

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА"

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**Влияние структуры алкильного заместителя в лигандах на основе
бипиридилдикарбоксамидов на люминесценцию комплексов тербия**

Выполнил:
студент 405 группы
Шмельков Кирилл Дмитриевич

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., ассистент Харчева А.В.

Допущен к защите «__» _____ 2023г.

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий _____

Москва 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы).....	5
1.1 Структура энергетических уровней иона тербия	5
1.2 Спектры люминесценции комплексов тербия	7
1.3 Процесс переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов	8
1.4 Области применения соединений с редкоземельными элементами	12
Глава 2. Объекты и методы исследования	17
2.1 Комплексы тербия	17
2.2 Регистрация спектров испускания и возбуждения люминесценции	17
2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции	18
2.4 Обработка экспериментальных данных	18
Глава 3. Экспериментальные результаты	20
3.1 Спектры испускания и возбуждения люминесценции комплексов тербия с линейными заместителями в лиганде	20
3.2 Спектры испускания и возбуждения люминесценции комплексов тербия с разветвленными заместителями в лиганде	21
3.3 Спектры испускания и возбуждения люминесценции для групп комплексов тербия с одинаковым числом атомов углерода в заместителях лиганда	23
3.4 Уровни энергий синглетных состояний лигандов в комплексах тербия	25
3.5 Коэффициенты асимметрии	26
3.6 Время жизни люминесценции	28
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	31

ВВЕДЕНИЕ

Бакалаврская работа посвящена исследованию влияния структуры алкильного заместителя в лигандах на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамидов на спектрально-люминесцентные характеристики комплексов тербия.

Люминесценция – излучение, наблюдаемое при переходе вещества (атома, молекулы, иона, комплекса и т.п.) из возбужденного состояния в основное. Люминесценция является избытком над тепловым излучением, а время, характеризующее ее, значительно превышает период колебания световой волны. Эти два свойства позволяют отличить люминесценцию от иных видов излучения. Люминесценцию делят по механизмам возбуждения. Свечение, возникшее в результате действия возбуждающего излучения называют фотолюминесценцией, которая, в свою очередь, делится на флуоресценцию и фосфоресценцию (по времени жизни).

Изучение новых люминесцирующих соединений является важной задачей современной оптики и спектроскопии. Координационные соединения редкоземельных элементов благодаря узким спектральным линиям, большому времени жизни и высокой интенсивности являются крайне интересными объектами для исследований. На сегодняшний день им уже нашли применение в оптоэлектронике (создание лазеров, органических светодиодов, волоконных усилителей, и т.д.), биотехнологии, медицине (создание биологических маркеров, датчиков температур, датчиков кислотности, зондов и т.д.) и ряде других областей. Комплексы тербия с органическими лигандами, помимо вышесказанного, люминесцируют в видимом диапазоне длин волн и, как правило, обладают большим стоксовым сдвигом. Поглощая УФ излучение, комплексы тербия излучают свет в видимом диапазоне длин волн с самым интенсивным пиком в зеленой области. В связи с этим, изучение новых комплексов тербия является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование влияния структуры алкильного заместителя в лигандах на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамидов на люминесцентные свойства комплексов тербия. Для этого ставились следующие задачи: получить спектры испускания и возбуждения люминесценции порошков комплексов тербия, провести регистрацию кинетики затухания люминесценции, рассчитать время жизни люминесценции, найти коэффициенты асимметрии и определить энергию синглетного уровня лиганда в комплексах.

Глава 1. Люминесценция комплексов редкоземельных элементов (обзор литературы)

1.1 Структура энергетических уровней иона тербия

К лантаноидам относятся 15 элементов таблицы Менделеева с атомными номерами от 57 до 71. Если добавить к этой группе скандий (21) и иттрий (39), то полученный набор из 17 элементов называют редкоземельными элементами (РЗЭ). Для определения электронной конфигурации атома в основном состоянии необходимо знать его главное и орбитальное квантовые числа. В случае лантаноидов электронная конфигурация выглядит следующим образом: $[\text{Xe}](4f^n)[5s^25p^6](5d^x)(6s^2)$ ($[\text{Xe}]$ – это электронная конфигурация ксенона). В данном случае n принимает значения от 0 до 14 в зависимости от элемента, а $x = 1$ для La, Gd и Lu, для всех остальных элементов $x = 0$ [1].

В случае тербия электронная конфигурация принимает вид: $[\text{Xe}]4f^96s^2$. Характерной особенностью лантаноидов является заполненность внешних оболочек 5s, 5p, 6s и, в некоторых случаях, частичная заполненность 5d. Ионы лантаноидов с зарядовым числом 3+ можно получить при отрыве валентных $6s^25d^1$ или $6s^24f$ электронов. В связи с заполненностью внешних оболочек, все процессы поглощения/излучения света связаны с переходами между $4f^n$ состояниями. Кроме того, экранированность 4f оболочки (оболочками $5s^2$ и $5p^6$) от внешнего поля приводит к дискретности спектра электронных переходов в рамках оболочки $4f^n$ [2]. Для иона тербия конфигурация принимает вид: $[\text{Xe}]4f^8$ [3].

Расщепление уровней энергии ионов лантаноидов с конфигурацией $4f^n$ характеризуется совокупным влиянием кулоновского взаимодействия (порядка $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$), спин-орбитального взаимодействия (порядка $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$; термы расщепляются на мультиплетные уровни) и малым действием статического кристаллического поля (порядка $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$; расщепление мультиплетов на Штарковские уровни).

Для определения основного термина и состояния элемента применяют правила Хунда:

- 1) мультиплетность основного состояния должна быть максимальной;
- 2) если существует $n > 1$ состояний с одинаковой мультиплетностью, основным считается то, у которого наибольший орбитальный момент;
- 3) в случае, когда электронная оболочка заполнена меньше, чем на половину, основным считается состояние с наименьшим полным угловым моментом; если электронная оболочка заполнена больше, чем на половину, то основное состояние должно иметь наибольший полный угловой момент.

Таким образом, главное квантовое число основного термина иона тербия $n = 4$ (т.к. электроны находятся на 4f оболочке). Исходя из этого, орбитальное квантовое число $l = 3$. При размещении 8 электронов по 14 уровням ($2 \cdot (l \cdot 2 + 1) = 14$), полное спиновое число S принимает значение равное 3 (Табл 1.1), в этом случае мультиплетность равна $(2 \cdot S + 1) = 7$. Полный орбитальный момент рассчитывается, как модуль суммы проекций орбитального момента на ось z и равняется 3. J может принимать значения от 1 до 6, но, т.к. у иона тербия электронные оболочки заполнены более чем на половину, полный момент в основном состоянии $J = L + S = 6$. Таким образом, основным термином будет 7F а основным состоянием 7F_6 .

Таблица 1.1. Основные квантовые числа иона тербия(III).

Ион	n	Орбитальное квантовое число							S	$L = \Sigma l_z $	J
		3	2	1	0	-1	-2	-3			
Tb^{3+}	8	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	3	3	6

1.2 Спектры люминесценции комплексов тербия

Комплексы тербия люминесцируют в зеленой области спектра и демонстрируют несколько пиков люминесценции, соответствующих переходам с резонансного уровня 5D_4 на нижележащие по энергии уровни 7F_J , где J может принимать значения от 0 до 6. Интенсивность переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ крайне мала, обычно ее даже не рассматривают из-за ограниченной чувствительности детекторов спектрофлуориметров, поэтому чаще всего наблюдают только четыре перехода (на уровни с $J = 6-3$). Возможны переходы и с более высокоэнергетического уровня 5D_3 на уровни 7F_J (где $J = 6-4$), например, при люминесценции кристалла $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ (1%) при $T = 8$ К, однако это редкость, и в дальнейшем мы их рассматривать не будем [1]. Рассмотрим характерный спектр люминесценции комплекса тербия(III) (Рис. 1.1).

