

УДК 535.37

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СВЕТОСТОЙКОСТИ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2023 г. И. Р. Мардалейшвили^а, Н. Л. Зайченко^а, Л. С. Кольцова^а,
А. И. Шиенок^а, П. П. Левин^б, В. Б. Иванов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение Науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бУчреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*E-mail: marli2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Изучено влияние гадолиния на люминесценцию европия в смешанных комплексах с теноилтрифторацетилацетоном и 1,10-фенантролином в пленках полиметилметакрилата и полиэтилена. Оценены масштабы изменения светостойкости при варьировании доли гадолиния и концентрации комплекса в полимере. Обнаружено усиление относительной интенсивности люминесценции в полиэтилене при увеличении доли гадолиния в комплексах, величина которого соответствует аналогичному эффекту для комплексов в кристаллическом состоянии. В пленках полиметилметакрилата этот эффект отсутствует, однако наличие гадолиния приводит к снижению скорости уменьшения интенсивности люминесценции при фотолизе.

Ключевые слова: хелатные комплексы, европий, гадолиний, полимеры, люминесценция, светостойкость

DOI: 10.31857/S0023119323030099, **EDN:** KDOSJW

Комплексы лантаноидов на основе бета-дикетонатов, и в частности европия, давно известны и широко применяются как люминесцирующие компоненты источников света, сенсоров и маркеров [1–4]. Это обусловлено высокой интенсивностью люминесценции благодаря сильному поглощению света, быстрому переносу энергии на ион европия и малым безызлучательным потерям энергии в самом ионе европия. Однако большинство из этих соединений не имеют необходимую для практического использования термо- и светостойкость. Наряду с поиском новых веществ, обладающих более интенсивной люминесценцией и высокой стабильностью [5–7], одним из эффективных способов получения материалов с улучшенными характеристиками является внедрение комплексов в твердые матрицы, в частности, в полимеры, а также в пористые стекла и наночастицы [1, 3, 8, 9]. Наиболее перспективным представляется направление, сочетающее оба подхода. Один из вариантов этого направления связан с получением новых комплексов или их смесей путем “разбавления” люминесцирующих ионов редкоземельного элемента другими, нелю-

минесцирующими ионами. Таким способом получены хорошо люминесцирующие порошки [10], пленки Ленгмюра–Блоджетт [11], золь-гелевые стекла [12] и полимерные пленки [13], эмиттером в которых является ион европия.

Основная цель данной работы – анализ особенностей люминесценции и светостойкости смешанных комплексов Eu^{3+} и Gd^{3+} в полимерных матрицах принципиально разной структуры. В соответствии с этим в качестве основных объектов выбраны комплексы с теноилтрифторацетилацетоном и 1,10-фенантролином общей формулы $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$. В качестве полимерных матриц использованы полиэтилен (ПЭ), отличающийся низкой полярностью и имеющий аморфнокристаллическую структуру, и более полярный полиметилметакрилат (ПММА), образующий полимерные стекла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смешанные комплексы формулы $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$, где $x = 0.6, 31, 56$ или 83% , получены по методике [14] из смеси нитратов ланта-

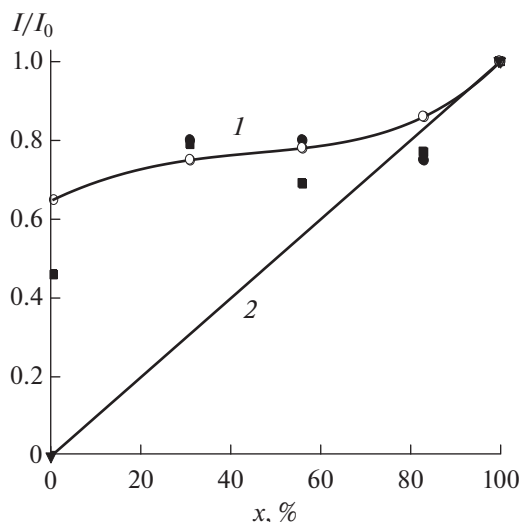


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ от содержания Eu^{3+} (x , %) в кристаллическом состоянии (линия 1, светлые точки) и в пленках ПЭ (темные точки). Концентрация комплексов в ПЭ составляет 2.0 ммоль/кг, толщина пленок 80 мкм, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 612$ нм. Прямая 2 — расчет для пропорциональной зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия.

