

02

Температурная зависимость люминесценции двухцентровых комплексов РЗЭ с N-гетероциклическими лигандами при избытке ионов металлов по отношению к лиганду

© А.А. Божко, А.В. Харчева, Н.Е. Борисова, А.В. Иванов, С.В. Пацаева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

e-mail: bozhko_1999@list.ru

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

В окончательной редакции 15.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Исследована зависимость от температуры спектрально-люминесцентных характеристик комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с N-гетероциклическим лигандом на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксиамида при одновременном присутствии двух излучающих центров (европий + тербий). Измерения проводились в физиологическом диапазоне температур (20–60°C). Растворы лиганда, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия в ацетонитриле (концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l) смешивались в соотношении 1:1:1. Для того, чтобы выявить особенности энергетических переходов в таких соединениях, полученные результаты сравнивались с аналогичными результатами для растворов комплекса европия или тербия с тем же лигандом. Для исследуемых соединений получены времена жизни ионов европия и тербия в растворах при различных температурах. Получены зависимости квантового выхода люминесценции соединений от температуры. Рассчитаны отношения интегральных интенсивностей люминесценции ионов европия и тербия в зависимости от температуры. Обнаружено, что время жизни люминесценции ионов европия и тербия в растворе на длинах волн регистрации европия и тербия (615 и 545 nm) не зависит от порядка смешивания лиганда, европия и тербия. Также по экспериментальным данным сделан вывод, что время жизни люминесценции не меняется в диапазоне температур от 20 до 60°C.

Ключевые слова: люминесценция, органические лиганды, европий, тербий, лантаноиды, сенсор температуры.

DOI: 10.21883/OS.2023.06.55906.107-23

1. Введение

Исследования комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с N-гетероциклическими лигандами на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксиамидов являются актуальной задачей. Соединения такого типа могут иметь чувствительные к температуре спектры люминесценции и благодаря этому являются перспективными в практических применениях, например, таких как оптический термометр, детекторы излучения различной природы, аналитические реагенты [1,2]. За счет антенного эффекта — присоединения хелатных лигандов к иону РЗЭ с образованием координационных связей — можно улучшить люминесцентные параметры ионов РЗЭ: увеличить коэффициент экстинкции, эффективность возбуждения люминесценции иона [3]. Поэтому органические лиганды на основе 2, 2'-бипиридила являются перспективными соединениями для изучения люминесцентных свойств комплексов РЗЭ и получения высокочувствительных люминесцентных датчиков на их основе [3,4]. Также благодаря образованию координационных связей в комплексах РЗЭ с лигандами на основе 2, 2'-бипиридилдикарбоксиамидов можно точно подобрать оптические параметры с учетом изменений структуры ближайшего окружения металла [5]. Также комплексы таких лигандов с ионами РЗЭ

представляют интерес в качестве потенциальных люминесцентных материалов [6], свойства которых зависят от замещения на амидную часть молекулы лиганда [7].

В комплексах РЗЭ с органическими лигандами люминесценция происходит за счет поглощения света органической частью (лигандом) и переноса энергии фотовозбуждения на ион РЗЭ и излучается в виде спектральной линии иона. Такие комплексы обладают высокой стабильностью, хорошей растворимостью в органических растворителях или в воде (в зависимости от типа лиганда), интенсивным свечением с высоким квантовым выходом и большой длительностью люминесценции.

Ионы трехвалентного европия имеют узкие спектральные линии в красном диапазоне длин волн, а также обладают сравнительно большой разностью энергий между его резонансным и основным уровнями, которые обеспечивают излучение в видимом диапазоне [8]. Это дает хорошую возможность теоретического описания процессов, происходящих в материалах, содержащих ионы европия.

Полосы излучения трехвалентных ионов тербия имеют узкие спектральные полосы в зеленом диапазоне длин волн, а все его полосы излучения не проявляют

высокой чувствительности вне первой координационной сферы [9]. В более ранних исследованиях было найдено, что ионы трехвалентного тербия в составе солей непредельных кислот имеют нетипичную для большинства РЗЭ зависимость люминесценции от температуры: в отрицательных диапазонах температур при нагревании до комнатной люминесценция тербия увеличивается [10].

В литературе довольно широко исследовались люминесцентные свойства соединений из редкоземельных металлов и органических лигандов. На данный момент изучены люминесцентные свойства таких комплексов при отрицательных температурах [1,11]. Например, в соединении с биметаллическими фторидами европия и тербия время жизни люминесценции при отрицательных температурах уменьшается при увеличении доли европия в растворе и меняется практически линейно [1]. Также соединения Tb^{3+} имеют более сложное температурное поведение люминесценции в сравнении с комплексами Eu^{3+} в отрицательном диапазоне температур [10].

На данный момент известны основные характеристики люминесценции для соединений европия, тербия и органических лигандов от экстремально низких температур (25 К) до комнатных (300 К), а также при температурах, намного выше физиологического диапазона [12,13]. Важной особенностью таких комплексов является зависящая от температуры люминесценция. В этом температурном диапазоне интенсивность излучения европия и тербия на длинах волн возбуждения 615 и 545 нм соответственно обратно пропорциональна температуре [12]. Между ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} происходит передача энергии, которая усиливается при увеличении температуры. Основным механизмом, который лежит в основе температурозависимой передачи энергии между ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , является фёрстеровский перенос энергии.

Роль лигандов в люминесценции комплексов РЗЭ также очень важна. Сами ионы редкоземельных металлов обладают очень низкой интенсивностью люминесценции, так как обладают малыми коэффициентами экстинкции. Присоединение лигандов с высокими коэффициентами экстинкции к ионам редкоземельных металлов за счет антенного эффекта позволяет решить проблему низкой интенсивности люминесценции металлов. Также роль лиганда заключается в экранировании иона лантаноида от растворителя, чтобы избежать процессов безызлучательной дезактивации энергии [14].