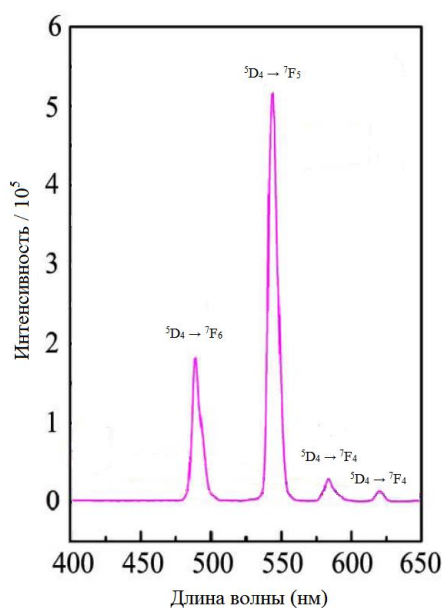


Рисунок 1.1. Спектр испускания люминесценции комплекса тербия(III) [4].

Наиболее интенсивная полоса люминесценции соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, остальные полосы заметно слабее (менее интенсивны), их интенсивность чаще всего уменьшается в следующем порядке: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6 > ^7F_4 > ^7F_3$. Однако соотношение максимумов их интенсивностей может зависеть от лиганда и окружающих условий [5-8].

Полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ наблюдается в диапазоне длин волн 484 – 500 нм. Переход крайне чувствителен к природе лиганда и ближайшему окружению иона тербия. Полоса люминесценции, соответствующая данному переходу, обладает умеренной интенсивностью и хорошо видна в спектре [9, 10]. В некоторых работах данный переход называют электрическим дипольным [9], однако, в иных - магнитным дипольным [10].

Полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ наблюдается в диапазоне длин волн 540-555 нм и является самой интенсивной. Существуют работы, называющие данный переход магнитным дипольным [9, 11], однако в некоторых работах его называют электрическим дипольным [10]. Переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, как и переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, в ряде работ называют сверхчувствительным. Сверхчувствительными называют переходы, которые удовлетворяют правилам отбора: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$ и в некоторых случаях $\Delta S = 0$, поэтому сверхчувствительные переходы называют псевдо-квадрупольными (они удовлетворяют правилам отбора для электрических квадрупольных переходов).

Полоса люминесценции, соответствующая переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ наблюдается в диапазоне длин волн 580-595 нм. Она чувствительна к ближайшему окружению и обладает умеренной интенсивностью. Переход является электрическим дипольным.

Переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ считается магнитным дипольным, соответствующая ему полоса люминесценции, наблюдается в диапазоне длин волн 615 – 625 нм. Слабо зависит от окружения и обладает слабой интенсивностью [10].

1.3 Процесс переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов

Ионы редкоземельных элементов и их соли, как правило, обладают низким коэффициентом экстинкции, что, несмотря на высокую эффективность люминесценции ионов редкоземельных элементов, приводит к низким показателям интенсивности люминесценции. Для увеличения

коэффициента экстинкции используется антенный эффект (лиганд-сенсibilизированная люминесценция лантаноидов). При помощи химических методов к иону редкоземельного элемента присоединяют лиганд, представляющий из себя молекулу или ион с высоким коэффициентом экстинкции, который, благодаря разрешенным переходам $S_0 \rightarrow S_1$ или $S_0 \rightarrow S_2$, может эффективно поглощать излучение. В результате образуется комплекс тербия. Данная "антенна" выполняет две функции: во-первых, выступает в роли поглотителя внешнего излучения, а, во-вторых, способствует экранированию лантаноида от ближайшего химического окружения, что приводит к уменьшению вероятности протекания безызлучательной дезактивации возбужденного состояния [12, 13]. Как показано на диаграмме, представленной на Рис. 2, в таком комплексе лиганд поглощает свет, происходит перенос энергии на синглетный уровень лиганда, затем интеркомбинационная конверсия на триплетный уровень лиганда, затем перенос энергии с лиганда на ион редкоземельного элемента, в результате чего можно наблюдать его характеристическое излучение.

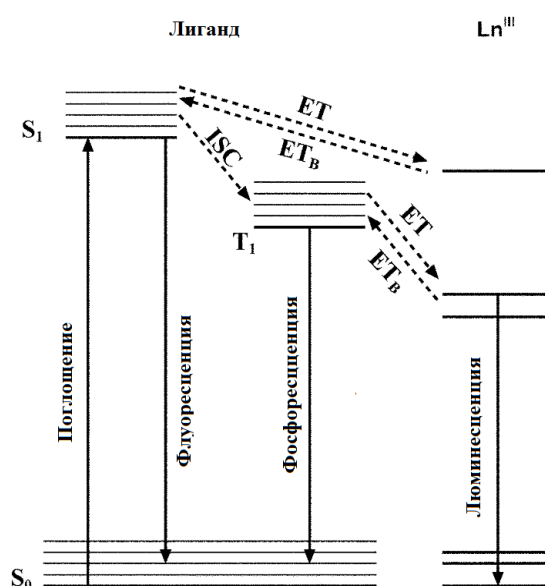


Рисунок 2. Схема переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов [12]. S_0 , S_1 – синглетное состояния, T_1 – триплетное состояние, ISC (intersystem crossing) – интеркомбинационная конверсия, ET (energy transfer), ET_B (back energy transfer) – перенос энергии от лиганда к иону редкоземельного элемента и обратный ему процесс, соответственно.

В случае комплексов тербия механизм передачи энергии заключается в следующем. Поглощение лигандом излучения от внешнего источника приводит к возбуждению синглетного состояния S_1 , реже S_2 . Во втором случае в результате внутренней конверсии лиганд переходит в состояние S_1 . Из состояния S_1 существует три конкурирующих процесса миграции энергии. Первый – это безызлучательный переход в состояние S_0 . Второй – это переход в состояние S_0 в результате флуоресценции. И третий, заключающийся в переходе лиганда в состояние T_1 в результате интеркомбинационной конверсии.

В связи с тем, что переход $T_1 \rightarrow S_0$ является запрещенным, состояние T_1 является долгоживущим, и поэтому играет решающую роль в процессе переноса энергии на ион тербия(III) [14, 15]. Из состояния T_1 существует три конкурирующих процесса миграции энергии. Первый – это безызлучательный переход в состояние S_0 . Второй – это переход в состояние S_0 посредством фосфоресценции. И третий – это передача энергии на резонансный уровень иона тербия(III) 5D_4 (Рис. 1.3).

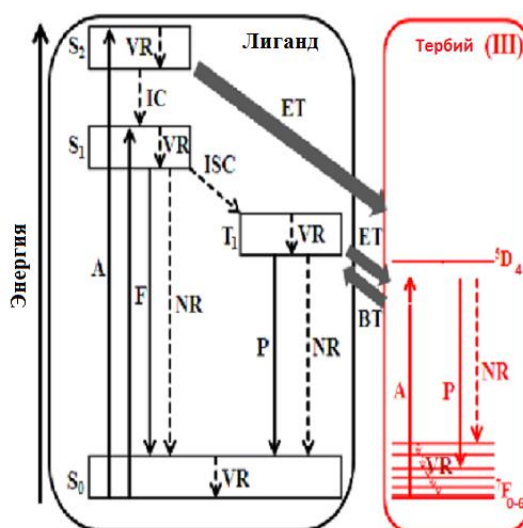


Рисунок 1.3. Схема переноса энергии в комплексах тербия (S_0 , S_1 , S_2 – синглетное состояние, T_1 – триплетное состояние, А – поглощение, F – флуоресценция, P – фосфоресценция, NR – безызлучательный переход, IC – внутренняя конверсия, ISC – интеркомбинационная конверсия, ET – перенос энергии от лиганда к иону тербия, BT – обратный перенос, VR – колебательная релаксация [16]).

Значение энергии уровня T_1 напрямую влияет на интенсивность люминесценции. Для эффективного переноса энергии на ион тербия уровень T_1 должен быть выше уровня 5D_4 как минимум на 1850 см^{-1} , в противном случае может начаться процесс обратного переноса энергии (с резонансного уровня тербия на уровень T_1), который значительно уменьшит интенсивность люминесценции [17].

Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень лантаноида может проходить по одному из двух механизмов: по механизму Ферстера или по механизму Декстера.