ноидов. При таком методе синтеза возможно образование трехкомпонентной смеси, состоящей из смешанного комплекса $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и двух гомоядерных комплексов аналогичной структуры $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, состав которой определяется соотношением концентраций исходных солей металлов. Структура лигандов подтверждена количественным элементным анализом, а соотношение лантаноидов — анализом методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии АЭС-ИСП (анализатор Iris Intrepid II, Thermo Electron Corporation).

В работе использовали промышленные полимеры: ПММА с молекулярной массой 160000, не содержащий дополнительных добавок, и полиэтилен (ПЭ) марки ПЭВД 15803-020. Пленки ПММА с добавками комплексов готовили медленным испарением растворителя из разбавленных растворов полимера и комплексов в метиленхлориде. Толщина пленок ПММА составляла 10–100 мкм (в основных опытах 50–60 мкм), концентрация комплексов 0.03–0.5% (0.3–5 ммоль/кг). Пленки ПЭ толщиной 80–90 мкм с заданным содержанием комплексов получены прессованием композиций, полученных смешением компонентов в смесителе типа Брабендер.

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра MultiSpec-1501, стационарные спектры люминесценции — с использованием лабораторной люминесцентной установки, предна-

значенной для работы со свободными пленками и спектрофлуориметра CaryEclipse с использованием держателя для порошков. Интенсивность люминесценции оценивали по высоте сигнала в максимуме полосы эмиссии при 613 нм (возбуждение при 365 нм).

Кинетику возгорания и затухания люминесценции регистрировали на установке наносекундного лазерного фотолиза. В качестве источника возбуждения использовали азотный лазер (PRA LN 1000, длительность импульса 1 нс, длина волны излучения 337 нм), работающий в частотном режиме 10 Гц.

Облучение образцов в стационарном режиме осуществляли лампой ДРШ-1000 со светофильтрами БС-12 (ПЭ) и БС-6 (ПММА), выделяющих свет с $\lambda > 280$ нм, и $\lambda > 320$ нм, соответственно, что позволяло исключить прямой фотолиз полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Форма спектров стационарной люминесценции комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в кристаллическом состоянии при всех изученных содержаниях гадолиния не отличается от спектров $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$. Однако интенсивность люминесценции основной полосы с максимумом при 613 нм, соответствующему переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, (рис. 1, кривая 1) заметно выше ожидаемой на основании учета изменения содержания излучающего элемента — иона Eu^{3+} (рис. 1, прямая 2). В таких случаях принято говорить о практическом синергизме, так как регистрируемый показатель для смеси (смешанного комплекса) выше аддитивного, но его величина не превышает значение, достигаемое при использовании наиболее эффективного компонента — индивидуального комплекса Eu^{3+} .

Аналогичное усиление стационарной люминесценции в смешанных комплексах наблюдали и в пленках ПЭ (рис. 1, отдельные точки), при этом форма спектров идентична спектрам люминесценции комплексов в кристаллическом состоянии. Как видно на рис. 1, масштаб эффекта в ПЭ соответствует эффекту в кристаллическом состоянии. Как и для кристаллического состояния, наибольшее отклонение наблюдается при небольшом содержании европия в комплексе и, соответственно, при большом содержании гадолиния. Так, при содержании европия 0.6%, интенсивность люминесценции более чем на порядок превосходит аддитивную, и всего лишь в 2 раза меньше интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$.

Пленки ПЭ, содержащие $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ или $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, имеют две характерные особенности: сильную опалесценцию и существенно более низкую, по сравнению с расчетной, оптическую плотность в области поглощения лиган-

дов. Эти особенности свидетельствуют о наличии микро- и наноразмерных частиц — агрегатов комплексов, причем размеры и количество этих образований, благодаря изоморфной структуре гомо- и гетероядерных комплексов, практически не зависят от их состава.

