисковые работы в этом направлении ведутся достаточно интенсивно [16–18]. Однако пока не достигнуты сколько-нибудь значительные результаты, несмотря на большие надежды, которые возлагаются на синтез энкапсулирующих систем. Низкий квантовый выход сенсibilизированной люминесценции комплексов Eu при больших значениях τ показывает, что, помимо рассмотренной выше безызлучательной дезактивации РЗИ высокочастотными колебаниями молекул, имеют место и другие пути потерь электронной энергии.

Отсутствие ясности в вопросе о механизмах и эффективности преобразования энергии электронного возбуждения обусловлено тем, что нет методики количественного определения вероятностей конкурирующих между собой процессов – внутримолекулярного переноса энергии от лиганда к иону РЗЭ и безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения в системе уровней органического лиганда. Нами разработан метод определения вероятностей излучательных и безызлучательных процессов в комплексных соединениях европия, определяющих как эффективность внутримолекулярного переноса энергии, так и квантовый выход сенсibilизированной ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ люминесценции Eu^{3+} [19]. В основе метода лежит детальный анализ температурных зависимостей значений абсолютного квантового выхода (Φ) и длительности (τ) люминесценции Eu^{3+} при возбуждении в полосе поглощения органического лиганда.

В качестве объектов исследования использованы комплексы Eu^{3+} с фторированными β -дикетонами в полиметилметакрилате. Измеренные значения квантового выхода при 77 К высоки; для некоторых соединений они близки к единице, а с ростом температуры квантовый выход люминесценции уменьшается быстрее времени жизни. Общий характер зависимостей Φ и τ от температуры подобен ранее наблюдавшемуся для растворов и кристаллов фторированных β -дикетонатов европия.

Различие хода кривых $\Phi(T)$ и $\tau(T)$ при низких температурах связано с тем, что на τ основное влияние оказывают безызлучательные переходы из ${}^5\text{D}_0$ уровня, в то время как на Φ влияют безызлучательные переходы со всех уровней, участвующих в релаксации возбуждения. При низких температурах (<270 К) невысокое значение энергии активации ($\sim 250 \text{ см}^{-1}$), определенное по формуле Аррениуса для зависимости $\tau(T)$ [19], подтверждает то, что основной термически активированный безызлучательный процесс идет с уровня ${}^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} . Ближайший к ${}^5\text{D}_0$ уровень ${}^5\text{D}_1$

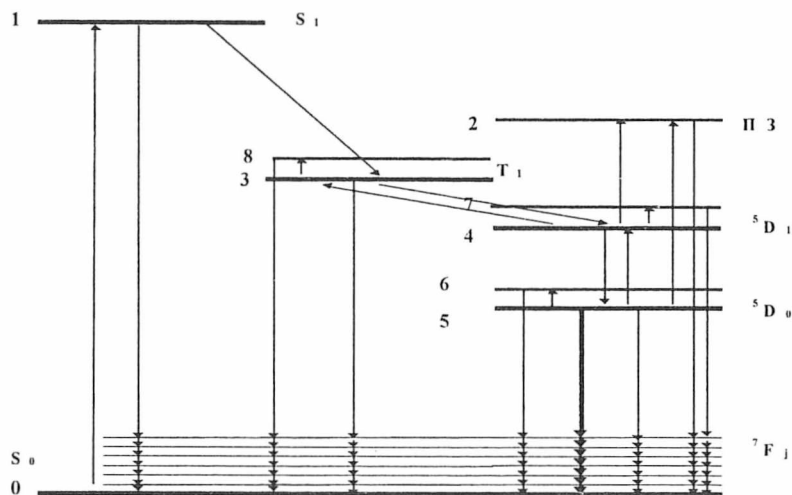


Рис. Схема уровней энергии для β -дикетонатов европия в полиметилметакрилате

иона Eu^{3+} расположен на 1780 см^{-1} выше, и при температурах, близких к температуре жидкого азота, его термическое заселение практически отсутствует. Поэтому для учета медленного падения τ люминесценции при возрастании температуры необходимо ввести в основную схему дополнительный уровень, лежащий выше ${}^5\text{D}_0$, но ниже ${}^5\text{D}_1$ (уровень 6 на рисунке).

