

УДК 535-15; 535.373.2

СРАВНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКЕТОНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА (III) В РАСТВОРАХ ДМСО И В ТАБЛЕТКАХ KBr

Д. А. Метлина¹, Н. П. Дацкевич¹, С. А. Амброзевич¹⁻³, И. В. Тайдаков¹

В работе исследованы люминесцентные характеристики координационных соединений неодима (III) с пиразолсодержащим 1,3-дикетонным лигандным окружением в микропланкетках KBr. Измерены времена затухания люминесценции, внешний квантовый выход и оценены собственные времена жизни люминесценции иона неодима (III) в комплексах. Проведено сравнение люминесцентных характеристик комплексов, помещенных в микропланкетки KBr и растворов этих комплексов в ДМСО.

Ключевые слова: координационные соединения, неодим, 1,3-дикетонаты, ИК-люминесценция, теория Джадда–Офельта.

Введение. Координационные соединения ионов лантаноидов с органическим лигандным окружением обладают большим потенциалом использования в качестве излучающих центров в источниках света для различных применений [1–4]. В первую очередь это обусловлено способностью ионов лантаноидов проявлять люминесценцию в виде узких спектральных полос в различных областях спектра. В частности, большой интерес представляют ионы, обладающие эмиссией в ИК-области, такие как неодим, эрбий и иттербий, поскольку люминесценция этих ионов лежит в области 800–1600 нм, что соответствует окну прозрачности биологических тканей и оптических волноводов.

В данной работе были исследованы люминесцентные характеристики пиразолсодержащих 1,3-дикетонатных соединений неодима (III) с дополнительными лигандами 1,10-фенантролином или EtOH, помещенных в микропланкетки KBr. Были проанализиро-

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: fekla.andreevna@gmail.com.

² МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

³ МФТИ, 141701 Россия, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9.

ваны различия в люминесцентных свойствах комплексов в твердой фазе и в растворах ДМСО.

Исследованные образцы, методики исследования и техника эксперимента. В качестве образцов использовали пиразолсодержащие 1,3-дикетонатные координационные соединения неодима (III) с основным лигандом 1,3-бис(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионом (HL₁) и дополнительным лигандом 1,10-фенантролином (Phen) в случае комплекса NdPyтPhen или EtOH в случае комплекса NdPyт(H₂O)₂. Синтез лигандов HL₁ был проведен согласно методике, описанной в статье [5]. Все остальные реагенты были производства Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Синтез и методика дальнейшего получения кристаллических образцов комплексов, а также данные элементного и рентгеноструктурного анализа представлены в работе [4].

Спектры оптического поглощения комплексов неодима (III) были измерены для образцов в микротаблетках КВг толщиной 1 мм, с концентрацией исследуемых комплексов 4×10^{-3} моль/л. Спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Спекорд М40.

Регистрацию люминесценции комплексов производили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 производства Horiba-Jobin-Yvon при возбуждении ксеноновой лампой мощностью 450 Вт при комнатной температуре. Измерения проводили для поликристаллических порошков, помещенных между кварцевыми пластинами.

Кинетические зависимости интенсивности люминесценции комплексов в инфракрасной области спектра были измерены с помощью экспериментальной установки, состоящей из фотоумножителя Hamamatsu H10330B-75 с InP/InGaAsP фотокатодом, работающего в режиме счета фотонов, и осциллографа LeCroy WR62xi. Комплексы возбуждали Nd:YAG лазером с длительностью импульса 5 нс, излучающего на длине волны 355 нм, и лазерным диодом, излучающим на длине волны 808 нм, с длительностью импульса ≈ 100 нс. Измерения производили для поликристаллических порошков, помещенных между кварцевыми пластинами. Также в качестве образцов использовали растворы комплексов в ДМСО с концентрацией 3×10^{-3} моль \times л⁻¹. Характерное время аппаратной функции при возбуждении лазером на длине волны 355 нм составляло порядка 1–1.5 нс, а при возбуждении на 808 нм определялось длительностью импульса лазерного диода и составляло 98–99 нс.

