

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЕЙДИНГА- АНТИФЕЙДИНГА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЕВРОПИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СИЛИКАТНОМ МАТЕРИАЛЕ

Температурное поведение фейдинга-антифейдинга люминесценции европиевых комплексов в силикатном материале является результатом изменений констант скоростей взаимопревращений в возбужденном 5D_0 и основном 7F_2 состояниях двух или более различных по лигандному составу структур комплекса хелата Eu^{3+} , отличающихся количеством молекул воды в первой координационной сфере.

Ключевые слова: фейдинг люминесценции, антифейдинг люминесценции, прямоугольно-модулированное фотовозбуждение, европиевые комплексы, компьютерное моделирование фотокинетики, спектры люминесценции.

The temperature behavior of the fading/anti-fading luminescence of europium complexes in silicate material is a result of changes in the interconversion rate constants in the excited 5D_0 and ground 7F_2 states of two or more different ligand composition structures of the Eu^{3+} chelate complex differing in the number of water molecules in the first coordination sphere.

Keyword: luminescence fading, luminescence anti-fading, rectangular modulated photoexcitation, europium complexes, computer simulation of photokinetics, luminescence spectra.

В работах [1–3] разработан метод характеризации метастабильных состояний органических молекул и комплексов, основанный на исследованиях фейтинга-антифейдинга люминесценции и компьютерном численном моделировании кинетики внутримолекулярных (внутрикомплексных) процессов. На примере молекул класса порфиринов показано, что при их возбуждении световыми двухступенчатыми прямоугольными импульсами со спадом интенсивности ступеней наблюдается весьма специфическое динамическое уменьшение и возрастание интенсивности флуоресценции, обусловленное изменением населенности нижнего триплетного (метастабильного) T_1 -состояния [1; 2]. На основании точных аналитических выражений, полученных для трехуровневой энергетической модели, установлена аналитическая зависимость между параметрами фейтинга-антифейдинга флуоресценции (профиля интенсивности немонотонных кинетических кривых) и константами скоростей внутримолекулярных про-

цессов. Численные расчеты и моделирование подтвердили правильность полученных аналитических уравнений [4]. Применение метода позволило установить причину спада и возрастания интенсивности люминесценции другого класса соединений – комплексов редкоземельных элементов [3], обусловленную обратимыми внутрикомплексными процессами, связанными с изменением лигандного состава хелата La^{3+} .

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния температуры на параметры фейдинга-антифейдинга (возрастания-уменьшения) люминесценции комплексов Eu^{3+} . Кинетические кривые фейдинга-антифейдинга, полученные при различных температурах, симулировались расчетными кинетиками. В результате аппроксимаций была получена информация о константах скоростей и параметрах фотореакций, что позволило установить механизм внутрикомплексных фотохимических/фотофизических процессов.

В качестве объектов исследования были выбраны два разнолигандные европиевые комплексы: европий (III) – три[ди(бромбензоил)метан]-фенантролин (сокращенно – $\text{Eu}[\text{D}(\text{Br-B})\text{M}]_3 \cdot \text{Фен}$) и европий(III) – три[(бромбензоил)трифторацетон]-трифенилфосфиноксид (сокращенно $\text{Eu}[(\text{Br-B})\text{TFA}]_3 \cdot \text{TFFO}$). Комплексы внедрялись в тонкопленочные трехкомпонентные силикатные материалы ФТМОС/МТМОС/ГПТМОС (соответственно, фенилтриэтоксисилан /метилтриэтоксисилан/глицидоксипропилтриметоксисилан), полученные золь-гель методом. Люминесценция возбуждалась модулированным излучением полупроводникового лазерного диода ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$). Профиль интенсивности лазера представлял последовательность двухступенчатых прямоугольных, спадающих по интенсивности импульсов. Основные детали измерений описаны в [1–3].

Как показал эксперимент, в используемом силикатном материале изучаемые комплексы фотостабильны не только при комнатной температуре, но и при температурах вплоть до 120°C .