Внутримолекулярный перенос энергии в растворах, содержащих ионы или комплексы лантаноидов, может происходить от синглетных или триплетных возбужденных состояний органических молекул к ионам или хелатам лантаноидов, от возбужденных ионов лантаноидов к органическим молекулам или к другим ионам лантаноидов. В работе [15] выдвинуто предположение, что механизмом возбуждения ионов трехвалентных лантаноидов является диффузионно управляемый процесс столкновения. По этому механизму энергия из низшего триплетного состояния заселяет один из уровней иона

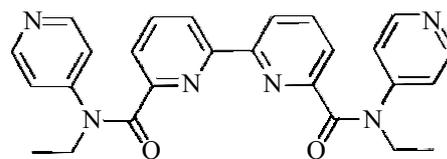


Рис. 1. Структура N,N'-диэтил-N,N'-ди(пирид-4-ил)диамида 2, 2'-бипиридил-6, 6'-дикарбоновой кислоты L.

лантаноида через промежуточный уровень, что впоследствии приводит к люминесценции.

Цель настоящей работы — изучение люминесцентных характеристик комплексов из диамида L, содержащего дополнительные донорные центры в амидном фрагменте для координации ионов *f*-элементов, европия и тербия в широком диапазоне температур (20–60°C) и поиск механизмов температурного изменения люминесценции у таких комплексов.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе проводится сравнение люминесцентных характеристик растворов диамида L, европия и тербия при разном порядке смешивания при избытке иона РЗЭ, а также сопоставление спектров с растворами диамида L и европия, диамида L и тербия с чистыми растворами европия и тербия. Структура используемого диамида L показана на рис. 1 (синтез лиганда представлен в работе [16]).

Для изучаемых растворов измерены спектры поглощения, спектры испускания, возбуждения люминесценции (в режимах без задержки по времени и с задержкой по времени), кинетика фосфоресценции (кинетика фосфоресценции усреднялась по пяти измерениям для каждой температурной точки). Измерения проводились в диапазоне температур от 20 до 60°C, где запись начиналась с 20°C и спектры регистрировались через каждые 5°C.

Для регистрации спектров поглощения использовался спектрофотометр Solar PB2201. Спектры люминесценции и кинетика затухания люминесценции регистрировались на спектрометре Solar CM2203 при возбуждении светом с длиной волны 320 нм. Для поддержания необходимой температуры исследуемого раствора в диапазоне от 20 до 60°C использовалось термостатируемое кюветное отделение.

Для регистрации спектров люминесценции использовались растворы диамида L, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия в ацетонитриле (концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l), которые смешивались в соотношении 1:1:1 при различной последовательности добавления растворов европия и диамида. Смесь готовилась непосредственно перед исследованием.

Квантовый выход люминесценции определялся методом эталонного красителя, где за эталонный квантовый выход люминесценции (Φ_{et}) принимался квантовый

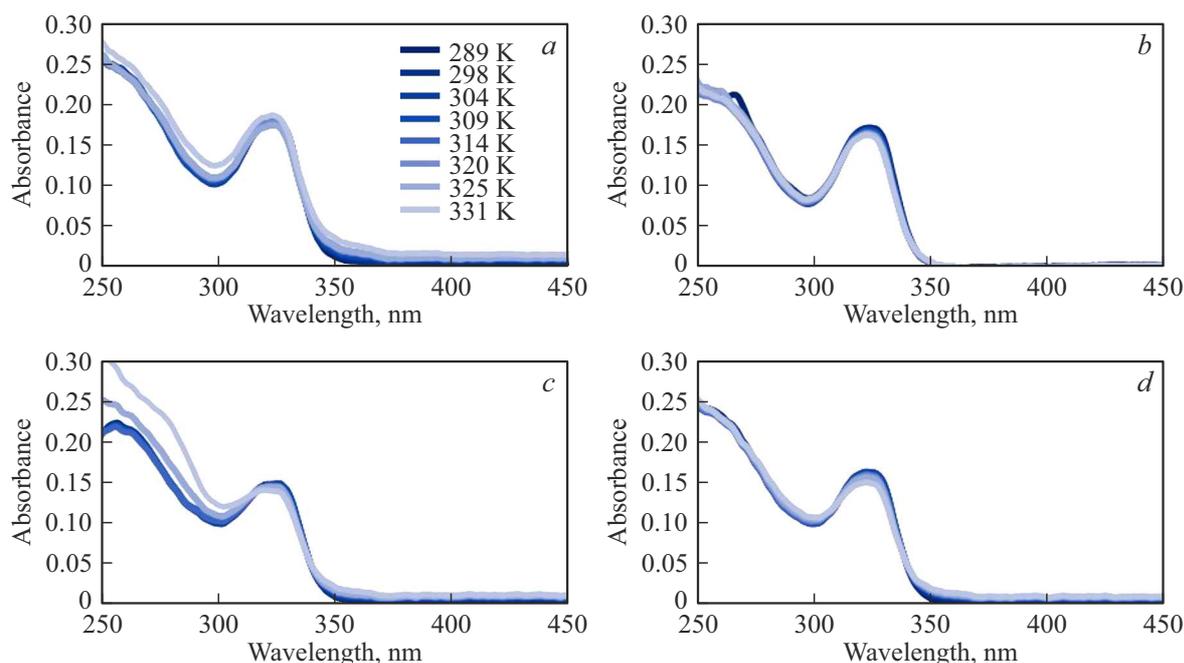


Рис. 2. Спектры поглощения растворов в диапазоне температур 280–330 К: *a* — спектр поглощения для раствора диамида, европия, тербия (обозначение: L:Eu:Tb, где порядок веществ в записи совпадает с порядком смешивания при приготовлении раствора), *b* — для L:Tb:Eu, *c* — для L:Eu (смесь диамида, европия и ацетонитрила в равных пропорциях), *d* — для L:Tb (аналогично раствору L:Eu).