Введение такого уровня неизбежно отразится и на поведении кривой $\phi(T)$, т. е. будет наблюдаться медленное падение квантового выхода люминесценции в области низких температур, что мы и видим на эксперименте. Однако величина квантового выхода уменьшается с возрастанием температуры быстрее, чем значение τ . Это свидетельствует о том, что существуют другие, термически активированные процессы с относительно небольшими значениями энергий активации, которые идут с участием ${}^5\text{D}_1$ (дополнительный уровень 7) и T_1 (дополнительный уровень 8) состояний.

В области температур $270 \div 370 \text{ К}$ происходит наиболее быстрое уменьшение ϕ и τ . Ранее предполагалось, что такая температурная зависимость $\tau(T)$ может быть объяснена обратным температурным заселением триплетного состояния лиганда и дальнейшей его дезактивацией. Мы провели расчеты температурной зависимости $\phi(T)$, основываясь на таком предположении и приняв систему уровней (см. рисунок без состояний с переносом заряда – ПЗ) с учетом дополнительных состояний 6, 7, 8, необходимость введения которых для описания поведения кривых $\tau(T)$ и $\phi(T)$ при низких температурах была показана выше. Выяснилось, что такая расчетная модель не в состоянии объяснить экспериментальные зависимости квантового выхода люминесценции в области высоких температур. Для адекватного описания поведения кривой $\phi(T)$ при температурах $270 \div 370 \text{ К}$ требуется введение уровня ПЗ, расположенного на значительном расстоянии от ${}^5\text{D}_0$ ($\sim 6000 \text{ см}^{-1}$). Только в этом

случае может быть обеспечена большая крутизна уменьшения $\varphi(T)$ и $\tau(T)$ при повышении температуры.

Положение состояний 5D_0 и 5D_1 (см. рисунок) определено из спектров люминесценции, а положение триплетов T_1 – из данных по фосфоресценции гадолиниевых комплексов. Исходя из представленной на рисунке схемы, запишем уравнения баланса:

$$\begin{aligned}
 dN_1/dt &= A_{01} \cdot N_0 - (k_{10} + k_{13}) \cdot N_1, \\
 dN_3/dt &= k_{13} \cdot N_1 + k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT) \cdot N_4 - k_{30} \cdot N_3 - k_{34} \cdot N_3 - k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{32}/kT) \cdot N_3 - \\
 &\quad - k_{80} \cdot \exp(-\Delta E_{38}/kT) \cdot N_3, \\
 dN_4/dt &= k_{34} \cdot N_3 + 3 \cdot k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) \cdot N_5 - k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT) \cdot N_4 - k_{45} \cdot N_4 - \\
 &\quad - k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{42}/kT) \cdot N_4 - k_{70} \cdot \exp(-\Delta E_{47}/kT) \cdot N_4, \\
 dN_5/dt &= k_{45} \cdot N_4 - 3 \cdot k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) \cdot N_5 - k_{50r} \cdot N_5 - k_{50} \cdot N_5 - \\
 &\quad - k_{60} \cdot N_5 \cdot \exp(-\Delta E_{56}/kT) - 3 \cdot k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{52}/kT) \cdot N_5, \tag{1}
 \end{aligned}$$

где N_i – населенности соответствующих состояний; k_{ij} – константы скоростей безызлучательных переходов с уровня i на уровень j ; k_{50e} – константа скорости излучательного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; A_{01} – константа скорости поглощения энергии возбуждения; ΔE_{ij} – разность значений энергий уровней i и j ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

При рассмотрении вышеуказанной модели полагалось следующее:

1. Отсутствует неактивное поглощение, в том числе и температурно зависимое.
2. Потери до интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$ малы, т. е. квантовый выход образования триплетного состояния равен единице; в этом случае $k_{13} \gg k_{10}$.
3. $k_{45} \gg k_{40}$, что следует из того факта, что интенсивность люминесценции перехода ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ более чем на два порядка слабее интенсивности люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Тогда $k_{45} \cong 1/\tau ({}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1)$.
4. $k_{34} \gg k_{35}$, поскольку заселение 5D_0 уровня идет через 5D_1 уровень (экспериментальный факт).