Внешний квантовый выход был измерен для порошкообразных образцов комплексов при оптическом возбуждении светодиодом на длине волны 365 нм с помощью интегрирующей сферы диаметром 180 мм, покрытой MgO. Регистрацию люминесценции

осуществляли с помощью фотодиода ФД-10Г. Погрешность измерения внешнего квантового выхода составляла порядка 20%.

Для определения вероятностей переходов и собственного излучательного времени жизни τ_{rad} возбужденного состояния ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима (III) в исследуемых комплексах была применена стандартная методика, основанная на теории Джадда–Офельта (ДО) [6, 7]. Коэффициент преломления КВг был рассчитан по формуле Селлмейера и данным работы [8], и изменялся от 1.52 до 1.56. Матричные элементы $U^{(t)}$, где $t = 2, 4, 6$, были взяты из работы [9]. Оптимальные величины определяли путем минимизации относительного среднеквадратичного отклонения δ_{rms} . На основании рассчитанного в рамках теории ДО времени τ_{rad} и полученных времен релаксации из кинетических зависимостей были оценены внешний и внутренний квантовые выходы люминесценции. Внешний квантовый выход $\Phi_{\text{ext}}(\text{calc}) = \tau_{\text{lig}}/\tau_{\text{rad}}$ был рассчитан с использованием времен релаксации τ_{lig} люминесценции комплексов при оптическом возбуждении в области поглощения лигандного окружения на длине волны 355 нм. Оценка внутреннего квантового выхода $\Phi_{\text{int}}(\text{calc}) = \tau_{\text{res}}/\tau_{\text{rad}}$ была произведена с использованием времени релаксации τ_{res} , полученного при резонансном возбуждении иона лантаноида на длине волны 808 нм. На основании полученных данных был найден коэффициент сенсбилизации $n_{\text{sens}}(\text{calc}) = \Phi_{\text{ext}}(\text{calc})/\Phi_{\text{int}}(\text{calc})$ люминесценции комплексов.

Результаты и их обсуждение. В спектрах оптического поглощения комплексов в области длин волн 500–900 нм (см. рис. 1) наблюдаются полосы, соответствующие переходам с основного уровня ${}^4\text{I}_{9/2}$ на уровни с большей энергией центрального иона неодима. Коэффициенты экстинкции для наиболее интенсивной полосы с максимумом на 580 нм не превышают $60 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Стоит отметить, что это значение почти в два раза превышает полученное ранее максимальное значение коэффициента экстинкции для растворов комплексов в ДМСО (порядка $35 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) [4], что может быть обусловлено изменением симметрии ближайшего окружения комплекса в микропланках КВг по сравнению с раствором. Кроме того, ДМСО является биполярным растворителем, что также может приводить к изменению интенсивности переходов внутри иона неодима (III).

Спектры люминесценции комплексов, представленные на рис. 2, имеют полосы эмиссии, соответствующие переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (880 нм), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1060 нм), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1330 нм) внутри иона неодима (III). Наибольшую интенсивность имеет полоса с максимумом в области 1060 нм. Для всех полос люминесценции наблюдается сильное расщепление, обусловленное наличием эффекта Штарка. В частности, полоса

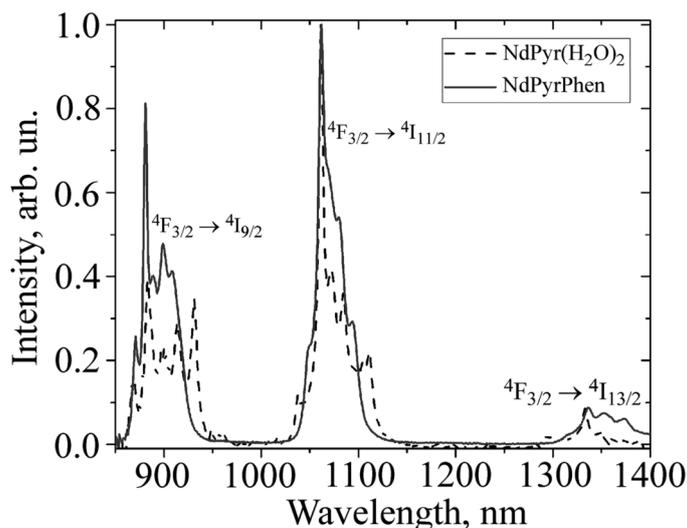


Рис. 1: Спектры оптического поглощения комплексов в области 450 – 850 нм в микропланшетках KBr.

