

Температурная зависимость люминесценции комплексов тербия с разными заместителями в N-гетероциклических лигандах

© К.Д. Шмельков, А.В. Харчева, Н.Е. Борисова, А.В. Иванов, С.В. Пацаева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

e-mail: vinchester3030@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2024 г.

В окончательной редакции 28.12.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2025 г.

Исследована зависимость от температуры спектрально-люминесцентных характеристик четырех комплексов тербия на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксанилида, отличающихся заместителями в фенильном кольце. Измерения проводились в диапазоне температур от 302 до 329 К. Для исследуемых соединений получены зависимости квантового выхода люминесценции и интегральной интенсивности от температуры. Рассчитаны коэффициенты асимметрии. Обнаружено, что квантовый выход и интегральная интенсивность люминесценции комплексов уменьшаются с ростом температуры, рассчитаны коэффициенты температурной чувствительности этих характеристик. Максимальная относительная температурная чувствительность интегральной интенсивности люминесценции наблюдалась для комплекса с лигандом без заместителя, она составила $(9.0 \pm 1.0)\%/K$ при температуре 309 К. Некоторые из исследованных комплексов потенциально могут быть использованы в качестве оптических термометров.

Ключевые слова: люминесценция, тербий, комплексы РЗЭ, температурная чувствительность, органические лиганды, оптический термометр.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60239.7-25

1. Введение

Изучение новых люминесцирующих соединений является важной задачей современной оптики и спектроскопии. Благодаря узким спектральным линиям, значительному стоксовому сдвигу, большому времени жизни люминесценции и высокой интенсивности люминесценции координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются интересным объектом исследования. Подобные соединения используются в решении ряда задач [1–6]. В связи с этим исследование комплексов тербия на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксамидов является актуальной задачей.

Люминесцентные характеристики таких комплексов (например, квантовый выход, интенсивность люминесценции, время жизни или коэффициент асимметрии) могут быть чувствительны к температуре, в связи с этим комплексы являются перспективными в практических применениях, например в качестве оптических термометров [7–11]. Так, например, в работе [9] исследовались комплексы европия в диапазоне температур 293–373 К. В качестве параметра, зависящего от температуры, использовалось время жизни люминесценции европия. С ростом температуры время жизни уменьшалось. В среднем чувствительность этого параметра составила $5 \mu s/K$, а относительная чувствительность была равна $0.9\%/K$.

В работе [10] создали органические комплексы тербия и европия, на основе которых разработали термочувствительные полимерные краски. Исследования прово-

дились в диапазоне температур 273–343 К. Время жизни люминесценции комплексов тербия и европия в полимере уменьшалось с ростом температуры, а максимальная чувствительность была обнаружена у одного из комплексов тербия и составляла $13.8 \mu s/K$, что соответствует относительной чувствительности $0.67\%/K$.

В работе [11] исследовали конъюгаты комплексов иттербия и неодима и иттербия и эрбия в диапазоне температур 295–395 К. В качестве зависящего от температуры параметра использовали отношения полос люминесценции разных ионов. Для комплекса {Yb–Nd} использовали соотношение полос Yb (на длинах волн 980 и 1060 nm). Для комплекса {Yb–Er} использовали соотношение полос Yb и Er (на длинах волн 980 и 1460 nm). Это отношение для комплекса {Yb–Nd} уменьшалось с ростом температуры, а для комплекса {Yb–Er} увеличивалось. Максимум относительной чувствительности температурного параметра составил $0.45\%/K$ у первого комплекса и $3\%/K$ у второго.

Как многие ионы РЗЭ, ионы тербия обладают малым коэффициентом экстинкции при возбуждении видимым или УФ светом [12]. Для увеличения интенсивности люминесценции часто используют антенный эффект [13,14]. К иону РЗЭ присоединяют хелатирующий лиганд с высоким коэффициентом экстинкции, в результате чего образуется комплекс с высоким поглощением. Лиганд играет роль не только антенны, но и экранирует ион РЗЭ от растворителя, уменьшая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний комплекса [15]. В таких комплексах возбуждающее излучение погло-

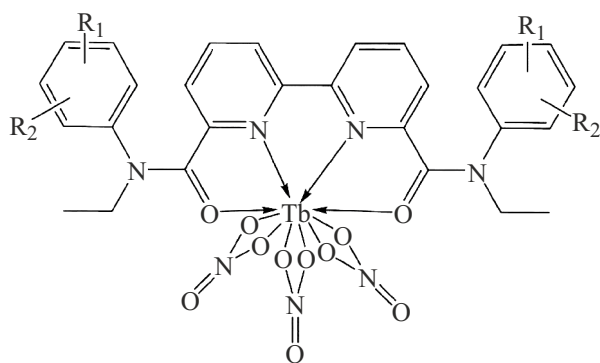


Рис. 1. Структура комплексов тербия с лигандом на основе 2, 2'-бипиридил-6, 6'-дикарбоксамида. Комплекс Віру Н Tb — $R_1 = R_2 = H$; Віру 2F Tb — $R_1 = 2F$, $R_2 = H$; Віру 3F Tb — $R_1 = 3F$, $R_2 = H$; Віру 4F Tb — $R_1 = 4F$, $R_2 = H$.

