

02

Исследование изменения лигандного состава хелата Eu^{3+} методами двухступенчатого лазерного возбуждения люминесценции и компьютерного моделирования кинетики

© И.В. Станишевский¹, Т.А. Павич², С.М. Арабей¹¹ Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь² Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

e-mail: ivanstanisheuski@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2018 г.

Комплекс европий (III) — три(добензоилметан)-трифенилфосфиноксид исследован в поликристаллическом состоянии и толуоле при 298 К с использованием метода возбуждения люминесценции двухступенчатыми прямоугольными импульсами со спадом интенсивности ступеней. Экспериментальные немонотонные кинетические кривые были численно смоделированы в рамках четырехуровневой динамической модели, описывающей обратимые процессы в комплексе, связанные с его структурной перестройкой. Максимальное соответствие между экспериментальными и смоделированными кривыми было получено с помощью итерационной аппроксимации, выполненной с привлечением алгоритма Нелдера—Мида. На основании полученных численных значений констант скоростей и параметров модели была дана интерпретация экспериментальных кинетик и сделан вывод о том, что они являются отражением процессов, связанных с изменением лигандного состава хелата Eu^{3+} .

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47194.176-18

Введение

Среди наиболее востребованных комплексных соединений для практических применений особое место занимают хелаты лантаноидов (Ln) с органическими лигандами. В значительной степени это обусловлено высоким квантовым выходом люминесценции ионов Ln^{3+} , миллисекундным диапазоном времени жизни излучательных состояний, большим стоксовым сдвигом и фиксированным положением узких полос электронных переходов. Комплексы успешно используются при создании новых активных сред лазеров, полимерных волоконных усилителей для целей оптических коммуникаций [1]. Значительные успехи достигнуты при разработке электролюминесцентных материалов на их основе: органических светодиодов [2], цветных дисплеев и твердотельных микроисточников белого света [3], светопреобразующих покрытий для солнечных элементов [4], люминесцентных сенсоров [5]. Комплексы оказались перспективными в биологических и медицинских разработках [6], при изучении биологических процессов *in vitro* и *in vivo* [7], в качестве люминесцентных зондов для диагностики злокачественных новообразований [8] и при иммунологических обследованиях [9].

Квантовый выход сенсibilизированной люминесценции комплексов в основном контролируется безызлучательной дезактивацией энергии из состояния переноса заряда (CTS). Значение квантового выхода зависит от энергетического положения CTS относительно уровней лигандов и иона лантаноида [10,11], а также от температуры [12,13]. Однако квантовый выход может

значительно уменьшиться, когда во внутреннюю координационную сферу иона Ln^{3+} попадают молекулы воды в виде дополнительных лигандов [14,15]. В этом случае тушение обусловлено безызлучательной дезактивацией возбужденных состояний иона Ln^{3+} высокочастотными обертонами валентных O—H-колебаний молекул воды [16].

Для лантаноидных комплексов в поликристаллическом состоянии и в растворе число координационных мест, занимаемых лигандами во внутренней сфере (координационное число), может изменяться от шести до двенадцати. В случае координационной ненасыщенности к Ln^{3+} могут дополнительно координироваться молекулы воды из локального окружения. В то же время установлено, что в некоторых растворах в темновых условиях и при фотовозбуждении (PE) ряд комплексов претерпевает сложную стерическую перестройку внутренней и/или внешней координационных сфер. Это приводит к изменению их лигандного состава (в первую очередь, количества лигандных молекул воды) и, как следствие, к изменению спектрально-кинетических параметров люминесценции. Так, в работе [17] обнаружено усиление люминесценции *трис-β*-дикетонатов Ln^{3+} в толуоле после добавления воды в раствор. Авторы интерпретировали неожиданный эффект как результат образования внешнесферных водных ассоциатов, приводящих к диссоциации слаболюминесцирующих димерных комплексов, а также уменьшением безызлучательных потерь через CTS. Аналогичный эффект для β -дикетонатных комплексов Eu^{3+} наблюдался и в пористом стекле [18]. В последнем случае включение молекул воды во