В случае диполь-дипольного механизма переноса энергии (по Ферстеру) электрон лиганда (электрон донора), находящийся в возбужденном состоянии, теряет энергию и переходит в основное состояние, одновременно с этим электрон иона тербия (электрон акцептора) поглощает выделенную энергию и переходит в возбужденное состояние (Рис. 1.4).

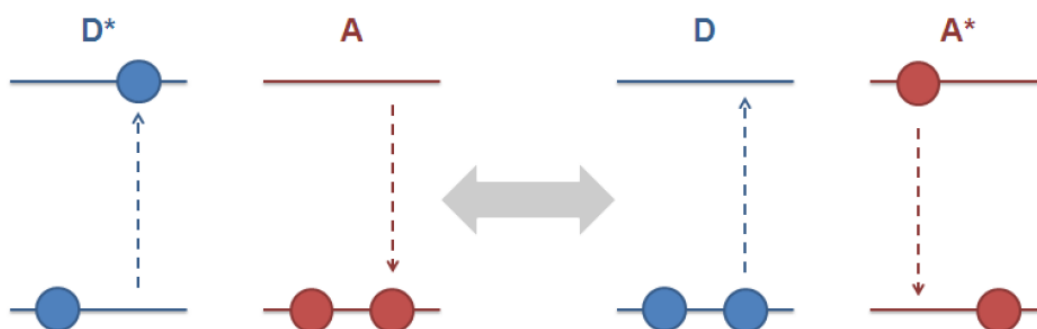


Рисунок 1.4. Схематическое изображение диполь-дипольного механизма переноса энергии (по Ферстеру). [16]

Вероятность данного процесса определяется по формуле из [16]:

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4},$$

где χ – форм-фактор ($\chi = 3\cos\theta_a \cos\theta_d - \cos\varphi_{ad}$, θ_a и θ_d – углы между вектором, соединяющим центры точечных диполей и векторами соответствующих дипольных моментов), c – скорость света, N_b – число молекул акцептора, τ_a – время жизни возбужденного состояния, R – расстояние между донором и

акцептором, $F_a(\omega)$ – нормированный спектр излучения, выраженный в числе квантов на единичный интервал частот, $\mu_b(\omega)$ – спектр поглощения акцептора, ω – частота перехода.

В случае обменно-резонансного процесса переноса энергии (по Декстеру) между лигандом и ионом тербия происходит прямой обмен электронами. Лиганд передает лантаноиду электрон в возбужденном состоянии, а тербий передает лиганду электрон в основном состоянии. Для данного процесса необходимо физическое перекрытие атомных орбиталей (Рис 1.5). Вероятность данного процесса можно рассчитать по формуле из [18]:

$$W_{об} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int F_a(\omega) F_b(\omega) d\omega,$$

где \hbar – постоянная Планка, Z – параметр, экспоненциально зависящий от расстояния между молекулами (в связи с тем, что он связан с перекрытием волновых функций донора и акцептора), $F_b(\omega)$ – нормированный спектр поглощения акцептора.

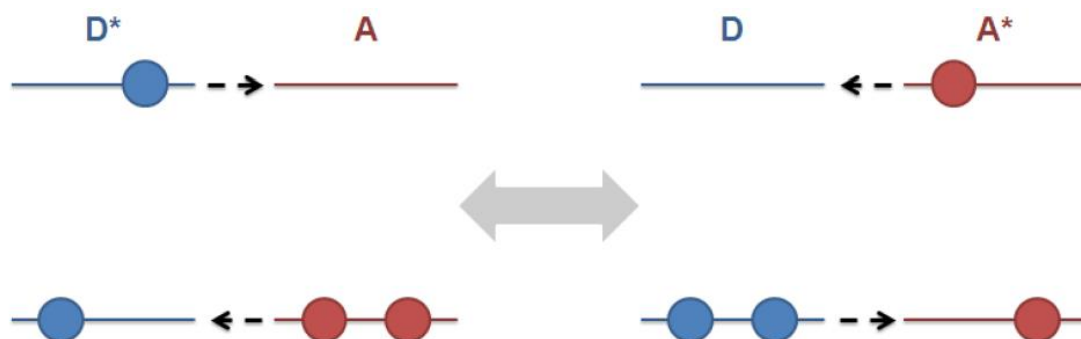


Рисунок 1.5. Схематическое изображение обменно-резонансного механизма переноса энергии (по Декстеру). [16]

1.4 Области применения соединений с редкоземельными элементами

Комплексы лантаноидов начали применяться с 1891 года для создания газовых мантий - хлопчатобумажных мешков, пропитанных $\text{ThO}_2:\text{Ce}$ (1%), излучающих яркий, белый свет. Со временем, благодаря своим оптическим и физическим свойствам, комплексы лантаноидов

нашли широкий спектр применения. На сегодняшний день их используют в оптоэлектронике (создание лазеров, органических светодиодов, волоконных усилителей, фотоэлектронных умножителей, для создания множества люминесцирующих наноматериалов и т.д.), биотехнологии, медицине (создание биологических маркеров, датчиков температур, датчиков кислотности, зондов для биоанализа, механизмов точечной доставки лекарств, механизмов визуализации внутриклеточных процессов и т.д.).

Одним из основных направлений применения комплексов лантаноидов является создание органических светодиодов (OLED). OLED является полупроводниковым многослойным прибором на основе органических веществ, который излучает свет при прохождении через него электрического тока. В простейшем случае OLED состоит из трех слоев – анода, катода и эмиссионного (излучающего) слоя, в котором происходит рекомбинация электронов и дырок. Для улучшения характеристик устройства добавляют еще два слоя – дырко-проводящий, со стороны анода, и электрон-проводящий, со стороны катода. Вся работа данного устройства сводится к инжекции, транспорту и рекомбинации носителей заряда с последующим возникновением возбужденных состояний молекул, которые, в свою очередь, испускают квант света при переходе в основное состояние. Основными плюсами использования комплексов лантаноидов являются: люминесценция в видимом диапазоне длин волн, узкие спектры люминесценции и высокая интенсивность излучения. Например, при использовании комплекса на основе Tb^{3+} максимальное значение яркости достигало 12000 к/м^2 [19].

Благодаря высокой интенсивности и квазимонохроматичности излучения, комплексы лантаноидов используют при создании волоконных усилителей и лазеров. В частности, создаются усилители, легированные ионами тербия, эрбия, или на основе комплекса, содержащего ионы эрбия и иттербия [20-22].

Керамическая люминофорная пластина $Y_3A_5O_{12}:Ce^{3+}$ используется в машиностроении для создания лазерных диодов [23].

Температура является крайне важным биологическим параметром, поэтому в медицине разрабатываются новые методы быстрого и точного анализа температуры среды и, непосредственно, температуры клетки. Комплексы лантаноидов подходят для решения данной задачи. Большое время жизни люминесценции (порядка мс) позволяет путем обнаружения с временным разрешением исключать из спектра люминесценции собственную флуоресценцию биомолекул. А возможность создавать комплексы с антистоксовой люминесценцией и вовсе исключают данную проблему, т.к., например, инфракрасное излучение, которое можно использовать для возбуждения комплекса, не приводит к люминесценции большинства биомолекул.

Антистоксова люминесценция происходит в результате передачи энергии излучения накачки из низкоэнергетической области в более высокоэнергетическую, путем поглощения двух и более квантов света с меньшей энергией и излучения одного с большей энергией. В частности, используется комплекс $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$, его коэффициент асимметрии зависит от температуры окружающей среды [24]. Или, например, создаются сложные структуры на основе ионов тербия и европия. По отношению интенсивности люминесценции тербия к интенсивности люминесценции европия, можно судить о температуре [25].

Кислотность также является важной характеристикой биологических структур. Параметры люминесценции некоторых комплексов лантаноидов сильно зависят от симметрии и природы первой координационной сферы. Благодаря этому появляется возможность использовать комплексы лантаноидов в качестве датчиков pH. На сегодняшний день разработано большое количество подобных датчиков, в частности, датчики на основе Tb^{3+} , интенсивность люминесценции которых зависит от pH [26], или на основе Eu^{3+} , чье время жизни, квантовый выход и отношение интенсивностей

люминесценции при разных длинах волн возбуждения напрямую зависит от рН окружающей среды [27, 28].