Решив систему (1) для стационарного случая, получим общее выражение для величины квантового выхода:

$$\begin{aligned}
 1/\varphi(T) &= [k_{30}/k_{34} + 1 + k_{20}/k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{32}/kT) + k_{80}/k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{38}/kT)] \times \\
 &\times \{ [k_{34}/k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT) + 1 + k_{20}/k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{42}/kT) + k_{70}/k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{47}/kT)] \times \\
 &\quad \times [k_{45}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) + 1 + k_{50}/k_{50r} + k_{20}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{52}/kT) + \\
 &\quad + k_{60}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{56}/kT)] - k_{45}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) \} - k_{34}/k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT) \times \\
 &\quad \times [k_{45}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) + 1 + k_{50}/k_{50r} + k_{20}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{52}/kT) + \\
 &\quad + k_{60}/k_{50r} \cdot \exp(-\Delta E_{56}/kT)]. \tag{2}
 \end{aligned}$$

Проведенные по формуле (2) расчеты показали, что из-за наличия достаточно большого числа варьируемых параметров наблюдается невысокая сходимость к одному и тому же результату при изменении начальных приближений. Из этого вытекает необходимость привлечения дополнительных независимых экспериментальных и расчетных процедур, которые смогли бы улучшить сходимость результатов расчета и определить преимущественную модель переходов в рассматриваемой системе уровней. Для этой цели представляется логичным привлечь к рассмотрению длительность люминесценции.

Для расчета $\tau(T)$ решим систему обыкновенных дифференциальных уравнений (1) для нестационарного случая. Этот вариант реализуется практически при измерении $\tau(T)$ люминесценции. Составим и решим для каждого значения температуры соответствующее характеристическое уравнение:

$$s^3 + s^2 \cdot a + s \cdot b + c = 0, \quad (3)$$

где

$$a = K_2 + K_5 + K_7, \quad b = K_2 \cdot K_5 + K_5 \cdot K_7 + K_2 \cdot K_7 - K_1 \cdot K_3 - K_4 \cdot K_6,$$

$$c = K_2 \cdot K_5 \cdot K_7 - K_1 \cdot K_3 \cdot K_7 - K_2 \cdot K_4 \cdot K_6,$$

$$K_1 = k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT), \quad K_2 = -k_{30} - k_{34} - k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{32}/kT) - k_{80} \cdot \exp(-\Delta E_{38}/kT),$$

$$K_3 = k_{34},$$

$$K_4 = 3 \cdot k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT),$$

$$K_5 = -k_{34} \cdot \exp(-\Delta E_{34}/kT) - k_{45} - k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{42}/kT) - k_{70} \cdot \exp(-\Delta E_{47}/kT), \quad K_6 = k_{45},$$

$$K_7 = -3 \cdot k_{45} \cdot \exp(-\Delta E_{45}/kT) - k_{50} - k_{50r} - 3 \cdot k_{20} \cdot \exp(-\Delta E_{52}/kT) - k_{60} \cdot \exp(-\Delta E_{56}/kT).$$

Общее решение дифференциального уравнения третьего порядка записывается в виде $y = C_1 \cdot \exp(s_1 \cdot t) + C_2 \cdot \exp(s_2 \cdot t) + C_3 \cdot \exp(s_3 \cdot t)$, где s_1, s_2, s_3 – корни характеристического уравнения (3); t – время.

Максимальное s_i будет отражать время ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ люминесценции: $\tau = Z - a/3$;

$$Z = -2 \cdot (-p/3)^{1/2} \cdot \cos(\alpha/3 - \pi/3); \quad \alpha = \arccos\{-q \cdot [2 \cdot (-p/3)^3]^{1/2}\}, \quad p = -a^2/3 + b,$$

$$q = 2 \cdot (a/3)^3 - a \cdot b/3 + c.$$

Проведя соответствующие расчеты для различных значений температуры, можно восстановить теоретическую кривую $\tau(T)$, исходя из значений k_{ij} и ΔE_{ij} , определенных из зависимости $\varphi(T)$. При этом необходимо добавить дополнительный критерий оценки правильности полученных значений k_{ij} и модели переходов. Далее в расчетах будем искать минимум функции:

$$Z = (1/n_1) \cdot \sum_i [\varphi_i^{-1} - \varphi^{-1}(1/T_i)]^2 + R \cdot (1/n_2) \cdot \sum_j [\tau_i^{-1} - \tau^{-1}(1/T_i)]^2, \quad (4)$$

где R – весовой коэффициент, с помощью которого среднеквадратичные ошибки для измеренных значений $\varphi(T_i)$ и $\tau(T_i)$ выравняются для наилучшего одновременного описания обеих зависимостей.

