

Рисунок 2 – Спектры поглощения GaOHФц (а, б) и AlOHФц (в, г) в ПВБ (кривые 1), ТЭОС (кривые 2а, 3а, 2в и 3в) и ТЭОС+ВТЭОС (кривые 2б, 3б, 2г и 3г) гель-матрицах после 30 (2а, 2б, 2в и 2г) и 50 (3а, 3б, 3в и 3г) суток сушки гель-матриц.

На основании выполненных исследований можно сделать вывод, что у тех комплексов фталоцианина, центральный атом металла которого защищен двумя координированными лигандами (металлы IVA группы), в большей степени доминирует мономерная форма, по сравнению с комплексами металлов IIIA группы.

Работа выполнена в рамках договора №Ф16-040 с БРФФИ.

Список использованной литературы

1. Snow, A.W. Phthalocyanine Aggregation / In «The Porphyrin Handbook» // Eds.: K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard. – Elsevier Science (USA). – 2003. – Vol.17. – P.129–176.
2. The nuclear magnetic resonance spectra and the electronic spectra of some silicon and germanium phthalocyanines / A.R. Kane [et al.] // Inorg. Chemistry. – 1970. – Vol.9, No.6. – P.1445–1448.
3. Березин, Б.Д. Электронные спектры поглощения и кинетическая устойчивость фталоцианинов германия (IV) / Б.Д.Березин, А.С.Акопов // Ж. общ. химии. – 1974. – Т.44, №5. – С.1089–1093.

УДК 535.37 + 004.942

Станишевский И.В., кандидат физико-математических наук, доцент,
Арабей С.М., доктор физико-математических наук, доцент
 Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск
Павич Т.А., кандидат химических наук
 Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЕВРОПЕЕВОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Благодаря способности к интенсивной люминесценции комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) в основном используются в качестве люминофоров. В оптике и квантовой электронике они нашли применение в качестве активных лазерных сред, катодо-, рентгено- и фотолюминофоров, ИК-визуализаторов [1]. В биологии, медицине и сельском хозяйстве многие комплексы РЗЭ используются в качестве люминесцентных зондов и

меток, в аналитической химии – для экспрессного и высокочувствительного определения их примесей в различных объектах, а также для создания УФ дозиметров [2]. Перспективы применения комплексных соединений РЗЭ связаны с эффективной сенсбилизацией люминесценции трехвалентных ионов РЗЭ вследствие внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с нижнего триплетного уровня органического лиганда на электронные уровни лантанида.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о том, что учет лишь взаимного расположения энергетических уровней (синглетных и триплетных) лигандов и излучательных уровней ионов РЗЭ не дает полного описания наблюдаемых температурных зависимостей квантовых выходов и длительностей люминесценции. В последние годы для описания путей дезактивации электронного возбуждения в комплексах РЗЭ, в систему энергетических уровней вводят состояния, связанные с участием матричного окружения в безызлучательной дезактивации комплекса [3], которые влияют на его фотофизику при температурах 77–300 К и уровень состояния переноса заряда лиганд-металл [4,5], эффективное заселение которого наблюдается при температурах выше комнатной.

В настоящей работе, для исследований кинетики люминесцентного свечения комплексов РЗЭ в кристаллическом состоянии при комнатной температуре был использован европиевый четырехлигандный комплекс $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{ТФФО}$ (ДБМ – дибензоилацетон, ТФФО – трифенилфосфиноксид), структура которого изображена на рисунке 1. В работе применен новый люминесцентный метод характеризации люминесцирующих соединений, использующий для возбуждения свечения исследуемого образца лазерные импульсы прямоугельно-ступенчатой формы определенной длительности [6]. Для обработки экспериментальных кинетических кривых использованы вычисления, основанные на алгоритмах решения обратных задач, а также выполнены модельные аналитические и численные расчеты, симулирующие динамику населенностей электронных уровней в комплексах РЗЭ.