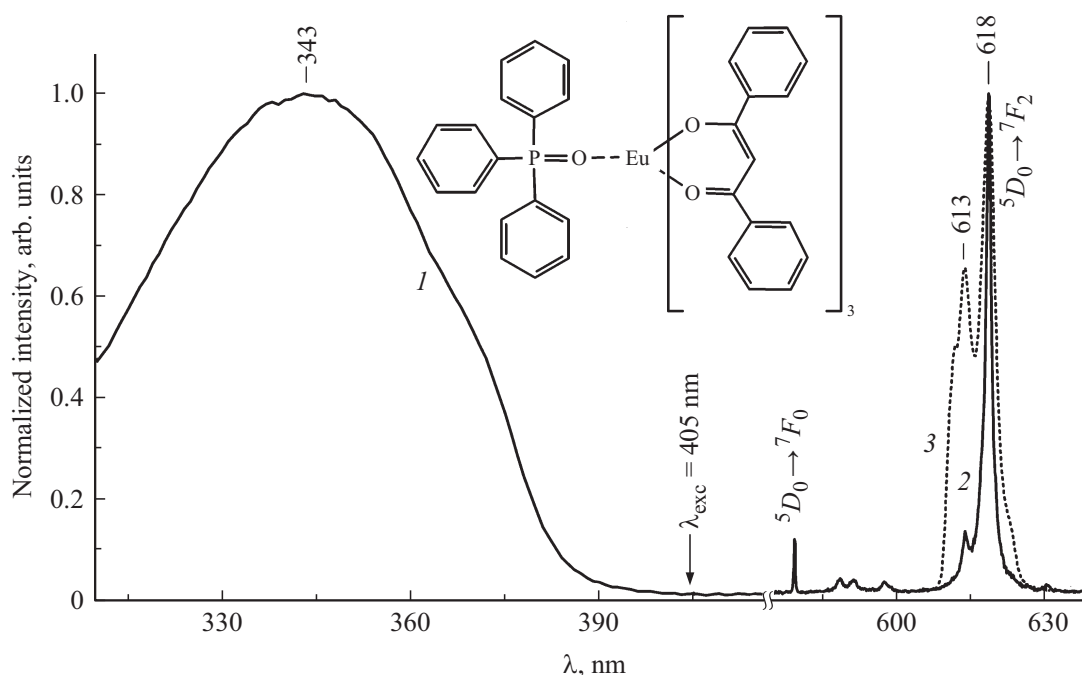


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ в толуоле (1) и люминесценции в поликристалле (2) и в толуоле (3) при $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ и 298 К. На вставке изображена структура $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$.

внешнюю координационную сферу комплекса усиливало $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в сопряженной системе лигандов, увеличивая тем самым эффективность заселения 5D_0 -состояния. В работе [19] описан аналитический датчик обнаружения и количественного определения веществ, принцип действия которого основан на усилении люминесценции лантаноидного комплекса в результате выхода молекул воды из внутренней координационной сферы при РЕ комплекса и их замещения молекулами аналита. Установлено, что возрастание квантового выхода люминесценции связано со способностью некоторых органических растворителей вытеснять воду из внутренней координационной сферы комплексов Ln^{3+} [15,20]. Так, в работе [15] с помощью анализа кинетики затухания люминесценции лабильных комплексов в жидких растворах при импульсном селективном лазерном возбуждении были определены скорости лигандного обмена. Для успешного применения метода оказалось необходимым, чтобы скорость лигандного обмена заметно превышала скорость дезактивации возбужденных состояний ионов Ln^{3+} . Отмеченные выше работы свидетельствуют о том, что природа и состав лигандного окружения ионов Ln^{3+} заметным образом влияют на параметры их люминесценции. Имеются все основания полагать, что в случае выбора адекватной кинетической модели процесса (в том числе лигандного обмена) можно определить ее параметры. Авторы настоящей работы успешно применили разработанные ими новые методы изучения кинетики фото процессов для получения информации о внутримолекулярных константах скоростей и скоростях лигандного обмена. Так, в работах [21,22] описан метод характеристики метастабильных электронных состояний

органических молекул, основанный на анализе кинетики уменьшения и восстановления интенсивности их флуоресценции, возбуждаемой амплитудно-модулированным квазистационарным лазером. В дополнение к симуляции динамики наблюдаемых фото процессов в [23] впервые была реализована итерационная аппроксимация сложного немоного профиля кинетики люминесценции. Важной особенностью метода является то, что он позволяет обнаружить и количественно характеризовать все фото процессы, происходящие в субмиллисекундном и более длительном диапазонах времен, в том числе связанные с изменением лигандного состава в лантаноидных комплексах. Методы дают возможность изучать относительно медленные изменения физико-химических и структурных свойств (фотостойкость, старение и др.) объектов. Такую информацию для комплекса Eu^{3+} трудно получить как при стационарном, так и при типичном импульсном (лазерном) РЕ.

Цель настоящей работы состояла в исследовании кинетики люминесценции комплекса Eu^{3+} методами амплитудно-модулированного лазерного возбуждения и компьютерного моделирования для получения информации о скоростях лигандного обмена, на основании которой можно судить о качественном составе лигандного окружения иона Eu^{3+} во внутренней координационной сфере.

