02

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 K. 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 ± 1.0)%/K при температуре 309 K. 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 стоксову 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 K. В качестве параметра, зависящего от температуры, использовалось время жизни люминесценции европия. С ростом температуры время жизни уменьшалось. В среднем чувствительность этого параметра составила 5 μs/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 проводились в диапазоне температур 273−343 K. 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 μs/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 K. 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-

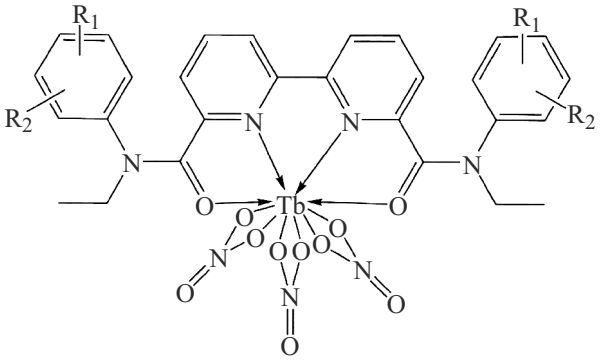

Рис. 1. Структура комплексов тербия с лигандом на основе 2, 2′-бипиридил-6, 6′-дикарбоксамида. Комплекс Bipy H Tb — $R_1 = R_2 = H$; Bipy 2F Tb — $R_1 = 2F$, $R_2 = H$; Bipy 3F Tb — $R_1 = 3F$, $R_2 = H$; Bipy 4F Tb — $R_1 = 4F$, $R_2 = H$.

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 K.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе исследуется зависимость от температуры люминесцентных характеристик растворов четырех комплексов тербия, обозначаемых Bipy H Tb, Bipy 2F Tb, Bipy 3F Tb, Bipy 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 K. 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 пиридильным 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 $^7F_6$.