Температурное поведение спектров люминесценции $\text{Eu}[\text{D}(\text{Br-B})\text{M}]_3 \cdot \text{Фен}$

Фен в ФТМОС/МТМОС/ГПТМОС материале демонстрирует рисунок 1. Видно, что при температуре 120°C спектр люминесценции комплекса заметно уширяется (кривая 2) с незначительным смещением максимумов полос по сравнению с их положением при 20°C (кривая 1). Охлаждение образца до исходной температуры (20°C) практически полностью восстанавливает спектр люминесценции (сравни кривые 1 и 3).

Поведение кинетических кривых фейдинга-антифейдинга люминесценции этого образца в зависимости от температуры иллюстрирует ри-

сунок 2. С повышением температуры спад и возрастание интенсивности становятся все менее выраженными, что отчетливо видно, когда семейство кривых приведено к одинаковой величине интенсивности спада люминесценции на участке АВ (момент переключения лазера на вторую, менее интенсивную ступень).

В работе [3] утверждается, что процесс фейдинга-антифейдинга люминесценции европиевого комплекса обусловлен перераспределением молекул воды между внутренней и внешней координационными сферами под действием лазерного возбуждения.

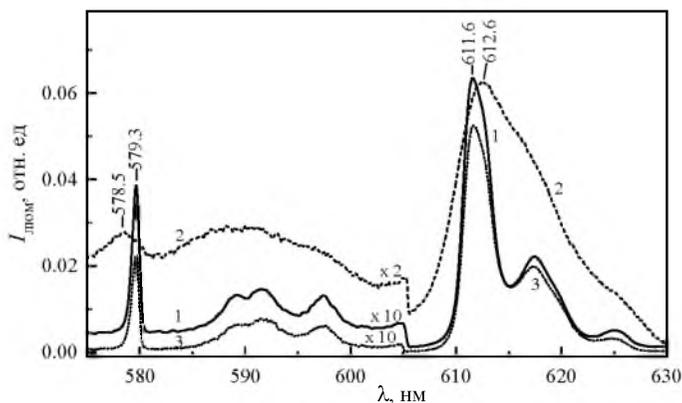


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{Eu}[\text{D}(\text{Br-B})\text{M}]_3 \cdot \text{Fen}$ в ФТМОС/МТМОС/ГПТМОС материале при 20°C (1,3) и 120°C (2). Спектр (1) до нагревания, (3) – после. $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$

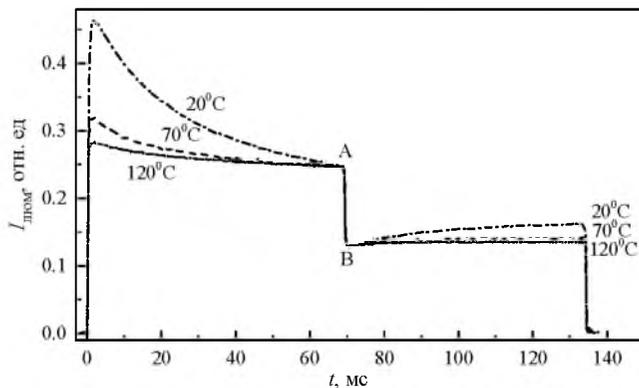


Рис. 2. Температурная зависимость фейдинга-антифейдинга $\text{Eu}[\text{D}(\text{Br-B})\text{M}]_3 \cdot \text{Fen}$ в ФТМОС/МТМОС/ГПТМОС материале

Наблюдение характерной кинетической кривой фейдинга-антифейдинга люминесценции $\text{Eu}[\text{D}(\text{Br-B})\text{M}]_3 \cdot \text{Фен}$ (рисунок 2, кривая для 20°C) также свидетельствует о присутствии при комнатной температуре большого количества молекул воды в первой координационной сфере комплекса. Причиной насыщения координационной сферы Eu^{3+} молекулами воды могут быть дибромбензоилметановые лиганды (каждый с двумя бензольными кольцами), которые находятся в пространственно затрудненном состоянии и испытывают стерические искажения, что снижает эффективность экранировки иона Eu^{3+} и способствует проникновению и связыванию с ним молекул воды. Повышение температуры приводит, вероятнее всего, к термическому отрыву молекул H_2O и их удалению из первой координационной сферы, что является причиной ослабления эффекта фейдинга-антифейдинга с ростом температуры.