Выяснилось, что адекватно представить зависимость $\tau(T)$ при одновременном описании $\Phi(T)$ возможно только с привлечением модели, в которой термически активированный безызлучательный переход на уровень 2 (см. рисунок) происходит с уровней 5D_0 и 5D_1 иона Eu^{3+} . Таким образом были определены каналы дезактивации с участием уровня 2, и в дальнейших расчетах нами уже не рассматривается переход $T_1 \rightarrow 2$. Кроме того, не было обнаружено никаких следов наличия полосы ПЗ в спектре возбуждения комплекса, что также свидетельствует в пользу отсутствия канала дезактивации за счет переноса энергии электронного возбуждения с лиганда через состояние ПЗ.

Результаты полного расчета по указанной выше модели с применением описанной методики приведены в табл. 3 (k_{45} определена из эксперимента по измерению длительности ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ люминесценции). Следует отметить, что значение эффективности переноса энергии от лиганда к РЗИ для всех комплексных соединений $\Phi_{lr} = k_{34}/(k_{30} + k_{34}) \cong 1$, т. е. первоначально (после возбуждения молекулы) идет практически полный перенос энергии на ион Eu^{3+} .

Таблица 3

Основные константы скоростей переходов (k) и положения уровней энергии (E) для β -дикетонатов европия.

Комплексы Eu	k_{30}, c^{-1}	k_{34}, c^{-1}	k_{45}, c^{-1}	k_{20}, c^{-1}	k_{50}, c^{-1}	k_{50}, c^{-1}	E_{52}, cm^{-1}
Eu(TTA) ₃	$1,1 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^9$	$5,1 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^3$	810	7350
Eu(TTA) ₃ :phen	$2,8 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^3$	200	5990
Eu(TTA) ₃ :ДЛФМ	$4,3 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^3$	260	6340
Eu(TTA) ₃ :ДАПМ	$1,1 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^3$	30	6970
Eu(NTA) ₃	$4,5 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^3$	1020	6300
Eu(NTA) ₃ :phen	$3,5 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^3$	30	6820
Eu(NTA) ₃ :ДАПМ	$1,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^3$	~0	7190
Eu(NTA) ₃ :ДЛФМ	$7,4 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^3$	~0	7260
Eu(BTA) ₃ :phen	$3,3 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^3$	160	6580
Eu(BTA) ₃ :ДЛФМ	$7,0 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^8$	$6,1 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^3$	10	7380
Eu(BTA) ₃ :ДАПМ	$2,1 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^8$	$5,3 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^3$	5	7210

Примечание. ТТА – теноилтрифторацетон, НТА – нафтоилтрифторацетон, ВТА – бензоилтрифторацетон, phen – фенантролин, ДАПМ – диантипирилпропиламетан, ДЛФМ – диантипирилпропиламетан.

Полученные нами расчетным путем значения констант скорости внутримолекулярного переноса энергии от T_1 уровня лиганда к 5D_1 уровню Eu^{3+} лежат в диапазоне $k_{34} = 8,6 \cdot 10^7 - 1,6 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$. Они несколько ниже констант скоростей внутримолекулярного переноса энергии в трис-комплексах европия с ацетилацетоном ($2,3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$) и дибензоилметаном (DBM) ($1,6 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$), полученных косвенным путем – методом конкурирующего тушителя [20]. Тем не менее они превышают значение k_{34} для люминесцирующего комплекса европия, синтезированного в рамках реализации концепции энкапсулированных соединений лантанидов [21].