На рисунке 1 изображена типичная кинетическая кривая изменения интенсивности люминесценции $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{ТФФО}$ в твердом кристаллическом состоянии при 300 К и при импульсном двухступенчатом лазерном возбуждении. Первая, более интенсивная ступень лазерного фотовозбуждения (профиль импульса на рисунке 1 изображен пунктиром) сначала вызывает нарастание интенсивности люминесценции комплекса (до ~2 мс). Затем наблюдается медленное заметное падение интенсивности (за ~30 мс). После резкого уменьшения интенсивности лазерного фотовозбуждения во время действия второй ступени лазерного возбуждения (в ~2,3 раза), вначале за относительно короткое время (~3 мс) происходит уменьшение интенсивности люминесценции комплекса (по определенному закону). Одновременно с этим происходит медленное продолжительное возрастание интенсивности, которое наблюдается на протяжении всей второй ступени фотовозбуждения. И, наконец, после выключения лазерного фотовозбуждения в течение ~4 мс люминесценция исчезает. Времена нарастания τ_r и спада τ_d кинетик люминесценции имеют значения, соответственно, около 0,40 и 0,50 мс.

Известно, что заселение излучательного 5D_0 -уровня иона Eu^{3+} происходит каскадно: сначала фотовозбуждение заселяет нижний триплетный уровень органического лиганда. С него вследствие эффективного (резонансного) переноса энергии значительная её часть мигрирует на 5D_1 -уровень редкоземельного иона, с которого заселяется излучательный 5D_0 -уровень с последующей люминесценцией $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Однако, такой механизм миграции энергии не объясняет наблюдаемую в работе и описанную выше кинетику люминесценции $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{ТФФО}$. Для её объяснения было выполнено аналитическое и численное моделирование динамики населенностей электронных уровней в комплексе, обработаны и проанализированы экспериментальные кинетические кривые, а также методами оптимизации проведена аппроксимация эмпирических кривых симулированными.

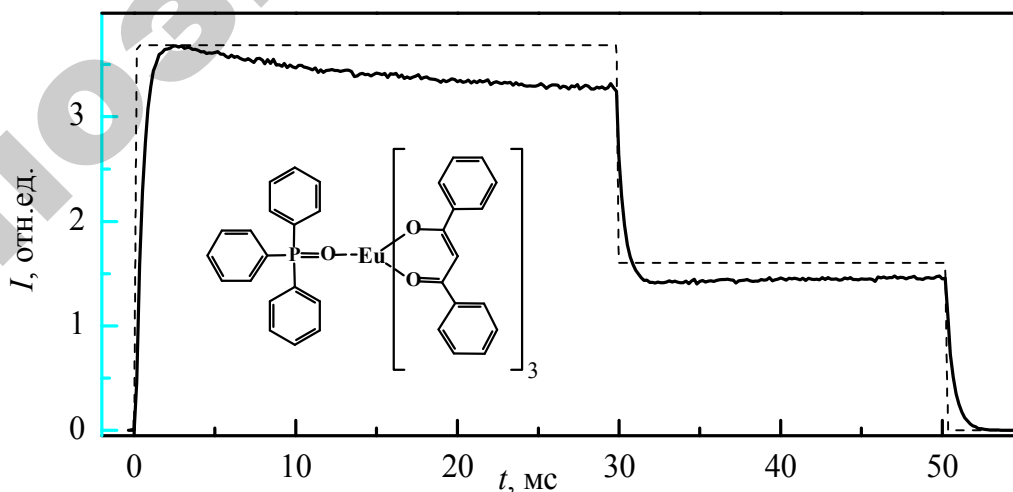


Рисунок 1 – Кинетика люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{ТФФ}$ в кристаллическом состоянии при 300 К ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 618 \text{ нм}$). Профиль возбуждающего двухступенчатого импульса изображен пунктиром. На вставке – структура комплекса $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{ТФФО}$.

Используя результаты моделирования, экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Экспериментально наблюдаемое медленное уменьшение и возрастание люминесценции, а также однозначное проявление этих процессов в моделированных кинетиках люминесценции свидетельствует о том, что в системе под действием лазерного возбуждения возникает новое состояние, взаимосвязанное с излучательным состоянием иона европия. Природа нового состояния и соответствующего ему уровня до конца не понята. Заселение обоих состояний зависит от температуры, длины волны возбуждения, агрегатного состояния и других факторов. Конкретные параметры наблюдаемой люминесценции определяются условиями, при которых между этими состояниями устанавливается равновесие, способное изменяться под действием фотовозбуждения комплекса. Можно предположить, что наличие двухцентровости в кристаллическом комплексе $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{TFFO}$ при 300 К может быть вызвано следующими причинами – реакция изменения (обмена) лигандного окружения и/или существование структурных изомеров лигандов.