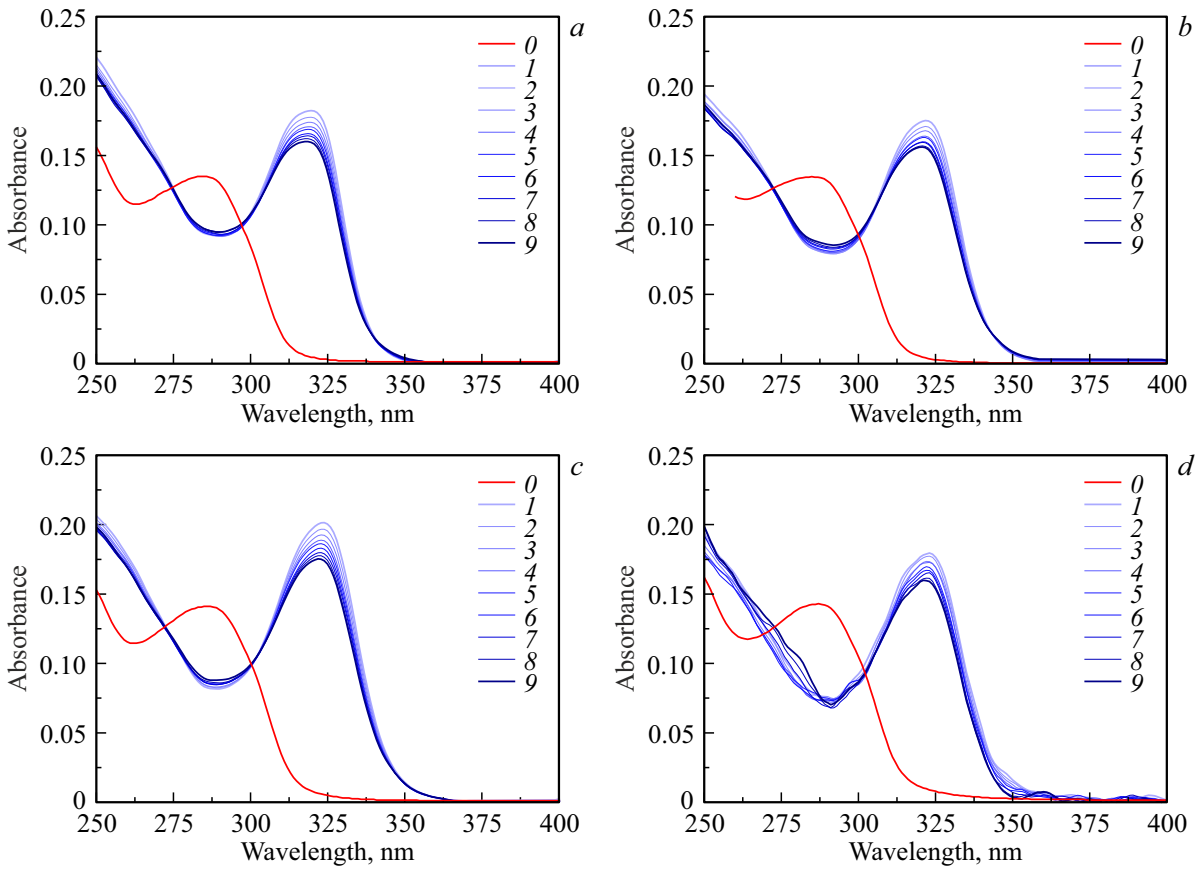

Рис. 2. Спектры поглощения растворов комплексов: *a* — Bipy 2F Tb, *b* — Bipy 3F Tb, *c* — Bipy 4F Tb, *d* — Bipy H Tb в ацетонитриле при температуре: *1* — 302 K; *2* — 306 K; *3* — 310 K; *4* — 313 K; *5* — 315 K; *6* — 318 K; *7* — 322 K; *8* — 325 K; *9* — 329 K. Кривая *0* — поглощение лиганда.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры поглощения

Спектры поглощения растворов всех комплексов имеют полосу в области 310–330 nm, 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 nm 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 nm

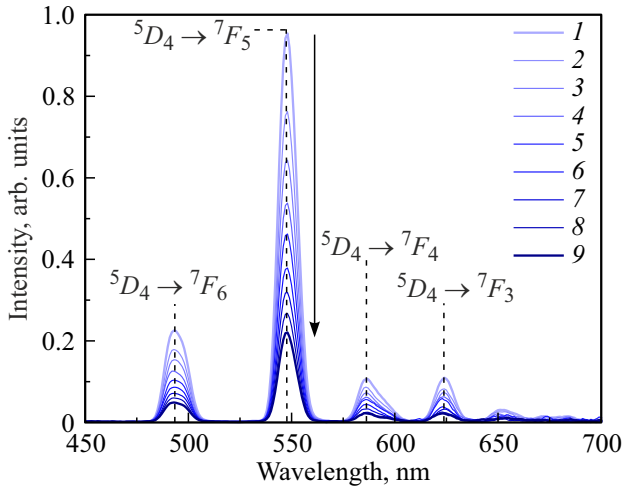

Рис. 3. Спектры испускания люминесценции раствора комплекса Bipy 2F Tb при температуре: *1* — 302 K; *2* — 306 K; *3* — 310 K; *4* — 313 K; *5* — 315 K; *6* — 318 K; *7* — 322 K; *8* — 325 K; *9* — 329 K.

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

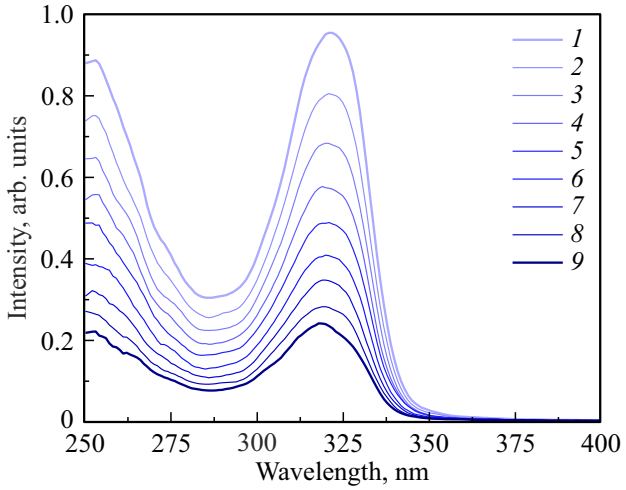

Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции раствора комплекса Bipy 2F Tb при температуре: *1* — 302 K; *2* — 306 K; *3* — 310 K; *4* — 313 K; *5* — 315 K; *6* — 318 K; *7* — 322 K; *8* — 325 K; *9* — 329 K.

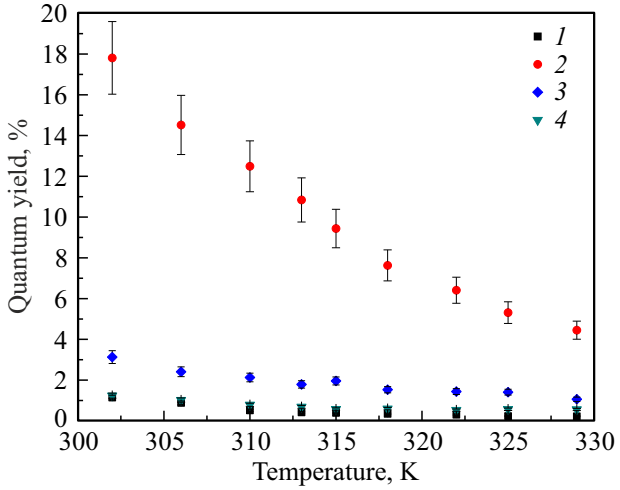

Рис. 5. Зависимость квантового выхода Φ люминесценции растворов комплексов: *1* — Bipy H Tb, *2* — Bipy 2F Tb, *3* — Bipy 3F Tb и *4* — Bipy 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 K.