В соответствии с полученными экспериментальными данными можно полагать, что усиление люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ (и смесей комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ и $\text{Gd}(\text{TТА})_3\text{Phen}$) в ПЭ и в кристаллическом состоянии имеет общую природу — межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии от нелюминесцирующих фрагментов $\text{Gd}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ к люминесцирующим фрагментам комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$.

Принципиально иной характер зависимости интенсивности люминесценции от состава комплексов наблюдается в пленках ПММА. В диапазоне концентраций 0.6–3.8 ммоль/кг, когда на длине волны возбуждения люминесценции обеспечивается прямо пропорциональная зависимость между содержанием комплекса и количеством поглощаемого света, интенсивность люминесценции пропорциональна содержанию европия в комплексе, а также содержанию комплекса в ПММА (рис. 2). Эти результаты соответствуют данным, полученным ранее для аналогичных смешанных комплексов европия с лантаном в ПММА [13]. Оптическая плотность в длинноволновой УФ-области поглощения пленок ПММА, содержащих $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$, пропорциональна содержанию комплексов вплоть до 5.0 ммоль/кг. Это обстоятельство, а также отсутствие опалесценции и незначительное рассеяние, свидетельствует об их распределении в ПММА на молекулярном уровне, аналогичном истинным растворам. Именно это обуславливает их основное отличие от пленок ПЭ — линейную зависимость люминесценции смешанных комплексов в ПММА от содержания Eu^{3+} . Связано это с отсутствием эффективного межмолекулярного переноса энергии между изолированными средой молекулами комплексов.

Люминесценция смешанных комплексов в пленках ПЭ и ПММА, как и комплекса самого европия, имеет две основные компоненты: медленную, соответствующую переходам из состояния $^5\text{D}_0$ (люминесценция при длине волны 580, 595 и 612 нм) и быструю, отвечающую переходам из состояния $^5\text{D}_1$ (535, 555 и 585 нм). Кинетические закономерности возгорания медленной и затухания быстрой люминесценции, анализируемые по наиболее интенсивным полосам при 585 и 613 нм, свидетельствуют о том, что в результате переноса энергии от триплетного состояния лиганда $^3\text{TТА}$ на ион европия происходит преимущественно заселение состояния $^5\text{D}_1$, которое является предше-

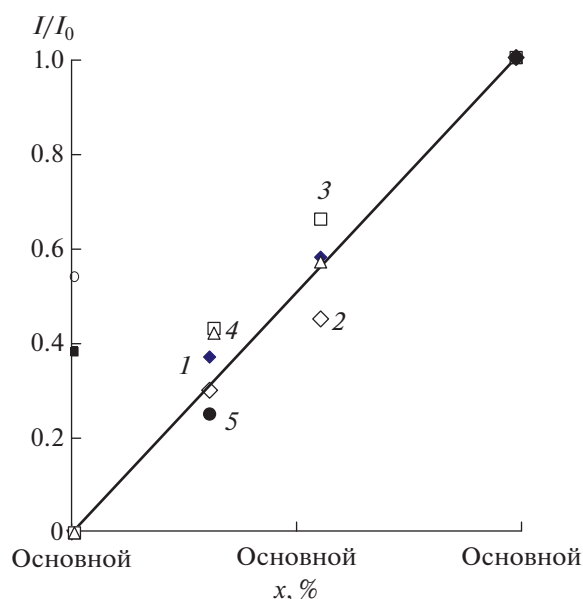


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ от содержания иона Eu^{3+} (x , %) в пленках ПММА. Концентрация комплексов 0.6 (1), 0.9 (2), 1.25 (3), 3.8 ммоль/кг (4), 15 ммоль/л (5).

ственным состоянием $^5\text{D}_0$. Наличие иона Gd^{3+} не влияет на скорости этих процессов (табл. 1), что подтверждает представление о том, что заселение уровней возбужденного состояния европия происходит только с участием триплетного состояния непосредственно связанного с ним лиганда. Роль триплетного состояния лиганда, связанного с ионом гадолиния, заключается лишь в передаче его энергии на лиганд, связанный с ионом европия.