Объекты и методы исследования

Исследовался комплекс европий (III)-три(дибензоилметан)-трифенилфосфиноксид ($\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$, где

DBM — дибензоилметан, TPPO — трифенилфосфин-оксид), структура которого изображена на рис. 1. Комплекс был синтезирован по модифицированной методике [24] из следующих компонентов: нитрата европия ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), DBM и TPPO при молярном соотношении 1 : 3 : 1. Соединения DBM и TPPO растворяли в этаноле и при интенсивном перемешивании к нему по каплям добавляли 1н водный раствор NaOH, доводя pH до 6.0. К полученному раствору по каплям добавляли водный раствор нитрата европия. Реакционную массу упаривали и выпавший осадок полученного $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ отфильтровывали, промывали смесью воды и этанола в соотношении 1 : 1, сушили до постоянного веса в эксикаторе над безводным хлоридом кальция, а затем перекристаллизовывали в ацетоне.

Люминесценция комплекса исследовалась в твердом поликристаллическом мелкодисперсном состоянии (далее, в поликристалле) и растворе (толуол) при 298 К. Для ее возбуждения использовалось модулированное излучение полупроводникового лазерного диода ($\lambda_{\text{gen}} = 405 \text{ nm}$), профиль которого представлял последовательность двухступенчатых, прямоугольных, спадающих по интенсивности импульсов. Основные детали измерений описаны в [21,22]. В настоящей работе методика была усовершенствована: записывался профиль PE, который учитывался при расчетах, путем измерения кинетики люминесценции Родамина В в этаноле. Спектр стационарного поглощения комплекса в растворе при 298 К измерен на спектрофотометре Cary-500 Scan UV-Vis-NIR (Varian, США, Австралия).

Интерпретация эмпирических данных основывалась на результатах численного моделирования, реализованных в следующих приемах и методах. Вначале для монотонных участков экспериментальных кривых с помощью алгоритмов решения обратной задачи [25,26] получались сведения о характеристических скоростях процессов. Далее на основании выбранной кинетической одномерной модели обратимых фото процессов, описываемой системой обыкновенных дифференциальных уравнений (SODE), численно рассчитывалась динамика населенностей энергетических уровней и симулировалась люминесценция. Модели не учитывали вынужденное испускание, межмолекулярные взаимодействия и необратимые фото процессы. При этом некоторые начальные значения коэффициентов SODE задавались с учетом полученных ранее характеристических скоростей процессов. Более подробные сведения о расчетах приведены в [21–23,27]. Отметим, что численные методы интегрирования были использованы по причине того, что модели с числом уровней более трех не имели точного аналитического решения. В дополнение к прямым расчетам населенностей для определения параметров модели и констант скоростей внутри- и межмолекулярных процессов была выполнена итерационная аппроксимация экспериментальных немонотонных кинетических кривых кривыми симулированной люминесценции. Решение этой обратной задачи было реализовано с

помощью алгоритма оптимизации Нелдера–Мида [28], в котором при поиске решения не используются производные. Как и в работе [23], итерационно минимизировалась целевая функция, представляющая собой сумму квадратов разностей интенсивностей в заданных временных точках: численных значений симулированной кривой люминесценции и соответствующих им значений экспериментальной кривой. Подчеркнем, что в отличие от широко используемых приемов аппроксимации монотонных участков экспериментальных кривых экспоненциальными функциями в настоящей работе представлены результаты аппроксимации немонотонных кривых суперпозицией решений SODE во всем временном диапазоне. Для опробованных гипотетических моделей в процессе поиска решения варьировались коэффициенты (константы скоростей) SODE и параметры и находилось новое оптимальное решение. Для повышения достоверности и однозначности решения количество варьируемых констант скоростей и параметров модели ограничивалось минимально достаточным количеством (не более 8). Критерий окончательного выбора модели был следующий. Модель должна обеспечить: 1) минимальное значение целевой функции, 2) детальное соответствие профилей сопоставляемых кинетических кривых, и главное, 3) физически правдоподобные значения расчетных констант скоростей. Все расчеты были проделаны с помощью созданных авторами оригинальных процедур, написанных и реализованных в среде Scilab [29]. Расчетная часть процедур содержала как подключаемые модули известных библиотек [25,26], так и встроенные модули Scilab (в частности, *neldermead_new*).

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ в области 310–415 nm представлен на рис. 1 (кривая 1). В этой области наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом при 343 nm, соответствующая $S_0 \rightarrow S_1$ -переходам органических лигандов.