Компьютерное моделирование кинетик фейдинга-антифейдинга. Экспериментальные кинетические кривые численно смоделированы модельными кривыми в рамках четырехуровневой динамической модели, описывающей обратимые процессы в комплексе аналогично [3]. Отметим, что для использованной модели применение аналитических уравнений не представлялось возможным ввиду отсутствия точного аналитического решения. Максимальное соответствие между экспериментальными и смоделированными кривыми каждого сложного немонотонного профиля фотокинетики было получено с помощью итерационной аппроксимации, выполненной с использованием алгоритма Нелдера-Мида [3]. Результаты расчетов показали, что наблюдаемые профили кинетических кривых, как и в [3], вероятнее всего обусловлены изменением лигандного состава хелата Eu^{3+} .

На основании полученных численных значений констант скоростей и параметров модели дана интерпретация экспериментальных кинетик и сделан вывод о том, что изменение характера кинетических кривых фейдинга-антифейдинга люминесценции при разных температурах является результатом температурного изменения констант скоростей переходов между двумя структурами K1 и K2 комплекса (отличающиеся количеством молекул воды в первой координационной сфере). Расчеты показали, что все наблюдаемые температурные зависимости обусловлены изменением констант h_{12} и h_{21} (обратимые переходы между возбужденными уровнями $^5D_0^{(1)}$ и $^5D_0^{(2)}$) и g_{12} и g_{21} (обратимые переходы между основными уровнями $^7F_2^{(1)}$ и $^7F_2^{(2)}$). В частности, для рассмотренного соединения повышение температуры смещает (увеличивает) значения констант скоростей: h_{12} , h_{21} и g_{12} , g_{21} попарно возрастают на приблизительно одинаковые величины. Это приводит к тому, что при высоких температурах они отличаются не так

значительно, как при низких температурах. Сближение по величине значений однотипных констант приводит к уменьшению фейдинга-антифейдинга. Следуя уравнению Аррениуса, такой вывод свидетельствует о том, что энергетический барьер перестройки $K1 \leftrightarrow K2$ легко преодолевается за счет тепловой энергии уже при температурах $\sim 120^\circ\text{C}$ как в прямом, так и в обратном направлениях.

Температурное поведение фейдинга-антифейдинга для комплекса $\text{Eu}[(\text{Br-B})\text{TFA}]_3 \cdot \text{TFFO}$ носит другой характер. Отсутствие кинетических процессов фейдинга-антифейдинга люминесценции при 20°C для этого комплекса возможно обусловлено природой лигандов, содержащих гидрофобные фторуглеродные заместители ($-\text{CF}_3$), способные вытеснять молекулы воды из внутренней координационной сферы иона Eu^{3+} . Повышение температуры до 120°C приводит к ослаблению такого гидрофобного воздействия CF_3 -заместителей на молекулы H_2O , что усиливает процесс фейдинга-антифейдинга с ростом температуры. Количественная характеристика температурного поведения фейдинга-антифейдинга этого комплекса находится в стадии обработки.

Литература:

1. Влияние нижнего триплетного состояния на кинетику уменьшения и восстановления интенсивности флуоресценции фотостойких органических флуорофоров / И.В. Станишевский [и др.] // Ж. прикл. спектроск. – 2013. – Т. 80, № 3. – С. 368–372.
2. Характеризация T_1 -состояния молекул порфиринов на основе численного моделирования кинетики уменьшения и возрастания интенсивности флуоресценции / И.В. Станишевский [и др.] // Опт. и спектроск. – 2016. – Т. 121, № 5. – С. 770–777.
3. Исследование изменения лигандного состава хелата Eu^{3+} методами двухступенчатого лазерного возбуждения люминесценции и компьютерного моделирования кинетики / И.В. Станишевский [и др.] // Опт. и спектроск. – 2019. – Т. 126, № 2. – С. 134–141.
4. Станишевский, И.В. Кинетика термически активированной замедленной флуоресценции: точное решение трехуровневой модели / И.В. Станишевский // Квантовая электроника: материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., редкол.: М.М. Кугейко (отв. ред.) [и др.]. – Минск : РИВШ, 2017. – С. 42–43.