выход люминесценции раствора лиганда и европия в ацетонитриле концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l (обозначение: „L:Eu“) [16]:

$$\Phi = \frac{I_x}{D_x} \frac{D_{et}}{I_{et}} \Phi_{et}.$$

Здесь I_x и I_{et} — интегральные интенсивности люминесценции растворов исследуемого образца и эталона соответственно, D_x и D_{et} — оптические плотности растворов исследуемого образца и эталона соответственно на длине волны возбуждения.

Поскольку кинетика фосфоресценции оказалась моноэкспоненциальной, время жизни люминесценции рассчитывалось из данных о кинетике фосфоресценции:

$$I_{FF} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где I_{FF} — интенсивность люминесценции в момент времени t , τ — время жизни люминесценции. Откуда время жизни люминесценции находилось как обратная величина к коэффициенту наклона графика зависимости логарифма интенсивности фосфоресценции от времени:

$$\tau = \frac{1}{A}, \quad A = \frac{\ln(I_{FF})}{t}.$$

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры поглощения

Спектры поглощения исследуемых растворов имеют широкий максимум в области 325–330 nm, что соответ-

ствует поглощению света лигандом в комплексе с ионом лантаноида [7]. Таким образом, можно утверждать, что при смешивании растворов диамида, гексагидрата нитрата европия и пентагидрата нитрата тербия произошло комплексообразование, т.е. исследуемые растворы в своем составе содержат комплексы европия и/или тербия.

Согласно экспериментальным данным поглощательная способность исследуемых веществ практически не зависела от последовательности смешивания европия и тербия с диамидом (рис. 2, *a, b*). На рис. 2, *c, d* представлены аналогичные спектры поглощения растворов европия и тербия с диамидом (т.е. растворов комплексов европия и тербия). Хорошо заметно, что они слабо отличаются от спектров двух предыдущих образцов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что избыточные (по сравнению с лигандом) ионы лантаноидов, имеющиеся в растворе, если и способны координироваться с уже образовавшимися комплексами европия и/или тербия, то константа комплексообразования для этих третичных комплексов низка (ниже 1000), что приводит к очень низкой концентрации таких третичных комплексов в растворе и, следовательно, очень слабым изменениям в спектрах поглощения.

При изменении температуры исследуемых образцов не происходит заметных изменений в спектрах поглощения всех четырех исследуемых растворов. Это говорит о том, что изменение температуры в диапазоне 20–60°C слабо влияет на поглощательную способность комплексов лантаноидов.

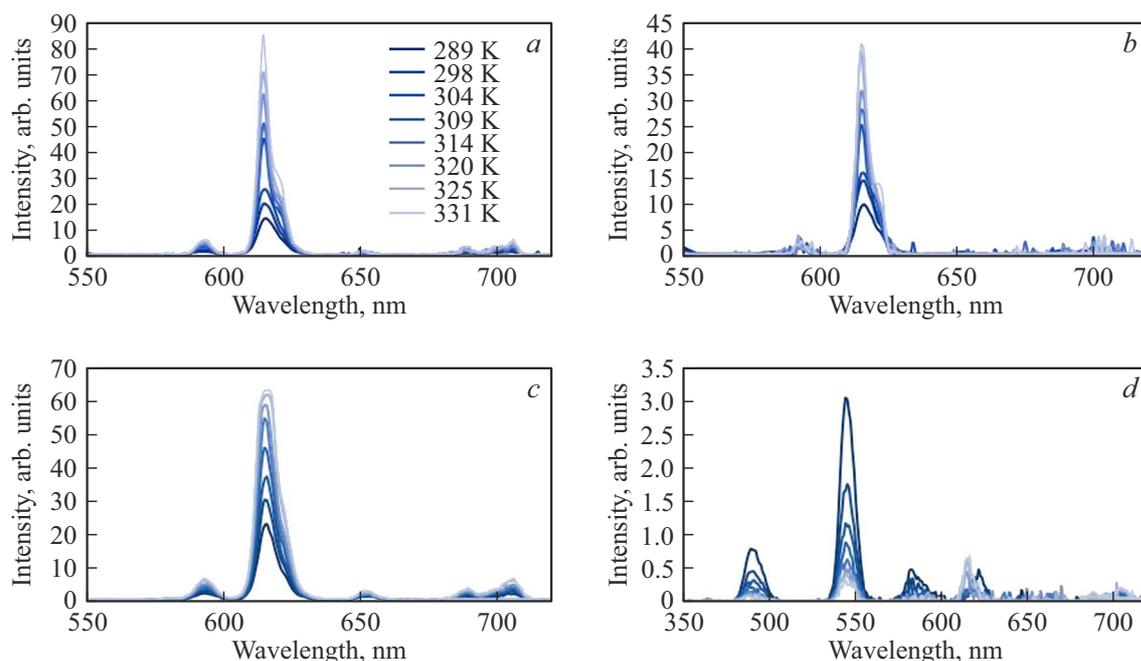


Рис. 3. Спектры испускания люминесценции растворов: *a* — L:Eu:Tb, *b* — L:Tb:Eu, *c* — L:Eu, *d* — L:Tb в диапазоне температур 280–330 К, измеренные в режиме фосфоресценции (т.е. с задержкой по времени).