Комплексы РЗЭ в кристаллическом состоянии могут содержать две группы молекул воды, различающихся по степени подвижности в кристаллической решетке: группа из жесткофиксированных молекул воды в координационной сфере и группа из переменного числа подвижных молекул воды, для которых существует потенциальный барьер вхождения в координационную сферу. При возбуждении в полосу поглощения лигандов прочность иона с лигандами ослабевает, создаются условия внедрения дополнительных молекул воды в первую координационную сферу (химический обмен), что приводит изменению характеристик люминесценции иона европия. При фотовозбуждении количество подвижных молекул воды в первой координационной сфере будет стремиться к равновесному состоянию с количеством жесткофиксированных молекул воды. Можно предположить, что в случае кристаллического состояния фотоиндуцированная реакция изменения лигандного окружения будет замедленной, поскольку проникновение атмосферной воды к отдельным комплексам РЗЭ, находящимся в глубине кристаллической решетки образца, затруднено (недостаток лабильных лигандов). В противоположность этому, в жидком растворе равновесное состояние лигандного состава первой координационной сферы достигается быстро из-за высокой концентрации (избыток лабильных лигандов) и диффузионной подвижности молекул воды.

Наличие разноцентровости для комплекса $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{TFFO}$ при 300 К может быть вызвано существованием структурных изомеров лигандов, например, из-за внутреннего вращения фенильных колец относительно простых связей. Для кристаллического состояния процесс нарушения равновесия между внутримолекулярными изомерами в большей степени определяется условиями фотовозбуждения.

Весьма весомым доводом в пользу выдвинутых гипотез об изменении динамического равновесия между двумя центрами комплекса европия служит тот факт, что при азотной температуре (77 К) для $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3\text{TFFO}$ в кристаллическом агрегатном состоянии процесс медленного уменьшения и возрастания люминесценции не наблюдаются. Это является результатом жесткой иммобилизации молекул воды в кристаллической среде комплекса, а также значительному торможению вращательной подвижности структурных фрагментов лигандов иона европия.

Работа выполнена в рамках проекта №Ф17–005 с БРФФИ.

Список использованной литературы

1. Hemmilä, I. Progress in Lanthanides as Luminescent Probes / I. Hemmilä, V. Laitala // J. Fluoresc. – 2005. – V. 15, No.4. – P.529–542.
2. Selvin, P.R. Principles and biophysical applications of lanthanide-based probes / P.R. Selvin // Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. – 2002. – V.31. – P. 275–302.
3. Венчиков, В.Я. Процессы преобразования энергии электронного возбуждения в трис-нафтоилтрифторацетонате европия / В.Я.Венчиков, М.П.Цвирко // Журн. прикл. спектроск. – 2001. – Том 68, №3. – С. 363–367.
4. Внутримолекулярный перенос энергии в мезогенном аддукте европия (III) / Д.В.Лапаев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т.104, №6. – С. 939–945.
5. Role of Ligand-to-Metal Charge Transfer State in Nontriplet Photosensitization of Luminescent Europium Complex / Li-Min Fu [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol.114, No.13. – P. 4494–4500.
6. Характеризация T_1 -состояния молекул порфиринов на основе численного моделирования кинетики уменьшения и возрастания интенсивности флуоресценции / И.В. Станишевский [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т.121, №5. – С. 770–777.

УДК 665.112

Бондаренко Ж.В., кандидат технических наук, доцент, Лиходиевский А.В.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Слонская С.В., кандидат химических наук, доцент

Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МАСЛЯНОГО ЭКСТРАКТА

В настоящее время возрос интерес производителей пищевых продуктов, лекарственных препаратов и косметических средств к компонентам, полученным на основе растительного сырья. На рынке представлены разнообразные растительные извлечения, отличающиеся друг от друга условиями получения, составом и свойствами. При производстве косметических и лекарственных средств важное значение имеют экстракты,