щает органическая часть (лиганд), переводя комплекс в первое синглетное состояние S_1 (реже во второе). Далее комплекс может перейти в первое триплетное состояние T_1 . Энергия с триплетного состояния (реже с синглетного) заселяет один из резонансных уровней иона РЗЭ, с которого в дальнейшем наблюдается люминесценция [16,17].

Комплексы РЗЭ с органическими лигандами могут иметь высокую интенсивность люминесценции с большим квантовым выходом и обладать большим временем жизни и высокой стабильностью, а также некоторые из них растворимы в органических растворителях или в воде (в зависимости от типа лиганда) [18–22].

Ионы трехвалентного тербия имеют узкие спектральные линии в зеленом диапазоне длин волн с самым интенсивным свечением в спектрально диапазоне 540–555 nm.

Цель настоящей работы — изучение зависимости люминесцентных характеристик (квантовый выход люминесценции, коэффициент асимметрии, интегральная интенсивность люминесценции) комплексов тербия с различной структурой алкильного заместителя в лигандах от температуры в диапазоне от 302 до 329 К.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе исследуется зависимость от температуры люминесцентных характеристик растворов четырех комплексов тербия, обозначаемых Віру Н Tb, Віру 2F Tb, Віру 3F Tb, Віру 4F Tb в ацетонитриле. Данные комплексы потенциально могут быть использованы в качестве оптических термометров. Комплексы с лигандом на основе 2, 2'-бипиридил-6, 6'-дикарбоксамида отличались заместителями в фенильной группе, их структура показана на рис. 1.

Для приготовления растворов навеску комплекса добавляли в ацетонитрил и помещали пробирку с образцом на 5 min в ультразвуковую ванну DADI968. Затем

раствор переносили в кювету и доливали необходимое количество ацетонитрила, доводя концентрацию комплекса до $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

В ходе работы регистрировали спектры поглощения, испускания и возбуждения люминесценции. Спектры поглощения были измерены при помощи спектрофотометра SOLAR PB2201 (Беларусь), а спектры испускания и возбуждения люминесценции — на спектрофлуориметре SOLAR CM2203 (Беларусь) при возбуждении светом с длиной волны 320 nm. Измерения проводили в диапазоне температур от 302 до 329 К. В работе использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 mm. Для получения спектров возбуждения и испускания люминесценции использовалась 90-градусная схема. Возбуждающее излучение не было поляризовано. Для поддержания необходимой температуры исследуемого раствора использовалось термостатируемое кюветное отделение в обоих спектральных приборах.

Полученные спектры возбуждения и испускания люминесценции корректировали на эффект внутреннего фильтра [23] по следующей формуле:

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

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

Квантовый выход люминесценции определяли методом эталонного красителя. В качестве эталона использовался раствор комплекса европия (с лигандом на основе 2, 2'-бипиридил-6, 6'-дикарбоксамида с пиридинным заместителем в четвертом положении) концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l в ацетонитриле, для которого квантовый выход люминесценции был измерен ранее (14%) [18]. Квантовый выход люминесценции изучаемых комплексов рассчитывали по формуле

$$\Phi = \Phi_{et} \frac{K}{K_{et}} = \Phi_{et} \frac{D_{et}}{D} \frac{I}{I_{et}},$$

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

При помощи двух первых полос спектра испускания люминесценции комплекса тербия можно вычислить коэффициент асимметрии R . Для этого используют следующую формулу [24]:

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

где $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ и $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ — интегральные интенсивности пиков, соответствующие переходам на уровни 7F_5 и 7F_6 .