3.2. Спектры испускания люминесценции

Получены спектры испускания люминесценции растворов лигандов с ионами европия и тербия (рис. 3). Спектры люминесценции комплексов европия в диапазоне 450–720 nm включают в себя типичные полосы, соответствующие переходам с уровня 5D_0 на уровни 7F_J , где $J = 0–4$ (с максимумами на длинах волн в областях 570–585, 585–600, 610–630, 640–660 и 680–710 nm соответственно) [17]. Спектры люминесценции комплексов тербия в спектрах содержат линии, соответствующие переходам с уровня 5D_4 на уровни 7F_J , где $J = 6–3$ (с максимумами на длинах волн в областях 485–500, 540–555, 580–595 и 615–625 nm соответственно) [12,18].

В случае, если в растворе одновременно содержатся ионы обоих типов (европия и тербия), в спектре испускания люминесценции такого образца одновременно присутствуют полосы люминесценции обоих ионов.

Из рис. 3, *a, b* следует, что при изменении порядка смешивания растворов с „диамид←европий←тербий“ на „диамид←тербий←европий“ интенсивность люминесценции иона европия с максимумом на 615 nm, соответствующая энергетическому переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, примерно в 2 раза меньше, чем в первом случае, а интенсивность люминесценции иона тербия на 545 nm, соответствующая энергетическому переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, лишь немного ниже. Вероятной причиной изменения фотофизических свойств при изменении порядка смешения реагентов является образование третичных комплексов за счет координации иона лантаноида с дополнительными пиридиновыми донорными центрами в амидных фраг-

ментах лиганда, уже связанного в комплекс с другим ионом.

Из рис. 3 следует, что при увеличении температуры растворов интенсивность люминесценции европия увеличивается во всех растворах, в то время как интенсивность люминесценции тербия уменьшается. Такое температурозависимое увеличение интенсивности люминесценции европия наблюдалось и в более ранних исследованиях РЗЭ, и это назвали эффектом температурного разгорания люминесценции [19,20]. В работе [19] обнаружено, что в карбоксилатах европия разгорание интенсивности люминесценции европия связано с повышением концентрации анион-радикала нейтрального лиганда вследствие увеличения времени УФ облучения.

В работе [20], где изучалась люминесценция Eu^{3+} в составе трифторацетатов, также было обнаружено, что эффект разгорания люминесценции европия связан с увеличением времени облучения. Причиной послужило увеличение сигнала свободного радикала нейтрального лиганда. При этом электроны с ионов Eu^{2+} переходили на радикал лиганда, тем самым повышая концентрацию радикала и количество ионов Eu^{3+} в возбужденном состоянии и приводя к увеличению интенсивности люминесценции. Так как в работах [19,20] исследования проводились при низких температурах (~ 77 К), то в случае нашего исследования нельзя точно утверждать об аналогичном влиянии времени облучения на разгорание люминесценции, поэтому в дальнейшем следует уточнить этот эффект для наших экспериментальных условий (рис. 3).

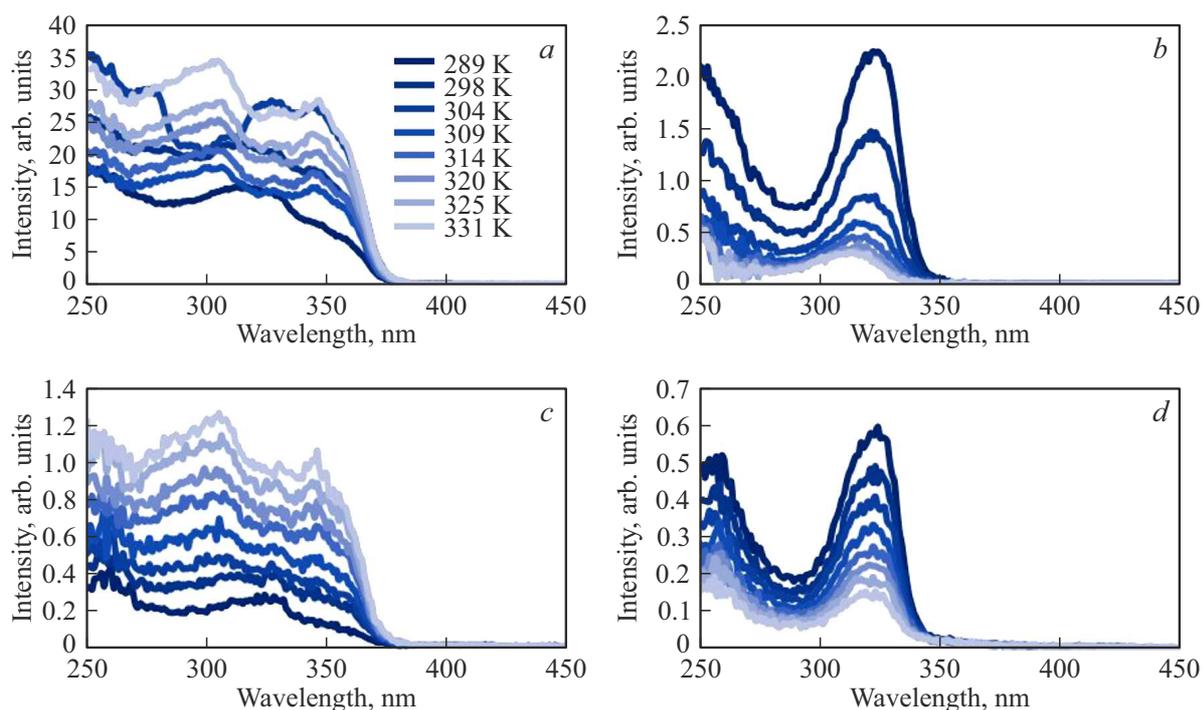


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции растворов: *a, b* — L:Eu:Tb; *c, d* — L:Tb:Eu в диапазоне температур 280–330 К. Длина волны регистрации: *a, c* — 615 nm; *b, d* — 545 nm.