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 изменениям в спектрах испускания люминесценции.

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

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 CH-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, K	Относительная температурная чувствительность интегральной интенсивности, %/K
Bipy H Tb	302–315	9.0 ± 1.0
	315–329	3.6 ± 0.5
Bipy 2F Tb	302–315	4.9 ± 0.5
	315–329	5.2 ± 0.6
Bipy 3F Tb	302–315	5.5 ± 1.0
	315–329	4.9 ± 0.7
Bipy 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 Bipy H Tb уменьшился на 80%, комплекса Bipy 2F Tb — на 75%, комплекса Bipy 3F Tb — на 66%, а комплекса Bipy 4F Tb — на 55%.

Падение Φ с ростом температуры в первом приближении можно описать двумя линейными участками — от 302 до 315 K и от 315 до 329 K. 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 Bipy 2F Tb, значение относительной чувствительности выше при меньших температурах. Наибольшая относительная чувствительность этого параметра, равная 9, наблюдалась у комплекса без заместителя (Bipy H 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 Bipy H Tb и Bipy 2F Tb — оно составило

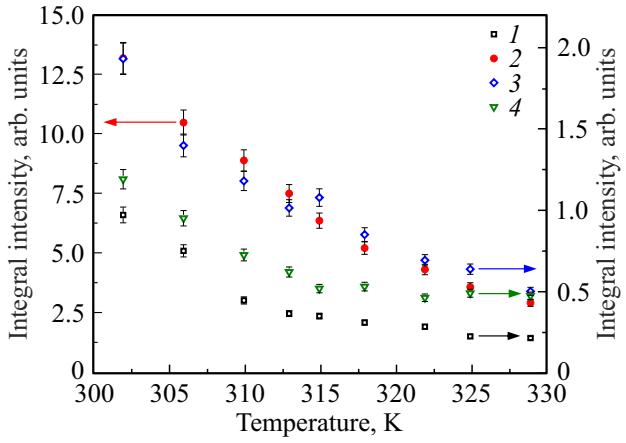

Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции растворов комплексов: *1* — Bipy H Tb, *2* — Bipy 2F Tb, *3* — Bipy 3F Tb и *4* — Bipy 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 K. (Шкала ординат справа показана для зависимостей *1, 3* и *4*, слева — для зависимости *2*.)

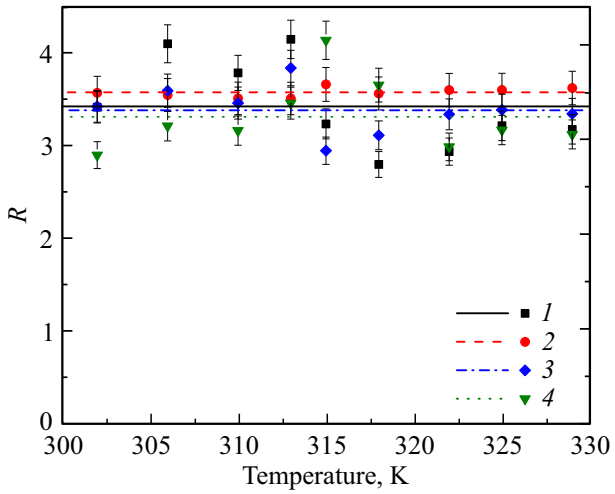

Рис. 7. Зависимость коэффициента асимметрии *R* комплексов: *1* — Bipy H Tb, *2* — Bipy 2F Tb, *3* — Bipy 3F Tb и *4* — Bipy 4F Tb от температуры в диапазоне температур 302–329 K. Сплошной линией обозначено среднее значение коэффициента асимметрии комплекса Bipy H Tb, штриховой — Bipy 2F Tb, штрихпунктирной — Bipy 3F Tb, пунктирной — Bipy 4F Tb.

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

В табл. 2 приведены значения относительной чувствительности интегральной интенсивности для двух температурных зон: от 302 до 315 K и от 315 до 329 K. Наибольшая относительная чувствительность этого параметра, равная 9%K, наблюдалась у комплекса без заместителя (Bipy H 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 гидроксибензоатов. Относительная температурная чувствительность данного отношения достигала максимального значения 4%/K при температуре 373 K. В работе [30] использовалось отношение интенсивности люминесценции тербия к европию в комплексах тетракис(бензоилтрифторацетона) в диапазоне температур 20–225 K, относительная чувствительность достигала 7.6%/K при температуре 20 K. 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 K относительная температурная чувствительность достигла 7.32%/K. 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 K относительная чувствительность этого параметра составила 3%/K.

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 K. 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 K: она достигала достаточно высоких значений (9.0 ± 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 K. Максимальная температурная чувствительность этого параметра наблюдалась у комплекса Bipy H Tb в диапазоне температур от 302 до 315 K и составила (9.0 ± 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, зависимые 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. Tisnés, 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. (PlenuID 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. Guimarães, 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