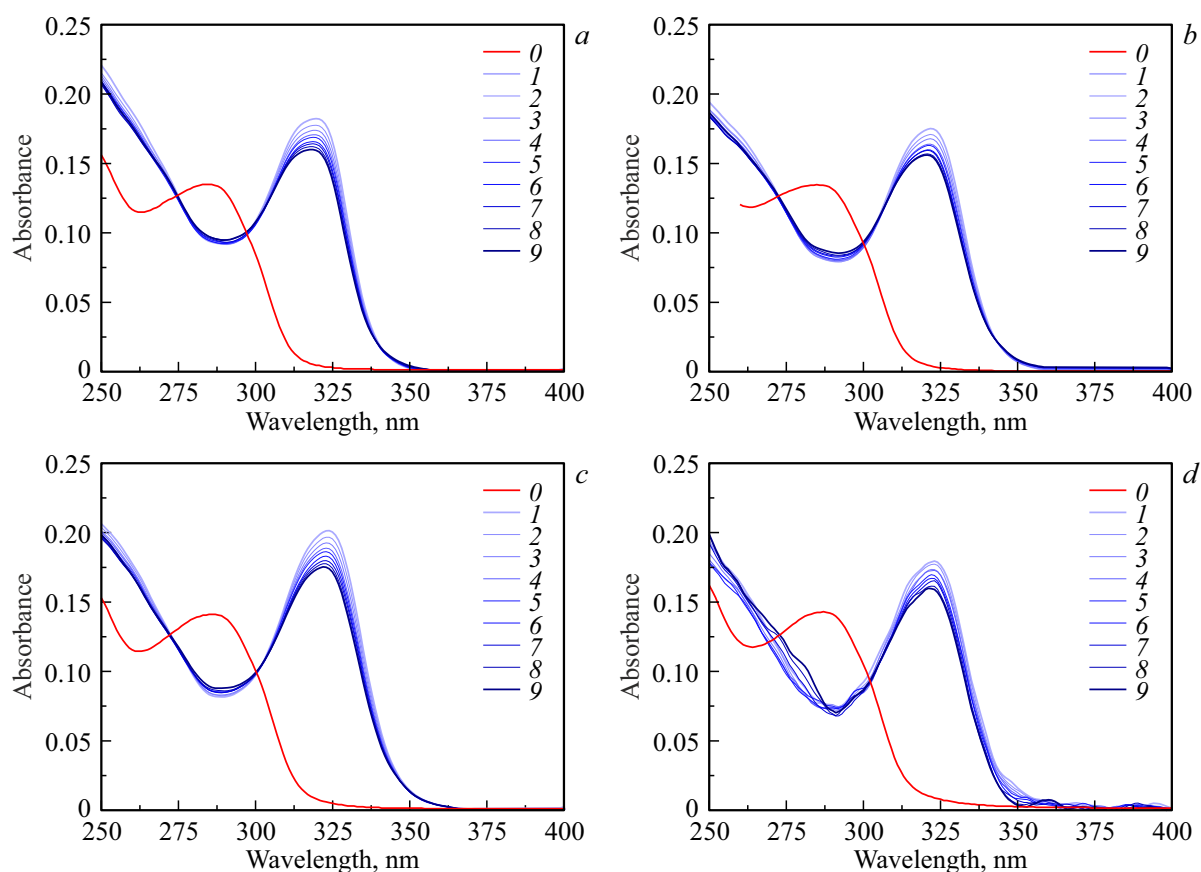


Рис. 2. Спектры поглощения растворов комплексов: *a* — Bipy 2F Tb, *b* — Bipy 3F Tb, *c* — Bipy 4F Tb, *d* — Bipy H Tb в ацетонитриле при температуре 1 — 302 К; 2 — 306 К; 3 — 310 К; 4 — 313 К; 5 — 315 К; 6 — 318 К; 7 — 322 К; 8 — 325 К; 9 — 329 К. Кривая 0 — поглощение лиганда.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры поглощения

Спектры поглощения растворов всех комплексов имеют полосу в области 310–330 нм, что соответствует поглощению света лигандом [25]. Обнаружено, что при повышении температуры раствора оптическая плотность уменьшается, но это изменение не превышает 13% от исходного значения во всем температурном интервале. Для разных комплексов форма спектра поглощения почти полностью совпадала, а величина оптической плотности на длине волны 320 нм отличалась не более, чем на 12% от максимальной зарегистрированной величины (рис. 2).

3.2. Спектры испускания люминесценции

Спектры испускания люминесценции четырех изученных комплексов тербия имеют схожую форму и содержат характеристические пики, соответствующие переходам с уровня 5D_4 на нижележащие по энергии уровни 7F_J , где $J = 6-3$, с максимумами на длинах волн в областях 485–500, 540–555, 580–595 и 615–625 нм