Узкие линии люминесценции в видимом диапазоне длин волн позволяют использовать некоторые комплексы в качестве защитных меток. Например, на банкнотах евро имеется подобная защита. Существуют чернила на основе комплексов эрбия, иттербия и тулия, при помощи которых создают многоцветные QR-коды путем напыления одних комплексов поверх других. В результате получается скрытое многоцветное изображение, чьи цветовые характеристики зависят от мощности возбуждающего излучения. Таким образом, не зная заранее определенного условия считывания, крайне проблематично подделать код [29, 30].

Люминесценцию некоторых комплексов лантаноидов можно возбуждать механическим воздействием (триболоминесценция). Комплексы на основе Eu^{3+} используют для тестирования мостов, железобетонных элементов, крыльев самолета и для визуализации распределения напряжений [31].

Комплексы лантаноидов используются при создании биозондов, для качественного и/или количественного анализа конкретных соединений. Например, люминесценция некоторых комплексов на основе Eu^{3+} увеличивается в 15 раз при контакте с H_2O_2 и напротив, тушится в присутствии фосфата [32]. Существуют комплексы Tb^{3+} , которые начинают люминесцировать в пять раз ярче при контакте с АТФ [33]. Некоторые структуры на основе Er^{3+} могут использоваться для нахождения антигена [34]. В частности, простатспецифического антигена, при помощи которого отслеживают процесс течения рака простаты и аденомы простаты. Комплексы лантаноидов могут использоваться в качестве зондов, предоставляя большой объем разной информации. Например, (из-за того что некоторые соединения могут попадать внутрь клетки) можно собрать информацию о том, где анализируемые вещества накапливаются

в живых клетках и каковы их концентрации в различных клеточных органеллах [35].

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Комплексы тербия

В работе исследовались спектрально-люминесцентные характеристики комплексов тербия с лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамидов (Табл. 2.1). Комплексы синтезированы сотрудниками химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Для исследования взяты девять комплексов, отличающихся алкильным заместителем в пара-положении фенильного кольца лиганда. А именно: комплексы с метильной, этильной, пропильной, бутильной, гексильной, изопропильной, третбутильной и циклогексильной группами заместителей.

Таблица 2.1. Нумерация, шифр и структура исследуемых комплексов.

Заместитель R		Шифр	
1)	H	Vipy H Tb	
2)	Me	Vipy 4Me Tb	
3)	Et	Vipy 4Et Tb	
4)	Pr	Vipy 4Pr Tb	
5)	Bu	Vipy 4Bu Tb	
6)	Hex	Vipy 4Hex Tb	
7)	iPr	Vipy 4iPr Tb	
8)	tBu	Vipy 4tBu Tb	
9)	cHex	Vipy 4cHex Tb	

2.2 Регистрация спектров испускания и возбуждения люминесценции

Спектры люминесценции получены при помощи флуориметра Hitachi F-7000. Измерения проводились при комнатной температуре. Комплекс в поликристаллической форме помещали в кювету для порошкообразных образцов, после чего кювету помещали в приставку для твердотельных

измерений. Измерения спектров испускания люминесценции проводились при возбуждении светом с длиной волны равной 320 нм, а регистрация люминесценции проходила в диапазоне длин волн от 350 до 800 нм. При измерении спектров возбуждения люминесценции, регистрация происходила на длине волны 545 нм, а возбуждающее излучение пробегало значения от 250 до 535 нм. Каждый опыт проводился от 3 до 5 раз. Измерения проводились в геометрии на отражение.

2.3 Регистрация кинетики затухания люминесценции

Измерение кинетики затухания люминесценции проводилось при возбуждении светом с длиной волны 320 нм и регистрацией на длине волны 548 нм. Частота оптического прерывателя составляла 40 Гц, а напряжение на фотоумножителе равнялось 400 В. Измерение проводилось в течении 20 мс через каждые 0,1 мс. В каждом опыте кинетика затухания люминесценции регистрировалась 5 раз. Измерения проводились в геометрии на отражение.

2.4 Обработка экспериментальных данных

При помощи спектра испускания люминесценции комплекса тербия можно вычислить коэффициент асимметрии R . Для этого используют следующую формулу:

$$R = \frac{I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)}{I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)},$$

где $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ и $I(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ – интегральные интенсивности пиков люминесценции, соответствующие переходам на уровни 7F_5 и 7F_6 . Данный коэффициент показывает степень отклонения иона тербия от центрально-симметричного положения. В случае, когда ион находится в инверсном центре структуры, коэффициент асимметрии равен 1, чем больше отклонение от центрально-симметричного положения, тем больше отклонение от 1. На коэффициент асимметрии влияет лиганд, в зависимости от его структуры ион тербия может находиться как в центре, так и быть смещен. Также,

растворитель, в котором находится комплекс, температура раствора и ряд других параметров могут изменять коэффициент асимметрии.

Время жизни люминесценции τ – параметр люминесценции, который определяется, как время, за которое интенсивность люминесценции падает в e раз. Для определения данного параметра комплекс тербия подвергают импульсному облучению с длиной импульса меньшей по времени, чем время жизни. В этом случае интенсивность люминесценции зависит от времени следующим образом:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau_{obs}}},$$

где $I(0)$ и $I(t)$ - интенсивности люминесценции в начальный момент времени и момент времени t . Тогда время жизни люминесценции τ можно найти по формуле:

$$\tau = \frac{t}{\ln I(0) - \ln I(t)},$$

Время жизни комплексов тербия может быть разным в зависимости от лиганда, растворителя, температуры, вязкости среды и т.д., однако характерные для данного лантаноида времена жизни лежат в интервале от десятков мкс до единиц мс.

Глава 3. Экспериментальные результаты

3.1 Спектры испускания и возбуждения люминесценции комплексов тербия с линейными заместителями в лиганде

Во всех спектрах испускания люминесценции можно наблюдать четыре полосы люминесценции, соответствующие переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, где $J = 6-3$ (Рис. 3.1а) с максимумами пиков на длинах волн 492, 546, 586 и 620 нм. Наличие любого линейного заместителя в лиганде приводит к значительному уменьшению интенсивности люминесценции (порядка 100 и более раз) по сравнению с комплексом без заместителя, однако почти никак не влияет на длину волны максимума интенсивности. Наблюдается штарковское расщепление полосы люминесценции, которой соответствует переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, на две компоненты: длинноволновую и коротковолновую. Для всех комплексов этой группы, за исключением комплекса с пропильной группой заместителей, коротковолновая компонента преобладает над длинноволновой по интенсивности. Обнаружено, что у комплексов с заместителями в лиганде с двумя и четырьмя атомами углерода интенсивность люминесценции меньше, чем у комплексов с заместителями в лиганде с одним, тремя и шестью атомами углерода (Рис. 3.1б).

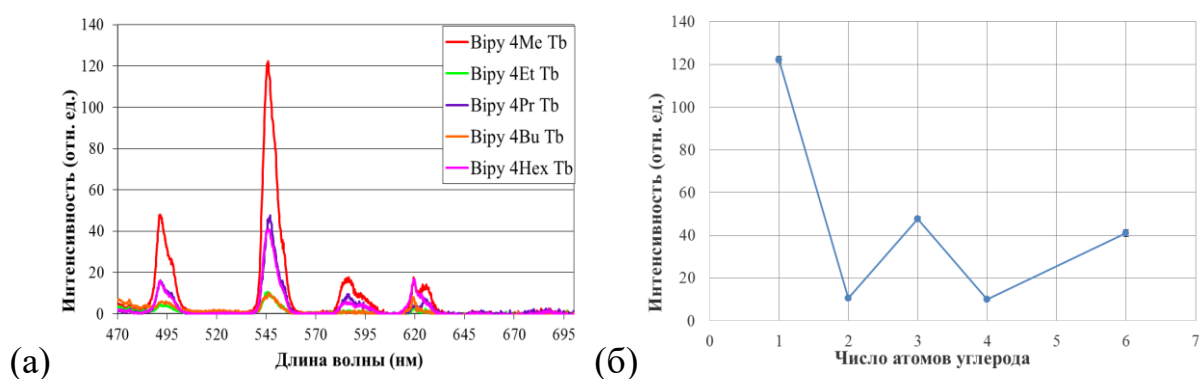


Рисунок 3.1. а) Спектры испускания люминесценции комплексов тербия с линейным заместителем в лиганде. б) Зависимость интенсивности люминесценции второго пика комплексов тербия от числа атомов углерода в линейном заместителе лиганда.