Значение константы скорости $T_1 \rightarrow S_0$ перехода составляет $k_{30} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и более чем на два порядка превосходит соответствующие величины в комплексах лантана ($\sim 7,8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$), лютеция ($\sim 8,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) и гадолиния ($\sim 4,1 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$) с β -дикетонами [22], измеренные по фосфоресценции. В комплексах Ln, Lu и Gd ниже T_1 состояния отсутствуют возбужденные 4f уровни иона РЗЭ. Но для хелатов Eu помимо переноса энергии с T_1 уровня на 5D_1 и 5D_0 возможен перенос энергии и на уровни основного термина $\text{Eu}^{3+} {}^7F_6$ (см. рис.). Такой процесс не может обеспечить возбуждение люминесценции Eu^{3+} , а приводит лишь к увеличению безызлучательной дезактивации T_1 состояния.

Обсудим теперь возможную природу формально введенного уровня 2 (см. рисунок), играющего значительную роль в температурном тушении люминесценции хелатов Eu, и связанную с ним большую скорость дезактивации электронной энергии k_{20} . Ион Eu^{3+} обладает наибольшим сродством к электрону среди трехзарядных ионов РЗЭ (окислительно-восстановительный потенциал $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+} = -0,35 \text{ В}$). Поэтому во многих комплексных соединениях европия спектроскопически обнаруживаются довольно низколежащие состояния переноса заряда ПЗ от лиганда к иону РЗЭ. В ряде случаев установлена связь тушения люминесценции с наличием низколежащих состояний с переносом заряда. В частности, для комплексов европия с ароматическими кислотами наличие в спектре поглощения длинноволновой полосы ПЗ приводит к полному тушению люминесценции [15]. В случае комплексов Eu^{3+} с NCS^- наличие полосы ПЗ около 30000 см^{-1} приводит к сильному температурному тушению люминесценции; при этом предэкспоненциальный множитель в аррениусовской зависимости $\ln(\tau^{-1} - \tau_0^{-1})$ от T^{-1} также весьма высок – для комплекса $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ он составляет $7 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [23].

Учитывая вышесказанное и то, что найденная константа скорости перехода достаточно велика ($k_{20} = 1,8 \cdot 10^{14}$), есть основания полагать, что уровень 2 также соответствует состоянию с переносом заряда от лиганда к Eu^{3+} с восстановлением последнего до Eu^{2+} . Такая трактовка позволяет естественным образом объяснить и еще один известный экспериментальный факт. Комплексы с фторированными β -дикетонами обладают при комнатной температуре наиболее высоким квантовым выходом люминесценции, и поэтому именно они нашли широкое применение в аналитической химии. Частично это связано с уменьшением в ближнем окружении иона Eu^{3+} легких атомов водорода, которые активно участвуют в безызлучательной дезактивации 5D_0 уровня Eu^{3+} . Однако не менее важна, по-видимому, и другая причина – атом фтора обладает акцепторными свойствами и замещение водородов на фторированные радикалы приводит к повышению энергии состояния ПЗ и соответственно к уменьшению температурного тушения. Необходимо отметить, что в последнее время для объяснения низкого квантового выхода (при высоких значениях времени жизни) люминесценции для комплексов Eu^{3+} с многими макроциклическими либо полидентатными лигандами (криптанами, краун-эфирами) обычно постулируется наличие низколежащих состояний переноса заряда, расположенных между S_1 уровнем лиганда и 5D_0 уровнями комплекса и участвующих в релаксационных процессах [1, 15].

Процесс тушения люминесценции, имеющий небольшое значение энергии активации $\Delta E_{56} = 250 \text{ см}^{-1}$, может быть связан с участием самой полимерной матрицы

в безызлучательной дезактивации 5D_0 уровня. Возможен безызлучательный перенос энергии с 5D_0 уровня на обертона колебаний фрагментов и боковых групп полимеров в результате «соударений» их с хелатом после «размораживания» движений. Аналогичным образом можно объяснить и наличие в модели (см. рисунок) переходов с уровней 7 и 8.