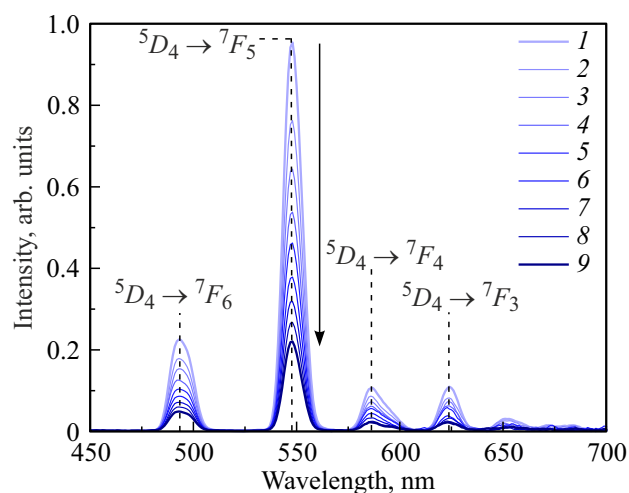


Рис. 3. Спектры испускания люминесценции раствора комплекса Bipy 2F Tb при температуре: 1 — 302 К; 2 — 306 К; 3 — 310 К; 4 — 313 К; 5 — 315 К; 6 — 318 К; 7 — 322 К; 8 — 325 К; 9 — 329 К.

соответственно [26,27]. Однако с увеличением температуры у всех комплексов, кроме комплекса Bipy 2F Tb,

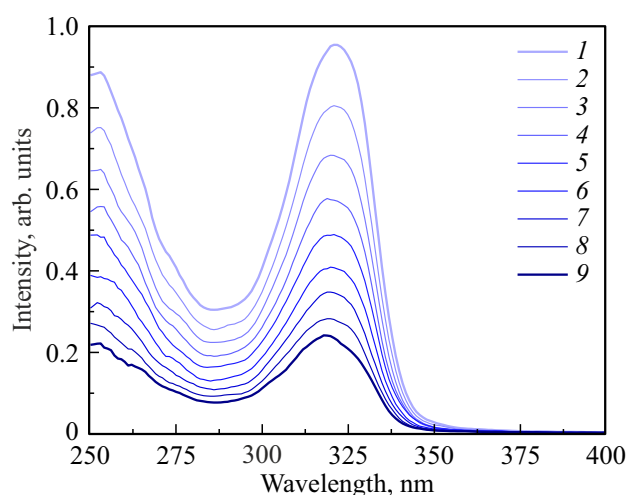


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции раствора комплекса Bipy 2F Tb при температуре: 1 — 302 K; 2 — 306 K; 3 — 310 K; 4 — 313 K; 5 — 315 K; 6 — 318 K; 7 — 322 K; 8 — 325 K; 9 — 329 K.

два пика с длинами волн 580–595 и 615–625 nm становятся неразличимыми на фоне шумов. Наиболее интенсивные линии соответствуют переходам с уровня 5D_4 на уровни 7F_5 и 7F_6 , что соответствует испусканию люминесценции с длинами волн 485–500 и 540–555 nm.

С увеличением температуры интенсивность люминесценции всех комплексов существенно уменьшалась (рис. 3). Интегральная интенсивность линии, соответствующей переходу с уровня 5D_4 на уровень 7F_5 , уменьшилась на 79% у комплекса Bipy H Tb, на 77%, 71% и 65% у комплексов Bipy 2F Tb, Bipy 3F Tb и Bipy 4F Tb. Комплекс Bipy 2F Tb показал высокую интенсивность люминесценции на фоне остальных комплексов. При охлаждении раствора до начальной температуры интенсивность люминесценции составила 79% от исходного уровня у комплекса Bipy H Tb, 98%, 89% и 92% — у комплексов Bipy 2F Tb, Bipy 3F Tb и Bipy 4F Tb соответственно. Уменьшение интенсивности люминесценции с ростом температуры объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается вероятность обратного переноса энергии с резонансного уровня 5D_4 иона тербия на первый триплетный уровень лиганда [28].

3.3. Спектры возбуждения люминесценции

Спектры возбуждения люминесценции иона тербия регистрировали на длине волны 545 nm. Для одного из комплексов они показаны на рис. 4 для разных температур. У всех комплексов наблюдается широкая полоса в спектре возбуждения с максимумом на длине волны 320 nm. С увеличением температуры интенсивность люминесценции падает. Спектры возбуждения люминесценции по форме схожи между собой и со спектрами поглощения этих же растворов. При уменьшении температуры до начальной интенсивности люминесценции в спектрах возбуждения возрастали аналогично

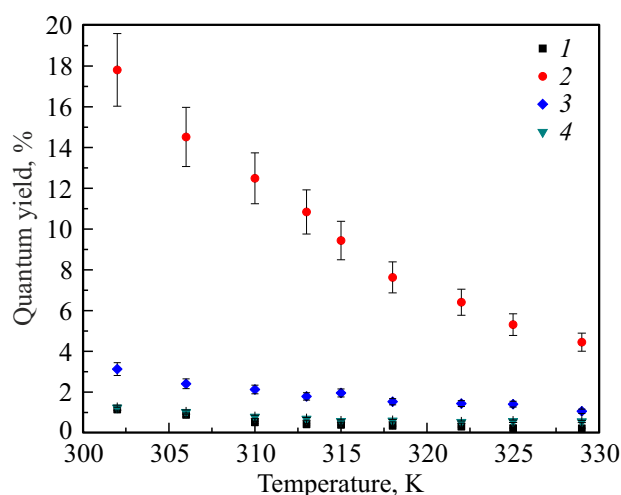


Рис. 5. Зависимость квантового выхода Φ люминесценции растворов комплексов: 1 — Bipy H Tb, 2 — Bipy 2F Tb, 3 — Bipy 3F Tb и 4 — Bipy 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 K.