Соотношение полос, характерных для быстрой (535, 555 и 585 нм) и медленной (580, 595 и 612 нм) люминесценции в ПММА и ПЭ практи-

Таблица 1. Относительные интенсивности ($I/I_{\max}$) и константы скорости затухания быстрой (k_{fast}) и медленной люминесценции (k_{slow}) смешанных комплексов европия и гадолиния, содержащих 56% ($x = 56\%$) или 31% европия ($x = 31\%$), а также комплекса европия в отсутствие гадолиния ($x = 100\%$)

Параметр люминесценции	Значения параметров		
	$x = 100\%$	$x = 56\%$	$x = 31\%$
В пленке ПЭ			
$I/I_{\max}$	1.0	0.83	0.53
$k_{\text{slow}}, \text{мс}^{-1}$	2.1	1.9	1.9
В пленке ПММА			
$I/I_{\max}$	1.0	0.56	—
$k_{\text{slow}}, \text{мс}^{-1}$	1.34	1.46	—

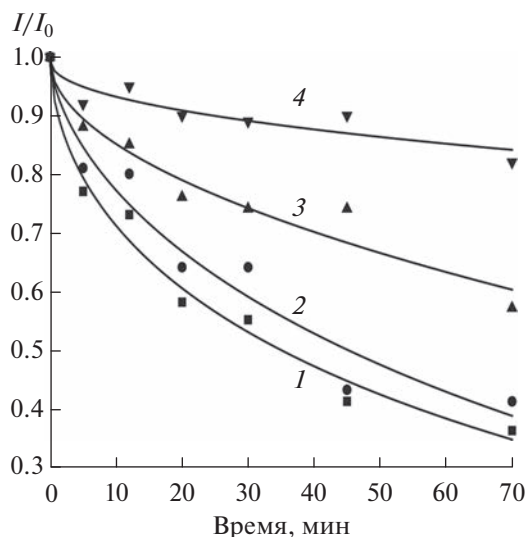


Рис. 3. Кинетические кривые уменьшения относительной интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ с содержанием европия 31% в пленках ПММА при облучении на воздухе светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda > 320$ нм. Концентрации комплекса 0.3 (1), 0.6 (2), 1.2 (3), 2.5 ммоль/кг (4), толщина пленок 60 мкм.

чески одинаково. Однако зависимости относительной интенсивности люминесценции смешанных комплексов от их состава, как и стационарной люминесценции, в пленках ПЭ и ПММА существенно различаются. В ПММА интенсивность люминесценции линейно уменьшается при увеличении содержания нелюминесцирующего иона Gd^{3+} . В пленке ПЭ, как и в случае стационарной люминесценции, наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости. Усиление как медленных, так и быстрых компонент люминесценции по сравнению с расчетными, подтверждает сделанный выше вывод о ключевой роли межмолекулярного переноса энергии с участием лигандов, который осуществляется до стадии передачи энергии на ион европия.

Детальные исследования свидетельствуют о том, что полимерная матрица влияет не только на интенсивность люминесценции и характер ее зависимости от состава комплекса, но и на устойчивость комплексов к действию света.

Как видно на рис. 3, относительная интенсивность люминесценции комплекса $\text{Eu}_{31}/\text{Gd}_{69}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПММА средней толщины (в данном опыте — 60 мкм) быстро снижается при облучении, причем это происходит тем быстрее, чем ниже концентрация комплекса в полимере. Причины этого связаны с оптическими характеристиками образцов. Экспериментальным подтверждением этого положения является наличие общей зависимости (рис. 4) при фотоли-

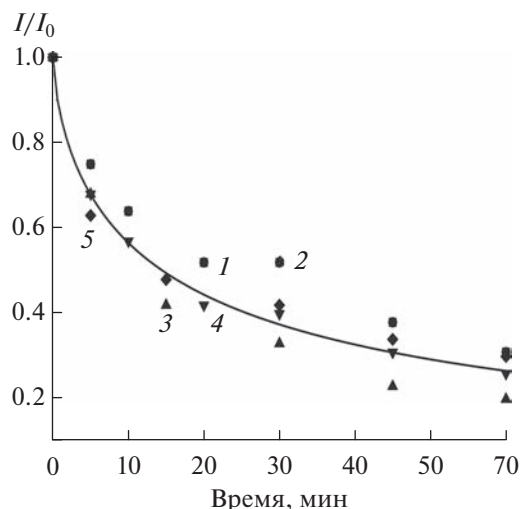


Рис. 4. Кинетика изменения относительной интенсивности люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПММА при облучении образцов с одинаковой оптической плотностью (0.25 при $\lambda = 365$ нм), но с различной толщиной пленок (10–100 мкм) и концентрацией комплексов (0.6–6 ммоль/кг) (точки 1–4). Лампа ДРШ-1000, $\lambda > 320$ нм.