Таким образом, можно считать, что эффективность внутримолекулярного переноса энергии от лиганда к иону в комплексах европия с фторированными β -дикетонами близка к единице, а безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения обусловлена в первую очередь термически индуцированными переходами с 5D_0 и 5D_1 уровней иона с участием состояний переноса заряда от лиганда к Eu^{3+} с восстановлением последнего до Eu^{2+} . Донорно-акцепторные свойства лигандов являются основными факторами, определяющими отличие от единицы квантовых выходов сенсibilизированной $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ люминесценции при комнатной температуре. Это делает возможным синтез новых хелатов европия с подавлением безызлучательных процессов, вызывающих тушение люминесценции, для применений их в аналитической химии и иммунофлуоресцентном анализе.

РОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП В ДЕЗАКТИВАЦИИ $4F^N$ СОСТОЯНИЙ ИОНА РЗЭ

Длительное время в основном изучалась люминесценция комплексов Eu , Tb , Sm , Dy как достаточно сильно излучающих в удобной для исследования области спектра. В последние годы все больше внимания уделяется комплексам с ионами РЗЭ, люминесцирующими в ИК области спектра (Yb , Nd , Er), которые являются перспективными в качестве люминесцентных меток для биологических применений, активных сред лазеров и лазерных усилителей [17, 21]. Однако интенсивность свечения таких комплексов невелика. Низкий квантовый выход их люминесценции может быть связан с малой эффективностью внутримолекулярного переноса энергии на ион (в особенности для комплексов иттербия), поскольку энергия возбужденного $^2F_{5/2}$ уровня иона Yb^{3+} ($\sim 10\,000\text{ см}^{-1}$) значительно меньше энергии нижнего триплетного уровня в β -дикетонатных комплексах ($\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$). Известно, что вероятность внутримолекулярного переноса энергии экспоненциально уменьшается с увеличением энергетической щели между комбинирующими уровнями.

Нами экспериментально определена эффективность переноса энергии от триплетного уровня лиганда к иону иттербия путем сравнения величины квантовых выходов $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ люминесценции Yb^{3+} при возбуждении в полосу поглощения лиганда ($\lambda_n = 345\text{ нм}$) и непосредственно $^2F_{5/2}$ уровня иона Yb^{3+} ($\lambda_n = 945$ и 978 нм). Полученные значения квантовых выходов совпадают (в пределах точности эксперимента — 15 %); эффективность переноса энергии электронного возбуждения от лиганда к иону иттербия для $Yb(TTA)_3 \cdot H_2O$ в толуоле равна единице [24]. Таким образом, невысокий квантовый выход люминесценции комплексов с фторированными β -дикетонами ($\sim 0,01$ [25]) обусловлен тушением люминесцирующего $^2F_{5/2}$ уровня иона Yb^{3+} . Время жизни люминесценции этих (безводных) комплексов в органических растворителях и полиметилметакрилате составляет около 10 мкс, что значительно короче, чем время жизни люминесценции Yb^{3+} в кристаллах и стек-

лах (~ 1 мс). Отсюда следует, что константа скорости безызлучательной дезактивации люминесцирующего уровня Yb^{3+} более чем на порядок превышает аналогичные величины для ионов Eu^{3+} (см. табл. 3).

Согласно современным представлениям [20], безызлучательные переходы в ионах Ln^{3+} определяются индуктивно-резонансным переносом энергии от возбужденного иона к окружающим молекулярным группам с возбуждением их в высокие колебательные состояния. Наиболее активны в этом процессе группы, содержащие O–H, C–H либо N–H-связи с высокочастотными валентными колебаниями ~ 3400 , ~ 3000 и $\sim 2700 \div 3100$ см^{-1} соответственно. Однако теоретически оценить величины вкладов различных молекулярных групп, содержащих высокочастотные колебания в комплексных соединениях иттербия, затруднительно даже в диполь-дипольном приближении, поскольку в безызлучательной дезактивации могут принимать участие составные частоты. Эффективность такого процесса определяется частотой, ангармонизмом колебаний и расстоянием соответствующей молекулярной группировки до иона.

В работе [26] на основе полученных экспериментальных данных определены вклады различных молекулярных групп комплекса и растворителя в суммарную константу скорости дезактивации ${}^2\text{F}_{5/2}$ уровня Yb^{3+} на примере трис-бетадикетонатных комплексов иттербия и их аддуктов с нейтральными лигандами. При этом был использован метод дейтерирования лиганда и растворителя. Результаты измерения квантового выхода и времени жизни ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ люминесценции комплексов Yb с ТТА–H, DBM–H, ТТА–D и DBM–D приведены в табл. 4.