3.3. Спектры возбуждения люминесценции

В ходе проведения эксперимента получены спектры возбуждения люминесценции ионов тербия (при регистрации на 545 nm) и европия (при регистрации на 615 nm) в растворах (рис. 4). С одной стороны, спектры возбуждения ионов европия и тербия имеют существенные различия: в случае регистрации на 615 nm интенсивность светового потока возбуждения в диапазоне 250–350 nm примерно в 10 раз выше, чем при длине волны регистрации 545 nm. Это говорит о различии в процессах переноса энергии на разные ионы в исследуемых растворах. С другой стороны, ни порядок смешивания растворов (рис. 4, *a, b*), ни отсутствие второго иона в растворе (рис. 4, *c, d*) в целом не влияет на формы спектров возбуждения люминесценции, что говорит о том, что процессы переноса энергии на одинаковые ионы лантаноидов происходят схожим образом во всех исследуемых образцах.

Также из графиков видно, что спектры возбуждения люминесценции иона тербия по форме схожи со спектрами поглощения этих же растворов (рис. 4, *b, d* и рис. 2, *b, d*). Установлено, что изменения интенсивностей люминесценции в спектрах возбуждения ионов европия и тербия при изменении температуры растворов аналогичны изменениям в спектрах испускания люминесценции.

3.4. Времена жизни фосфоресценции

На рис. 5 представлены зависимости времен жизни фосфоресценции ионов европия и тербия в исследуемых растворах от температуры. Обнаружена зависимость времени жизни люминесценции ионов европия и тербия в комплексах с исследуемым лигандом (рис. 5, *c, d*). Время жизни фосфоресценции раствора комплекса европия (лиганд←европий) уменьшается от 1.8 до 1.5 ms при нагревании в диапазоне температур 290–330 K, в то время как для комплекса тербия обнаружена обратная зависимость данного параметра: время жизни возрастает от 2.5 до 5.6 ms при нагревании в том же диапазоне температур. С другой стороны, времена жизни фосфоресценции ионов европия и тербия для растворов с одновременным содержанием ионов европия и тербия практически не зависят от температуры раствора. Также порядок смешивания не влияет на время жизни фосфоресценции обоих ионов (рис. 5, *a, b*).

3.5. Квантовый выход люминесценции

Зависимости квантового выхода люминесценции растворов представлены на рис. 6. Квантовый выход люминесценции для растворов диамида, европия и тербия увеличивается с ростом температуры (рис. 6, *a*). При изменении порядка смешивания L:Eu:Tb→L:Tb:Eu квантовый выход практически не меняется при увеличении температуры (рис. 6, *b*). Такие зависимости могут

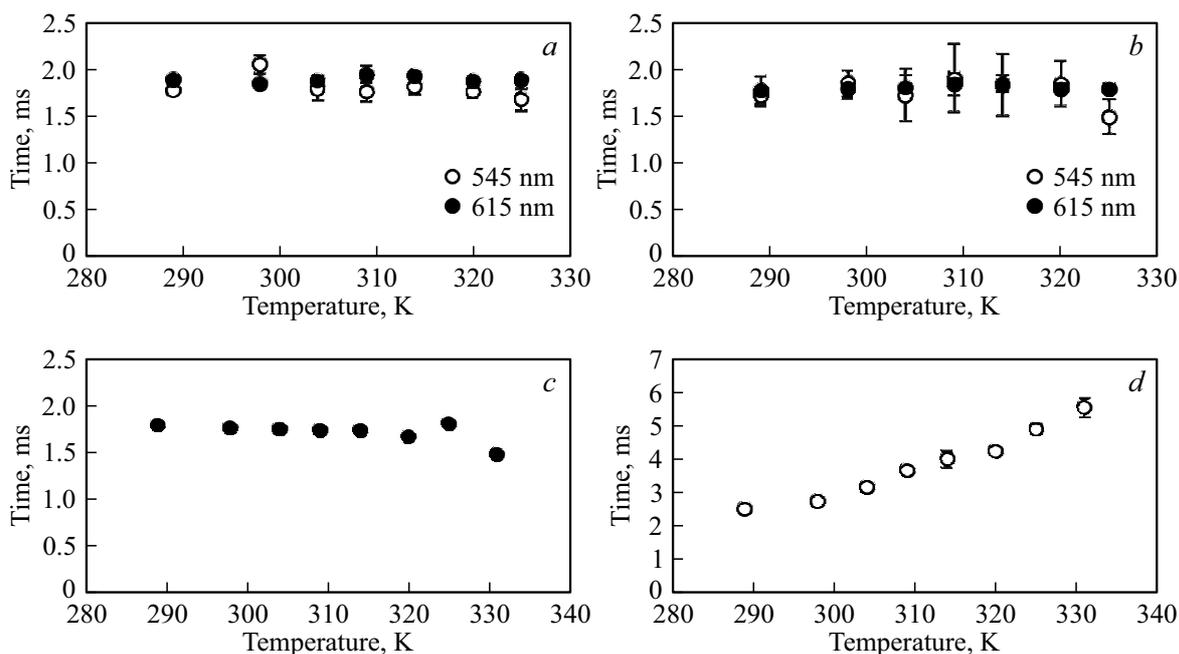


Рис. 5. Зависимости времени жизни фосфоресценции растворов: *a* — L:Eu:Tb, *b* — L:Tb:Eu, *c* — L:Eu, *d* — L:Tb от температуры в диапазоне температур 280–330 К. Длины волны регистрации: *a, b* — 615 и 545 нм; *c* — 615 нм; *d* — 545 нм.