В спектрах возбуждения люминесценции можно наблюдать пики, соответствующие возбуждению S_1 , и более высоких по энергии уровней лиганда комплекса тербия. Наличие любого линейного заместителя в лиганде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции и смещению его максимума в более коротковолновую область (Рис. 3.2а). Энергия первого синглетного уровня лиганда без заместителя равна $28500 \pm 100 \text{ см}^{-1}$, в то время как энергия первых синглетных уровней лигандов с линейным заместителем лежит в районе $32000\text{-}32600 \text{ см}^{-1}$. Из этого можно сделать вывод о том, что наличие заместителя в лиганде увеличивает энергию уровня S_1 (Рис. 3.2б).

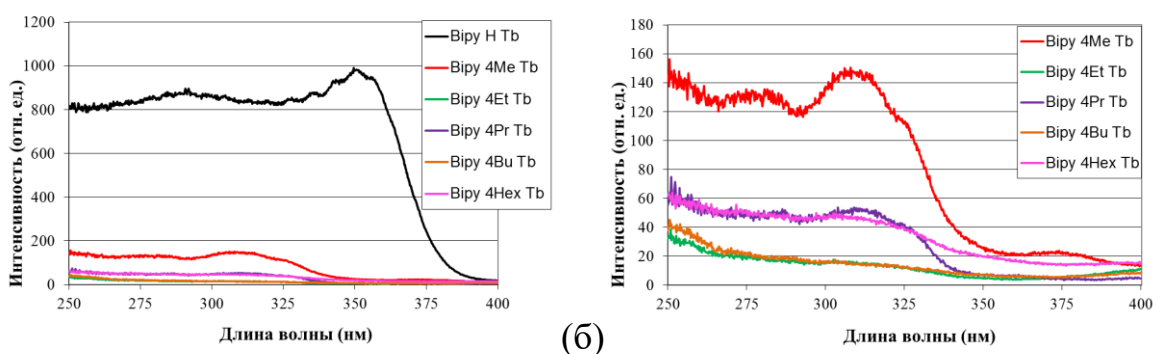


Рисунок 3.2. а) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с линейными заместителями в лиганде и комплекса без заместителя в лиганде. б) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с линейными заместителями в лиганде.

3.2 Спектры испускания и возбуждения люминесценции комплексов тербия с разветвленными заместителями в лиганде

Во всех спектрах испускания люминесценции можно наблюдать четыре полосы люминесценции, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, где $J = 6-3$ (Рис. 3.3а) с максимумами на длинах волн 492, 546, 586 и 625 нм. Присутствие любого разветвленного заместителя в лиганде приводит к значительному уменьшению интенсивности люминесценции (порядка 100 и более раз) по сравнению с комплексом без заместителя, однако почти никак не влияет на длину волны максимума интенсивности. Как и в комплексах с

линейными заместителями, наблюдается расщепление четвертого пика на две компоненты. Для всех комплексов этой группы, за исключением комплекса с третбутильным заместителем, коротковолновая компонента преобладает над длинноволновой. Обнаружено, что у комплексов с заместителями с двумя и тремя атомами углерода интенсивность люминесценции меньше, чем у комплексов с заместителями с четырьмя атомами углерода (Рис. 3.3б).

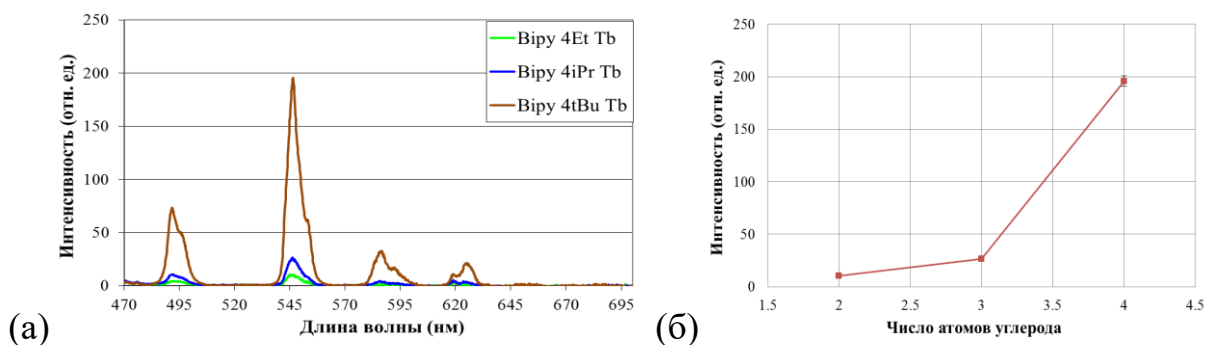


Рисунок 3.3. а) Спектры испускания люминесценции комплексов тербия с разветвленным заместителем в лиганде. б) Зависимость интенсивности люминесценции второго пика комплексов тербия от числа атомов углерода в разветвленном заместителе лиганда.

В спектрах возбуждения люминесценции можно наблюдать пики, соответствующие возбуждению S_1 , и более высоких по энергии уровней лиганда комплекса тербия (Рис. 3.4б). Присутствие любого разветвленного заместителя в лиганде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции и смещению его максимума в более коротковолновую область (Рис. 3.4а). Энергия первого синглетного уровня лиганда без заместителя равна $28500 \pm 100 \text{ см}^{-1}$, в то время как энергия первых синглетных уровней лигандов с разветвленным заместителем лежит в районе $32100\text{-}32400 \text{ см}^{-1}$.

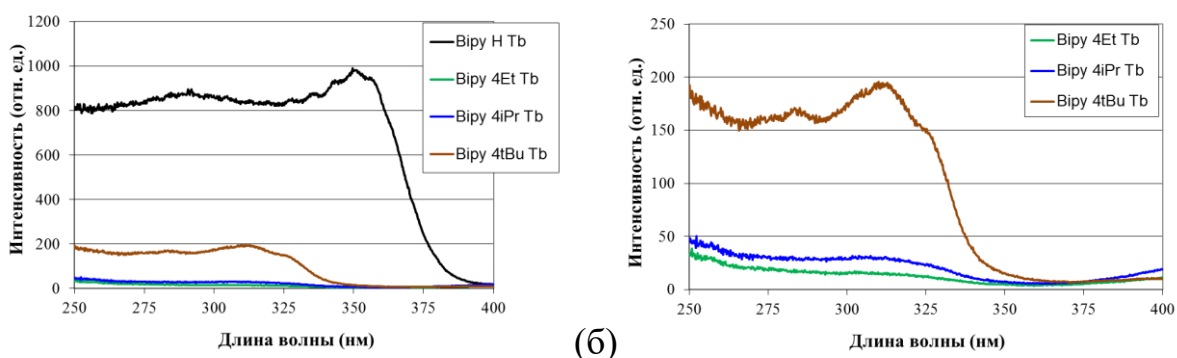


Рисунок 3.4. а) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с разветвленными заместителями и комплекса без заместителя в лиганде. б) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с разветвленными заместителями в лиганде.

3.3 Спектры испускания и возбуждения люминесценции для групп комплексов тербия с одинаковым числом атомов углерода в заместителях лиганда

Комплексы тербия с тремя атомами углерода в заместителе лиганда имеют идентичную форму спектров возбуждения и испускания люминесценции, за исключением четвертого пика в спектре испускания люминесценции, где в случае разветвленного заместителя более интенсивной является коротковолновая компонента, а в случае линейного - длинноволновая (Рис. 3.5а).