В соответствии с общепринятыми в настоящее время представлениями, вклады различных молекулярных групп в величину константы скорости безызлучательного

Таблица 4

Квантовый выход (Φ) и длительность (τ) ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ люминесценции хелатов иттербия

Вещество	Растворитель	Φ (%)	τ , мкс (эксперимент)	τ , мкс (расчет)	Комплекс в растворе
$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3$	толуол	0,023	1,0	1,16	$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3$	толуол	0,02	1,0	1,19	$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3\text{Phen}$	толуол	0,59	10,3	10,4	$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3\text{Phen}$	толуол	0,69	12,1	13,3	$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3\text{Phen}$	CCl_4	0,69	13,6	14,6	$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3$	DMSO-d_6	0,73	17,4	17,4	$\text{Yb}(\text{DBM-H})_3\text{DMSO-d}_6$
$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3$	DMSO-d_6	1,26	30,1	27,3	$\text{Yb}(\text{DBM-D})_3\text{DMSO-d}_6$
$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3$	толуол	0,12	1,16	1,19	$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3$	толуол	0,15	1,25	1,22	$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3\text{Phen}$	толуол	1,60	15,8	13,6	$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3\text{Phen}$	толуол	1,86	18,6	19,0	$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3\text{Phen}$	CCl_4	2,14	22,8	21,9	$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3\text{Phen}$
$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3$	DMSO-d_6	2,14	27,3	29,0	$\text{Yb}(\text{TТА-H})_3\text{DMSO-d}_6$
$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3$	DMSO-d_6	6,10	71,8	72,4	$\text{Yb}(\text{TТА-D})_3\text{DMSO-d}_6$

Примечание. DBM–H – дибензоилметан, ТТА–H – теноилтрифторацетон, DBM–D и ТТА–D – их дейтерированные по СН-группе аналоги, Phen – фенантролин, DMSO-d_6 – дейтерированный диметилсульфоксид.

переноса энергии на окружающие молекулярные группы аддитивны [1, 20]. Тогда можно записать:

$$1/\tau = k_r + k_{nr} \approx k_r + k(\text{TТА, DBM}) + k(\text{CH, CD}) + k_\alpha + k_\beta, \quad (5)$$

где k_r – константа скорости излучательного ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ перехода иона Yb^{3+} ; $k(\text{TТА})$, $k(\text{DBM})$ – константы скорости безызлучательной дезактивации иона иттербия, связанные с частью молекулы β -дикетона, кроме центральной СН-группы для ТТА и DBM соответственно; $k(\text{CH})$, $k(\text{CD})$ – константы скорости безызлучательной дезактивации, связанные с центральной СН-и CD-группами β -дикетона соответственно (CD – для дейтерированных β -дикетонов); k_α – константа скорости безызлучательной дезактивации, связанная с дополнительно координированными к центральному иону нейтральными лигандами либо молекулами растворителя; k_β – константа скорости безызлучательной дезактивации, связанная с влиянием молекул растворителя из 2-й координационной сферы. Используя экспериментальные значения τ для всех исследованных соединений, можно составить и решить систему уравнений (5). Результаты расчета приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения констант скоростей безызлучательной дезактивации (k_i) иона Yb^{3+} различными молекулярными группами

Молекулярная группа	$k_i, \text{с}^{-1}$
$k(\text{TТА})$	$6,0 \cdot 10^3$
$k(\text{DBM})$	$2,9 \cdot 10^4$
$k(\text{CH})$	$2,4 \cdot 10^4$
$k(\text{CD})$	$3,0 \cdot 10^3$
$k(\text{Phen})$	$3,6 \cdot 10^4$
$k(\text{H}_2\text{O})$	$8,0 \cdot 10^5$
$k(\text{DMSO-d}_6)$	$4,0 \cdot 10^3$
$k_\beta(\text{tol})$	$7,0 \cdot 10^3$