зе образцов с разной концентрацией комплекса при различной толщине пленок, выбранных таким образом, чтобы оптическая плотность образцов была одинаковой и составляла 0.25 на длине волны возбуждения люминесценции (365 нм).

Неожиданным оказалось существенное увеличение светостойкости для смешанных комплексов по сравнению с комплексом европия в отсутствие гадолиния (рис. 5), обнаруженное при исследовании образцов комплекса. Как видно на рис. 5, эффект особенно ярко выражен на начальных стадиях фотолиза и тем сильнее, чем выше содержание гадолиния в комплексе. Спектрофотометрический анализ распада комплексов при облучении свидетельствует о том, что комплекс гадолиния менее устойчив, чем аналогичный комплекс европия. Поэтому уменьшение поглощения в УФ-области, обусловленное фотопроцессами с участием лигандов, в смешанном комплексе также происходит быстрее, чем в комплексе европия, и сохранение люминесценции при фотолизе смешанных комплексов нельзя связать с общим повышением светостойкости системы.

Можно предположить поэтому, что более медленное снижение интенсивности люминесценции в смешанных комплексах обусловлено более быстрым расходом фрагмента $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ и, соответственно, уменьшением экранирования ТТА в комплексе европия. Более быстрое расходование пассивного в отношении люминесценции фрагмента с гадолинием приводит к увеличению доли света, поглощаемого фрагментом с европием и, следовательно, к увеличению люминесценции.

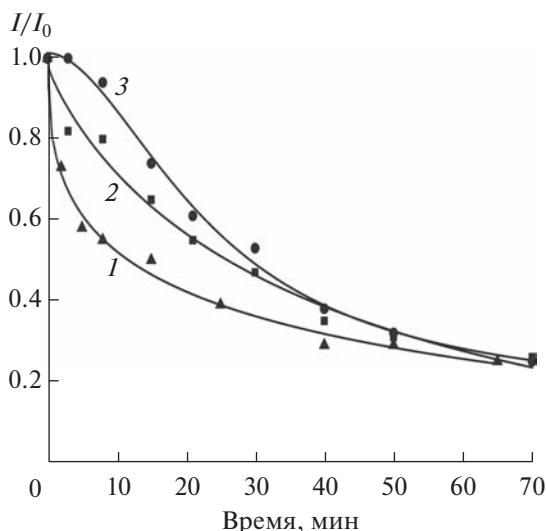


Рис. 5. Влияние содержания гадолиния на светостойкость комплексов $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (1) и $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (2, 3) в пленках ПММА при облучении светом лампы ДРШ-1000, $\lambda > 320$ нм. Содержание европия 100 (1), 56 (2) или 31% (3), концентрация комплексов 0.6 ммоль/кг.

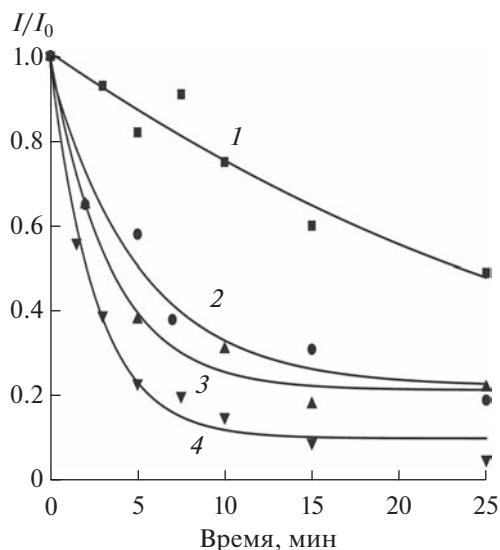


Рис. 6. Влияние гадолиния на светостойкость смешанных комплексов $\text{Eu}_x/\text{Gd}_{100-x}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ в пленках ПЭ. Содержание гадолиния 100 (1), 56 (2), 31 (3) или 0.6% (4). Облучение светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda > 280$ нм, толщина пленок 90 мкм, концентрация комплексов 2.0 ммоль/кг.