Таблица 1. Относительные температурные чувствительности квантового выхода комплексов в двух диапазонах температур

Комплекс	Температура, K	Относительная температурная чувствительность квантового выхода, %/K
Bipy H Tb	302–315	9.0 ± 1.0
	315–329	4.0 ± 0.6
Bipy 2F Tb	302–315	4.3 ± 0.5
	315–329	5.0 ± 0.6
Bipy 3F Tb	302–315	4.7 ± 0.7
	315–329	3.6 ± 0.8
Bipy 4F Tb	302–315	5.3 ± 0.5
	315–329	0.4 ± 0.4

изменениям в спектрах испускания люминесценции.

3.4. Квантовый выход люминесценции

Зависимости квантового выхода люминесценции Φ растворов от температуры представлены на рис. 5. Наибольший квантовый выход был обнаружен у комплекса Bipy 2F Tb, он составил 17.8%. Мы связываем это с тем, что F-заместитель во 2-м положении фенильного кольца расположен в непосредственной близости от иона тербия; предположительно, он не дает проникнуть молекулам ацетонитрила (или другим возможным тушителям, например СН-группам лиганда) в первую или вторую координационные сферы тербия. У остальных трех комплексов заместитель либо расположен дальше,

Таблица 2. Температурные чувствительности интегральной интенсивности комплексов в двух диапазонах температур

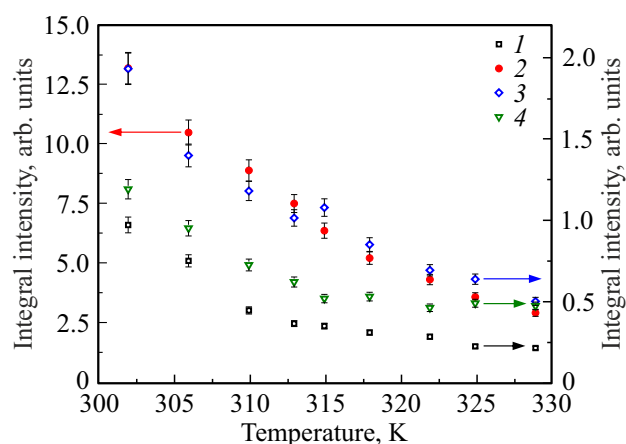
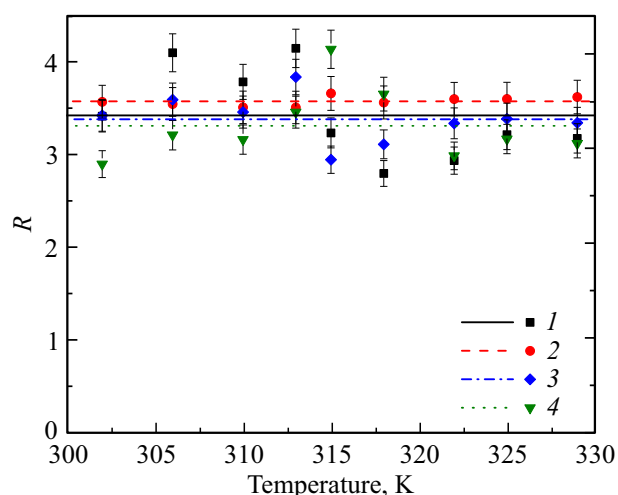
Комплекс	Температура, К	Относительная температурная чувствительность интегральной интенсивности, %/К
Віру Н Tb	302–315	9.0 ± 1.0
	315–329	3.6 ± 0.5
Віру 2F Tb	302–315	4.9 ± 0.5
	315–329	5.2 ± 0.6
Віру 3F Tb	302–315	5.5 ± 1.0
	315–329	4.9 ± 0.7
Віру 4F Tb	302–315	5.8 ± 0.6
	315–329	0.8 ± 0.4

либо вообще отсутствует (как в случае комплекса с незамещенным лигандом). Видно, что с увеличением температуры наблюдалось уменьшение Φ для всех комплексов Tb. Это объясняется увеличением с ростом температуры вероятности обратного переноса энергии с резонансного уровня тербия на триплетный уровень лиганда, а значит, увеличением вероятности безызлучательной дезактивации резонансного уровня. С ростом температуры квантовый выход люминесценции комплекса Віру Н Tb уменьшился на 80%, комплекса Віру 2F Tb — на 75%, комплекса Віру 3F Tb — на 66%, а комплекса Віру 4F Tb — на 55%.