Люминесценция иона Eu^{3+} проявляется благодаря эффективной интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ внутри лиганда и переносу энергии с T_1 -уровня на излучающий 5D_0 -уровень Eu^{3+} . Спектр люминесценции поликристалла (кривая 2, рис. 1) имеет достаточно узкие полосы, соответствующие в области 575–640 nm ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ -переходам, где $i = 0–2$. Самая интенсивная из них (610–620 nm) принадлежит ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -переходу, наиболее чувствительному к симметрии ближайшего окружения Eu^{3+} . При комнатной температуре в толуольном растворе эта полоса состоит из нескольких интенсивных компонентов (кривая 3, рис. 1), что указывает на низкую симметрию комплекса. Отметим, что одиночная линия при 580 nm (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) свидетельствует о чистоте исследуемого комплекса.

Кинетика люминесценции имеет специфическое поведение: профиль экспериментальных кривых заметно

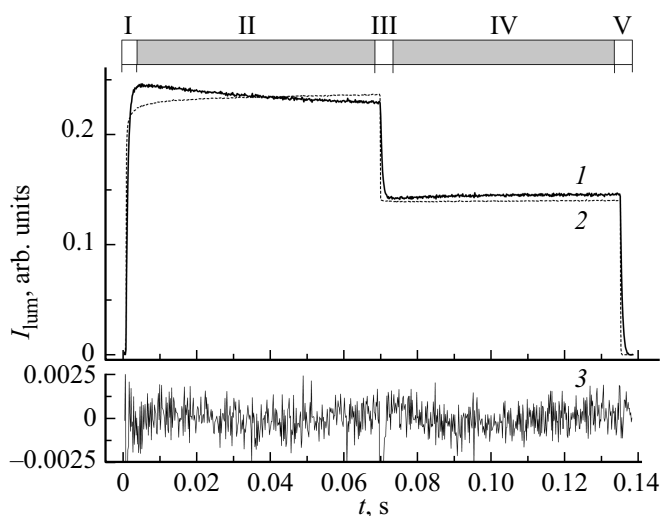


Рис. 2. Кинетика люминесценции $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ в поликристалле при 298 К ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{mon}} = 618 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{mon}} \approx 0.2 \text{ nm}$) (1). Профиль лазерного импульса РЕ (2). Разность между экспериментальной и расчетной интенсивностями люминесценции (3).

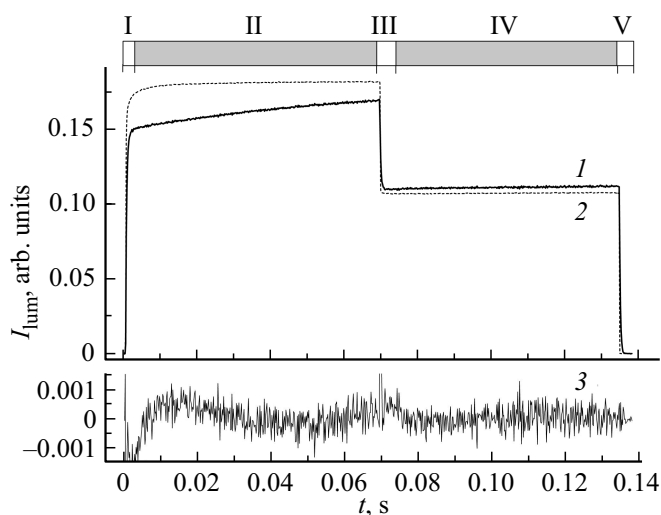


Рис. 3. Кинетика люминесценции $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ в толуоле при 298 К ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{mon}} = 612 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{mon}} \approx 1.0 \text{ nm}$) (1). Профиль лазерного импульса РЕ (2). Разность между экспериментальной и расчетной интенсивностями люминесценции (3).

отличается от профиля импульса РЕ. В частности, для поликристалла при регистрации в пределах контура полосы 610–620 нм кинетика имеет профиль, изображенный на рис. 2 (кривая 1). В толуоле подобный профиль кинетики наблюдается только при $\lambda_{\text{mon}} = 618 \text{ nm}$, а при смещении в коротковолновую область ($\lambda_{\text{mon}} = 612 \text{ nm}$) плавно трансформируется в профиль, изображенный на рис. 3 (кривая 1). Если кинетику условно разбить на участки, которые на рис. 2 и 3 обозначены цифрами I–V, то наиболее существенные различия наблюдаются на участках II и IV, соответствующих каждой отдельной

ступени РЕ. Для поликристалла интенсивность на участке II падает, а на IV — возрастает. В толуоле, в частности, при $\lambda_{\text{mon}} = 612 \text{ nm}$ наблюдается противоположная картина. Типичные скорости изменения интенсивности на участках I, III и V составляют $\sim 2000 \text{ s}^{-1}$ для поликристалла и $\sim 4500 \text{ s}^{-1}$ для толуола, а на участках II и IV соответственно ~ 30 и $\sim 10 \text{ s}^{-1}$. Для всех участков выявлена дисперсия значений констант скоростей процессов (немоноэкспоненциальность кривых).