Это увеличение может частично компенсировать снижение интенсивности люминесценции, обусловленное расходом европия, что регистрируется как замедление в снижении относительной интенсивности люминесценции при облучении.

При облучении пленок ПЭ, содержащих смешанные комплексы, также наблюдается быстрое снижение интенсивности люминесценции (рис. 6). По сравнению с фотолизом в ПММА в ПЭ скорости процесса в присутствии ионов гадолиния резко возрастают, а сами скорости в ПЭ существенно больше, чем в ПММА (ср. рис. 6 и рис. 3 и 5).

Ранее в экспериментах по облучению полимерной композиции на основе ПЭ и $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ светом разного спектрального состава показано, что наибольшее нарушение люминесцентных качеств полимерной композиции вызывает действие коротковолновой составляющей УФ-света [15].

Дополнительной причиной более высоких скоростей уменьшения интенсивности люминесценции в ПЭ в сравнении с ПММА может являться снижение скорости межмолекулярного переноса энергии в микро- и наноразмерных агрегатах, в которых находится большая часть вещества, из-за быстрого образования “ловушек” (продуктов превращения комплексов), которые препятствуют переносу энергии на значительные расстояния.

ВЫВОДЫ

Обнаружена неаддитивная зависимость люминесценции от состава смешанных комплексов европия и гадолиния в их кристаллах и в пленках ПЭ. Так как константы скорости возгорания медленной и затухания медленной и быстрой люминесценции почти не зависят от состава комплекса, усиление люминесценции в ПЭ объяснено высокой эффективностью межмолекулярного переноса энергии в микро- и наноразмерных агрегатах вещества, образующихся в процессе приготовления пленок. Аналогичный механизм явления предполагается также и для комплексов в кристаллическом состоянии.

В пленках ПММА, в которых по данным спектrophотометрии распределение комплексов соответствует распределению в истинных растворах, эффект относительного усиления люминесценции не наблюдается.

Как и в растворах в органических растворителях, изученные комплексы характеризуются низкой устойчивостью к действию УФ-света в пленках ПММА и ПЭ. Присутствие гадолиния в смешанных комплексах способствует небольшой стабилизации в пленках ПММА к действующему свету, однако ускоряет снижение люминесценции в ПЭ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Госзадания № FFZE – 2022-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nehra K., Dalal A., Hooda A., Bhagwan S., Saini R.K., Mari B., Kumar S., Singh D. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. № 131531.
2. Li P., Li H. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. № 213988.
3. Runowski M. // Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry: Modern Trends in Analysis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019. P. 227–273.
4. Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 825.
5. Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Лунев А.М., Сидорчук А.В., Беззубов С.И., Тайдаков И.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 349.
6. Gontcharenko V. // Molecules 202 .V. 26. P. 2655.
7. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. // Dyes and Pigments 2022. V. 201. № 110233.
8. Liu H.G., Park S., Jang K., Feng X.S., Kim C., Seo H.J., Lee Y.I. // J. Lumin. 2004. V. 106. P. 47.
9. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. // J. Lumin. 2022. V. 242. № 11860.
10. Erostyak J., Buzady A., Hornyak I., Kozma L. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. V. 115. P. 21.
11. Zhong G.-L., Wang Y.-H., Wang C.-K., Pu B.-Y., Feng Y., Yang K.-Z., Jin J.-I. // J. Luminescence. 2002. V. 99. P. 213.
12. Liu Y, Ye C., Qian G., Qiu J, Wang M. // J. Lumin. 2006. V. 118. P. 158.
13. Мардалейшвили И.Р., Левин П.П., Иванов В.Б. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 7. С. 32.
14. Melby L.R., Rose N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5117.
15. Мардалейшвили И.Р., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Оптов В.А., Шиенок А.И. // Журн. пластические массы. 2007. 10. С. 29.