Падение Φ с ростом температуры в первом приближении можно описать двумя линейными участками — от 302 до 315 К и от 315 до 329 К. Для каждого из этих температурных интервалов была рассчитана относительная температурная чувствительность (как отношение изменения квантового выхода к изменению температуры, деленное на значение квантового выхода середины диапазона); в табл. 1 приведены ее значения. Видно, что для всех комплексов, за исключением комплекса Віру 2F Tb, значение относительной чувствительности выше при меньших температурах. Наибольшая относительная чувствительность этого параметра, равная 9% заместителя (Віру Н Tb).

3.5. Интегральная интенсивность

Интегральная интенсивность рассчитывалась по сумме интегралов полос, соответствующих переходам с уровня 5D_4 на уровни 7F_6 и 7F_5 в спектре испускания люминесценции. Ее зависимость от температуры приведена на рис. 6. Видно, что с увеличением температуры значение интегральной интенсивности уменьшалось у всех комплексов. Наибольшее изменение обнаружено у комплексов Віру Н Tb и Віру 2F Tb — оно составило

**Рис. 6.** Зависимость интегральной интенсивности люминесценции растворов комплексов: 1 — Віру Н Tb, 2 — Віру 2F Tb, 3 — Віру 3F Tb и 4 — Віру 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 К. (Шкала ординат справа показана для зависимостей 1, 3 и 4, слева — для зависимости 2).**Рис. 7.** Зависимость коэффициента асимметрии R комплексов: 1 — Віру Н Tb, 2 — Віру 2F Tb, 3 — Віру 3F Tb и 4 — Віру 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 К. Сплошной линией обозначено среднее значение коэффициента асимметрии комплекса Віру Н Tb, штриховой — Віру 2F Tb, штрихпунктирной — Віру 3F Tb, пунктирной — Віру 4F Tb.

78%, у комплекса Віру 3F Tb — 74%, у комплекса Віру 4F Tb — 60%.

В табл. 2 приведены значения относительной чувствительности интегральной интенсивности для двух температурных зон: от 302 до 315 К и от 315 до 329 К. Наибольшая относительная чувствительность этого параметра, равная 9%/К, наблюдалась у комплекса без заместителя (Віру Н Tb).

Сопоставим полученные коэффициенты температурной чувствительности с имеющимися в литературе. В работе [29] в качестве параметра, зависящего от температуры, использовали отношение интенсивности

люминесценции европия к тербию в комплексах гидроксibenзоатов. Относительная температурная чувствительность данного отношения достигала максимального значения 4%/К при температуре 373 К. В работе [30] использовалось отношение интенсивности люминесценции тербия к европию в комплексах тетраakis(бензоилтрифторацетона) в диапазоне температур 20–225 К, относительная чувствительность достигала 7.6%/К при температуре 20 К. В работе [31] использовался этот же параметр в металл-органических каркасных структурах (metal-organic frameworks, MOFs). Для одного из образцов в диапазоне температур 293–333 К относительная температурная чувствительность достигла 7.32%/К. В работе [32] исследовали в широком диапазоне температур смешанные комплексы тербия и европия с лигандами на основе трифенилфосфиноксида и фурансодержащим аналогом теноилтрифторацетона. В качестве зависящего от температуры параметра использовали отношение интегральной интенсивности люминесценции тербия к европию. В диапазоне от 180 до 320 К относительная чувствительность этого параметра составила 3%/К.

Как видим, относительная температурная чувствительность люминесценции тербия для всех изученных нами комплексов тербия на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксанилида (и особенно для комплекса незамещенного комплекса Bipy H Tb) достигает достаточно высоких значений при сравнении с известными по научным публикациям.

3.6. Коэффициент асимметрии

Рассчитан коэффициент асимметрии R (рис. 7). Данный коэффициент отражает различное влияние поля лиганда (в том числе симметрию поля лиганда и плотность заряда вблизи РЗЭ) [33–35]. Однозначной зависимости коэффициента асимметрии от температуры обнаружено не было. В среднем, для всех комплексов и во всем диапазоне температур R равно 3.4.