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (880 нм) содержит не менее пяти Штарковских компонент, что свидетельствует о некубическом типе симметрии координационных полиэдров обоих комплексов [8]. Кроме того, наблюдается различное соотношение между интенсивностями и интегральными вкладами отдельных полос в спектрах люминесценции. Для комплекса NdPyrPhen интегральный вклад полосы с максимумом в области 880 нм оказывается выше, чем для комплекса NdPyr(H₂O)₂, что, вероятнее всего, связано с различиями в симметрии ближайшего окружения, обусловленного дополнительным лигандом – 1,10-фенантролином.

Люминесценция координационных соединений ионов лантаноидов возникает в результате передачи электронного возбуждения от лигандного окружения к центральному иону с последующим испусканием фотонов лантаноидом. Эффективность данного процесса определяется наличием каналов безызлучательной релаксации в лигандах, а также внутренней конверсией в центральном ионе. Оценить вклад безызлучательных процессов возможно путем сравнения характерных времен затухания интенсивности люминесценции в комплексах с собственным излучательным временем иона неодима (III).

Временные зависимости интенсивности люминесценции при возбуждении на длине волны 355 нм были измерены в спектральных полосах, соответствующих переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (880 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1062–1066 нм) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1332–1335 нм).

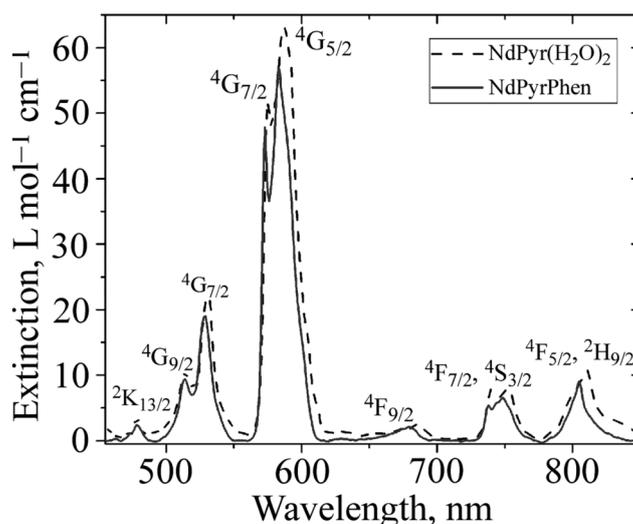


Рис. 2: Спектры люминесценции порошкообразных образцов комплексов при оптическом возбуждении на длине волны 355 нм.

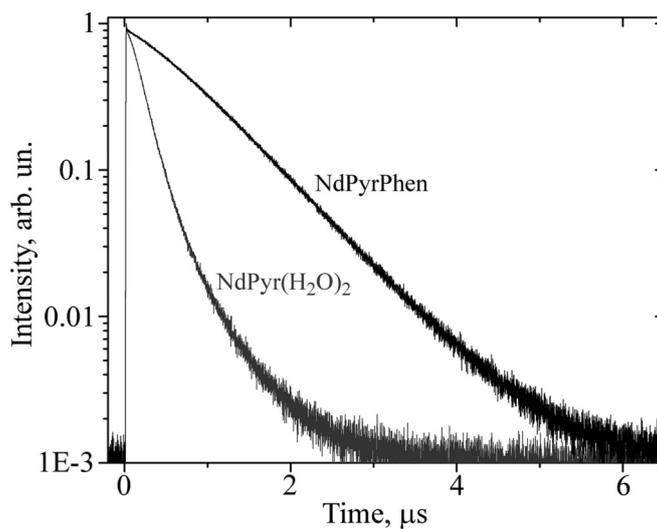


Рис. 3: Кинетические зависимости порошкообразных образцов комплексов $NdPyr(H_2O)_2$ и $NdPyrPhen$, зарегистрированные в спектральной полосе, соответствующей переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1062–1066 нм), при возбуждении на длине волны 355 нм.