Полученные данные позволяют оценить относительный вклад различных молекулярных группировок в формирование энергетических и кинетических характеристик люминесценции хелатов иттербия. Он характеризуется следующими особенностями:

1. Безызлучательная дезактивация на валентных ОН-колебаниях совокупности молекул H_2O , координированных к трис- β -дикетонатному комплексу, значительно превышает суммарный вклад от всех остальных молекулярных групп даже для систем с недеитерированными по центральной СН-группе β -дикетонами в толуоле (в 22 раза для ТТА и 13 раз для DBM). Удаление молекул H_2O из первой координационной сферы позволяет увеличить квантовый выход люминесценции (не более 2,6 % для комплексов с ТТА в толуоле).

2. В соответствии с ранее опубликованными результатами [25] центральная СН-группа фторированного β -дикетона дает основной вклад в константу безызлучательной дезактивации комплекса Yb^{3+} с ТТА ($k(\text{CH})/k(\text{TТА}) \approx 4$). Для комплекса с

DBM эти вклады в соответствующую константу от центральной СН-группы и остальной части молекулы β -дикетона примерно равны ($k(\text{CH})/k(\text{DBM}) \approx 0,8$).

3. При дейтерировании центральной СН-группы β -дикетона значительно возрастает квантовый выход люминесценции за счет уменьшения соответствующей константы безызлучательной дезактивации: $k(\text{CD})/k(\text{CH}) \approx 0,125$. Наблюдаемый эффект превышает описанный в литературе [27] при дейтерировании метильных групп CH_3OD в растворах солей иттербия и сопоставим с эффектом дейтерирования метильных групп диметилсульфоксида: $k(\text{DMSO-d}_6)/k(\text{DMSO-h}_6) \approx 0,122$. Оценка дает значения достижимых квантовых выходов люминесценции в толуоле: $\varphi[\text{Yb}(\text{TТА-D})_3] \approx 0,059$.

4. Очевидно, что для дальнейшего увеличения квантового выхода люминесценции необходимо провести галогенирование центрального кольца β -дикетона с целью уменьшения безызлучательных потерь. Можно сделать оценку верхней границы φ и τ для галогенированного β -дикетона:

$$\varphi[\text{Yb}(\text{TТА-Hal})_3] \approx \frac{k_r}{k_r + k(\text{TТА})} \approx 0,14,$$

$$\tau[\text{Yb}(\text{TТА-Hal})_3] \approx \frac{1}{k_r + k(\text{TТА})} \approx 140 \cdot 10^{-6} \text{ с}.$$

Таким образом, даже если полностью устранить воздействие молекул H_2O и растворителя и провести галогенирование центрального кольца β -дикетона, нельзя достичь более высоких значений φ и τ .

Недавно были синтезированы и изучены фотофизические свойства ряда новых органических комплексов иттербия. Полученные значения τ (а следовательно, и φ) даже в дейтерированных растворителях оказались существенно меньше, чем для исследованных нами комплексов с дейтерированными β -дикетонами в DMSO-d_6 . Так, для катионного тетра-амидного комплекса иттербия в D_2O $\tau = 6,25$ мкс [28] и для полидентатного трифенилен-функционализированного комплекса иттербия в DMSO-d_6 $\tau = 18,6$ мкс [21]. Квантовый выход внутримолекулярного переноса энергии от лиганда к иону лантанида для комплексов иттербия с фторированными β -дикетонами равен единице [24], и имеются дополнительные возможности уменьшения константы скорости безызлучательной дезактивации ${}^2\text{F}_{5/2}$ уровня Yb^{3+} . Это дает основание полагать, что комплексы иттербия с галогенированными β -дикетонами могут рассматриваться как перспективные люминесцентные метки ИК диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parker D., Williams J. A. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. P. 3613.
2. Blasse G., Dirksen G. J. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V.133. P. 167.
3. Williams G. M., Edelstein N., Boatner L. A. et al. // Phys. Rev B. 1989. V. 40, № 6. P. 4143.
4. Светашев А. Г., Цвирко М. П. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51, № 6. С. 1034.
5. Светашев А. Г., Цвирко М. П. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56, № 5. С. 842.
6. Светашев А. Г., Цвирко М. П. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20, № 6. С. 696.