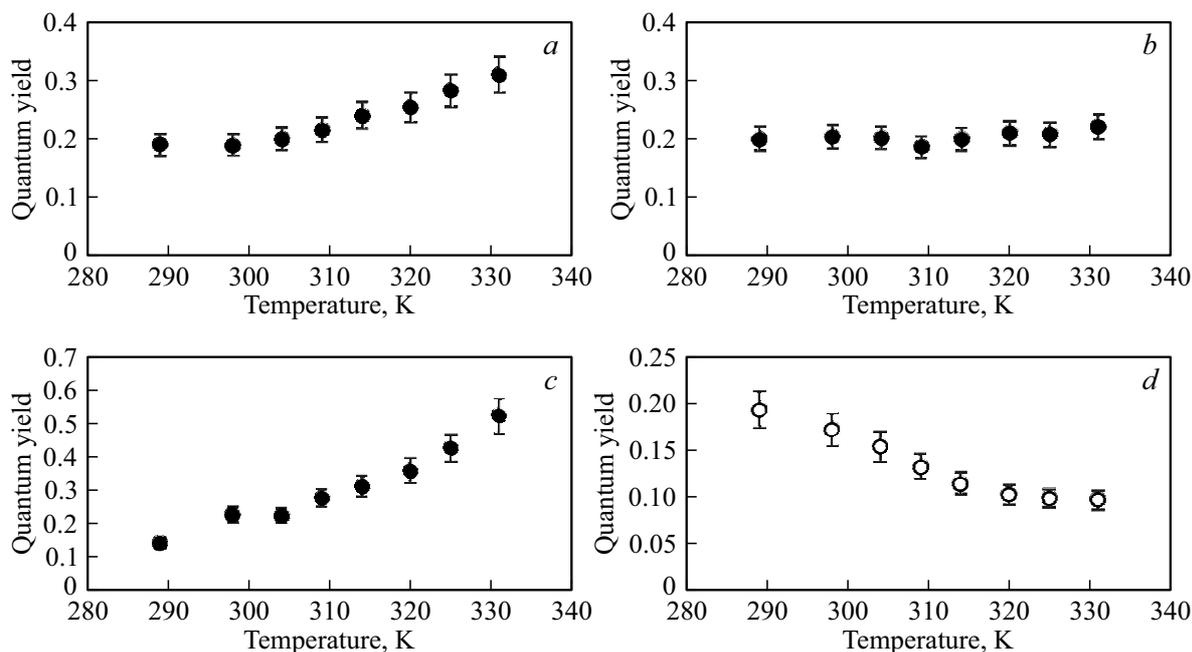


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции растворов: *a* — L:Eu:Tb, *b* — L:Tb:Eu, *c* — L:Eu, *d* — L:Tb от температуры в диапазоне температур 280–330 К.

быть связаны с особенностями спектров испускания люминесценции данных растворов: при смене порядка смешивания L:Eu:Tb→L:Tb:Eu максимальная интенсивность люминесценции европия и тербия уменьшилась примерно в 2 раза ($c \sim 80$ до 40 arb.units для люминесценции европия, $c \sim 8$ до 4 arb.units для тербия).

Квантовый выход люминесценции раствора комплекса европия при нагревании линейно увеличивается, что соответствует зависимости интенсивности люминесценции данного образца от температуры (рис. 6, *c*). Квантовый выход люминесценции комплекса тербия, наоборот, линейно уменьшается с увеличением температуры, что, вероятно, связано с обрат-

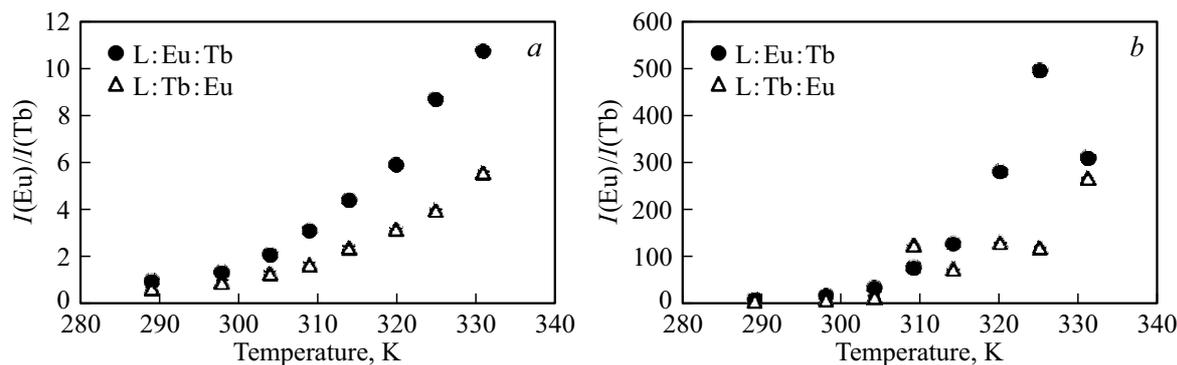


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей полос люминесценции ионов европия и тербия в растворах диамида, европия и тербия при разном порядке добавления европия и тербия от температуры в диапазоне температур 280–330 К (при измерении в режиме: *a* — флуоресценции (т.е. без задержки по времени), *b* — фосфоресценции (т.е. с задержкой по времени)).