На рис. 3 представлен общий характер изменения интенсивности люминесценции комплексов на примере кинетических зависимостей, измеренных в спектральной полосе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1062–1066 нм). Кинетические зависимости, полученные при возбуждении

на длине волны 808 нм, качественно их повторяют. Полученные после деконволюции зависимости соответствуют моноэкспоненциальному процессу для комплекса NdPyrPhen и биэкспоненциальному в случае комплекса NdPyr(H₂O)₂. Оцененные времена релаксации люминесценции представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные времена релаксации люминесценции порошкообразных образцов комплексов при возбуждении на длине волны λ_{exc} и регистрации в области λ_{reg} . В скобках приведены значения амплитуд соответствующих экспоненциальных компонент релаксации для комплекса NdPyr(H₂O)₂

Образец	λ_{reg} , нм	λ_{exc} , нм	τ_{long} , нс	τ_{short} , нс
NdPyrPhen	880	355	732±1	–
	1062	355	730±1	–
	1335	355	665±3	–
	880	808	813±7	
NdPyr(H ₂ O) ₂	880	355	542±2 (0.2)	156± 1 (0.7)
	1066	355	495±5 (0.1)	163±1 (0.9)
	1332	355	447±9 (0.1)	142±1 (0.9)
	880	808	602±23 (0.1)	68±7 (0.8)

Т а б л и ц а 2

Экспериментально определенные и рассчитанные силы осцилляторов переходов f_{exp} и f_{calc} , вероятности излучательной A_{rad} и безызлучательной A_{nrad} релаксации, и собственное время жизни τ_{rad} иона неодима (III)

		NdPyrPhen			NdPyr(H ₂ O) ₂		
Переходы	λ , нм	$f_{\text{exp}} \times 10^6$	$f_{\text{calc}} \times 10^6$	$f_{\text{exp}} \times 10^6$	$f_{\text{calc}} \times 10^6$		
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	804	11.2	11.3	20.2	20.2		
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	746	11.3	11.3	14.3	14.4		
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	583	177.3	177.3	199.3	199.3		
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + (^2D, ^2P)_{3/2}$	478	4.3	3.1	4.4	4.9		
		$\delta_{\text{rms}}=29\%$			$\delta_{\text{rms}}=12\%$		
Переходы	λ , нм	β_{exp} , %	β_{calc} , %	A_{rad} , с ⁻¹	β_{exp} , %	β_{calc} , %	A_{rad} , с ⁻¹
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	880	50.4	36.4	$1.3 \cdot 10^3$	47.4	55.2	$4.9 \cdot 10^3$
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	44.8	52.1	$1.9 \cdot 10^3$	50.1	39.0	$3.4 \cdot 10^3$
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1330	4.7	10.9	$4.1 \cdot 10^2$	2.5	5.4	$4.8 \cdot 10^2$
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1830	–	0.5	$2.1 \cdot 10^1$	–	0.3	$2.4 \cdot 10^1$
				$A_{\text{nrad}} = 1.4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}; \tau_{\text{rad}} = 262 \text{ мкс}$	$A_{\text{nrad}} = 1.9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}; \tau_{\text{rad}} = 113 \text{ мкс}$		