Общепринятый каскадный механизм миграции энергии РЕ в органических комплексах лантаноидов, когда после интеркомбинационной конверсии с возбужденного синглетного S_1 на триплетный T_1 -уровень лиганда происходит перенос энергии на 5D_1 -уровень Eu^{3+} , а затем на его излучательный 5D_0 -уровень, не в состоянии объяснить наблюдаемую кинетику на участках II и IV. Учитывая известные типичные значения констант скоростей внутрикомплексных процессов заселения уровней Eu^{3+} ($> 10^6 \text{ s}^{-1}$) [13,30], можно утверждать, что каскадный процесс миграции энергии РЕ в комплексе Eu^{3+} может быть вполне корректно заменен эквивалентным одностадийным процессом. Например, таким, в котором при РЕ непосредственно заселяется 5D_0 -уровень, который затем дезактивируется на уровни 7F_i . Типичные значения скоростей изменения интенсивности на участках I, III и V ожидаемо оказались близкими к известным константам скоростей ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -перехода ($\approx 2000\text{--}4000 \text{ s}^{-1}$) [13,30]. Вместе с тем, скорости на участках II и IV оказались на два порядка меньше. Возникает вопрос о том, какие медленные ($0\text{--}1000 \text{ s}^{-1}$) молекулярные процессы обуславливают такое поведение кривых на этих участках. Можно утверждать, что уровни энергии, участвующие в миграции энергии РЕ на ион Eu^{3+} не могут быть вовлечены в такие медленные процессы. Это связано с тем, что константы скорости дезактивации этих уровней (в том числе и уровня СТС) превышают 10^6 s^{-1} , что значительно выше наблюдаемых максимальных скоростей (4000 s^{-1}) изменения интенсивности. Участие фононов кристаллической решетки [13] в медленных процессах тем более невозможно, поскольку при 298 К они имеют пикосекундные характеристические времена жизни.

Важно отметить, что обнаруженное уменьшение и возрастание интенсивности люминесценции, в частности, в поликристалле имеет заметное сходство с кинетикой фейдинга и антифейдинга флуоресценции порфиринов [21,22]. Эффекты в последних были связаны с процессами установления разных равновесных населенностей метастабильного T_1 -состояния при изменении интенсивности двухступенчатого РЕ. Проведенные авторами [23] расчеты показали, что такое сходство вызвано обратимыми структурными фотопревращениями комплекса Eu^{3+} , которые также приводят к изменению равновесных населенностей уровней. На основании апробации трех- и четырехуровневых моделей была выбрана та, которая наиболее адекватно описывала экспериментальные кинетические зависимости как для

Расчетные значения констант скоростей и параметров модели

Параметры и константы скоростей	Поликристалл ($\lambda_{\text{мон}} = 618 \text{ nm}$)		Раствор ($\lambda_{\text{мон}} = 612 \text{ nm}$)	
	Параметр, arb. units	Константа скорости, s^{-1}	Параметр, arb. units	Константа скорости, s^{-1}
n_1	1	–	1	–
n_2	0.2–0.5	–	0.05–0.1	–
r_1	0.01–0.1	–	0.02–0.05	–
r_2	0.3–0.5	–	0.05–0.1	–
k_{exc1}	–	3–10	–	200–400
k_{exc2}	–	300–1000	–	2000–4000
p_1	–	2500–4500	–	5200–6000
p_2	–	1900–2200	–	3200–3800
h_{12}	–	80–250	–	20–30
h_{21}	–	50–65	–	12–16
g_{12}	–	3–7	–	0.1–0.3
g_{21}	–	16–20	–	3–8

поликристалла, так и раствора по указанным выше критериям. Модель включала переходы в двух двухуровневых комплексах K1 и K2, которые дополнительно связаны друг с другом обратимыми превращениями. В случае $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ такими превращениями могут быть обратимые структурные фотопревращения. Схема энергетических уровней и переходов между ними для выбранной модели изображена на рис. 4.

Путь заселения ${}^5D_0^{(1)}$ - и ${}^5D_0^{(2)}$ -уровней комплексов K1 и K2 в результате быстрой каскадной миграции энергии PE с лиганда на Eu^{3+} показан на схеме в виде изогнутых стрелок, и оказался вполне допустимым упрощением. В целях уменьшения количества коэффициентов SODE предполагалось, что переходы между K1 и K2 существуют только между возбужденными уровнями ${}^5D_0^{(1)}$ и ${}^5D_0^{(2)}$ (соответствующие константы скоростей переходов — h_{12} и h_{21}) и основными ${}^7F_2^{(1)}$ и ${}^7F_2^{(2)}$ (g_{12} и g_{21}). SODE, описывающая модель, имела вид