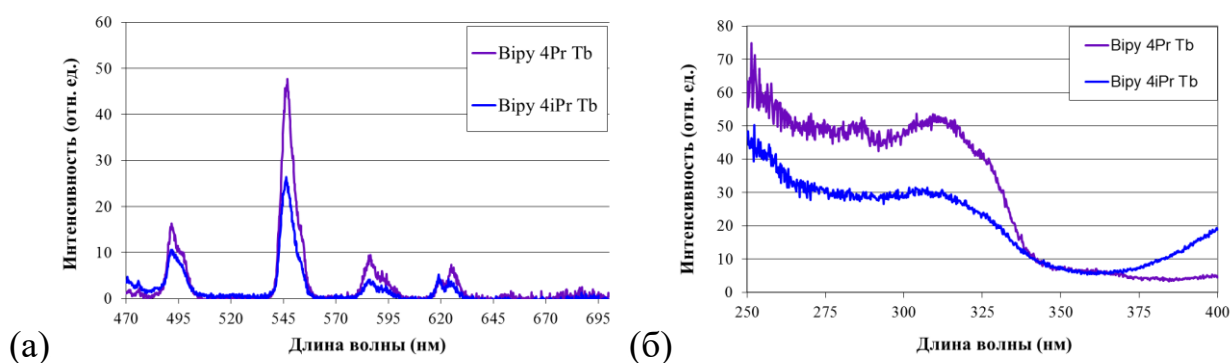


Рисунок 3.5. а) Спектры испускания люминесценции комплексов тербия с тремя атомами углерода в заместителе лиганда. б) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с тремя атомами углерода в заместителе лиганда.

В случае линейного заместителя в лиганде интенсивность спектра возбуждения и спектра испускания люминесценции иона тербия больше, чем в случае разветвленного (Рис. 3.5б). В случае линейного заместителя энергия первого синглетного уровня лиганда равна $32200 \pm 160 \text{ см}^{-1}$, в случае разветвленного – $32400 \pm 100 \text{ см}^{-1}$.

Комплексы тербия с четырьмя атомами углерода в заместителе лиганда имеют идентичную форму спектров испускания люминесценции, за исключением третьего (который в случае линейного заместителя почти отсутствует) и четвертого пика, где в случае разветвленного заместителя наиболее интенсивной является длинноволновая компонента, а в случае линейного – коротковолновая (Рис. 3.6а). Спектры возбуждения люминесценции данных двух комплексов имеют существенные различия. У комплекса с разветвленным заместителем четко выражена область, соответствующая возбуждению S_1 , и более высоких по энергии уровней лиганда комплекса тербия. В случае линейного заместителя интенсивность спектра возбуждения значительно меньше, а эти области размыты (Рис. 3.6б). В случае линейного заместителя энергия первого синглетного уровня лиганда равна $32000 \pm 250 \text{ см}^{-1}$, в случае разветвленного – $32100 \pm 300 \text{ см}^{-1}$.

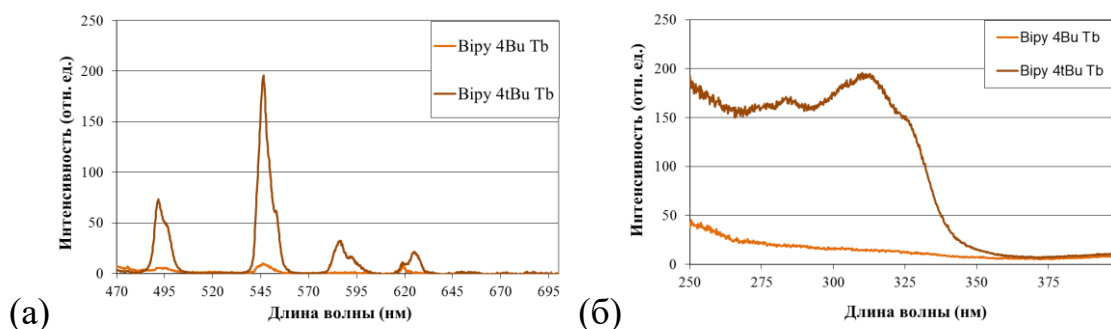


Рисунок 3.6. а) Спектры испускания люминесценции комплексов тербия с четырьмя атомами углерода в заместителе лиганда. б) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с четырьмя атомами углерода в заместителе лиганда.

Комплексы с шестью атомами углерода в заместителе лиганда имеют идентичную форму спектров испускания люминесценции, за исключением

четвертого пика, где в случае циклического заместителя преобладает длинноволновая, а в случае линейного – коротковолновая компонента (Рис. 3.7а). Спектры возбуждения люминесценции значительно отличаются друг от друга. У комплекса с циклическим заместителем ярко выражена область, соответствующая возбуждению S_1 , и более высоких по энергии уровней лиганда комплекса тербия. В случае линейного заместителя интенсивность спектра возбуждения люминесценции меньше (Рис. 3.7б). В случае линейного заместителя энергия первого синглетного уровня лиганда равна $32600 \pm 270 \text{ см}^{-1}$, в случае циклического – $32100 \pm 80 \text{ см}^{-1}$.

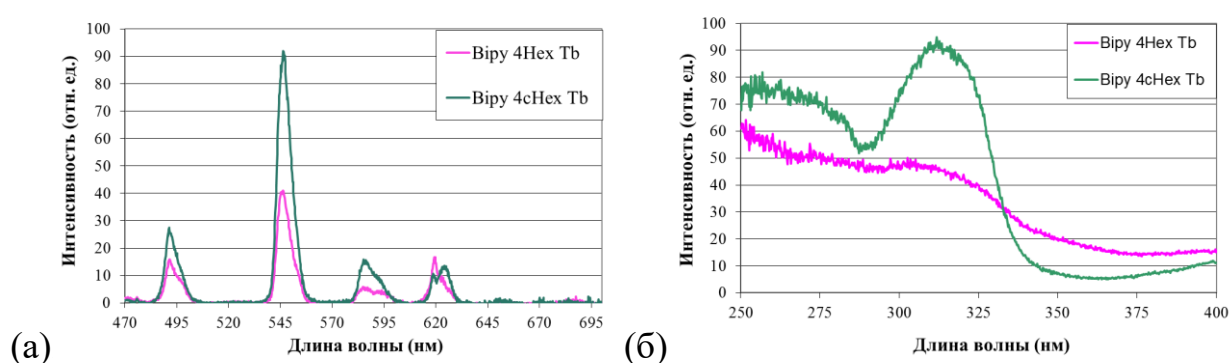


Рисунок 3.7. а) Спектры испускания люминесценции комплексов тербия с шестью атомами углерода в заместителе лиганда. б) Спектры возбуждения люминесценции комплексов тербия с шестью атомами углерода в заместителе лиганда.

3.4 Уровни энергий синглетных состояний лигандов в комплексах тербия

По спектрам возбуждения люминесценции определены уровни энергии синглетных состояний комплексов тербия. Минимальная энергия обнаружена у комплексов без заместителя в лиганде, она составила $28500 \pm 100 \text{ см}^{-1}$. Максимальная – у комплексов с гексильным и метильным заместителем в лиганде, она составила $32600 \pm 270 \text{ см}^{-1}$ и $32600 \pm 400 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Наличие любого заместителя в лиганде приводит к увеличению значения энергии первого синглетного состояния комплекса (Табл 3.1).

Таблица 3.1. Энергии синглетных состояний лиганда в комплексах тербия.

Комплекс	$E, \text{ см}^{-1}$
Vipy H Tb	28500 ± 100
Vipy 4Me Tb	32600 ± 400
Vipy 4Et Tb	32400 ± 170
Vipy 4Pr Tb	32200 ± 160
Vipy 4Bu Tb	32000 ± 250
Vipy 4Hex Tb	32600 ± 270
Vipy 4iPr Tb	32400 ± 100
Vipy 4tBu Tb	32100 ± 300
Vipy 4cHex Tb	32100 ± 80

3.5 Коэффициенты асимметрии

Комплексы с числом атомов углерода в заместителе в лиганде равном двум и четырем имеют минимальный коэффициент асимметрии (Рис. 3.8), причем подобная тенденция наблюдается для комплексов и с линейным, и с разветвленным заместителем в лиганде.