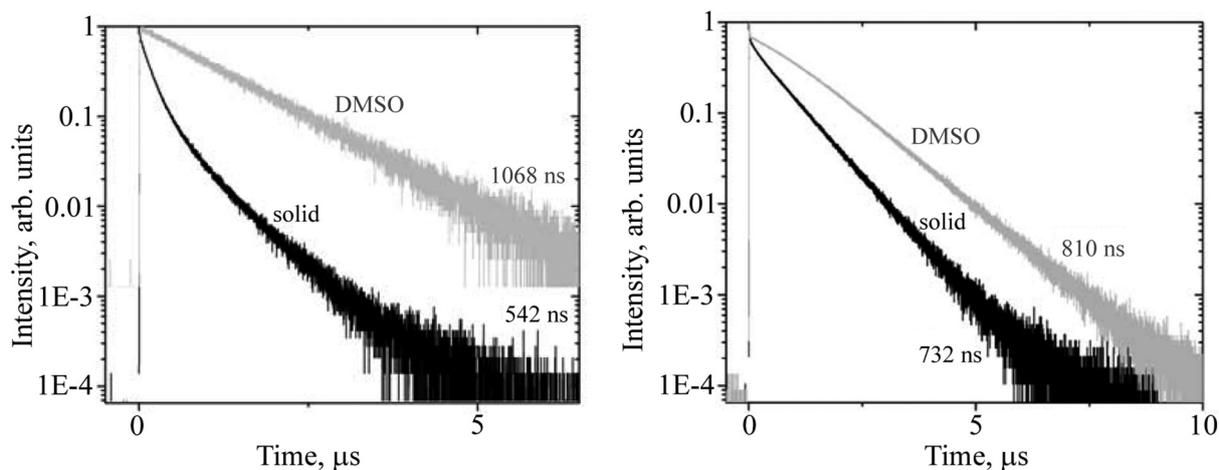


Рис. 4: Кинетические зависимости интенсивности люминесценции комплексов $NdPyr(H_2O)_2$ (рисунок слева) и $NdPyrPhen$ (рисунок справа), зарегистрированные на длине волны 880 нм для растворов в ДМСО и порошкообразных образцов при возбуждении на длине волны 355 нм.

Важно отметить, что в случае растворов ДМСО для обоих комплексов наблюдался моноэкспоненциальный характер затухания интенсивности люминесценции [4], в то время как кинетические зависимости для порошкообразных образцов комплекса $NdPyr(H_2O)_2$ в настоящей работе проявляют себя как биэкспоненциальные процессы, характеризующиеся длинным τ_{long} и коротким τ_{short} временем затухания. Поскольку характерное время короткой компоненты τ_{short} на порядок меньше, чем время затухания люминесценции в растворе, то она могла не проявляться в кинетических зависимостях люминесценции для комплекса $NdPyr(H_2O)_2$ в растворе ДМСО. Времена, полученные для порошкообразных образцов комплексов при возбуждении 355 нм, оказались короче, чем для комплексов в растворах ДМСО, причем для $NdPyrPhen$ разница составила порядка 20%, а для гидратированного комплекса почти 50%, см. рис. 4. Это может быть обусловлено наличием концентрационного тушения, возникающего в твердых образцах за счет уменьшения расстояния между излучающими центрами, а также увеличением объемной плотности фононных состояний, приходящихся на одну молекулу [9].

При резонансном возбуждении комплексов на длине волны 808 нм время затухания люминесценции τ_{res} увеличилось в сравнении с возбуждением в области поглощения лигандного окружения. Это связано с уменьшением вклада безызлучательных процессов при резонансном оптическом возбуждении иона неодима (III), исключаящем внутреннюю и интеркомбинационную конверсию в лигандном окружении, а также передачу электронного возбуждения с триплетного уровня лигандов на ион лантаноида.

Т а б л и ц а 3

Параметры интенсивности ДО Ω_t ($t = 2, 4, 6$), рассчитанный внутренний $\Phi_{\text{int}}(\text{calc})$ и внешний квантовый выход $\Phi_{\text{ext}}(\text{calc})$, измеренный внешний квантовый выход $\Phi(\text{meas})$, а также оцененный коэффициент сенсбилизации люминесценции $n_{\text{sens}}(\text{calc})$.