4. Заключение

При изучении зависимости от температуры люминесцентных характеристик четырех комплексов тербия в ацетонитриле обнаружено существенное (примерно на 55–80%) уменьшение квантового выхода и интегральной интенсивности люминесценции с ростом температуры от 302 до 329 К. Мы объясняем это увеличением вероятности безызлучательной дезактивации резонансного состояния иона тербия путем обратного переноса энергии с резонансного уровня на триплетный уровень лиганда. Наибольший абсолютный квантовый выход люминесценции наблюдался у комплекса Bipy 2F Tb : он составил 17.8% при комнатной температуре. Для остальных трех комплексов квантовый выход составлял не более 4%. Максимальное относительное

изменение квантового выхода люминесценции с температурой обнаружено у комплекса Bipy H Tb : оно составило 80%, у этого же комплекса наблюдалась наивысшая относительная чувствительность этого параметра в диапазоне температур от 302 до 315 К: она достигала достаточно высоких значений $(9.0 \pm 1.0)\%/K$. Наибольшее уменьшение интегральной интенсивности люминесценции обнаружено у комплексов Bipy H Tb и Bipy 2F Tb : оно составило 78% при росте температуры от 302 до 329 К. Максимальная температурная чувствительность этого параметра наблюдалась у комплекса Bipy H Tb в диапазоне температур от 302 до 315 К и составила $(9.0 \pm 1.0)\%/K$. По интенсивностям двух главных линий в спектре испускания тербия рассчитан коэффициент асимметрии R для всех изученных комплексов в ацетонитриле, его среднее значение равно 3.4. Однозначной зависимости значения коэффициента асимметрии от температуры обнаружено не было.

Наибольшим потенциалом для создания оптического термометра обладает комплекс Bipy 2F Tb . Его высокая интенсивность люминесценции, зависящие от температуры люминесцентные параметры и восстановление (с точностью 2%) интенсивности люминесценции при охлаждении до начальной температуры делают его интересным объектом для дальнейших исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2024-534).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli. *Chem. Soc. Rev.*, **39** (1), 189–227 (2010). DOI: 10.1039/b905604c
- [2] C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane. *J. Mater. Chem. C*, **9** (26), 8323–8328 (2021). DOI: 10.1039/d1tc01532j
- [3] X. Wang, K. Batra, G. Clavier, G. Maurin, B. Ding, A. Tissot, Christian Serre. *Chemistry A European J.*, **29** (12), 13978–14007 (2023). DOI: 10.1002/chem.202203136
- [4] X. Pei, Y. Pan, L. Zhang, Y. Lv. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **56** (4), 1–22 (2020). DOI: 10.1080/05704928.2020.1793770
- [5] H. Guan, Mi. Qi, L. Shi, W. Liu, L. Yang, W. Dou. *ACS Appl. Materials & Interfaces*, **15** (14), 18114–18124 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c01897
- [6] N. Sun, Z. Xijin, Y. Yang, L. Li, A. Zhang, H. Jia, X. Liu. *J. Rare Earths*, **34** (2), 130–136 (2016). DOI: 10.1016/s1002-0721(16)60004-2
- [7] A.A. Bozhko, A.V. Kharcheva, N.E. Borisova, A.V. Ivanov, S.V. Patsaeva. *Opt. Spectrosc.*, **131** (6), 690–698 (2023). DOI: 10.61011/OS.2025.03.60239.7-25