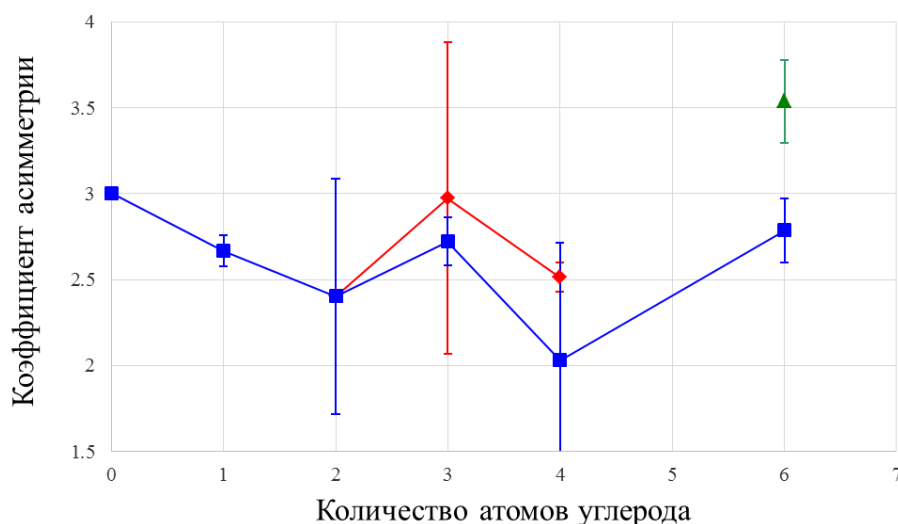


Рисунок 3.8. Зависимость коэффициента асимметрии комплексов тербия от числа атомов углерода в заместителе лиганда. Синими точками обозначены данные для комплексов с линейными заместителями в лигандах, красными – с разветвленными заместителями, зеленой – с циклическим заместителем.

Циклизация заместителя лиганда приводит к росту коэффициента асимметрии. Максимальный коэффициент асимметрии обнаружен у комплекса с циклогексильным заместителем ($3,54 \pm 0,24$), минимальный – у комплекса с бутильным заместителем ($2,03 \pm 0,68$) (Табл. 3.2). Предположительно, четное число атомов углерода в заместителе лиганда приводит к уменьшению коэффициента асимметрии. С учетом погрешности длина цепочки линейного заместителя лиганда практически не влияет на коэффициент асимметрии. Увеличение коэффициента асимметрии комплексов тербия с разветвленными заместителями в фенильном кольце лиганда, по сравнению с линейными, можно объяснить тем, что СН-группы разветвленных заместителей входят в ближайшее окружение иона тербия (первую или вторую координационную сферу), чего не происходит в случае линейного заместителя из-за меньшего объема этих групп. В случае циклического заместителя объем этих групп больше, чем у разветвленного заместителя, вследствие чего и коэффициент асимметрии больше.

Таблица 3.2. Коэффициенты асимметрии комплексов тербия с погрешностями

Комплекс	<i>R</i>
Vipy H Tb	$3,01 \pm 0,02$
Vipy 4Me Tb	$2,67 \pm 0,09$
Vipy 4Et Tb	$2,40 \pm 0,69$
Vipy 4Pr Tb	$2,72 \pm 0,14$
Vipy 4Bu Tb	$2,03 \pm 0,68$
Vipy 4Hex Tb	$2,79 \pm 0,19$
Vipy 4iPr Tb	$2,97 \pm 0,91$
Vipy 4tBu Tb	$2,51 \pm 0,08$
Vipy 4cHex Tb	$3,54 \pm 0,24$

3.6 Время жизни люминесценции

Минимальное время жизни люминесценции обнаружено у комплекса тербия без заместителя ($0,273 \pm 0,004$ мс), максимальное время жизни люминесценции – у комплекса с метильным заместителем ($1,031 \pm 0,005$ мс) (Табл. 3.3). Наличие любого заместителя в лиганде приводит к увеличению времени жизни люминесценции иона тербия примерно в четыре раза (Рис. 3.9). Увеличение длины цепочки линейного заместителя в лиганде приводит к плавному уменьшению времени жизни (на ~10%). Увеличение количества разветвленных участков – к уменьшению, а затем к росту. Циклизация заместителя в лиганде приводит к значительному уменьшению времени жизни люминесценции иона тербия, по сравнению с линейным заместителем с тем же числом атомов углерода (на ~30%).

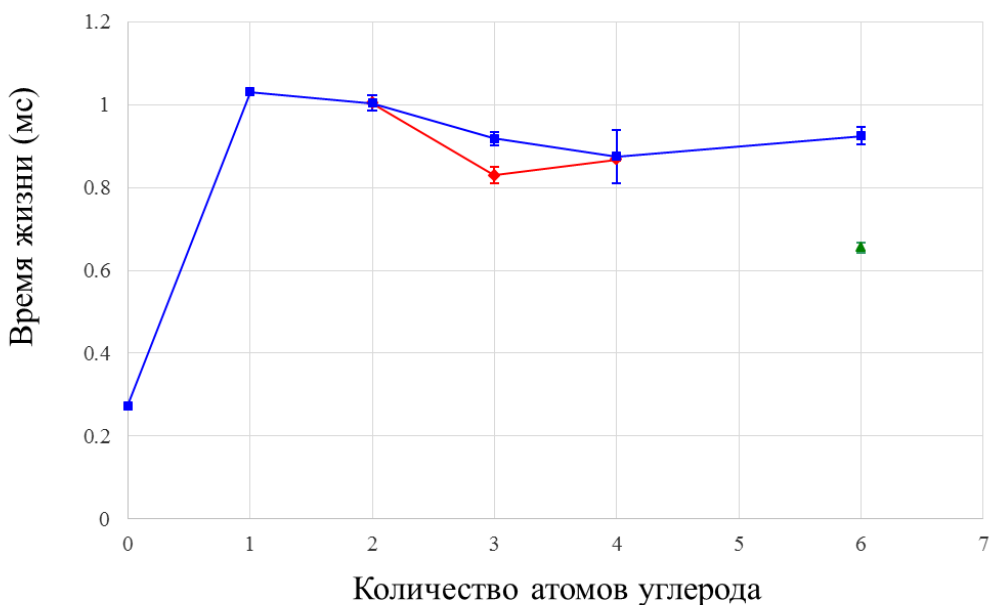


Рисунок 3.9. Зависимость времени жизни люминесценции комплексов тербия от числа атомов углерода в заместителе лиганда. Синими точками обозначены данные для комплексов с линейными заместителями в лигандах, красными – с разветвленными заместителями, зеленой – с циклическим заместителем.

При вхождении СН-группы заместителей в ближайшее окружение иона тербия время жизни люминесценции уменьшается, так как увеличивается вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния из-за колебаний СН-групп. С увеличением объема заместителя (увеличение длины линейного заместителя или увеличение числа разветвленных участков в разветвленном заместителе) вероятность безызлучательной дезактивации увеличивается. Этим объясняется уменьшение времени жизни люминесценции комплексов тербия с линейными заместителями в лигандах при увеличении длины цепочки. Аналогично, объясняется увеличение времени жизни люминесценции комплексов тербия с разветвленным и циклическим заместителями в лигандах по сравнению с комплексами тербия с линейными заместителями в лигандах.

Таблица 3.3. Времена жизни люминесценции с погрешностями.

Комплекс	τ , мс
Vipy H Tb	$0,273 \pm 0,004$
Vipy 4Me Tb	$1,031 \pm 0,005$
Vipy 4Et Tb	$1,004 \pm 0,018$
Vipy 4Pr Tb	$0,919 \pm 0,016$
Vipy 4Bu Tb	$0,875 \pm 0,064$
Vipy 4Hex Tb	$0,925 \pm 0,021$
Vipy 4iPr Tb	$0,830 \pm 0,02$
Vipy 4tBu Tb	$0,868 \pm 0,004$
Vipy 4cHex Tb	$0,655 \pm 0,013$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) В спектрах испускания люминесценции комплексов тербия присутствуют характеристические пики трехвалентного иона тербия, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Наличие любого заместителя в лиганде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

2) Присутствие любого заместителя ухудшает возбуждение люминесценции комплекса тербия; энергия первого синглетного уровня лиганда увеличивается.