$$\left\{ \begin{array}{l} [b] \frac{d[{}^7F_2^{(1)}]}{dt} = -(k_{\text{exc1}} + g_{12}) [{}^7F_2^{(1)}] \\ \quad + p_1 [{}^5D_0^{(1)}] + g_{12} [{}^7F_2^{(2)}], \\ \frac{d[{}^5D_0^{(1)}]}{dt} = -(p_1 + h_{12}) [{}^5D_0^{(1)}] \\ \quad + k_{\text{exc1}} [{}^7F_2^{(1)}] + h_{12} [{}^5D_0^{(2)}], \\ \frac{d[{}^7F_2^{(2)}]}{dt} = -(k_{\text{exc2}} + g_{21}) [{}^7F_2^{(2)}] \\ \quad + p_2 [{}^5D_0^{(2)}] + g_{21} [{}^7F_2^{(1)}], \\ \frac{d[{}^5D_0^{(2)}]}{dt} = -(p_2 + h_{21}) [{}^5D_0^{(2)}] \\ \quad + k_{\text{exc2}} [{}^7F_2^{(2)}] + h_{21} [{}^5D_0^{(1)}]. \end{array} \right. \quad (1)$$

Полагалось, что (1) замкнута: $[{}^7F_2^{(1)}(t)] + [{}^7F_2^{(2)}(t)] + [{}^5D_0^{(1)}(t)] + [{}^5D_0^{(2)}(t)] = [{}^7F_2^{(1)}(0)] + [{}^7F_2^{(2)}(0)] = n_1 + n_2 = \text{const}$. Параметры n_1 и n_2 — исходные концентрации комплексов K1 и K2 соответственно. Интенсивность люминесценции рассчитывалась как сумма населенностей возбужденных ${}^5D_0^{(1)}$ - и ${}^5D_0^{(2)}$ -уровней со своими весовыми вкладами r_1 и r_2 : $I(t)_{\text{lum}} \sim r_1 [{}^5D_0^{(1)}(t)] + r_2 [{}^5D_0^{(2)}(t)]$. Параметры r_1 и r_2 по сути являются излучательными вкладами соответственно в p_1 и p_2 . В таблице приведены рассчитанные значения констант скоростей переходов и параметров рассматриваемой модели.

Анализ рассчитанных данных для $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ в поликристалле показывает, что в основном состоянии он существует преимущественно в виде комплекса K1 ($n_1 > n_2$), однако эффективность его возбуждения мала ($k_{\text{exc1}} \ll k_{\text{exc2}}$). В ${}^5D_0^{(1)}$ -состоянии K1 с эффективностью $\sim 0.05(h_{12}/(p_1 + h_{12}))$ преобразуется в K2 благодаря ${}^5D_0^{(1)} \rightsquigarrow {}^5D_0^{(2)}$ -переходу. Обратный процесс ${}^5D_0^{(2)} \rightsquigarrow {}^5D_0^{(1)}$ менее эффективен ($h_{12} > h_{21}$). Имеет место соотношение $p_1 > p_2$ и $r_1 < r_2$. В основном состоянии равновесие между обратимыми темновыми процессами превращений K1 \rightleftharpoons K2 смещено в сторону образования K1 ($g_{12} < g_{21}$). Отметим, что скорость образования K2 в возбужденном состоянии превышает скорость его распада в основном ($h_{12} \gg g_{21}$). Временные параметры кинетики люминесценции на участках I, III и V хорошо коррелируют со значениями p_1 и p_2 , а на участках II и IV они имеют тот же порядок величины, что и рассчитанные значения h_{12} , h_{21} , g_{12} и g_{21} . Именно значения этих констант скоростей определяют наблюдаемые медленные изменения интенсивности. Расчеты показали, что уменьшение и восстановление интенсивности люминесценции на участках II и IV вызвано как накоплением молекул на основном уровне K2 (${}^7F_2^{(2)}$), так и является результатом изменения населенностей всех энергетических уровней K1 и K2. Последнее отличается от случая порфиринов [21,22].

В толуоле значения n_2 , r_1 , r_2 , а также h_{12} , h_{21} , g_{12} и g_{21} меньше аналогичных в поликристалле, хотя между одноименными константами наблюдается пропорциональность. При этом значения p_1 и p_2 выше соответствующих значений в поликристалле. Как и в случае поликристалла медленные изменения интенсивности люминесценции являются как результатом изменения населенностей всех уровней, так и образованием долгоживущего К2. Однако более низкие значения h_{12} , h_{21} , g_{12} и, главное, g_{21} приводят к тому, что на участках II и IV наблюдается возрастание интенсивности люминесценции (рис. 3). Расчеты кинетики при $\lambda_{\text{мон}} = 618 \text{ nm}$ (в этом случае, как отмечалось, ее профиль имеет схожесть с наблюдаемой в поликристалле) показали, что некоторые из этих констант заметно возрастают.