Комплекс	Ω_2, cm^2	Ω_4, cm^2	Ω_6, cm^2	$\Phi_{\text{ext}}(\text{meas})$	$\Phi_{\text{ext}}(\text{calc})$	$\Phi_{\text{int}}(\text{calc})$	$n_{\text{sens}}(\text{calc})$
NdPyrPhen	$6.7 \cdot 10^{-19}$	$4.9 \cdot 10^{-20}$	$8.1 \cdot 10^{-20}$	0.72%	0.28%	0.31%	0.9
NdPyr(H ₂ O) ₂	$6.5 \cdot 10^{-19}$	$2.2 \cdot 10^{-19}$	$9.1 \cdot 10^{-20}$	0.59%	0.48%	0.53%	0.9

Данные, полученные в рамках теории ДО, а также результаты измерения внешнего квантового выхода люминесценции представлены в табл. 2 и 3. Отмечается существенное различие в рассчитанном собственном излучательном времени релаксации неодима (III) в исследуемых комплексах и временах релаксации, полученных из кинетических зависимостей, что свидетельствует о большой вероятности безызлучательных процессов в комплексах, а также обуславливает низкие значения экспериментальных и теоретических данных о внешнем квантовом выходе. При этом важно отметить, что основную роль в уменьшении эффективности люминесценции комплексов играют безызлучательные процессы в ионе неодима, поскольку коэффициент сенсбилизации в обоих комплексах составляет порядка 90%.

Заключение. В работе были исследованы люминесцентные свойства двух пиразолсодержащих 1,3-дикетонатов неодима (III) без дополнительного лиганда (NdPyr(H₂O)₂), и с дополнительным лигандом – 1,10-фенантролином (NdPyrPhen). Было показано, что в комплексах присутствуют безызлучательные процессы, что отражается в существенном уменьшении времени релаксации люминесценции, наблюдаемого из кинетических зависимостей при возбуждении в области поглощения лигандного окружения в сравнении с временем излучательной релаксации при резонансном возбуждении неодима (III). Измеренный внешний квантовый выход составил 0.72% для комплекса NdPyrPhen и 0.59% для комплекса NdPyr(H₂O)₂.

Синтетическая часть выполнена при поддержке гранта РФФ № 19–13–00272, остальная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–02–00653 а.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, Chem. Soc. Rev. **34**, 1048 (2005), doi/10.1039/B406082M.

- [2] J. Lin, X. Xu, W. Zhou, et al., *Dyes and Pigments* **119**, 56 (2015), doi/10.1016/j.dyepig.2015.03.029.
- [3] V. Korshunov, S. Ambrozevich, I. Taydakov, et al., *Dyes and Pigments* **163**, 291 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.006>.
- [4] D. A. Metlina, M. T. Metlin, S. A. Ambrozevich, et al., *Journal of Luminescence* **203**, 546 (2018), doi/10.1016/j.jlumin.2018.07.005.
- [5] I. V. Taydakov and S. S. Krasnoselsky, *Chem. Heterocycl. Compd.* **47**(6), 695 (2011), doi/10.1007/s10593-011-0821-1.
- [6] B. R. Judd, *Physical Review* **127**(3), 750 (1962), doi:10.1103/physrev.127.750.
- [7] G. S. Ofelt, *The Journal of Chemical Physics* **37**(3), 511 (1962), <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [8] H. H. Li, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **5**(2), 329 (1976), doi:10.1063/1.555536.
- [9] W. T. Carnall, H. Crosswhite, and H. M. Crosswhite, “Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃” (United States: N. p., 1978), <https://doi.org/10.2172/6417825>.
- [10] B. G. Wybourne, “Spectroscopic Properties of Rare Earths” (Interscience Publisher, New York, 1965).
- [11] L. Riseberg and M. Weber, *Progress in Optics* **14**, 89 (1977), doi/10.1016/S0079-6638(08)70251-8.

Поступила в редакцию 31 октября 2019 г.

После доработки 10 декабря 2018 г.

Принята к публикации 11 декабря 2018 г.