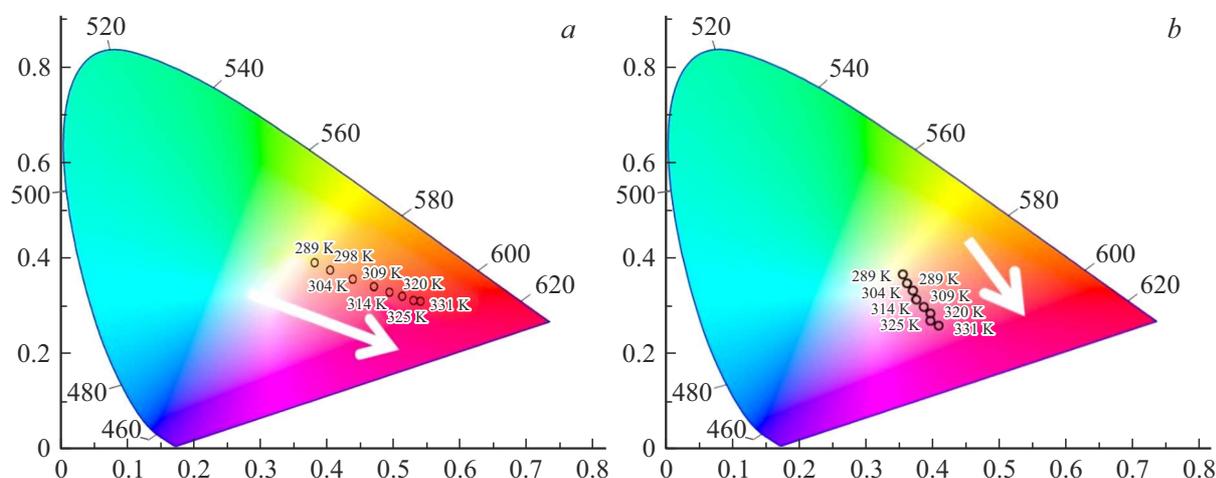


Рис. 8. Диаграмма CIE, показывающая изменение цвета испускаемого света при наблюдении люминесценции растворов при разных температурах для образцов: *a* — L:Eu:Tb, *b* — L:Tb:Eu.

ным переносом энергии с иона тербия на лиганд (рис. 6, *d*).

3.6. Отношение интенсивностей полос фосфоресценции европия и тербия

Чтобы понять, как соотносятся друг с другом интенсивности люминесценции европия и тербия, для растворов L:Eu:Tb и L:Tb:Eu были посчитаны отношения интенсивности полос люминесценции европия и тербия в зависимости от температуры. Для расчета отношения интенсивностей полос брались значения интегральных интенсивностей из рис. 3, *a, b*.

Из рис. 7 следует, что при увеличении температуры отношение интенсивностей полос увеличивается, так как интенсивность люминесценции европия растет, а интенсивность тербия уменьшается. В случае флуоресценции (рис. 7, *a*) эта зависимость очень похожа на линейную. При изменении порядка смешивания (L:Eu:Tb → L:Tb:Eu) отношение полос флуоресценции уменьшается примерно в 2 раза для соответствующих

температурных точек. Это свидетельствует о том, что связывание молекул диамида и европия, диамида и тербия в растворе происходит по-разному.

В случае отношения полос фосфоресценции явной корреляции между двумя зависимостями не наблюдается, поэтому по данным рис. 7, *b* можно только сказать, что температура ведет к увеличению разности интенсивностей фосфоресценции европия и тербия.

3.7. Диаграмма цветности

Диаграмма цветности CIE очень полезна для абсолютного и количественного сравнения цветов излучения [21]. В нашем случае она позволила качественно оценить вклад в люминесценцию ионов европия и тербия в комплексе, что важно для фундаментального понимания процессов переноса энергии между ионами РЗЭ. Также нам было важно получить качественную оценку влияния температуры на цвет излучения, что имеет практический интерес для применения данных

комплексов в качестве органических люминесцентных датчиков [22].

Для оценки связи между распределениями длин волн в электромагнитном видимом спектре для растворов диамида, европия и тербия рассчитаны координаты излучения в диаграмме цветности CIE (рис. 8) [12]. В процессе нагревания раствора происходит изменение цвета излучения с желтого на малиновый, это происходит за счет увеличения интенсивности люминесценции европия и уменьшения интенсивности тербия. Изменение порядка смешивания влияет на изменение цвета люминесценции в зависимости от температуры. В случае L:Eu:Tb (рис. 8, *a*) цвет меняется с оранжевого на почти красный, что связано с большим вкладом европия в спектр испускания, а в случае L:Tb:Eu (рис. 8, *b*) — с желтого на малиновый, так как, несмотря на большую интенсивность люминесценции европия, при температурах, близких к комнатной, существен вклад люминесценции иона тербия.

В результате экспериментов выявлены зависимости спектров люминесценции от температуры. Показано, что спектры поглощения растворов практически не меняются при увеличении температуры (рис. 2). Из спектров испускания люминесценции видно, что интенсивность люминесценции тербия (интенсивность испускания на 545 nm) уменьшается при увеличении температуры, в то время как для европия (люминесценция при длине волны регистрации 615 nm) меняется прямо пропорционально температуре (рис. 3, *c, d*).

Таким образом, было обнаружено температурное разгорание люминесценции европия. Такой эффект предположительно обусловлен непосредственным влиянием температуры и (или) увеличением времени облучения, которое может приводить к изменению внутримолекулярной структуры лиганда и увеличению количества ионов Eu^{3+} , изменению скорости переноса энергии между европием и тербием в растворе.

4. Заключение

Порядок смешивания лиганда, европия и тербия практически не влияет на вид спектров поглощения и спектров возбуждения люминесценции, а также на времена жизни люминесценции двухцентровых комплексов РЗЭ с N-гетероциклическими лигандами при избытке ионов металлов по отношению к лиганду. Следовательно, связывание лиганда с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} происходит похожим образом. Мы считаем, что ассоциаты комплексов европия или тербия, которые содержат несколько молекул лиганда, не образуются в данных растворах, поскольку при изменении концентрации любого из компонентов выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера, т. е. оптическая плотность на длине волны поглощения комплекса прямо пропорциональна концентрации компонента (согласно данным, не вошедшим в статью). В результате смешивания растворов в различной последовательности

в растворе преобладают комплексы с ионом, содержащимся в первой добавленной соли, в то время как ион второй добавленной соли практически не вступает в реакцию комплексообразования с лигандом. Изменение последовательности смешивания компонентов раствора позволило получить два различных раствора с различными характеристиками излучения.