Результаты моделирования позволяют создать следующую качественную картину фотофизических процессов в $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$. Значения суммарных констант скоростей p_1 и p_2 и их соотношение ($p_1 > p_2$), а также соотношение параметров r_1 и r_2 ($r_1 < r_2$) позволяют с учетом литературных данных [14,15] предположить, что первая координационная сфера комплекса К1 содержит молекулы тушителя (воды), а в первой координационной сфере комплекса К2 тушители отсутствуют или их меньше, чем в К1. Молекулы воды, находясь в первой координационной сфере К1 в виде n дополнительных лигандов — $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}(\text{H}_2\text{O})_n]$, участвуют в безызлучательном размене энергии возбуждения иона Eu^{3+} на энергию собственных обертонов высокочастотных O–H-колебаний, что подтверждается малыми значениями r_1 . В возбужденном состоянии прочность связей Eu^{3+} с внутрисферными лигандами ослабевает и некоторое количество (m) молекул воды покидают внутреннюю координационную сферу, в результате чего образуется более люминесцирующий возбужденный комплекс К2 $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}]^* \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$. Уменьшение количества молекул воды в пределах первой координационной сферы приводит к уменьшению суммарной константы скорости p_2 с одновременным увеличением интенсивности люминесценции (из-за возрастания r_2). В основном состоянии К2 — $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}(\text{H}_2\text{O})_{n-m}](\text{H}_2\text{O})_m$ лабильные молекулы воды, покинувшие координационную сферу, снова связываются с Eu^{3+} , в результате чего исходное лигандное окружение во внутренней сфере восстанавливается, и К2 превращается в К1 — $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}(\text{H}_2\text{O})_n]$. Таким образом, общая схема обратимых превращений К1 \rightleftharpoons К2 следующая:

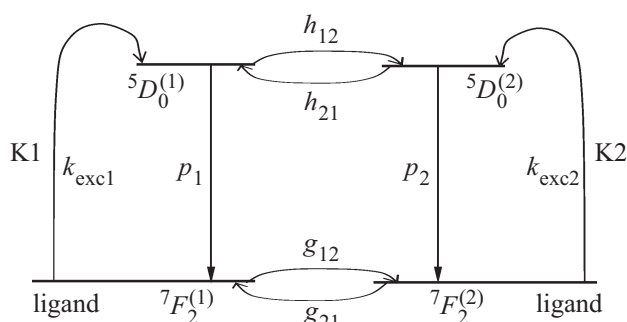
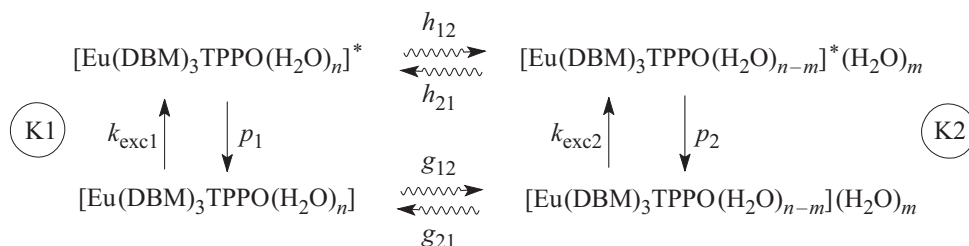


Рис. 4. Схема энергетических уровней комплексов К1 и К2 и переходов между ними: k_{exc1} и k_{exc2} — константы скорости РЕ, p_1 и p_2 — суммарные константы скорости внутримолекулярной дезактивации уровней ${}^5D_0^{(1)}$ и ${}^5D_0^{(2)}$, h_{12} и h_{21} — константы скоростей прямых и обратных фотопревращений в ${}^5D_0^{(1)}$ - и ${}^5D_0^{(2)}$ -состояниях, g_{12} и g_{21} — константы скоростей прямых и обратных темновых превращений в ${}^7F_2^{(1)}$ - и ${}^7F_2^{(2)}$ -состояниях.

Весомым доводом в пользу описанного механизма превращений служит тот факт, что при температуре 77 К интенсивность люминесценции на участках II и IV полностью повторяет профиль РЕ. Очевидно, что при низкой температуре отсутствует лабильность молекул воды, и лигандный состав комплекса остается неизменным.