- [8] A.V. Kharcheva, K.D. Shmelkov, Yu.G. Sokolovskaya, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, S.V. Patsaeva. *Moscow University Physics Bulletin*, **79** (4), 477–484 (2024). DOI: 10.3103/S0027134924700620
- [9] L.Yu. Mironov, S.K. Evstropiev. *Opt. Eng.*, **58** (2), 027113 (2019). DOI: 10.1117/1.OE.58.2.027113
- [10] J. Yu, L. Sun, H. Peng, M.I.J. Stich. *J. Materials Chemistry*, **20** (33), 6975 (2010). DOI: 10.1039/c0jm01069c
- [11] D.S. Koshelev, A.V. Medved'ko, A.S. Goloveshkin, Y.V. Nelubina, O.A. Maloshitskaya, E.S. Safiullina, Y.A. Gracheva, E.A. Nikitin, L.S. Lepnev, S.Z. Vatsadze, V.V. Utochnikova. *J. Materials Chemistry C*, **12** (48), 19352–19358 (2024). DOI: 10.1039/d4tc03970j
- [12] J. Georges. *The Analyst*, **118** (12), 1481 (1993). DOI: 10.1039/an9931801481
- [13] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini. *Photochem. and Photobiol.*, **52** (2), 299–306 (1990). DOI: 10.1111/j.1751-1097.1990.tb04185.x
- [14] N.E. Borisova, A.V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, L.A. Korotkov, S. Bakaev, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.V. Belova, B.F. Myasoedov. *Dalton Transactions*, **46** (7), 2238–2248 (2017). DOI: 10.1039/C6DT04681A
- [15] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard. *Dalton Trans.*, **9** (9), 1334–1347 (2004). DOI: 10.1039/b316246j
- [16] R.E. Whan, G.A. Crosby. *J. Molec. Spectrosc.*, **8** (1-6), 315–327 (1962). DOI: 10.1016/0022-2852(62)90031-0
- [17] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire. *J. Chem. Phys.*, **34** (3), 743–748 (1961). DOI: 10.1063/1.1731670
- [18] N.E. Borisova, A.V. Ivanov, A.V. Kharcheva, T.B. Sumyanova, U.V. Surkova, P.I. Matveev, S.V. Patsaeva. *Molecules*, **25** (1), 62 (2020). DOI: 10.3390/molecules25010062
- [19] A. Arauzo, L. Gasque, S. Fuertes, C. Tenorio, S. Bernés, E. Bartolomé. *Dalton Transactions*, **49** (39), 13671–13684 (2020). DOI: 10.1039/d0dt02614j
- [20] M. Xiao, P.R. Selvin. *J. Am. Chem. Society*, **123** (29), 7067–7073 (2001). DOI: 10.1021/ja0031669
- [21] B.-L. Chen, Y.-M. Sun, H. Xiang, M.-X. Lin, J.-H. Lia, Y.-L. Huang. *New J. Chem.*, **46** (23), 11021–11024 (2022). DOI: 10.1039/D2NJ01250B
- [22] Z. Zhao, M. Bian, C. Lin, X. Fu, G. Yu, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang. *Sci. China Chem.*, **64** (9), 1504–1509 (2021). DOI: 10.1007/s11426-021-1036-0
- [23] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed. (Plenum Publishers, N.Y., 1999). DOI: 10.1007/978-1-4757-3061-6
- [24] Y.-H. Wang, J. Zhou, R.-L. Zong, S.-K. Shi, T. Wang, B. Li. *Optoelectron. Lett.*, **2** (4), 316–319 (2006). DOI: 10.1007/BF03033670
- [25] N.E. Borisova, T. Sumyanova, A.V. Kharcheva, P.I. Matveev, A.V. Ivanov, E.A. Razumova, S.V. Patsaeva. *Dalton Transactions*, **47** (46), 16755–16765 (2018). DOI: 10.1039/C8DT03734E
- [26] F.S. Richardson. *Chem. Rev.*, **82** (5), 541–552 (1982). DOI: 10.1021/cr00051a004
- [27] S. Sivakumar, M.L.P. Reddy. *J. Materials Chemistry*, **22** (21), 10852 (2012). DOI: 10.1039/c2jm30535f
- [28] A.V. Kharcheva, A.A. Bozhko, Y.G. Sokolovskaya, N.E. Borisova, A.V. Ivanov, S.V. Patsaeva. *Photonics*, **10** (10), 1–13 (2023). DOI: 10.3390/photonics10101171
- [29] L.O. Tcelykh, V.Yu. Kozhevnikova, A.S. Goloveshkin, E.V. Latipov, E.O. Gordeeva, V.V. Utochnikova. *Sensors and Actuators A: Physica*, **345** (50), 113787 (2022). DOI: 10.1016/j.sna.2022.113787
- [30] L.B. Guimar?es, A. Botas, M.C.F.C. Felinto, R. Ferreira, L.A.D. Carlos, O.L. Malta, H.F. Brito. *Materials Advances*, **1** (6), 1988–1995 (2020). DOI: 10.1039/d0ma00201a
- [31] T. Xia, Z. Shao, X. Yan, M. Liu, L. Yu, Y. Wan, B. Chang, J. Zhang, D. Zhao. *Chem. Commun.*, **57** (25), 3143–3146 (2021). DOI: 10.1039/d1cc00297j
- [32] A.A. Ivanova, T.A. Polikovskiy, V.E. Gontcharenko, V.M. Korshunov, M.A. Kiskin, I.V. Taydakov, Y.A. Belousov. *Sensors and Actuators A: Physica*, **379**, 115969 (2024). DOI: 10.1016/j.sna.2024.115969
- [33] I.E. Kolesnikov, A.V. Povolotskiy, D.V. Mamonova, E.Y. Kolesnikov, A.V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov. *J. Rare Earths*, **36** (5), 474–481 (2018). DOI: 10.1016/j.jre.2017.11.008
- [34] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski. *Opt. Materials*, **32** (8), 827–831 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.03.002
- [35] K. Burek, S. Eidner, S. Kuke, M.U. Kumke. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **191**, 36–49 (2018). DOI: 10.1016/j.saa.2017.09.012