3) Максимальный коэффициент асимметрии обнаружен у комплекса с Снх -заместителем ($3,54 \pm 0,24$), минимальный – у комплекса с Вн -заместителем ($2,03 \pm 0,68$). Увеличение длины заместителя с учетом погрешности не влияет на коэффициент асимметрии; увеличение количества разветвленных участков приводит к его росту и последующему уменьшению; циклизация заместителя – к увеличению.

4) Максимальное время жизни люминесценции обнаружено у комплекса с Ме -заместителем ($1,031 \pm 0,005$ мс), минимальное – у комплекса без заместителя ($0,273 \pm 0,004$ мс). Наличие любого заместителя в лиганде приводит к увеличению времени жизни люминесценции комплексов тербия. Увеличение длины цепочки линейного заместителя в лиганде приводит к плавному уменьшению времени жизни люминесценции; увеличение количества разветвленных участков заместителя в лиганде – к небольшому уменьшению, а затем увеличению; циклизация – к уменьшению.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В.А. Пустоваров. Спектроскопия редкоземельных ионов. Учебное издание. 2016 Министерство образования и науки Российской Федерации ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
- [2] G. Ligner, R. Mohan, S. Knittel and G. Duportail. Hypersensitivity of terbium and europium ions luminescence in biological substrates // *Spectrochimica Acta*. 1990. Vol. 46A, Issue 5, p.797-802.
- [3] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, И.В. Ильин, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, М.В. Дердзян. Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Tb³⁺ и Fe²⁺ в монокристаллах YAlO₃³⁺ // *Физика твердого тела*. 2021. том 63, вып. 10, стр. 1612–1616.
- [4] N. Sun, X. Zhao, Y. Yang, L. Li, A. Zhang, H. Jia, X. Liu. Synthesis and luminescent properties of terbium complex containing 4-benzoylbenzoic acid for application in NUV-based LED // *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34, Issue 2, p. 130-136.
- [5] Г.К. Маляревич, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Ю.Н. Дроздов, М.В. Степихова, Е.А. Степанова. Фотолюминесценция ионов Tb³⁺ в ксерогелях алюмоиттриевых гранатов // *Физика и техника полупроводников*. 2009. том 43, вып. 2, стр. 170-173.
- [6] K. Saidi, M. Dammak. Crystal structure, optical spectroscopy and energy transfer properties in NaZnPO₄ :Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors for UV-based LEDs // *RSC Adv*. 2020. Vol. 10, Issue 37, p. 21867-21875.
- [7] Q. Li, T. Li, J. Wu. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105, Issue. 49, p. 12293-12296.
- [8] T. Gregório, J. d. M. Leão, G. A. Barbosa, J. d. L. Ramos, S. O. K. Giese, M. Briganti, P. C. Rodrigues, E. L. d. Sá, E. R. Viana, D. L. Hughes, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, A. G. Macedo, G. G. Nunes, J. F. Soares. Promoting a Significant Increase in the Photoluminescence Quantum Yield of Terbium(III) Complexes by Ligand Modification // *Inorg. Chem*. 2019. Vol.58, Issue 18, p. 12099-12111.

- [9] S. Sivakumar, M. L. P. Reddy. Bright green luminescent molecular terbium plastic materials derived from 3,5-bis(perfluorobenzyloxy)benzoate // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, Issue 21, p. 1085 - 10859.
- [10] Q. Li, T. Li, J. Wu. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinyl Pyrrolidone) Matrix // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105, Issue 49, p. 12293-12296.
- [11] F.S. Richardson. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems // *Cham. Rev.* 1982. Vol. 82, Issue 5, p. 541-552.
- [12] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J.-P. Daudey, R. Poteau, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties // *Dalton Trans.* 2004. Issue 9, p. 1334–1347.
- [13] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini. Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study // *Photochemistry and Photobiology.* 1990. Vol. 52, Issue 2, p. 299-306.
- [14] F. R. G. e Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H.-U. Güdel, C. Piguet, J. E. Moser, J.-C. G. Bünzli. Visible and Near-Infrared Luminescence of Lanthanide-Containing Dimetallic Triple-Stranded Helicates: Energy Transfer Mechanisms in the Sm^{III} and Yb^{III} Molecular Edifices // *Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, Issue 9, p. 1670–1677.
- [15] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz E. F. da Silva, Jr. Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes // *Coordination Chemistry Reviews.* 2000. Vol. 196, Issue 1, p. 165-195.
- [16] Харчева А.В. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами: Диссертация. Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2019. 150 стр.

- [17] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J.C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *Journal of Luminescence*. 1997. Vol. 75, p. 149-169.
- [18] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // М.: Наука, 1978. стр.384-384.
- [19] H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, Z. Q. Bian, C. H. Huang. Efficient electroluminescence from a new terbium complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, Issue 24, p. 7166-7167.
- [20] E. A. Anashkina. Design and Numerical Modeling of Broadband Mid-IR Rare-Earth Doped Chalcogenide Fiber Amplifiers // *IEEE Photonics technology letters*. 2018. Vol. 30, Issue 13, p. 1190 - 1193.
- [21] A. Q. Le Quang, E. Besson, R. Hierle, A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, I. Ledoux-Rak. Polymer-based materials for amplification in the telecommunication window: Influence of erbium complex concentration on relevant parameters for the elaboration of waveguide amplifiers around 1550 nm // *Opt. Mater.* 2007. Vol. 29, Issue 8, p. 941-948.
- [22] C. Chen, D. Zhang, T. Li, D. M. Zhang, L. M. Song, Z. Zhen. Erbium-ytterbium codoped waveguide amplifier fabricated with solution-processable complex // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94, Issue 04, 041119, p. 1-3.
- [23] Y.H. Song, E. K. Ji, B.W. Jeong, M.K. Jung, E.Y. Kim, D.H. Yoon. High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6, 31206, p. 1-7.
- [24] F. Vetrone, R. Naccache, A. Juarranz, F. Sanz-Rodriguez, A. Blázquez-Castro, E. M. Rodríguez, D. Jaque, J. G. Solé, J. Capobianco. Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles // *Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 4, Issue 6, p. 3254–3258.
- [25] C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane. Temperature sensors based on europium

polyoxometalate and mesoporous terbium metal–organic framework // *J. Mater. Chem. C*. 2021. Vol 9, Issue 26, p. 8323-8328.

[26] G.-X. Wen, M.-L. Han, X.-Q. Wu, Y.-P. Wu, W.-W., Dong, J. Zhao, D.-S. Li, L.-F. Ma. A multi-responsive luminescent sensor based on a super-stable sandwich-type terbium(III)–organic framework // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, p. 15492-15499.

[27] Чарышникова З. А. Влияние растворителей и pH на люминесцентные свойства комплексов редкоземельных элементов с N-гетероциклическими лигандами: Бакалаврская работа. М.: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 2021.

[28] B.K. McMahon, R. Pal, D. Parker. A bright and responsive europium probe for determination of pH change within the endoplasmic reticulum of living cells // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, Issue 47, p. 5363-5365.

[29] J.-C.G. Bünzli. Europium in the limelight // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2, Issue 8. p. 696-696.

[30] J. M. Meruga, A. Baride, W. Cross, J. J. Kellar, P. S. May. Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks // *J. Mater. Chem. C*. 2014. Vol. 2, Issue 12, p. 2221–2227.

[31] C. G. Bünzli, K.-L. Wong. Lanthanide mechanoluminescence // *Journal of Rare Earths*. 2018. Vol. 36, p. 1-41.

[32] A. Duerkop, M. Turel, A. Lobnik, O. S. Wolfbeis. Microtiter plate assay for phosphate using a europium–tetracycline complex as a sensitive luminescent probe // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555, p. 292-298.

[33] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol.39, p. 189-227.

[34] H. J. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala, H. J. Tanke. Detection of Cell and Tissue Surface Antigens Using Up-Converting Phosphors: A New Reporter Technology // *Anal. Biochem.* 1999. Vol. 267, Issue 1, p. 30-36.

[35] E. Deiters, B. Song, A.-S. Chauvin, C. Vandevyver, J.-C. G. Bünzl. Luminescent bimetallic lanthanide bioprobes for cellular imaging with excitation into the visible // Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, p. 885 - 900.