Для раствора может быть и альтернативная интерпретация результатов, схожая с приведенной в [17]. Комплексы К1, находясь в среде гидрофобного толуола, образуют внешнесферные ассоциаты, которые не люминесцируют. При РЕ молекулы воды покидают первую координационную сферу комплекса К1, ассоциаты распадаются и образуются люминесцирующие комплексы К2. Другая альтернативная интерпретация следующая: перемещение молекул воды во внешнюю координационную сферу комплекса может усиливать $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в лигандах [18] и увеличивать излучение с ${}^5D_0^{(2)}$ -уровня за счет увеличения r_2 .

Заключение

Метод генерации двухступенчатых лазерных импульсов со спадом интенсивности ступеней, примененный для исследования обратимых фотопроцессов в хелате Eu^{3+} , дал информацию, которую трудно или невоз-

можно получить другими методами оптической спектроскопии. Компьютерная симуляция немонотонных кинетик люминесценции Eu^{3+} , выполненная на основе численного решения системы обыкновенных дифференциальных (кинетических) уравнений, описывающих процессы в выбранной модели, была дополнена итерационной аппроксимацией решений. Реализованная на базе алгоритма Нелдера–Мида, в котором не используются производные, она позволяет не только добиться максимального соответствия (подобия) сопоставляемых экспериментальных и смоделированных кривых, но и получить численные значения констант скоростей и параметров модели. Такой подход для анализа кинетики был применен, по-видимому, впервые, и позволил, несмотря на значительно возросший объем расчетов, количественно обосновать интерпретацию полученных данных. Полученные численные значения констант скоростей и параметров модели позволили сделать вывод о том, что в $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{TPPO}$ имеет место изменение лигандного состава в основном и возбужденном состояниях. Последнее является видом гидратной изомерии, в которой имеет место перераспределение молекул воды между внутренней и внешней координационной сферами под действием фотовозбуждения. Необходимо отметить, что для раствора возможен и альтернативный подход к интерпретации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф17-005).

Список литературы

- [1] Kuriki K., Koike Y., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. N 6. P. 2347.
- [2] Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. N 6. P. 2357.
- [3] de Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. P. 165.
- [4] Fukuda T., Kato S., Kin E., Okaniwa K., Morikawa H., Honda Z., Kamata N. // Opt. Mater. 2009. V. 32. P. 22.
- [5] Tsukube H., Shinoda S. // Chem. Rev. 2002. V. 102. N 6. P. 2389.
- [6] Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. N 18. P. 189.
- [7] Жердева В.В., Савицкий А.П. // Успехи биол. химии. 2012. Т. 52. С. 315.
- [8] Павич Т.А., Воробей А.В., Арабей С.М., Соловьев К.Н. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 4. С. 664.
- [9] Lovgren T., Pettersson K., in: K. Van Dyke, R. Van Dyke (Eds.), Luminescence Immunoassay and Molecular Application, CRC Press, Florida, 1990. 233 p.
- [10] Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. // J. Luminesc. 1997. V. 75. N 2. P. 149.
- [11] Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. N 5. P. 054109.
- [12] Berry M.T., May P.S., Xu H. // Phys. Chem. 1996. V. 100. N 22. P. 9216.
- [13] Венчиков В.Я., Цвирко М.П. // ЖПС. 2001. Т. 68. № 3. С. 363.
- [14] Richardson F.S. // Chem. Rev. 1982. V. 82. N 5. P. 541.
- [15] Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 11. С. 962.
- [16] Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A.S., Gareth Williams J.A., Woods M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. P. 493.
- [17] Voloshin A.I., Shavaleev N.M., Kazakov V.P. // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 136. P. 203.
- [18] Петушков А.А., Шилов С.М., Пузык М.В., Пак В.Н. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 9. С. 65.
- [19] Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 1048.
- [20] Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Мешкова С.Б. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 10. С. 121.
- [21] Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А. // ЖПС. 2013. Т. 80. № 3. С. 368.
- [22] Станишевский И.В., Арабей С.М., Чернявский В.А., Соловьев К.Н. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 5. С. 770.
- [23] Станишевский И.В., Арабей С.М., Павич Т.А. // Материалы XI Международной научно-технической конференции „Квантовая электроника“. Минск: РИВШ, 2017. С. 39.
- [24] Hu W., Matsumura M., Wang M., Jin L. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. Part 1. N 11. P. 6445.
- [25] Provencher S.W. // Comp. Phys. Commun. 1982. V. 27. N 3. P. 213.
- [26] Elster C., Honerkamp J., Weese J. // Rheologica Acta. 1992. V. 31. N 2. P. 161.
- [27] Станишевский И.В., Чернявский В.А. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 5. С. 666.
- [28] Nelder J.A., Mead R. // Computer J. 1965. V. 7. P. 308.
- [29] Scilab. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab>.
- [30] Sato S., Wada M. // Bul. Chem. Soc. Jap. 1970. V. 43. N 7. P. 1955.