При изучении температурной зависимости люминесценции обнаружено, что времена жизни люминесценции растворов диамида, европия и тербия практически не меняются с изменением температуры. Спектры поглощения растворов комплексов практически не меняются при увеличении температуры, в то время как интенсивность люминесценции ионов РЗЭ оказалась наиболее чувствительным параметром к изменению температуры. Интенсивность люминесценции тербия (545 nm) уменьшается при увеличении температуры. Это связано с обратным переносом заряда с иона тербия на лиганд при увеличении температуры. Интенсивность люминесценции европия (615 nm), наоборот, возрастает линейно с температурой, что обусловлено, вероятно, релаксацией высокоэнергетических уровней иона европия (5D_j , 5L_6 и других) через состояние переноса заряда [10]. Изменение температуры не влияет на энергии синглетного уровня лиганда, а также на скорость процессов переноса энергии между уровнями ионов РЗЭ, поэтому спектры поглощения и времена жизни люминесценции соединений остаются неизменными.

В процессе нагревания раствора комплексов происходит изменение цвета излучения с желтого на малиновый, это происходит за счет увеличения интенсивности люминесценции европия и уменьшения интенсивности тербия и отражается на диаграмме цветности.

На основании измерений сделано предположение, что данные соединения являются потенциально применимыми для люминесцентных датчиков температуры, молекулярных термометров, поскольку показывают температурозависимое поведение люминесценции и имеют выраженные линейные температурные зависимости отношения интенсивностей полос люминесценции, которые можно использовать как параметр измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00103, <https://rscf.ru/project/23-22-00103/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Khudoleeva, L. Tselikh, A. Konovalenko A. Kalyakina. J. Luminescence, **201**, 500 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.002

- [2] G. Bao, K.-L. Wong, D. Jin, P.A. Tanner. *Light: Science and Applications*, **7**, 96 (2018). DOI: 10.1038/s41377-018-0097-7
- [3] N.E. Borisova, A. V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, L.A. Korotkov, S. Bakaev, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.V. Belovad, B.F. Myasoedovd. *Dalton Trans.*, **46**, 2238–2248 (2017). DOI: 10.1039/c6dt04681a
- [4] И.В. Калиновская. *Фотохимия и люминесценция разнолигандных комплексных соединений европия, иттербия и неодима*. Автореф. докт. дис. (Институт химии Дальневосточного отделения РАН (ИХ ДВО РАН), Владивосток, 2014).
- [5] J. Heine, K. Muller-Buschbaum. *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 9232–9242 (2013). DOI: 10.1039/C3CS60232J
- [6] N.E. Borisova, A.A. Kostin, E.A. Eroshkina, M.D. Reshetova, K.A. Lyssenko, E.N. Spodine, L.N. Puntus. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 13, 2219–2229 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201301271
- [7] N.E. Borisova, T.B. Sumyanova, A.V. Kharcheva, P.I. Matveev, A.V. Ivanov, E.A. Razumova, S.V. Patsaeva. *Dalton Trans.*, **47**, 16755 (2018). DOI: 10.1039/c8dt03734e
- [8] A.V. Kharcheva, Z.A. Charyshnikova, N.E. Borisova, T.B. Sumyanova, O.K. Farat, D.A. Kharitonov, S.V. Patsaeva. *J. Luminescence*, **243**, 118678 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118678
- [9] F.S. Richardson. *Chem. Rev.*, **82**, 541 (1982).
- [10] А.Г. Мирончик, Н.В. Петроченкова, В.Е. Карасев. *Журн. физ. химии. Высокмолекулярные соединения. Серия А*, **41** (10), 1642 (1999).
- [11] J. Yao, Y.-W. Zhao, X.-M. Zhang. *ACS Omega*, **3**, 5754 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b00199
- [12] X. Meng, S-Y Song, X-Z Song, M. Zhu, S-N Zhao, L.-L.W.H.-J. Zhang. *Inorg. Chem.*, **1**, 757 (2014). DOI: 10.1039/C4QI00122B
- [13] M.B. Vialtsev, A.I. Dalinger, E.V. Latipov, L.S. Lepnev, S.E. Kushnir, S.Z. Vatsadze, V.V. Utochnikova. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 25450 (2020). DOI: 10.1039/d0cp04909c
- [14] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnés, C. Picard. *Dalton Trans.*, **9**, 1334 (2004). DOI: 10.1039/b316246j
- [15] G.E. Buono-Core, H. Li. *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 55 (1990).
- [16] N.E. Borisova, A.V. Ivanov, A.V. Kharcheva, T.B. Sumyanova, U.V. Surkova, P.I. Matveev, S.V. Patsaeva. *Molecules*, **25**, 62 (2020). DOI: 10.3390/molecules25010062
- [17] L.C. Thompson, S.C. Kuo. *Inorg. Chim. Acta*, **149**, 305 (1988). DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86087-9
- [18] Q. Li, T. Li, J. Wu. *J. Phys. Chem.*, **105**, 12293 (2001). DOI: 10.1007/s00396-011-2434-8
- [19] И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная, В.Г. Куравый, В.Е. Карасев. *Журн. физ. химии*, **81** (7), 1302 (2007).
- [20] И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная, А.Г. Мирончик, В.Е. Карасев. *Журн. физ. химии*, **83** (6), 1175 (2009).
- [21] T.R. Moreira, Felipe Vitória, Ronaldo Amaral, Kassio Papi Silva Zanoni. *New J. Chem.*, **40**, 8846 (2016). DOI: 10.1039/c6nj01532h
- [22] A.V. Kharcheva, A.V. Ivanov, N.E. Borisova, T.P. Kaminskaya, S.V. Patsaeva, V.V. Popov, V.I. Yuzhakov. *Proc. SPIE*, **9448** (2015). DOI: 10.1117/12.2180010